

DM SCIENCES PHYSIQUES N° 13

Exercice 1 :

Le difluore gazeux $F_{2(g)}$ peut être obtenu par électrolyse de fluorure d'hydrogène liquide $HF(l)$.

La cellule électrolytique est constituée d'une cathode en acier et d'une anode en graphite, toutes deux baignant dans du fluorure d'hydrogène liquide **anhydre** (c'est à dire sans présence d'eau) , les deux compartiments étant séparés par une membrane imperméable aux gaz.

Les courbes i-E nécessaires à l'étude de cette électrolyse sont présentées annexe 2. On supposera que l'électrolyse se déroule dans les conditions standards.

- 1- Légender les courbes i-E avec les espèces des couples ($F_{2(g)}/HF(l)$) et ($HF(l)/H_2(g)$) en précisant le sens des transformations sur chacune des portions de courbe (**annexe à rendre avec la copie**).
- 2- Réaliser un schéma de l'électrolyseur en précisant notamment les branchements du générateur, le sens de circulation de l'intensité et les transformations redox se déroulant à la cathode et à l'anode.
- 3- Justifier l'absence de palier de diffusion des courbes i-E.
- 4- Représenter schématiquement les courbes i-E associées aux couples de l'eau à pH = 0 sur l'annexe 2 (on supposera les systèmes rapides) (**annexe à rendre avec la copie**). Expliquer pourquoi l'obtention de difluor gazeux par électrolyse serait impossible en présence d'eau.
- 5- Ecrire l'équation de la réaction traduisant le fonctionnement de l'électrolyseur.
- 6- En exploitant les courbes i-E fournies dans l'annexe 2, déterminer la valeur minimale de la tension à imposer pour que l'électrolyseur fonctionne, l'intensité surfacique parcourant l'électrolyseur valant 10 A.dm^{-2} et la chute ohmique étant estimée à 3,0 V.
- 7- Le rendement faradique vaut 0,9. Après avoir défini le rendement faradique, déterminer la durée minimale (en jours) nécessaire pour former un kilogramme de difluor dans un électrolyseur dont les électrodes de surface $S = 1 \text{ m}^2$ sont parcourues par une intensité de 10 A.

Données :

$$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Potentiels standards d'oxydo-réduction à pH=0 et à 298 K:

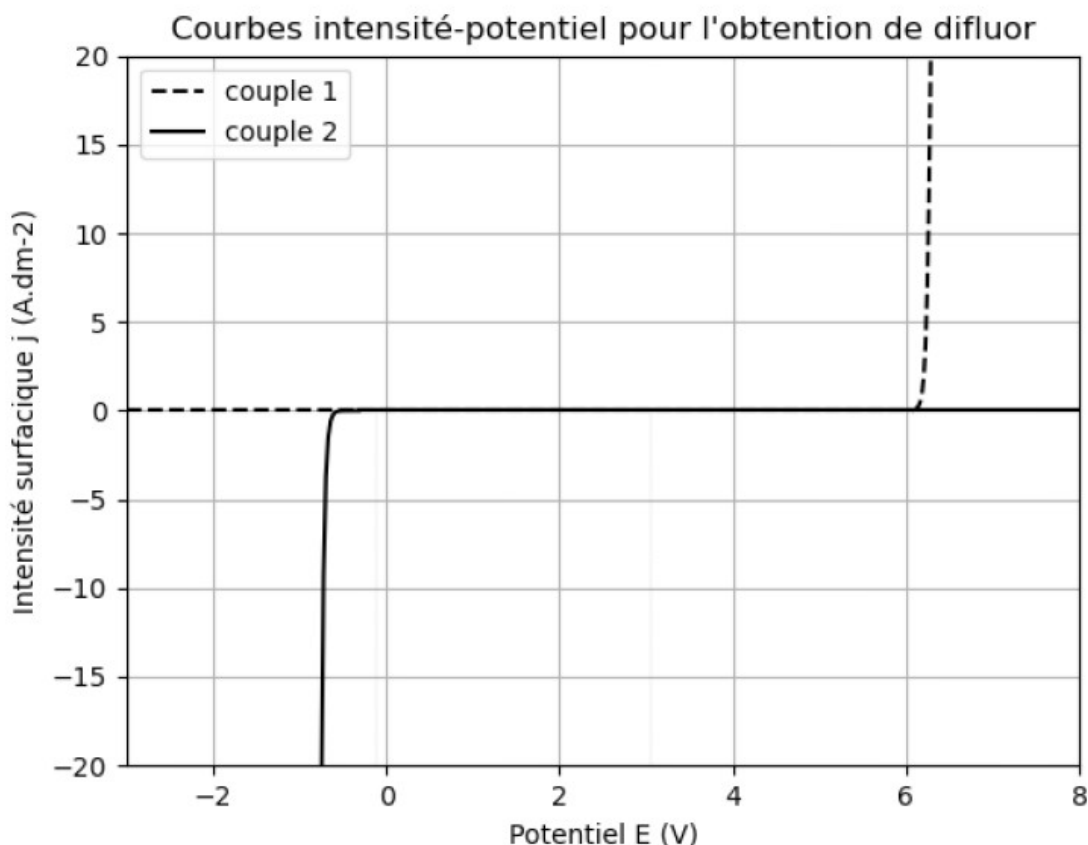
	$Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$	$UO_2^{2+}(aq)/U^{4+}(aq)$	$H^+(aq)/H_2(g)$	$O_2(g)/H_2O(l)$	$F_2(g)/HF(l)$	$HF(l)/H_2(g)$
E° / V	0,77	0,36	0,00	1,23	3,05	-0,12

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

Masses molaires atomiques :

	U	F	O
Z	92	9	8
M / g.mol ⁻¹	240	18	16
	(masse molaire moyenne)		

Annexe 2 : Courbes i-E à analyser pour l'obtention de difluor



Exercice 2 :

On appelle "batterie" un ensemble d'accumulateurs électriques. Le problème étudie quelques ordres de grandeurs liés aux batteries au plomb contenues dans les voitures.

Données	
Masse molaire moyenne du plomb	$M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse volumique de l'acide sulfurique pur liquide	$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,8\cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Masse volumique de l'eau pure liquide	$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,0\cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Masse molaire de l'acide sulfurique	$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire de l'eau	$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = eN_A = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,0\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Potentiels standard à 25 °C	$E_1^\circ(\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}_{(s)}) = -0,35 \text{ V} ;$ $E_2^\circ(\text{PbO}_{2(s)} / \text{PbSO}_{4(s)}) = 1,69 \text{ V}$
On assimile la quantité $\frac{RT}{F} \ln 10$ à 0,06 V à $T = 298 \text{ K}$ avec R la constante molaire du gaz parfait.	
La notation $[X]$ représente la concentration molaire volumique de l'espèce X .	

Historiquement, les batteries contenues dans les voitures sont au plomb (figure 7).



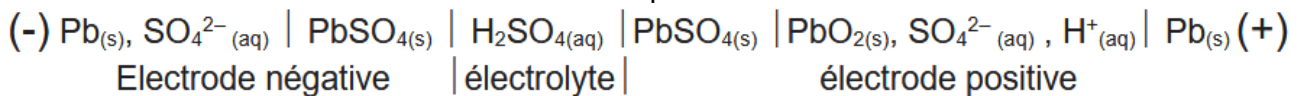
Figure 7- Une batterie au plomb commerciale

1- Préciser la composition d'un atome de plomb $^{82}_{207}\text{Pb}$

2- Les quatre isotopes stables du plomb ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb sont présents dans la nature dans des proportions respectives de $x\%$, $y\%$, 22% et 52% . Définir le mot isotope. Donner les équations permettant de calculer les pourcentages x et y . On ne cherchera pas à déterminer x et y .

3- Le plomb cristallise dans le système cubique à faces centrées (CFC), avec un paramètre de maille $a = 500\text{ pm}$. Faire un schéma de la maille conventionnelle et calculer la masse volumique moyenne du plomb.

Le schéma d'un élément d'une batterie de voiture au plomb est le suivant :



Un élément de batterie est constitué d'une électrode de plomb Pb et d'une électrode de dioxyde de plomb PbO₂ plongeant dans une solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique H₂SO₄ avec présence d'un précipité de sulfate de plomb PbSO₄. À l'électrode positive, le plomb Pb sert uniquement de support conducteur.

4- La solution aqueuse d'acide sulfurique utilisée est en général à 33% en masse en H₂SO₄. En déduire que sa concentration molaire volumique est $C = 4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

5- En considérant le diacide H₂SO₄ comme fort pour ses deux acidités et en assimilant l'activité d'un soluté à la valeur numérique de sa concentration (exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), estimer le pH de la solution d'acide sulfurique à 33% . Commenter.

6- Le produit de solubilité du sulfate de plomb est $K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Calculer la concentration en quantité de matière d'ions Pb²⁺ pour laquelle le solide apparaît dans la solution sulfurique à 33% . Donner la forme prépondérante sous laquelle se trouve le plomb au degré d'oxydation II au-delà de cette valeur de concentration.

7- Écrire les demi-réactions anodique (1) et cathodique (2) relatives au plomb. En déduire l'équation-bilan de réaction de décharge, puis l'équation-bilan de réaction de recharge.

8- Calculer la fém e d'un élément de batterie, en considérant $[\text{H}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] / (c^\circ)^3 = 100$ avec $c^\circ = 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Calculer le nombre d'éléments à associer pour réaliser une batterie 12 V et indiquer le mode d'association.

On donne en figure 8 les courbes intensité-potentiel relatives à la batterie au plomb .

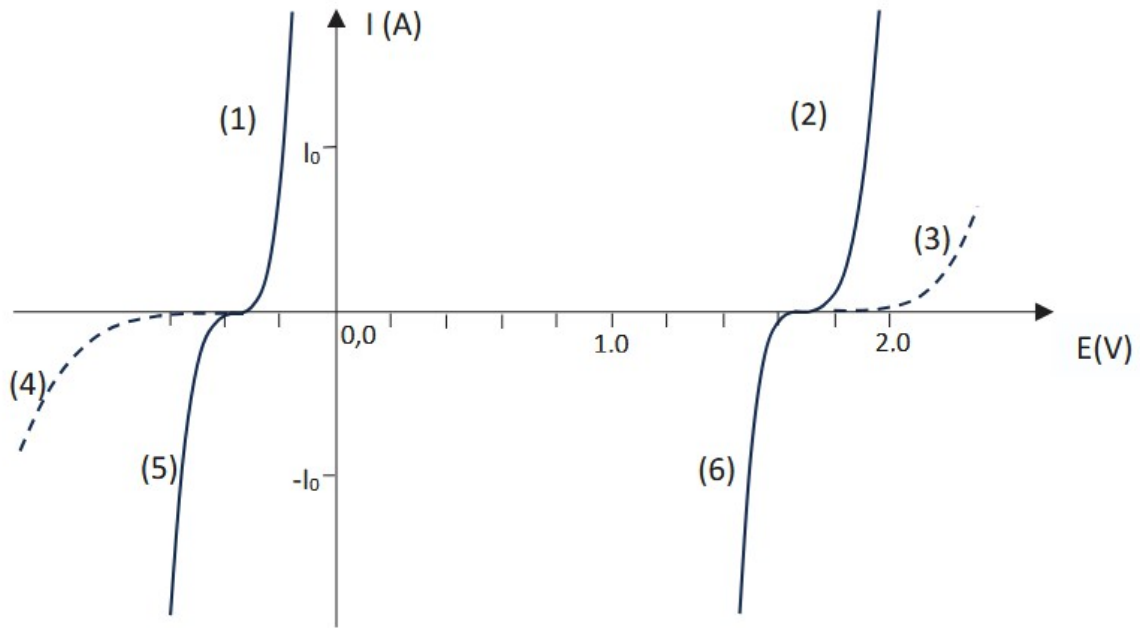


Figure 8 - Courbes intensité-potentiel d'une batterie au plomb

9- Identifier les courbes (1) à (6), sachant que les courbes en pointillés sont relatives aux couples de l'eau.

10- Évaluer avec deux chiffres significatifs la tension réellement disponible à la décharge de la batterie pour l'intensité I_0 indiquée sur la figure 8.

11- Calculer la tension du générateur permettant la recharge avec une intensité I_0 . Identifier le risque que l'on prend en augmentant cette tension, la batterie étant scellée.

Outre sa tension, l'une des principales caractéristiques d'une batterie est sa capacité : c'est-à-dire la charge Q pouvant être extraite de la batterie.

12- On considère une batterie de capacité $Q = 40 \text{ A}\cdot\text{h}$. Calculer la masse de plomb oxydée si l'on décharge la batterie à 50 %.

13- L'un des principaux défauts de cette batterie est sa faible énergie massique w . Calculer l'énergie massique de la batterie représentée figure 7, dont la masse est $m = 9,8 \text{ kg}$. On donnera le résultat en $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$

La fin de vie des batteries au plomb est généralement due à la dégradation de la grille de plomb à la borne positive, qui peut s'oxyder en PbO_2 .

14- Écrire la demi-équation électronique correspondante. Cette dégradation aura-t-elle lieu à la charge ou à la décharge de la batterie ?