

**PCSI 841, 842, 843**  
**DS n° 6 : Oxydo-réduction - Chimie organique (3 h)**

- Ce devoir comprend 3 parties **indépendantes**.
- La présentation et la rédaction seront prises en compte dans la notation.
- **Toute réponse non rédigée ou non justifiée ne sera pas prise en compte.**

## 1. Problème 1 : Le plomb en solution et l'accumulateur au plomb

Compte tenu de leur forte densité énergétique ( $150 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), les batteries lithium-ion sont de plus en plus utilisées dans les véhicules électriques. Néanmoins, ces batteries sont encore chères et exposées à un fort risque d'explosion si elles sont rechargées dans de mauvaises conditions.

Mise au point par le Français Gaston Planté en 1859, la batterie au plomb est encore aujourd'hui très compétitive et reste la principale technologie utilisée dans les véhicules thermiques. En effet, elle est capable de fournir un courant crête de grande intensité, nécessaire pour le démarrage électrique des moteurs à combustion interne.

### Données à 298 K :

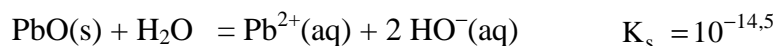
Valeurs numériques :  $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$  ; constante de Faraday  $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaires atomiques /  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : H : 1,00 ; O : 16,0 ; S : 32,1 ; Pb : 207

### Potentiers standard redox en volt :

Couple redox	Pb <sup>2+</sup> /Pb	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub> /Pb <sup>2+</sup>
$E^\ominus / \text{V}$	-0,13	0,00	1,23	1,46

### Produit de solubilité $K_s$ :



Constante d'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

### 1.1. Composition de l'atome de plomb

- 1) Préciser la composition du noyau de l'atome de plomb  $^{207}_{82}\text{Pb}$ .
- 2) Le plomb existe sous différentes formes isotopiques comme par exemple les isotopes dits 204, 206, 207 et 208. Sachant que les abondances respectives des isotopes du plomb 204, 206, 207, 208 sont 1,40 %, 24,1 %, 22,1 % et 52,4 %, calculer une valeur approximative de la masse molaire moyenne du plomb.
- 3) Donner la configuration électronique de l'atome de plomb et préciser les électrons de valence (à souligner dans la configuration électronique).
- 4) Déterminer la position du plomb dans la classification périodique des éléments.
- 5) L'énergie d'ionisation du plomb vaut :  $E_{i,1}(\text{Pb}) = 715,6 \text{ eV}$ . En déduire l'énergie du dernier niveau électronique occupé.

### 1.2. Diagramme potentiel-pH du plomb et stabilité dans l'eau

Le diagramme potentiel-pH simplifié du plomb, tracé pour une concentration égale à  $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour toute espèce soluble contenant du plomb, est représenté en **annexe 1**.

Les espèces apparaissant dans le diagramme sont :  $\text{Pb(s)}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{(s)}$ ,  $\text{Pb}^{2+}\text{(aq)}$ ,  $\text{PbO}_2\text{(s)}$ ,  $\text{HPbO}_2^-$ ,  $\text{PbO(s)}$ .

- 6) Placer les différentes espèces dans le diagramme en justifiant succinctement, mais soigneusement, votre démarche.
- 7) Commenter le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .
- 8) Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de  $\text{PbO}_2\text{(s)}$  et  $\text{Pb}^{2+}\text{(aq)}$ .
- 9) Calculer le pH d'apparition de  $\text{PbO(s)}$ .
- 10) Écrire les demi-équations redox dans lesquelles interviennent les deux couples de l'eau. En supposant toutes les pressions partielles égales à la pression standard  $P^\ominus = 1 \text{ bar}$ , en déduire les équations des droites associées au diagramme  $E - pH$  de l'eau.

Ajouter ces droites au diagramme potentiel-pH du plomb fourni (**les tracer en vert**).

- 11) Discuter la stabilité du métal plomb en présence d'une solution aqueuse, suivant les conditions de pH, à préciser. Lorsqu'une réaction quantitative est attendue, en écrire l'équation.

### 1.3. Prévion de réactions

Dans une solution aqueuse à  $\text{pH} = 10$ , on introduit une spatule de  $\text{PbO(s)}$  et une spatule de  $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{(s)}$ . Les quantités apportées sont telles que, si tous ces solides se dissolvaient, la concentration des espèces solubles du plomb seraient de l'ordre de grandeur de  $C_0$ .

On place la solution sous agitation magnétique et on y introduit les électrodes d'un pH-mètre.

On apporte alors progressivement, à l'aide d'une burette, une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- 12) Décrire la solution d'acide chlorhydrique placée dans la burette : quels solutés contient-elle et à quelle concentration ? Quel est son pH ?
- 13) En s'appuyant **uniquement** sur le diagramme potentiel-pH du plomb, décrire ce qui devrait se passer au fur et à mesure qu'on ajoute l'acide chlorhydrique. Écrire les équations-bilans des réactions qui se produisent successivement et donner leur nature.

*On ne s'intéressera qu'à la thermodynamique des réactions.*

### 1.4. Etude du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb

On étudie à 300 K le fonctionnement de l'accumulateur au plomb alimentant les composants électriques des véhicules automobiles et dont la chaîne électrochimique est symbolisée ci-après :

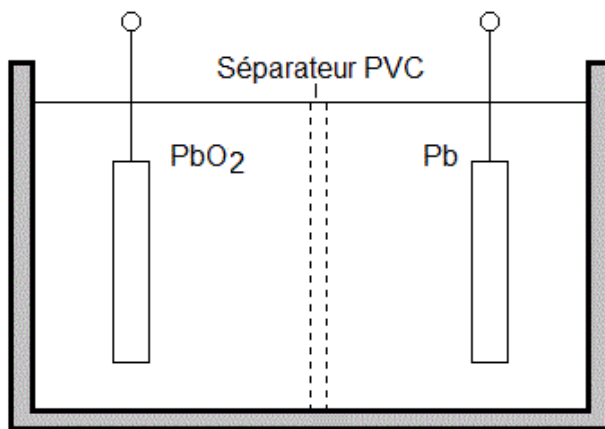


Le plomb  $\text{Pb(s)}$  sert de conducteur métallique à l'électrode de droite. Le métal est recouvert de dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2\text{(s)}$ .

Le double trait tireté correspond au séparateur PVC décrit page suivante.

On suppose que l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau.

Même si les conditions décrites dans la suite en sont très éloignées, on considérera les solutions comme idéales.



L'électrolyte de la batterie chargée a la composition massique suivante :

H<sub>2</sub>O : 65 %  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 35 %

La masse volumique de l'électrolyte est :  $\rho = 1,27 \text{ kg.L}^{-1}$

Le séparateur PVC est une membrane qui laisse passer uniquement les ions oxonium.

La capacité d'une batterie comprenant 6 accumulateurs venant d'être chargés est  $Q = 90 \text{ A.h}$

Pour mettre une voiture en marche, le démarreur consomme un courant d'intensité  $I = 150 \text{ A}$  pendant une durée  $\Delta t = 4 \text{ s}$ .

Le plomb Pb(s) sert de conducteur métallique à l'électrode de droite.

- 14) Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb ?
- 15) Comparer, de façon qualitative, les solubilités du sulfate de plomb dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.
- 16) Calculer la concentration  $C$  de l'acide sulfurique dans l'électrolyte.
- 17) Exprimer puis calculer le potentiel de chaque demi-pile. Le potentiel de la demi-pile droite (respectivement gauche) sera noté  $E_d$  (respectivement  $E_g$ ). Pour le calcul, la concentration d'acide sulfurique sera considérée égale à  $C = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 18) En déduire la polarité de la pile. Identifier la cathode et l'anode. Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb.
- 19) Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb en tenant compte des espèces prépondérantes.
- 20) Calculer la valeur de la force électromotrice à intensité nulle de l'accumulateur au plomb. Commenter cette valeur sachant qu'une batterie de voiture délivre en général 12 V.
- 21) Combien de démarrages seraient possibles sans recharger la batterie ?
- 22) Quelle est la masse de PbO<sub>2</sub> consommée dans la batterie lors d'un démarrage ?

Lorsque l'accumulateur au plomb est au repos et à l'air libre, on constate qu'il s'auto-décharge.

- 23) Ecrire les équations des réactions responsables de l'auto-décharge de l'accumulateur à l'anode en tenant compte des espèces prépondérantes. L'une de ces réactions présente-t-elle un danger ? Si oui, justifier.



NOM :

Prénom :

Classe : 84

## Annexe 1 :

Diagramme  $E$ - $pH$  du plomb