Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2004, filière TSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie A : l'élément plomb
- Partie B : les accumulateurs au plomb
- Partie C : métallurgie du plomb
- Partie D : dosage du plomb(II) par la dithizone

Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie du sujet officiel dont l'en-tête du concours (année, filière, épreuve) a été retiré ; le contenu de l'énoncé est inchangé.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2004/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Les calculatrices sont autorisées.

NB. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.
Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Autour du plomb

Les figures 1 et 2 sont à rendre avec la copie.
Tout résultat sera justifié.

Les parties A-I, A-II, B, C-I, C-II, D-I et D-II sont indépendantes.
Notation : A en solution aqueuse est noté A ; A en phase solide est noté A(s), A en phase liquide est noté A(l) et A en phase gazeuse est noté A(g).

A. L'élément plomb

Données: Numéro atomique du plomb Z = 82
Rayons ioniques : Pb^{2+} r_{Pb} = 120 pm , Ti^{4+} r_{Ti} = 68 pm , O^{2-} r_O = 140 pm .

A-I. Etude de l'atome de plomb
Le plomb existe sous plusieurs formes isotopiques dont les plus abondantes sont les isotopes 206, 207 et 208.
A-I.1. Donner la composition de l'atome de plomb 208.
A-I.2. Quelle est la différence entre les diverses formes isotopiques ?
A-I.3. Dans la classification périodique à 18 colonnes, le plomb est situé dans la $14^{ème}$ colonne (celle du carbone). En déduire les principaux états d'oxydation du plomb. Donner les formules brutes des oxydes de plomb correspondants.

A-II. Etude cristallographique
Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite, il est utilisé dans l'industrie électronique. Sa structure cristalline à haute température est du type perovskite dont la description est la suivante :
les ions plomb Pb^{2+} occupent les sommets d'un cube d'arête a
les ions oxyde O^{2-} occupent les centres des faces du cube
l'ion titane Ti^{4+} occupe le centre du cube.

Tournez la page S.V.P.

A-II.1. Représenter la maille cubique décrite ci-dessus.
A-II.2. En vous référant à la description de la structure, indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille, en déduire la formule brute du titanate de plomb et vérifier la neutralité électrique de la maille cubique.
A-II.3. Indiquer pour un ion titane le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins.
A-II.4. Répondre à la même question pour un ion plomb en considérant les 8 mailles qui entourent l'ion plomb étudié.
A-II.5. Dans les structures ioniques idéales, les ions sont assimilés à des sphères dures et tous les anions sont tangents aux cations qui les entourent. Calculer, dans une structure perovskite idéale, la longueur de l'arête a du titanate de plomb de deux façons différentes : en considérant d'une part que les ions plomb et oxyde sont tangents et d'autre part que les ions titane et oxyde sont tangents (on exprimera la distance entre les centres des ions en fonction des rayons ioniques, puis en fonction de a). La structure du titanate de plomb est-elle une structure ionique idéale ?

B . Les accumulateurs

Données :
1 faraday = 96500 $C.mol^{-1}$
On prendra $\frac{RT}{F} Lnx \cong 0{,}06 \log x$ en volts à 298 K.
Produit de solubilité de $PbSO_4(s)$ à 298 K : $K_S = 1{,}58.10^{-8}$
Masse molaire de PbO_2 $M_{PbO2} = 239{,}2\ g.mol^{-1}$
L'acide sulfurique sera assimilé à un diacide fort, on peut donc l'écrire ($2\ H_3O^+ + SO_4^{2-}$).

Potentiels standard à pH = 0 et à 298 K

Couple	$H_3O^+/H_2(g)$	$O_2(g)/H_2O(l)$	$PbO_2(s)/PbSO_4(s)$	$Pb^{2+}/Pb(s)$
E° (V)	0,00	1,23	1,69	–0,13

On assimilera activité et concentration bien que la solution d'acide sulfurique ne soit pas diluée.
La température est constante et toujours égale à 298 K.

Parmi les utilisations du plomb, la fabrication des accumulateurs est l'une des plus importantes.
La demi-pile 1 contient du dioxyde de plomb solide PbO_2 et du sulfate de plomb solide $PbSO_4$ déposés sur une grille de plomb Pb plongeant dans une solution d'acide sulfurique de concentration c égale à 4 $mol.L^{-1}$.
La demi-pile 2 contient du plomb Pb au contact de sulfate de plomb(II) solide $PbSO_4$ et de la solution d'acide sulfurique précédente. Les 2 compartiments de l'accumulateur ne sont pas séparés.

B-I Déterminer la concentration en ions Pb^{2+} dans la solution d'acide sulfurique de concentration c égale à 4 $mol.L^{-1}$ en présence de sulfate de plomb(II) solide. En déduire que le sulfate de plomb(II) est pratiquement insoluble dans la solution d'acide sulfurique.

B-II Période de décharge : l'accumulateur fonctionne comme une pile

B-II.1 *Etude de la demi-pile 1*
La demi-réaction rédox prépondérante de demi-pile met en jeu le couple $PbO_2(s)/PbSO_4(s)$.
B-II.1.a Ecrire l'équation de la demi-réaction de la demi-pile 1.
B-II.1.b Exprimer de façon littérale le potentiel E_1 de l'électrode de plomb en fonction du potentiel standard $E°(PbO_2(s)/PbSO_4(s))$ et de la concentration c en acide sulfurique. Calculer E_1.

B.II.2. *Etude de la demi-pile 2*
La demi-réaction rédox prépondérante de demi-pile met en jeu le couple $PbSO_4(s)/Pb(s)$.
B-II.2.a Ecrire l'équation de la demi-réaction de la demi-pile 2.
B-II.2.b Exprimer de façon littérale le potentiel standard $E°(PbSO_4(s)/Pb(s))$ en fonction du potentiel standard $E°(Pb^{2+}/Pb(s))$ et du produit de solubilité K_S de $PbSO_4(s)$. Calculer sa valeur numérique.
B-II.2.c Exprimer de façon littérale le potentiel E_2 de l'électrode de plomb en fonction du potentiel standard $E°(Pb^{2+}/Pb(s))$, du produit de solubilité K_S de $PbSO_4(s)$ et de la concentration c en acide sulfurique. Calculer E_2.

B-II.3 *Fonctionnement global*
B-II.3.a Déduire des questions précédentes les polarités des demi-piles de l'accumulateur.
B-II.3.b Montrer que la force électromotrice (f.é.m.) de la pile dépend de la concentration en acide sulfurique.
B-II.3.c Ecrire l'équation de la réaction.
B-II.3.d. L'accumulateur étudié comporte plusieurs plaques recouvertes de dioxyde de plomb PbO_2 pour une masse totale de 170 g en dioxyde de plomb. Calculer l'autonomie de l'accumulateur exprimée en ampère-heure (A.h). On rappelle qu'une autonomie de 1 A.h correspond au fonctionnement d'une pile qui délivre une intensité de 1 A pendant une heure.

B-III. Recharge de l'accumulateur
On recharge l'accumulateur en connectant son électrode(+) à la borne positive et son électrode(–) à la borne négative d'un générateur de courant continu.
B-III.1. Ecrire les équations des demi-réactions à chaque électrode ainsi que l'équation-bilan de la réaction se produisant dans l'accumulateur.
B-III.2. A l'aide des valeurs des potentiels standard des différents couples, justifier la formation possible de gaz aux électrodes au cours de la charge et indiquer leur nature chimique. Quelles précautions faut-il prendre au cours de la charge d'un accumulateur ?

C . Métallurgie : obtention du métal

Données :
$T(K) = t(°C) + 273$
Constante des gaz parfaits $R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
Températures de fusion sous une pression de 1 bar: $T_f(Pb) = 323°C$
$T_f(PbO) = 886°C$

Tournez la page S.V.P.

Données thermodynamiques à 298 K:

Composé	Pb(s)	PbO(s)	PbS(s)	$O_2(g)$	C(s)	$CO_2(g)$	$SO_2(g)$
Enthalpie standard de formation $\Delta_fH°$ ($kJ.mol^{-1}$)	0	– 219,0	– 120,4	0	0	– 393,5	– 296,8
Entropie molaire standard $S_m°$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2

Enthalpie standard de fusion du plomb à 323°C $\Delta_{fus}H° = 4,8\ kJ.mol^{-1}$

On supposera que, dans le domaine de température étudié, $\Delta_rH°$ et $\Delta_rS°$ sont indépendants de la température en dehors des changements d'état.

Les phases solides sont non miscibles.

Le plomb à l'état naturel se trouve sous forme de sulfure de plomb(II), la galène, de formule PbS. La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes.

C-I. Oxydation du sulfure de plomb

Le sulfure de plomb(II) est chauffé à 800°C en présence de dioxygène.

$$PbS(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightleftharpoons PbO(s) + SO_2(g) \quad (1)$$

C-I.1. A l'aide des données thermodynamiques fournies, exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta_rG°_1(T)$ de la réaction (1) en fonction de la température.

C-I.2. Calculer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 800°C. Conclure.

C-I.3. Comment évolue cet équilibre si on augmente la température à pression constante ?

C-I.4. Comment évolue cet équilibre si on augmente la pression à température constante ?

C-I.5. Conclure quant aux conditions favorables pour la synthèse de PbO(s).

C-II. Réduction de l'oxyde de plomb

Elle est réalisée par du carbone à 600°C, selon la réaction (2)

$$2\ PbO(s) + C(s) \rightleftharpoons 2\ Pb(l) + CO_2(g) \quad (2)$$

C-II.1. *Etude de l'équilibre (3)*

C-II.1.a. Exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta_rG°_3(T)$ de la réaction (3) en fonction de la température, selon l'approximation d'Ellingham, pour des températures variant de 200 à 1000 K. On étudiera 2 domaines de température en fonction de l'état physique du plomb.

$$2\ Pb + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ PbO(s) \quad (3)$$

C-II.1.b. Calculer la variance de l'équilibre (3). Conclure.

C-II.1.c. Tracer $\Delta_rG°_3(T)$ sur la figure 1.

C-II.1.d. Démontrer quelles sont les espèces stables dans les 2 domaines du plan ainsi délimités.

C-II.2. *Etude de l'équilibre (4)*

C-II.2.a. Exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°_4(T)$ de la réaction (4) pour $200 \leq T \leq 1000$ K.

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) \qquad (4)$$

C-II.2.b. Tracer $\Delta_r G°_4(T)$ sur la figure 1. Placer les espèces stables dans les 2 zones du plan ainsi délimitées.

C-II.3. Montrer que la réaction (2) est possible à partir d'une température que l'on déterminera.

D : Dosage du plomb (II) par la dithizone

Données :

Masse molaire du plomb $M_{Pb} = 207{,}2$ g.mol^{-1}

A 25 °C, constante d'acidité $K_a(NH_4^+ / NH_3) = 6{,}3 .10^{-10}$

produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$

Dans toute la suite du problème, la température est constante et égale à 25°C.

Les activités seront assimilées aux concentrations.

D-I Dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac par de l'acide chlorhydrique

Une solution aqueuse S_1 d'ammoniac NH_3 de volume $V_1 = 20$ mL et de concentration $c_1 = 0{,}01$ mol.L^{-1} est dosée par une solution S_2 d'acide chlorhydrique de concentration $c_2 = 0{,}02$ mol.L^{-1}.

L'acide chlorhydrique est un acide fort ($H_3O^+ + Cl^-$).

D-I.1. Déterminer le pH de la solution S_1.

D-I.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre. La réaction est-elle totale ? Justifier votre réponse.

D-I.3. Calculer le volume V_{2E} de la solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence. Déterminer le pH du mélange à l'équivalence.

D-I.4. On veut exprimer le pH du mélange au cours du dosage en fonction du volume V_2 d'acide versé et du pKa du couple NH_4^+/NH_3 pour V_2 inférieur à V_{2E}. On posera $V_2 = x.V_{2E}$ avec $0 < x < 1$.

D-I.4.a Donner l'expression littérale des concentrations des espèces NH_3 et NH_4^+ en fonction de c_2, V_{2E}, x et V_1.

D-I.4.b Exprimer le pH du mélange en fonction du pKa du couple NH_4^+/NH_3 et de x.

D-I.4.c Calculer le pH du mélange pour x = 0,5 puis pour x = 0,48 et x = 0,52. Conclure.

D-II Dosage du plomb(II) par spectrophotométrie

Notation particulière : A soluble uniquement dans l'eau sera noté A(aq), A soluble uniquement dans le tétrachlorure de carbone sera noté A(CCl_4).

Le plomb(II) Pb^{2+} peut être dosé par spectrophotométrie car il réagit totalement et rapidement avec la dithizone HDz pour former un complexe coloré $PbDz_2$ extractible par le tétrachlorure de carbone CCl_4. Ce complexe est soluble dans le tétrachlorure de carbone et insoluble dans l'eau. Le tétrachlorure de carbone (CCl_4) et l'eau sont deux solvants non miscibles.

Tournez la page S.V.P.

La réaction de formation du complexe est représentée par l'équation bilan :

$$Pb^{2+}(aq) + 2HDz(CCl_4) \rightarrow PbDz_2(CCl_4) + 2H^+(aq)$$

Le mode opératoire est le suivant pour une solution qui ne contient pas d'autres ions réagissant avec la dithizone :
A V_{aq} = 5 mL de solution aqueuse contenant les ions Pb^{2+} à doser on ajoute 5 mL de tampon ammoniacal (pour travailler à pH constant, cf préparation § D.I.) , puis V_{org} = 5 mL de solution de dithizone en excès dans le tétrachlorure de carbone. On agite, puis on sépare les deux phases et on mesure à 520 nm, l'absorbance de la solution de CCl_4. Seul le complexe coloré absorbe à cette longueur d'onde.

D-II.1. Avant de doser une solution aqueuse I de concentration inconnue en ions Pb^{2+}, on réalise un étalonnage à l'aide de solutions dont la concentration en Pb^{2+} est connue. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Concentration en ion Pb^{2+} = $[Pb^{2+}]$ en $mol.L^{-1}$	$3,0.10^{-6}$	$7,0.10^{-6}$	$1,00.10^{-5}$	$1,20.10^{-5}$	$1,50.10^{-5}$
Absorbance A	0,219	0,510	0,729	0,875	1,094

Un dosage spectrophotométrique utilise la loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon.l.c$. Définir les différents termes de cette équation.
D-II.2. Exprimer c en fonction de la concentration en ions Pb^{2+} ,$[Pb^{2+}]$, de la solution à doser et des volumes V_{aq} et V_{org}. En déduire la nature de la courbe $A = f([Pb^{2+}])$.
D-II.3. Tracer la courbe d'étalonnage $A = f([Pb^{2+}])$ sur la figure 2.
D.II.4. L'absorbance pour la solution inconnue I à doser étant égale à A = 0,703 , déterminer la concentration en ion Pb^{2+} en $mg.L^{-1}$ de la solution I.

Fin de l'énoncé

Figure 1. Diagramme d'Ellingham

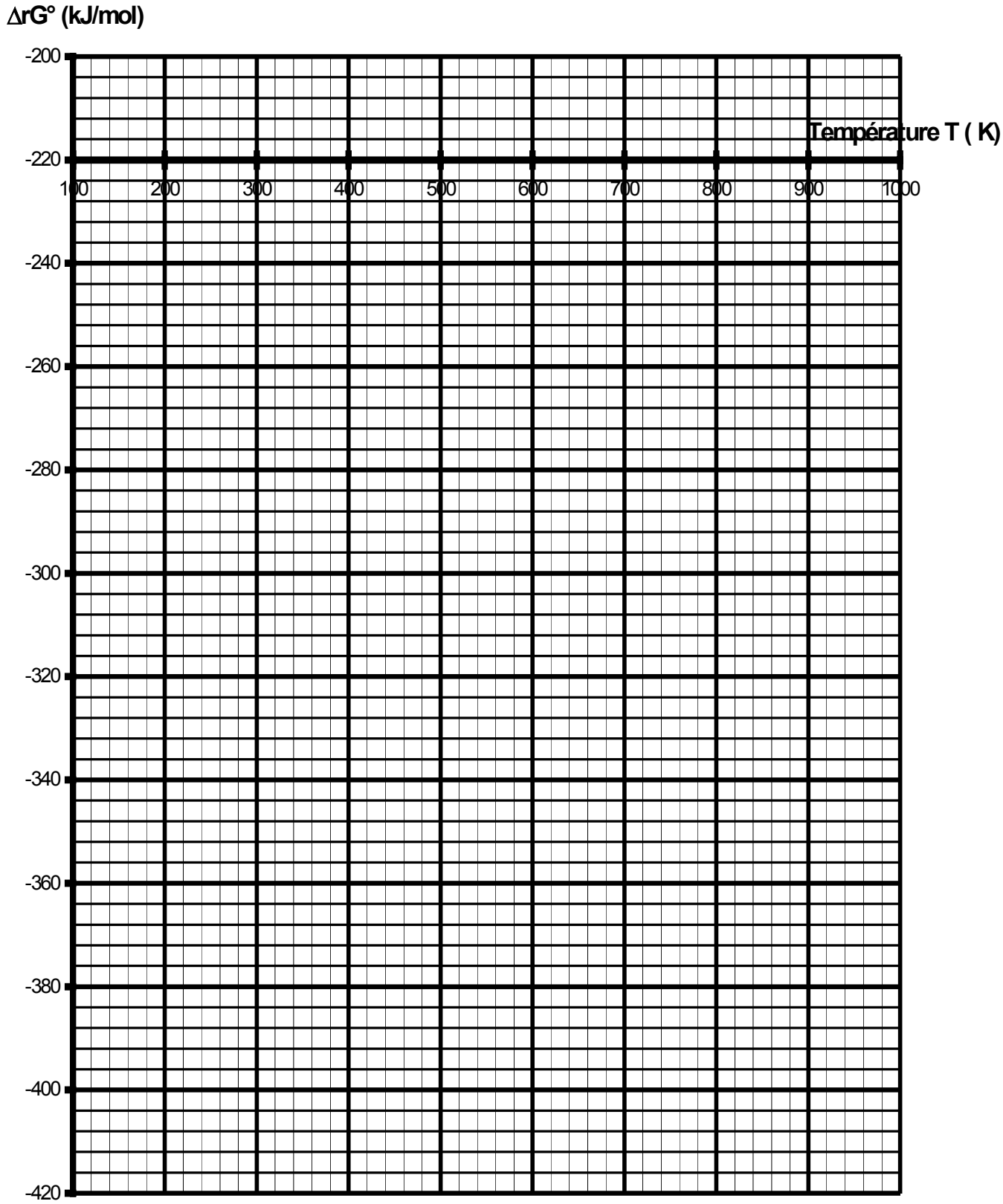
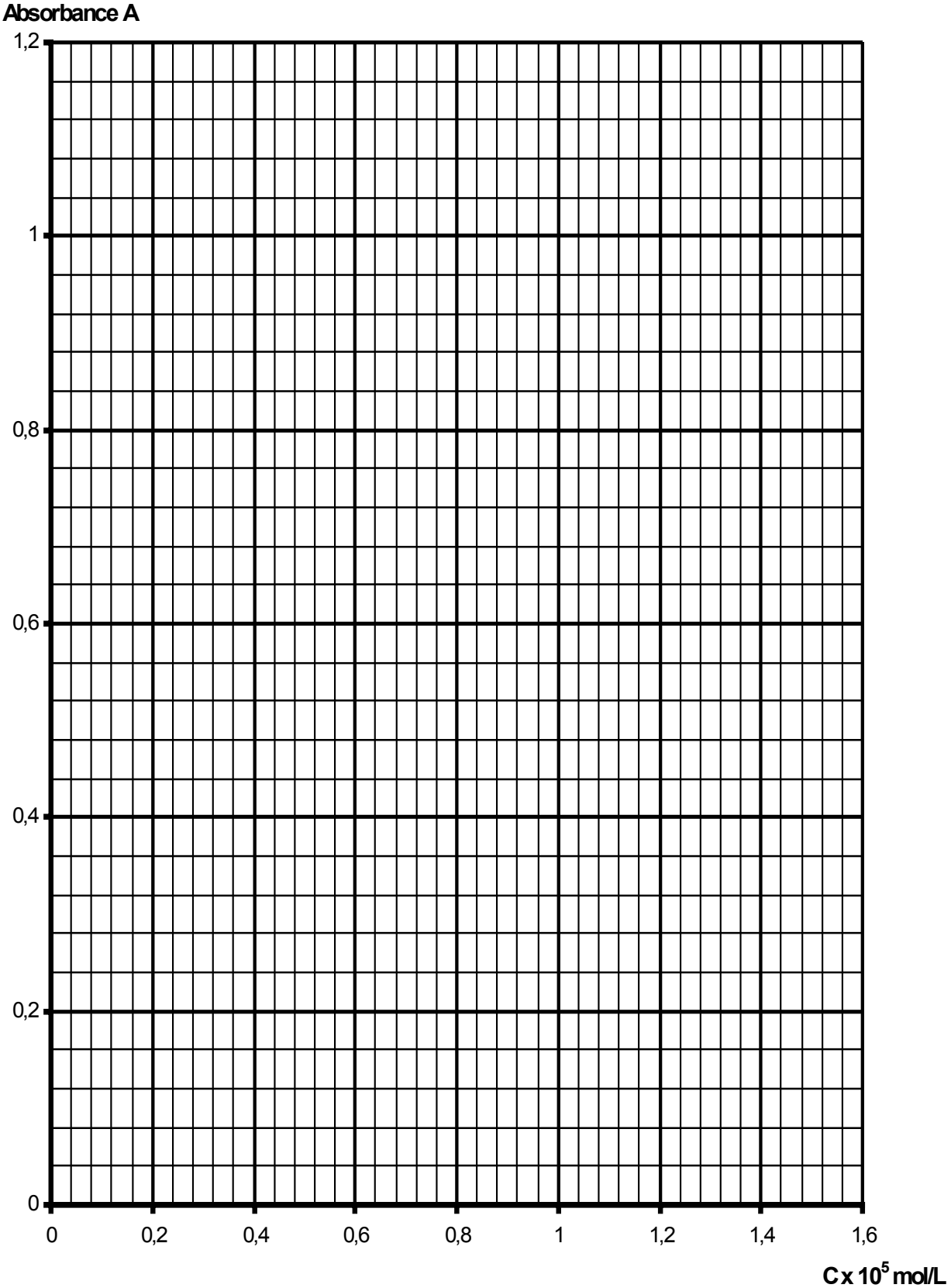


Figure 2 Courbe d'étalonnage



Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Structure électronique de l'atome et classification périodique
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Titrages et dosages
- Réactions acide-base

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tsi