

Deuxième partie. Alimentation électrique.

Composition de l'atome de plomb

7. Le noyau de plomb contient 82 protons et $207 - 82 =$ 125 neutrons.

Diagramme potentiel-pH du plomb

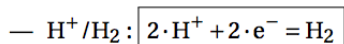
8. Nombre d'oxydation du plomb :

- PbO_2 : +IV ;
- Pb_3O_4 : +8/3 ;
- Pb^{2+} , PbO et HPbO_2^- : +II ;
- Pb : 0.

On place les espèces dans le diagramme potentiel-pH de sorte que le nombre d'oxydation croît avec E, et les espèces les plus basiques apparaissent aux pH les plus élevés. À noter que HPbO_2^- , ou $\text{PbO}(\text{OH})^-$ est plus basique que PbO .

Pb_3O_4 semble ne pas respecter la quantification de la charge. Dans les faits, il s'agit d'un **composé à valence mixte**, l'élément plomb étant présent à la fois aux degrés d'oxydation +II et +IV (deux Pb^{2+} et un Pb^{4+} pour quatre O^{2-}). **La quantification de la charge est donc bien respectée.**

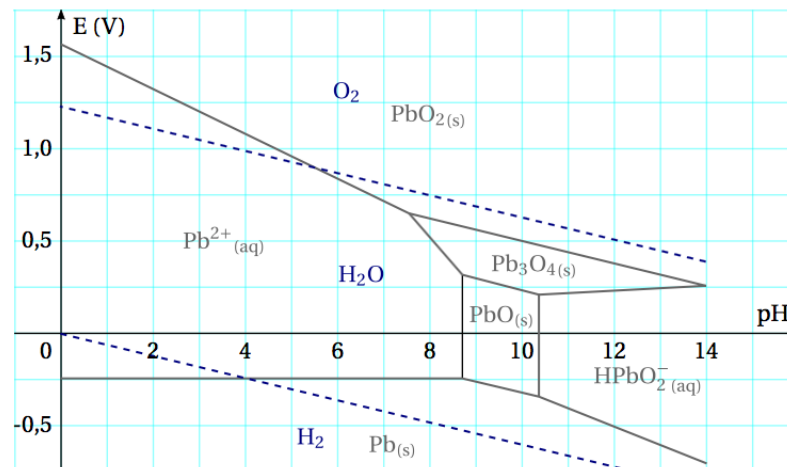
9. Couples de l'eau :



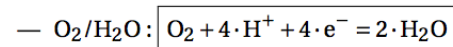
$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2 \cdot p^\circ}{p_{\text{H}_2}}\right), \quad \blacksquare \quad (10)$$

soit pour $p_{\text{H}_2} = p^\circ$:

$$E = -0,06 \cdot \text{pH} \text{ (en V)}. \quad \blacksquare \quad (11)$$



▲ Figure C2. Diagramme E – pH du plomb (allure).



$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \cdot \log\left(\frac{[\text{H}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p^\circ}\right), \quad \blacksquare \quad (12)$$

soit pour $p_{\text{O}_2} = p^\circ$:

$$E = 1,23 - 0,06 \cdot \text{pH} \text{ (en V)}. \quad \blacksquare \quad (13)$$

10. Cf. Fig. C2. En milieu acide, les domaines de $\text{Pb}_{(s)}$ et H_2O sont disjoints ; **le plomb est donc a priori oxydé**. Les demi-réactions redox associées s'écrivent :



soit la réaction :



En milieu basique, **le plomb est thermodynamiquement stable** (existence d'un domaine commun avec l'eau).

Solubilité du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique

11. On écrit l'équilibre de mise en solution du sulfate de plomb : $\text{PbSO}_4 = \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. À l'équilibre, $K_s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}$. On suppose que la solubilité s est faible devant la concentration en acide sulfurique, de sorte que $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} \approx 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a alors :

$$s = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}} = \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,5} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \quad \blacksquare \quad (16)$$

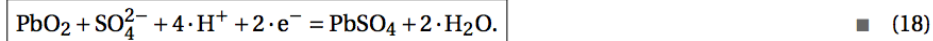
Le résultat est cohérent avec l'hypothèse faite.

Accumulateur au plomb en fonctionnement générateur

12. Couple $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$:



soit :



Ce compartiment est le lieu d'une **réduction**, c'est donc la **cathode**.

Couple PbSO_4/Pb :

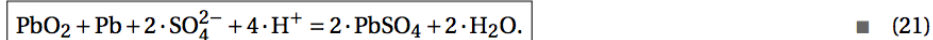


soit :



Ce compartiment est le lieu d'une **oxydation**, c'est donc l'**anode**.

On en déduit l'équation-bilan de décharge de la batterie :



13. Les ions H^+ intervenant dans le bilan global, la force électromotrice dépend du pH, avec :

$$e = e^\circ + \frac{0,06}{2} \cdot \log([\text{H}^+]^4 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2). \quad \blacksquare \quad (22)$$

La force électromotrice est d'autant plus grande que la solution est acide, donc on a intérêt à utiliser de l'acide sulfurique **très concentré**. En outre, la résistance interne de la batterie en sera d'autant plus faible, ce qui est également un avantage.

Masse d'une batterie au plomb

14. Plus on met d'éléments en **série**, plus la **tension** délivrée est grande. À l'inverse, plus on met d'éléments en **parallèle**, plus la **capacité** est grande.
15. La tension à vide d'un élément est donnée par, d'après les courbes intensité-potentiel, $U_0^{\text{élément}} = 1,68 + 0,33 = 2,01 \text{ V}$ donc il faut **six cellules en série** pour atteindre 12 V.

Remarque. En pratique, du fait de la chute de tension en charge, il vaut mieux prévoir sept cellules pour maintenir une tension supérieure à 12 V lorsque la batterie débite.

16. Pour un équivalent de plomb consommé, deux équivalents d'électrons circulent dans le circuit. La capacité de la batterie est donnée par $Q = n_e \cdot \mathcal{F}$, avec n_e le nombre de moles d'électrons échangés, soit :

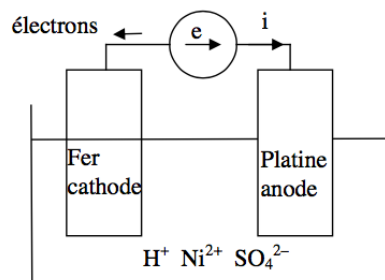
$$Q = 2 \cdot n_{\text{pb}} \cdot \mathcal{F} = 2 \cdot \frac{m_{\text{pb}}}{M_{\text{pb}}} \cdot \mathcal{F}, \quad \blacksquare \quad (23)$$

d'où :

$$m_{\text{pb}} = \frac{M_{\text{pb}} \cdot Q}{2 \cdot \mathcal{F}}. \quad \blacksquare \quad (24)$$

PARTIE CHIMIE

- 32) Anode : seule l'eau peut s'oxyder suivant : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_{2(\text{gaz})} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
 Cathode : Réduction des ions nickel : $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ni}_{(\text{solide})}$
 Réduction de l'eau (milieu acide) : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{gaz})}$
 Les ions sulfates SO_4^{2-} sont électroinertes.
- 33)



34) Potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ à l'anode : $1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,93 \text{ V}$

Potentiel du couple Ni^{2+}/Ni à la cathode : $-0,23 \text{ V}$

Potentiel du couple H^+/H_2 à la cathode : $0 - 0,06 \text{ pH} = -0,30 \text{ V}$

La plus petite différence entre potentiel d'anode et de cathode correspond aux couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et Ni^{2+}/Ni . On prévoit donc thermodynamiquement l'apparition de dioxygène à l'anode et un dépôt de nickel à la cathode à partir d'une fem appliquée : $U_{\min} = 0,93 - (-0,23) = 1,16 \text{ V}$

35) a) La surtension U_r peut correspondre à une chute de potentiel ohmique due à la résistance des fils, des électrodes, et surtout, de l'électrolyte.

b) On ajoute la tension minimale thermodynamique et les surtensions cinétiques et ohmique :

$$U_{\text{travail}} = U_{\min} + \eta_c - \eta_A + U_r = 1,16 + 0,6 - (-0,1) + 0,15 = 2,01 \text{ V}$$

36) La charge passant dans l'électrolyseur en $\Delta t = 1$ heure avec le courant i vaut : $Q = i \Delta t$

Le nombre de moles d'électrons mis en jeu vaut : $n_e = Q/F$ ($F = 1$ Faraday)

Le nombre de moles de nickel produites (une mole pour deux moles d'électrons) $n_{\text{Ni}} = Q/(2F)$

La masse de nickel obtenue : $m_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Ni}} = i \Delta t / (2F) \cdot M_{\text{Ni}} = 1,97 \text{ g}$

37) Tous les électrons ne sont pas utilisés pour produire du nickel. Certains sont produits pour produire du dihydrogène : le rendement faradique n'est pas optimal.

38) a) AB : $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ni}_{(\text{solide})}$ (BC est le palier de diffusion des ions Ni^{2+})

CD : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{gaz})}$

FG : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_{2(\text{gaz})} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

b) Le rendement faradique est amélioré en réduisant la réaction sur la partie FG. Il faut donc diminuer légèrement la tension du générateur pour rester sur BC.

Cela peut réduire le courant et donc la vitesse de production de nickel.