

CCINP PSI 2019 PhCh :

Partie II : Alimentation électrique

Q7. Avec $A = 207$ et $Z = 82$, le noyau de l'atome de plomb contient 82 protons et $207-82=125$ neutrons.

Q8. On recense le nombre d'oxydation du plomb dans chaque espèce :

Espèce	$Pb^{2+}(aq)$	$PbO_2(s)$	$PbO(s)$	$HPbO_2^-(aq)$	$Pb(s)$	$Pb_3O_4(s)$
Nb d'oxydation de Pb	+II	+IV	+II	+II	0	+8/3

Le diagramme est complété ci-contre :

Le nombre d'oxydation du plomb augmente quand on monte sur le diagramme.

Pour les 3 espèces de nombre d'oxydation +II, on procède de la façon suivante :

L'oxyde PbO est le « cousin » de l'hydroxyde $Pb(OH)_2$ car c'est l'espèce déshydratée (une molécule d'eau en moins) associée à l'hydroxyde. Or, on passe de Pb^{2+} à $Pb(OH)_2$ en ajoutant $2HO^-$, ce qui veut dire que l'hydroxyde est plus basique.

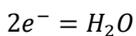
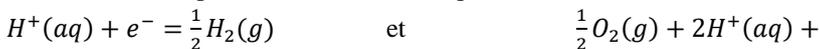
Et $HPbO_2^-$ s'obtient en ajoutant HO^- à PbO , donc $HPbO_2^-$ est plus basique que PbO .

Les zones sont des zones de prédominance pour les solutés (espèces (aq)), et sont des zones d'existence pour les solides (s).

L'oxyde Pb_3O_4 est appelé oxyde mixte car le nombre d'oxydation du plomb n'y est pas entier.

La raison est que les trois atomes de Pb n'y ont pas le même nombre d'oxydation : deux sont au n.o. +III, et un est au n.o. +II, ce qui fait une moyenne de 8/3.

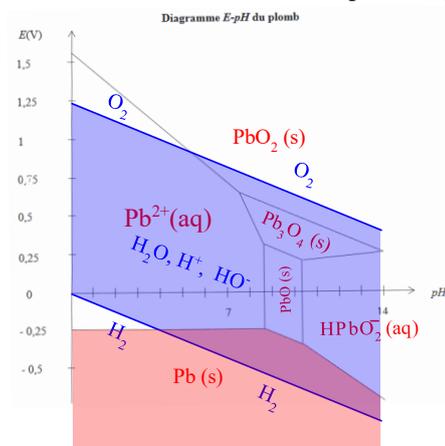
Q9. Les deux couples de l'eau sont classiques :



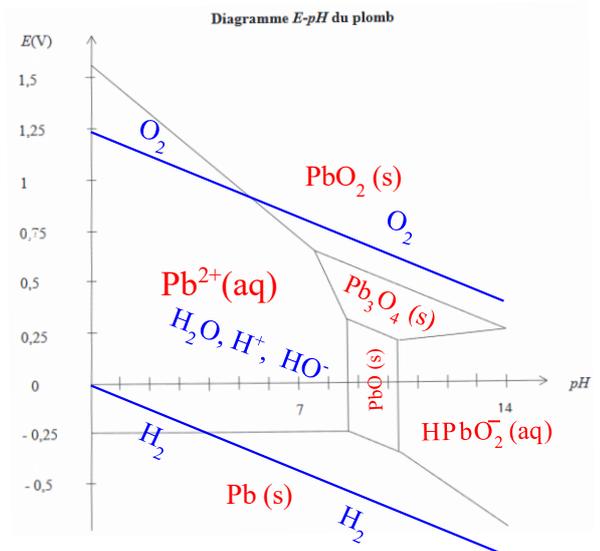
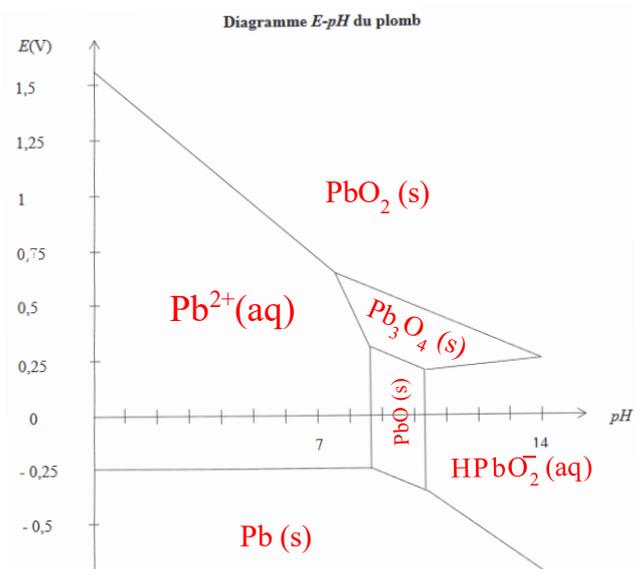
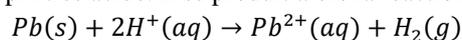
$$E(H^+ / H_2) = -0,06 \text{ pH} \quad \text{et} \quad E(O_2 / H_2O) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}.$$

Q10. La superposition des deux diagrammes est ci-contre.

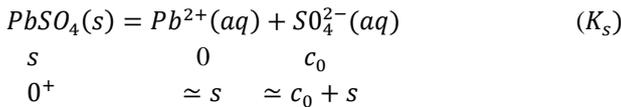
On voit sur ce diagramme qu'à part à pH très acide, il y a chevauchement entre le domaine de stabilité du plomb (s) et la bande de l'eau.



Le plomb est donc stable dans l'eau, sauf à pH très acide. Il se produit alors la réaction :



Q11. On cherche la solubilité du sulfate de plomb $PbSO_4(s)$ dans une solution d'acide sulfurique. Pour cela, on suppose que l'on introduit progressivement du solide $PbSO_4$ dans 1 litre de solution sulfurique, et on s'arrête quand le solide n'arrive plus à se dissoudre. On note s le nombre de moles total de solide ajouté, quand le solide commence à ne plus se dissoudre. On peut alors faire le bilan de matière suivant :



Et comme le précipité existe (infinitement peu, mais existe), on peut écrire la loi d'action des masses :

$$K_s \simeq s(c_0 + s), \text{ d'où } s^2 + c_0s - K_s = 0. \quad \Delta = c_0^2 + 4K_s.$$

On ne garde que la solution positive : $s = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4K_s}}{2} = -0,25 + \frac{\sqrt{0,5^2 + 4 \times 1,6 \cdot 10^{-8}}}{2} = 3,2 \cdot 10^{-8}$.

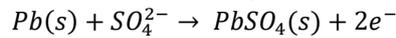
La solubilité du sulfate de plomb $PbSO_4(s)$ dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol/L est donc de $3,2 \cdot 10^{-8}$ moles par litre de solution.

Conclusion : le sulfate de plomb est quasiment insoluble dans une solution sulfurique concentrée.

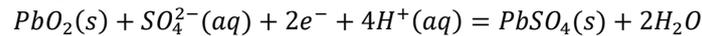
On fera intervenir le solide $PbSO_4$.

Remarque : pour calculer la valeur de s , on pourrait faire un développement limité.

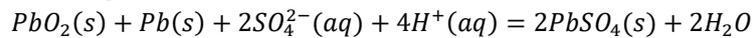
Q12. À l'anode, en fonctionnement générateur, comme le montre la figure 5, on a oxydation du Pb. Et comme le sulfate de plomb n'est quasiment pas soluble, on n'obtient pas du Pb^{2+} mais du $PbSO_4$:



À la cathode, comme le montre la figure 5, on a réduction du PbO_2 . Et comme le sulfate de plomb n'est quasiment pas soluble, on n'obtient pas du Pb^{2+} mais du $PbSO_4$:



La réaction globale en fonctionnement générateur est donc :



Q13. On écrit les relations de Nernst :

$$E(\text{cathode}) = E^0(PbO_2/PbSO_4) + \frac{0,06}{2} \log(h^4[SO_4^{2-}])$$

$$E(\text{anode}) = E^0\left(\frac{PbSO_4}{Pb}\right) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{1}{[SO_4^{2-}]}\right)$$

La fém à vide de la pile est donc $e = E(\text{cathode}) - E(\text{anode}) = Cte - 0,12 pH$.

Ainsi, il vaut mieux utiliser de l'acide très concentré, pour avoir un pH faible, et une fém importante. D'autant que cela rendra l'électrolyte plus conducteur, donc la résistance interne de la batterie plus faible.

Q14. La mise en série de plusieurs éléments modifie la tension (en série, les tensions s'ajoutent).

La mise en parallèle de plusieurs éléments modifie le courant (en parallèle, les courants s'ajoutent).

Q15. La fém à vide, d'après la figure 5, est : $e_{vide} = 1,68 - (-0,33) = 2,01 V$.

Pour obtenir une tension à vide de 12 V, il faut mettre 6 éléments en série.

Q16. L'équation bilan obtenue à la question **Q12** est écrite pour 2 électrons échangés. On voit donc que pour n moles de Pb et n moles de PbO_2 consommées (donc $2n$ moles d'élément chimique plomb), il circule dans les fils $2n$ moles d'électrons, c'est-à-dire une charge (en valeur absolue) $q = 2nF$.

La masse totale d'élément chimique plomb qui se transformera pendant que la charge totale Q circulera, sera donc

$$m_{Pb} = 2nM_{Pb} = \frac{Q}{F} M_{Pb}$$

NB : la question était ambiguë : certains ont peut-être pensé à calculer uniquement la masse de Pb sous forme Pb.

Q18. La réaction de l'éthanol sur le dichromate de potassium s'obtient en cherchant d'abord les demi-réactions.

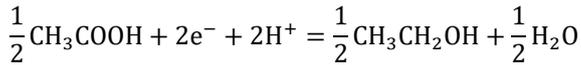
Dans CH_3CH_2OH , si on compte $+I$ pour H, $-II$ pour O, on obtient **une moyenne de $-II$** pour C.

Mais le premier carbone est au nombre d'oxydation $-III$, et le second au nombre d'oxydation $-I$.

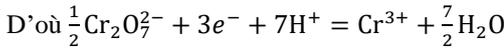
Dans CH_3COOH , le nombre d'oxydation **moyen pour le carbone est 0**.

Mais le premier carbone n'a pas changé, et est au nombre d'oxydation $-III$, donc le second au nombre d'oxydation $+III$.

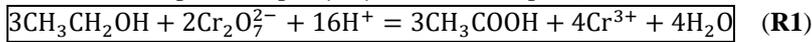
On peut écrire la demi-réaction, en se ramenant à chaque fois à un seul élément carbone :



Dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, le nombre d'oxydation du chrome est $+VI$. Et dans Cr^{3+} , il est de $+III$.

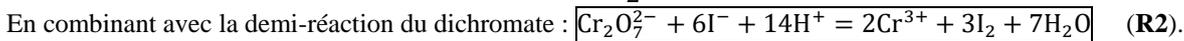
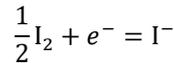


On combine les deux demi-réactions, en multipliant la première par (-3) et la seconde par $(+2)$, ou encore mieux, pour éviter les fractions, la première par (-6) et la seconde par $(+4)$:

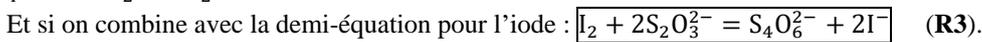
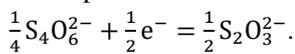


On rappelle que l'ion potassium, K^+ , est inerte, et ne participe pas à la réaction. Quand on met du dichromate de potassium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans de l'eau, il se transforme entièrement en 2K^+ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Le couple faisant intervenir l'iode est I_2/I^- , avec comme demi-réaction :



Le couple faisant intervenir le thiosulfate est $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: le nombre d'oxydation du soufre y est de $5/2$ et de $+II$, d'où :



Q19. Le diode en solution aqueuse est de couleur orangée.

En revanche, les ions iodure sont incolores, donc la fin (c'est-à-dire l'équivalence) du dosage du diode par les ions thiosulfate correspondra à la disparition de la coloration orangée.

Q20. Faisons un schéma pour décrire les différentes étapes du processus :

- Dans un volume V_0 de sang, il y a n moles d'éthanol, que l'on cherche à connaître.
- Ces n moles se retrouvent dans le volume V_2 de distillat.
- Mais dans la fiole jaugée, on n'introduit qu'un volume V_4 de distillat, donc seulement $n \frac{V_4}{V_2}$ moles d'éthanol.
- Notons x le nombre de moles d'ions dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ajoutés au distillat dans la fiole jaugée. Comme cela est dit dans le préambule, les ions dichromate sont en excès, donc la réaction **(R1)** transforme tout l'éthanol en acide éthanoïque : on obtient dans la fiole, puis dans l'erlenmeyer $n \frac{V_4}{V_2}$ moles d'acide éthanoïque CH_3COOH ; et du fait des coefficients stœchiométriques de **(R1)**, il reste $\left(x - \frac{2}{3}n \frac{V_4}{V_2}\right)$ moles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
- Les ions iodure servent à doser les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ restant, selon la réaction **(R2)**. Cette réaction colore en orange la solution, et compte tenu de la stœchiométrie de **(R2)** le nombre de moles de I_2 qui se forment via **(R2)** est $3 \left(x - \frac{2}{3}n \frac{V_4}{V_2}\right)$.
- Ensuite, on fait réagir ces $3 \left(x - \frac{2}{3}n \frac{V_4}{V_2}\right)$ moles de I_2 avec les ions thiosulfate, selon la réaction **(R3)**. La stœchiométrie de **(R3)** permet de dire que l'on est à l'équivalence lorsque le nombre de moles de thiosulfate versé est le double du nombre de moles de diode : $C_6V_{\text{éq6}} = 2 \times 3 \left(x - \frac{2}{3}n \frac{V_4}{V_2}\right)$.
- En refaisant tout pareil mais sans éthanol, c'est-à-dire pour $n = 0$, on obtient $C_6V_{\text{éq7}} = 2 \times 3(x - 0) = 6x$, ce qui permet de déterminer x .
- En définitive, $C_6V_{\text{éq6}} = C_6V_{\text{éq7}} - 4n \frac{V_4}{V_2}$, puis $n = \frac{V_2 C_6}{4V_4} (V_{\text{éq7}} - V_{\text{éq6}})$.
- La concentration d'alcool dans le sang cherchée est $c_0 = \frac{n}{V_0}$, d'où $\boxed{c_0 = \frac{V_2 C_6}{4V_4 V_0} (V_{\text{éq7}} - V_{\text{éq6}})}$.

Q31. Les ondes radio en AM (modulation d'amplitude) n'ont pas vocation à voyager en dehors de l'atmosphère terrestre. Au contraire, afin de pouvoir atteindre des points de la Terre au-delà de l'horizon, il est utile que les ondes se réfléchissent sur l'ionosphère. On choisit donc $f_1 = 162 \text{ kHz} < f_{\text{plasma}}$.

Au contraire, les ondes de communication avec les satellites doivent pouvoir traverser l'ionosphère, donc s'y propager. On choisit donc $f_3 = 1227 \text{ MHz} > f_{\text{plasma}}$.

Q32. La taille d'une antenne quart d'onde est $\ell = \frac{c}{4f}$, ce qui donne pour la FM de l'ordre de $\ell \simeq \frac{3 \cdot 10^8}{4 \times 100 \cdot 10^6} = 0,7$ m. C'est en effet l'ordre de grandeur des antennes qui ont longtemps été utilisées sur les voitures pour les autoradios. Les antennes de GPS sont plus petites, donc les signaux GPS sont de fréquence supérieure à 100 MHz. Heureusement car les signaux GPS nous viennent de satellites.