

Première partie :

Q1	<p>Les espèces <b>PbSO<sub>4</sub></b> et <b>PbO<sub>2</sub></b> peuvent -elles constituer un couple redox ?</p> <p>do(Pb dans PbSO<sub>4</sub>) = do ( Pb dans Pb<sup>2+</sup> ) = + II  do ( Pb dans PbO<sub>2</sub> ) = + IV  L'élément commun Pb a un degré d'oxydation différent dans chaque espèce : on a bien un couple redox</p>
Q2	<p>Compléter l'équation bilan de la réaction de réduction du complexe amminé du zinc en milieu basique</p> $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{MnOOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + \text{MnO}_2(\text{s})$ <p><i>L'équation bilan d'une réaction redox se déduit des 2 demi réactions électroniques :</i></p> $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 4 \text{NH}_3$ $\text{MnOOH}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}^+ + \text{e}$ <p>-----</p> $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2 \text{MnOOH}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{NH}_3 + 2 \text{H}^+$ $2\text{H}^+ + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O} \quad \text{milieu basique}$ <p>-----</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;"> <math display="block">\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2 \text{MnOOH}(\text{s}) + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}</math> </div>
Q3	<p>Pour la réaction de la question Q2 , donner la relation entre son enthalpie libre de réaction et les potentiels redox des couples impliqués .</p> $\Delta_r G = - 2 F ( E ( \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Zn} ) - E ( \text{MnO}_2 / \text{MnOOH} ) )$
Q3	<p>Comparer les deux potentiels : <math>E ( \text{Al}(\text{HO})_4^- / \text{Al} ) &lt; E ( \text{Al}^{3+} / \text{Al} )</math></p>
Q4	<p><b>Exprimer</b> <math>E^\circ ( \text{Al}(\text{HO})_4^- / \text{Al} )</math> en fonction de <math>E^\circ ( \text{Al}^{3+} / \text{Al} )</math></p> $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e} \rightleftharpoons \text{Al} \quad -3 F E^\circ$ $\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 4 \text{HO}^- \quad - RT \ln ( 1/\beta )$ $4 \text{HO}^- + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons 4 \text{H}_2\text{O} \quad - RT \ln ( 1/\text{Ke}^4 )$ <p>-----</p> $\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e} \rightleftharpoons \text{Al} + 4 \text{H}_2\text{O} \quad - 3 F E^\circ$ <p><math>- 3 F E^\circ = -3 F E^\circ + RT \ln \beta + 4 RT \ln \text{Ke}</math></p> <p>A 25°C <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;"><math>E^\circ = E^\circ - 0,02 \log \beta + 0,24 \text{pKe}</math></span></p>
Q5	<p>On donne la représentation conventionnelle d'une pile à combustible :</p> $\text{Pt}   \text{H}_2(\text{gaz}) (1 \text{ bar}) \text{ sol. aqueuse HCl}(0,1 \text{ mol.L}^{-1})   \text{O}_2(\text{gaz}) (1 \text{ bar})   \text{Pt}$ <p>Ecrire l'équation bilan de la réaction de fonctionnement .</p> <p>Exprimer la fem de cette pile en fonction des pressions partielles en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> puis l'évaluer .</p> <p>Au pôle positif , réduction de O<sub>2</sub> : <math>\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Au pôle négatif , oxydation de H<sub>2</sub> : <math>\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}</math></p> <p>⇒ réaction de fonctionnement <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;"><math>\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}</math></span></p> <p>Force électromotrice <math>e = E ( \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} ) - E ( \text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 )</math></p> <p>En appliquant la relation de Nernst :</p>

$$e = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P(O_2)}{P^\circ} h^4 \right) - E^\circ(H_2O/H_2) - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P^\circ}{P(H_2)} h^2 \right)$$

Le pH étant le même pour les deux compartiments :

$$e = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P(O_2)}{P^\circ} \right) - E^\circ(H_2O/H_2) - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P^\circ}{P(H_2)} \right)$$

$$e = E^\circ(O_2/H_2O) - E^\circ(H_2O/H_2) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P(O_2)P^2(H_2)}{P^\circ^3} \right)$$

Pour  $P(O_2) = P(H_2) = 1 \text{ bar}$

$$e = E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$$

On envisage d'utiliser cette pile dans une petite automobile **qui** requiert une puissance de 50 kW. Exprimer et évaluer la consommation en dihydrogène en  $\text{g.h}^{-1}$ .

Puissance  $P = U i = e i$ .

Charge débitée en une heure :  $Q = i \Delta t \Rightarrow$  nombre de moles d'électrons  $n = Q / F$

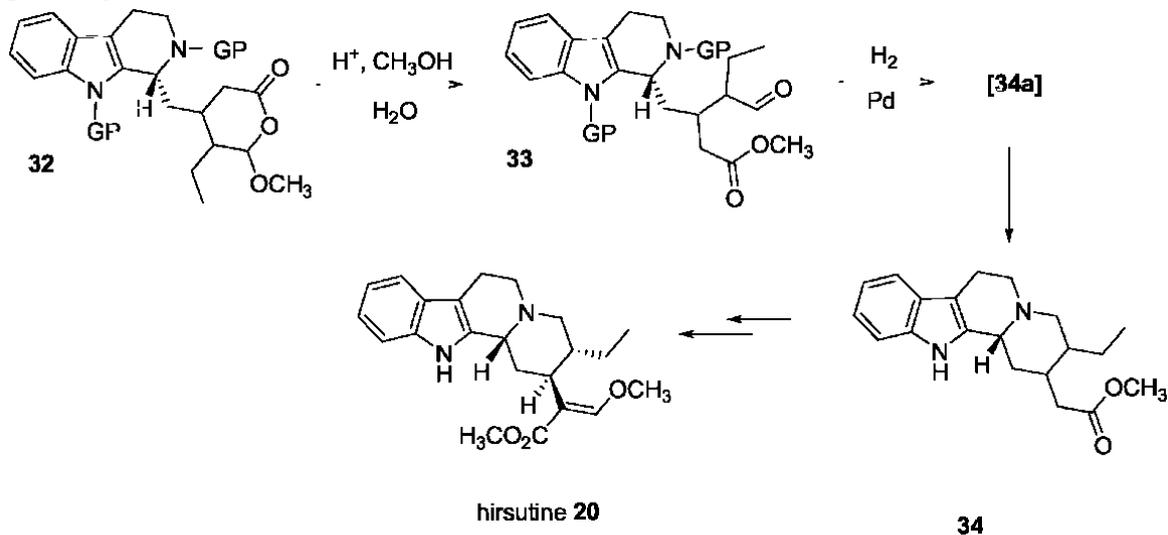
$n(H_2) \text{ consommé} = 0,5 n$

D'où la consommation massique :

$$\frac{1}{2} \frac{P}{e} \Delta t M(H_2) : \mathbf{1516 \text{ kg de } H_2 / \text{heure}}$$

**Deuxième partie :**

On envisage la séquence réactionnelle suivante



**Q1.** Le composé **32** fournit le dérivé **33** en milieu méthanolique acide. Préciser la nature des étapes mises en jeu lors de cette transformation ainsi que les structures des intermédiaires formés.

**Q2.** Le composé **33** est traité par du dihydrogène en présence de palladium permettant entre autres de déprotéger les groupes N-GP en N-H. Le composé déprotégé correspondant évolue *in situ* en l'intermédiaire **[34a]**. Le suivi en spectrométrie RMN  $^1\text{H}$  de la transformation de **33** en **[34a]** permet d'observer la disparition d'un singulet initialement situé à 9,8 ppm pour le composé **33**. Un traitement prolongé conduit finalement à **34**.

Donner un exemple de groupe protecteur de l'azote :

Donner la structure de l'intermédiaire **[34a]** en justifiant votre réponse.

**Exercice 2 : (Mines Albi)**

II1- Déterminer la polarité de la pile consiste à identifier son pôle positif et son pôle négatif . Or le pôle positif (resp.négatif) correspond au compartiment dont le potentiel redox est le plus élevé (resp ;le moins élevé)

En se référant à la description de la pile ,les couples redox à considérer sont  $O_2 / H_2O$  et  $H_2O / H_2$  .

En première approximation on peut se baser sur les potentiels standard  $E^\circ$  :

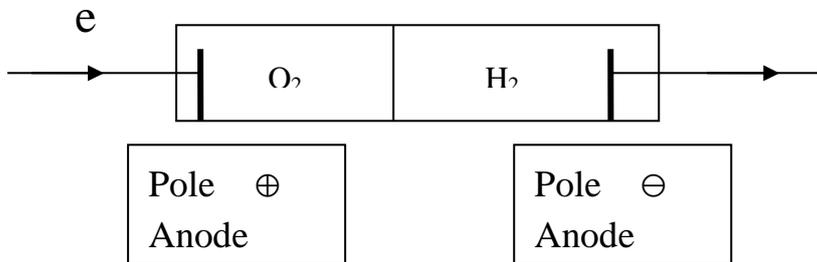
Or  $E^\circ (O_2 / H_2O ) = 1,23 \text{ V} > E^\circ (H_2O / H_2 ) = 0,0 \text{ V}$  d'où

**Pôle positif:compartiment associé à  $O_2$  ;**

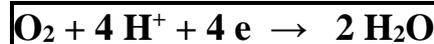
**Pôle négatif : compartiment associé à  $H_2$**

Par définition , la cathode est l'électrode siège de la réduction et la réduction est synonyme de gain d'électrons . Et d'après les conventions électriques , le déplacement des électrons se fait du pole négatif vers le pole positif .

Ainsi : pole positif cathode ; pole négatif : anode



II2- Au pole positif , on observe la réduction de  $O_2$  selon



Au pôle négatif , on observe l'oxydation de  $H_2$  selon  $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e$

La réaction de fonctionnement admet alors comme équation-bilan :



II3- par définition la force électromotrice s'exprime selon

$$e = V_+ - V_- = E ( O_2 / H_2O ) - E ( H_2O / H_2 )$$

En appliquant la relation de Nernst :

$$e = E^\circ(O_2 / H_2O) + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{P(O_2)}{P^\circ} h^4\right) - E^\circ(H_2O / H_2) - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{P^\circ}{P(H_2)} h^2\right)$$

Le pH étant le même pour les deux compartiments :

$$e = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{P(O_2)}{P^\circ}\right) - E^\circ(H_2O/H_2) - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{P^\circ}{P(H_2)}\right)$$

$$e = E^\circ(O_2/H_2O) - E^\circ(H_2O/H_2) + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{P(O_2)P^2(H_2)}{P^{\circ 3}}\right)$$

Pour  $P(O_2) = P(H_2) = 1 \text{ bar}$

$$e = E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V.}$$

II4- La puissance s'exprime selon  $P = U i = e i$ .

La charge débitée en une heure s'identifie à la charge qui traverse le circuit pendant une heure :  $Q = i \Delta t$ .

Cette charge correspond à un nombre de moles d'électrons  $n = Q / F$

Enfin, en se référant à la demi-réaction électronique :  $n(H_2) \text{ consommé} = 0,5 n$

D'où la consommation massique

$$\frac{1}{2} \frac{P}{e} \Delta t M(H_2) : 1516 \text{ kg de } H_2 / \text{heure.}$$