

DM 7 *Cristallographie, Électrochimie*

Exercice 1 : Différents aspects de la chimie du plomb

Le plomb, relativement abondant dans la croûte terrestre, est l'un des métaux les plus anciennement connus et travaillés. Grâce à sa facilité d'extraction et à sa grande malléabilité, il a été fréquemment utilisé. On en a trouvé dans des pigments recouvrant des tombes ou des dépouilles préhistoriques.

Sa toxicité était connue des médecins et mineurs de l'Antiquité. Les Romains qui l'utilisaient sous forme d'acétate de plomb pour conserver et sucrer leur vin, s'étaient rendu compte que les gros buveurs souffraient d'intoxication. De nombreux cas d'intoxication (saturnisme) ont été à l'origine d'une réglementation progressivement mise en place dans la plupart des pays industriels. Le plomb a ainsi été interdit en France pour la confection des tuyaux de distribution d'eau potable en 1995.

I – Cristallographie

Le principal minerai de plomb est le sulfure de plomb PbS, ou galène. Dans cette structure, les atomes de Plomb forment un réseau cubique à faces centrées dans lequel les atomes de soufre sont situés au milieu de chaque arête et au centre de la maille.

- Q.1** Indiquer sur trois schémas, en distinguant clairement les cations des anions pour la maille conventionnelle du réseau cristallin de ce minerai, les positions des centres des ions situés dans :
- un plan correspondant à une face du cube ;
 - un plan parallèle à une face et passant par le centre du cube ;
 - un plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face.
- Q.2** Préciser le nombre d'entités PbS présentes dans la maille conventionnelle. Quelle est la coordinence cation-anion pour cette structure cristalline ?
- Q.3** En admettant une tangence cation-anion, établir l'expression du paramètre de maille a en fonction des rayons des ions. Calculer une valeur numérique de a .
- Q.4** Calculer la valeur minimale du rapport des rayons ioniques $\frac{R^+}{R^-}$ dans une structure de ce type. Cette condition est-elle vérifiée pour la galène ? On rappelle qu'une structure ionique est stable à la condition que deux atomes de mêmes charges ne soient pas en contact.

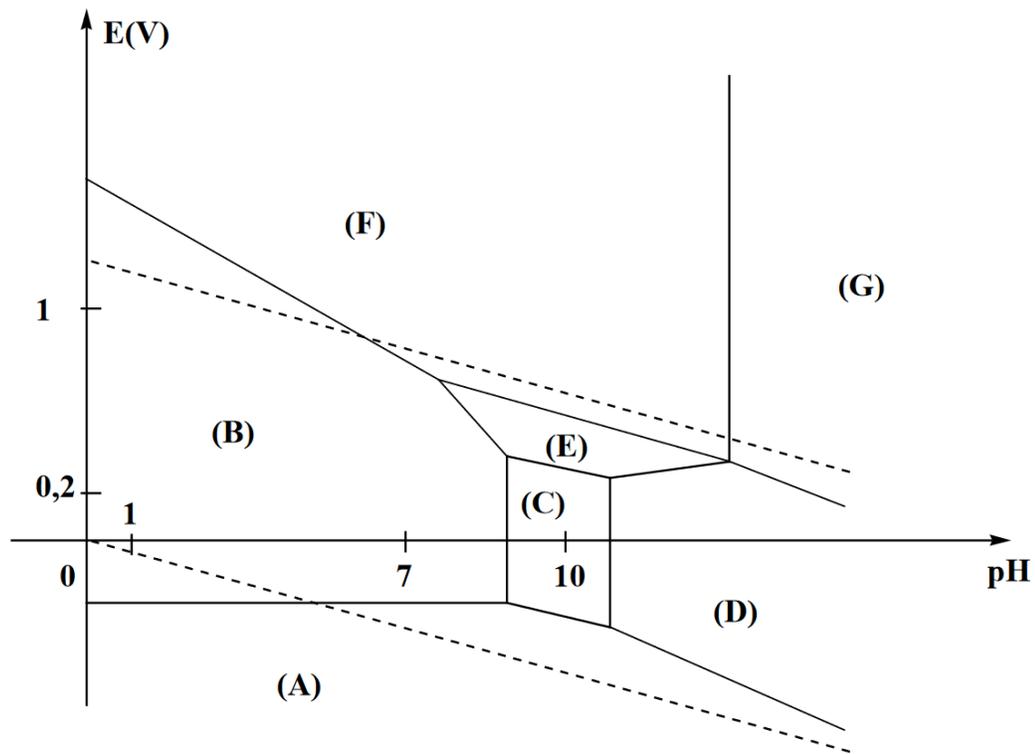
II – Diagramme E-pH du plomb

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté ci-dessous sont les suivantes : Pb(s), PbO(s), PbO₂(s), Pb₃O₄(s), Pb²⁺(aq), HPbO₂⁻(aq), PbO₃²⁻(aq). Le diagramme est tracé avec les conventions suivantes :

- la concentration de chaque espèce dissoute est égale à : $C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces.

En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

- Q.5** Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.
- Q.6** Quels sont les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation du plomb ?



- Q.7** Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de $\text{PbO}_2(\text{s})$ et $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$.
- Q.8** Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de $\text{PbO}(\text{s})$.
- Q.9** Le point à l'intersection des domaines (A), (C) et (D) a pour ordonnée $-0,38 \text{ V}$. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{HPbO}_2^-(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})$.
- Q.10*** On dispose de 100 mL d'une solution acidifiée de chlorure de plomb (+II) à $C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y ajoute 0,1 mol de poudre de dioxyde de plomb, puis on ajuste le pH à 8.
- Indiquer la réaction prépondérante qui se déroule. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?
 - Calculer sa constante d'équilibre à 298 K.
 - En déduire la concentration à l'équilibre des ions Pb^{2+} .
- Q.11** Écrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7, contenue dans une canalisation au plomb. Commenter.

III – Décharge d'un accumulateur au plomb

On étudie à 298 K le fonctionnement de l'accumulateur au plomb alimentant les composants électriques des véhicules automobiles et dont la chaîne électrochimique est symbolisée ci-après :



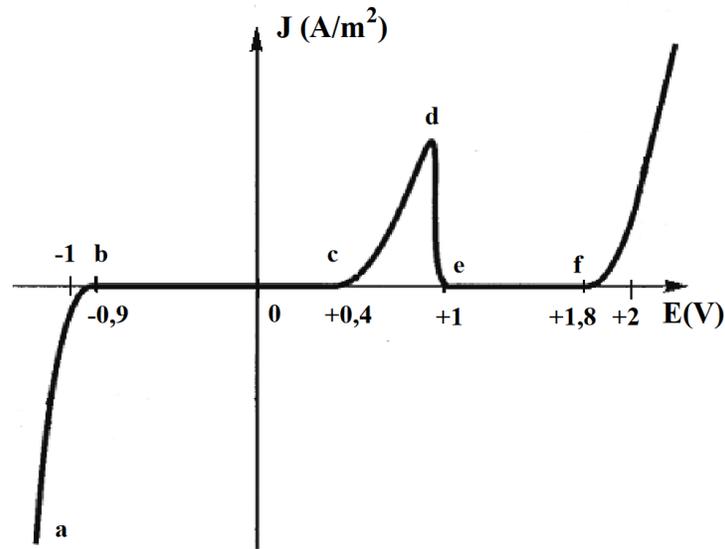
Le plomb $\text{Pb}(\text{s})$ sert de conducteur métallique à l'électrode de droite. On suppose que l'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau. Le pH de la solution aqueuse d'acide sulfurique de l'accumulateur au plomb est donc proche de 0.

- Q.12** Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb ?
- Q.13** Comparer, de façon qualitative, les solubilités du sulfate de plomb dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

- Q.14** Identifier la cathode et l'anode. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb en tenant compte des espèces prépondérantes.
- Q.15** Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb.
- Q.16** Calculer la valeur de la force électromotrice standard à intensité nulle de l'accumulateur au plomb. Commenter cette valeur sachant qu'une batterie de voiture délivre en général 12 V.

IV – Limite de charge de l'accumulateur

La courbe intensité-potentiel ci-dessous représente la densité surfacique de courant J (en $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) d'une électrode de plomb, en fonction du potentiel E (en V) imposé à cette même électrode. Cette électrode plonge dans une solution aqueuse désaérée (sans dioxygène dissous) d'acide sulfurique de $\text{pH} \approx 0$ et de température fixée à 298 K.



Les ions sulfate SO_4^{2-} ne sont pas électro-actifs.

- Q.17** Écrire les équations des réactions électrochimiques correspondant aux parties (ab) et (cd) de la courbe intensité-potentiel.
- Q.18** Expliquer succinctement pourquoi la densité de courant J est quasi-nulle sur les parties de courbe (bc) et (ef). Nommer, pour cette dernière, le phénomène à l'origine d'une intensité quasi-nulle.
- Q.19** Expliquer simplement la décroissance observée pour la partie de courbe (de). Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondante.
- Q.20** Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondant à la partie de courbe observée au-delà du point f .
- Q.21** Pourquoi est-il nécessaire de ne pas dépasser une tension limite lors de la charge de l'accumulateur si celui-ci est scellé ?

Données utiles (à 298 K)

Numéros atomiques : C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; S : 16 ; Pb : 82

Rayon ionique : $R(\text{Pb}^{2+}) \approx 120 \text{ pm}$; $R(\text{S}^{2-}) \approx 180 \text{ pm}$

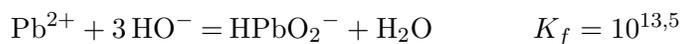
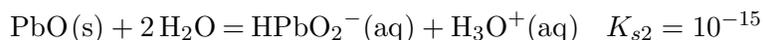
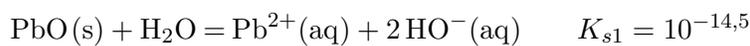
Masses molaires : $M(\text{PbS}) \approx 240 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Constantes d'équilibres :



Enthalpies standard de formation :

	SO ₂ (g)	PbO(s)	PbS(s)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^0$ (en kJ · mol ⁻¹)	-300	-220	-120	0
S_m^0 (en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	250	65	90	205

Potentiers standard redox :

	PbSO ₄ /Pb	Pb ²⁺ /Pb	H ⁺ /H ₂	PbO ₂ /Pb ₃ O ₄
E^0 (V)	-0,36	-0,13	0,00	1,18

	O ₂ /H ₂ O	PbO ₂ /Pb ²⁺	PbO ₂ /PbSO ₄	Pb ₃ O ₄ /Pb ²⁺
E^0 (V)	1,23	1,46	1,69	2,09