

PROBLEME II

1. En présence de $Pb(SO_4)_{(s)}$, l'équilibre $Pb(SO_4)_{(s)} = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ existe et donc la relation $K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$ est vérifiée. (avec la très grossière approximation active $\approx$ concentrat pour une concentration de 4 mol/L... Comme $[SO_4^{2-}] = c = 4 \text{ mol/L}$, on en déduit $[Pb^{2+}] \approx 3,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$.

On en déduit que le sulfate de plomb est très peu soluble dans une solution d'acide sulfurique de cette concentration (effet d'ions communs : il y a déjà tellement de SO_4^{2-} en solution que très peu de solide dissous suffit à saturer la solution).

Dans l'eau pure, on aurait $s = \sqrt{K_s} \approx 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

- 2.1 A l'équilibre de la pile, le courant électrique circule du pôle $(+)$ vers le pôle $(-)$, donc les électrons en sens inverse. Il y a donc une réduction au pôle $(+)$ (les électrons y sont "consommés").

- 2.2 Dans PbO_2 , le N.O du plomb est $+IV$ ($-II$ pour O , la somme des N.O vaut 0)

Dans SO_4^{2-} , le N.O du soufre est $+VI$. Donc, dans $PbSO_4$, le N.O du plomb est $+II$.

PbO_2 est donc bien l'oxydant et $PbSO_4$ le réducteur.

- 2.3 $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2H_2O$

- 2.4 De manière générale, pour $Ox + ne^- = Red$, $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Ox)}{a(Red)} \right)$.

1 faraday est la charge d'une mole d'électrons.

Donc $F = N_A \cdot e \approx 36300 \text{ C}$. Il s'agit d'une charge électrique.

En prenant $\ln x = \log x \times \ln 10 \approx 2,3 \ln 10$, on obtient à 298 K : $E \approx E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a(Ox)}{a(Red)} \right)$.

- 2.5 Des deux questions précédentes, on déduit : $E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([H^+]^4 \times [SO_4^{2-}])$

or, $[H^+] = 2c$ (solutⁿ ($2H^+$, SO_4^{2-}) de concentration c) et $[SO_4^{2-}] = c$.

D'où : $E_1 = E_1^\circ + 0,03 (4 \log c + 4 \log 2 + \log c)$ - soit $E_1 = E_1^\circ + 0,12 \log(2) + 0,15 \log(c)$.

A.N : $E_1 = 1,82 \text{ V}$.

- 2.6 $PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$ dans le cas "habituel", i.e. de la réduction. Ici, au pôle $(-)$ il y a une oxydation, c'est donc $Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e^-$ qui se produit.

- 2.7 On peut considérer les équilibres $PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$; $Pb^{2+} + 2e^- = Pb$ et $PbSO_4(s) = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ simultanément existants dans la solution.

Le potentiel de la solution peut s'exprimer en considérant l'un ou l'autre couple ($PbSO_4/Pb$ ou Pb^{2+}/Pb)

On doit donc avoir $E = E^\circ(PbSO_4/Pb) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{[SO_4^{2-}]} \right) = E^\circ(Pb^{2+}/Pb) + \frac{0,06}{2} \log([Pb^{2+}])$.

Comme $K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$, on obtient $E^\circ(PbSO_4/Pb) = E_2^\circ + 0,03 \log(K_s)$. A.N : $E^\circ(PbSO_4/Pb) \approx -0,36 \text{ V}$

- 2.8 On reprend $E = E^\circ(PbSO_4/Pb) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{1}{[SO_4^{2-}]} \right)$, d'où $E = E_2^\circ + 0,03 \log(K_s) - 0,03 \log(c)$

A.N : $E_2 = -0,38 \text{ V}$

- 2.9 $E_1 > E_2$, c'est donc bien la 1/2 pile 1 qui constitue le pôle $(+)$. $e = E_1 - E_2 \approx 2,2 \text{ V}$.

- 2.10 On la déduit des 1/2 équations écrites au 2.3 et 2.6 : $PbO_2 + Pb + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O$

- 2.11 Le dioxyde de plomb est consommé lors du fonctionnement. Il y en a 170 g et sa masse molaire est de 239,2 g/mol, soit 0,71 mol. Or, pour 1 mole de PbO_2 consommée, 2 moles d'électrons passent par le fil (et donc une charge de 2 Faradays).

La charge totale "disponible" est donc de $2 \times 0,71 \times 96320 \approx 1,37 \cdot 10^5 \text{ C}$. Or, $1 \text{ A.h} = 3600 \text{ C}$.

On dispose donc de 38 A.h environ.

- 2.12 Si la pile reste constante pendant tout le fonctionnement, l'énergie fournie est de 300 kJ.

6 éléments en série (fin de 12 V...)