

# ÉPREUVE ORALE DE CHIMIE

## ☞ À lire attentivement :

- La durée totale de l'épreuve est de 55 à 60 minutes, première moitié de ce temps pour la préparation sur table du sujet et deuxième moitié pour l'exposé au tableau devant l'examineur.
- Le sujet comporte deux parties indépendantes et pouvant être présentées dans un ordre quelconque.
- Une calculatrice est à disposition **uniquement** pendant la préparation.
- **La calculatrice personnelle est autorisée uniquement pendant l'exposé au tableau.**

## Partie I : Question ouverte (8 points)

### Commenter le protocole suivant :

Comparer la réactivité du 2-chloro-2-méthylbutane par rapport aux autres halogénoalcane.

#### ▪ 1<sup>ère</sup> expérience :

Dans des tubes à essai, on ajoute 1 mL d'éthanol, quelques gouttes d'un indicateur coloré (rouge en milieu acide, orange en milieu basique), 5 mL d'halogénoalcane puis on chauffe pendant 10 minutes. On ajoute ensuite une solution de nitrate d'argent  $AgNO_3$ . On obtient les résultats suivants :

N°	Halogénoalcane	Couleur	Aspect
1	1-chlorobutane	orange	pas de précipité
2	2-chlorobutane	rouge/orange	solution trouble
3	2-chloro-2-méthylbutane	rouge	précipité

#### ▪ 2<sup>ème</sup> expérience :

Dans des tubes à essai, on ajoute de la propanone, de l'iodure de sodium, l'halogénoalcane. On obtient les résultats suivants :

N°	Halogénoalcane	Temps de précipitation	Aspect
1	1-bromobutane	1 min	précipité
2	1-chlorobutane	3 min	trouble
3	2-chloro-2-méthylbutane	5 min	peu de précipité

*Données : solubilité de NaCl dans la propanone : 0,42 mg/kg de solvant.*

*solubilité de NaBr dans la propanone : 8 mg/kg de solvant.*

*AgCl non soluble dans l'éthanol.*

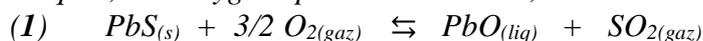
## Partie II : Exercice (12 points)

Cf au dos

Tournez la page SVP

## Du minerai de plomb à un coussinet de plomb

Le plomb métal peut s'obtenir par grillage du sulfure de plomb, présent dans les minerais, puis par réduction de l'oxyde de plomb obtenu à l'issue du grillage. Le grillage s'effectue, à  $T = 1273 \text{ K}$ , sous 1 bar, dans les proportions stœchiométriques, le dioxygène provenant de l'air, selon la réaction d'équation (1) :



- Q1.** Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction, de la réaction de grillage (1). Commenter.
- Q2.** Calculer, à 1273 K, la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction de grillage. Commenter les conditions expérimentales (choix de  $P$ ,  $T$ , et de l'air au lieu de  $\text{O}_2$ ).

Pour fabriquer des coussinets antifriction, constitués d'une plaque d'acier avec revêtement de plomb déposé par électrolyse, une des 2 électrodes utilisée est en plomb métal et plonge dans un bain de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à  $\text{pH} = 0$ .

- Q3.** Représenter et annoter le montage expérimental à mettre en œuvre pour recouvrir, par électrolyse, une plaque d'acier d'une couche de plomb. Quel phénomène est à l'origine de la forte baisse du rendement faradique de ce dépôt lorsque la tension appliquée dépasse 1,5V ? La représentation de l'allure de courbes intensité – potentiel est attendue pour cette question.

Les dépôts réalisés à partir de bains de nitrate de plomb sont de mauvaise qualité. Pour améliorer l'adhérence et la régularité du dépôt, on diminue fortement la concentration en ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans le milieu grâce à l'introduction de ligands, comme les ions gluconate, noté  $\text{Glu}^-$ . Pour déterminer la formule du complexe plomb-gluconate  $\text{Pb}(\text{Glu})_n^{2-n}$ , et sa constante de formation  $\beta$ , on a mesuré le potentiel pris par une électrode de plomb métallique dans trois solutions, chacune à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  et des quantités croissantes d'anion gluconate, en large excès. Le pH est fixé à 6 dans chacune de ces solutions. On obtient expérimentalement la relation suivante :

$$E_{\text{Pb}} = -0,305 + 0,058 \times \text{pGlu} \quad (\text{en V})$$

avec  $\text{pGlu} = -\log([\text{Glu}^-]/c^\circ)$ ,  $c^\circ$  concentration standard

- Q4.** Le pH d'une solution d'acide gluconique  $\text{HGlu}$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  étant mesuré à 2,5, en déduire la valeur du  $\text{p}K_a$  de l'acide gluconique. Justifier le choix du pH = 6 dans l'expérience décrite.
- Q5.** Etablir un tableau d'avancement pour la réaction de complexation, sachant que cette réaction est, dans les conditions décrites, quasi-totale. Exprimer le potentiel du couple redox du plomb à l'aide de la relation de Nernst. En déduire la formule du complexe et la valeur de sa constante de formation  $\beta$ .

Une expérience de dépôt conduite dans une solution complexée donne un revêtement lisse et adhérent sur un coussinet d'aire totale  $125 \text{ cm}^2$ . L'augmentation de la masse du coussinet est de 2,0575 g.

- Q6.** Déterminer l'épaisseur moyenne du dépôt de plomb.

### Données à 298 K :

Masse molaire :  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$

Structure cristallographique du plomb : cubique à faces centrées, de paramètre de maille  $a = 495 \text{ pm}$

Enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^\circ$  et entropie molaire standard  $S^\circ$ , supposées indépendantes de la température :

Composé	$\text{PbO}_{(l)}$	$\text{PbS}_{(s)}$	$\text{O}_{2(\text{gaz})}$	$\text{SO}_{2(\text{gaz})}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ.mol}^{-1}$	-207	-120		-297
$S^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	76,6	91,2	205	248

Potentiels standard d'oxydoréduction :

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,14 \text{ V} ; E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ; \text{anion nitrate } \text{NO}_3^- \text{ électroinerte}$$

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

### A remettre impérativement à l'examinateur à la fin de l'épreuve