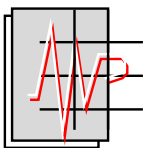


institut  
universitaire de  
technologie 1  
GRENOBLE 1



DÉPARTEMENT  
MESURES PHYSIQUES  
OPTION TECHNIQUES INSTRUMENTALES  
OPTION MATERIAUX ET CONTROLES PHYSICO-CHIMIQUES

UNIVERSITÉ  
JOSEPH FOURIER  
SCIENTES. TECHNOLOGIE. MÉDECINE



Nom :	Prénom :
Groupe :	N° de place :

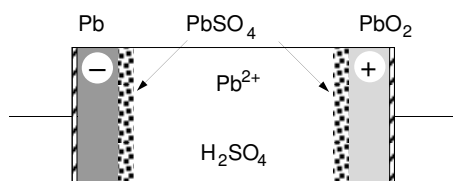
## Contrôle de chimie N°2

Jeudi 5 Juin 2003

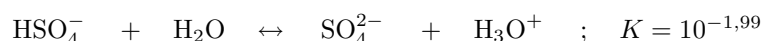
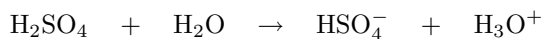
*Documents et calculatrices autorisés.*

*Le comportement des solutions est supposé idéal, les gaz sont supposés parfaits et la température est égale à 25°C soit 298,15 K.*

On se propose d'étudier un élément d'accumulateur au plomb formé de l'association de deux électrodes plongées dans une solution d'acide sulfurique saturée en sulfate de plomb. Lorsque cet élément est totalement chargé, son électrode négative est une grille conductrice inattaquable recouverte de plomb et son électrode positive une grille semblable recouverte de dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2(\text{s})$ . Lors de la décharge de l'accumulateur, le plomb de l'électrode négative, et le dioxyde de plomb de l'électrode positive, se transforment en sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ .



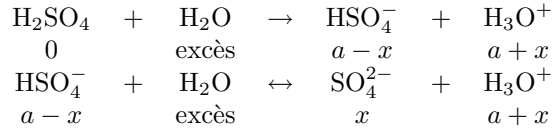
- a)- La première acidité de l'acide sulfurique est forte et le pK de la seconde vaut 1,99. La dissociation de cet acide s'écrit donc :



Indiquer en dessous des réactions ci-dessus les concentrations adimensionnelles des différentes espèces à l'équilibre. Calculer la valeur de la concentration en ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à l'équilibre dans une solution d'acide sulfurique 4,88 M. On appellera  $a$  la concentration adimensionnelle de

l'acide sulfurique avant dissociation,  $x$  la concentration adimensionnelle de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Réponse :**



La valeur de la concentration  $\{c_{\text{SO}_4^{2-}}\}$  est déduite de l'expression de  $K$  :

$$K = \frac{(a_{\text{SO}_4^{2-}}) a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} = \frac{\{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\}}{\{c_{\text{HSO}_4^-}\}} = \frac{x(a+x)}{a-x}$$

et  $\{c_{\text{SO}_4^{2-}}\}$  la racine positive de l'équation du second degré :

$$x^2 + (a+K)x - aK = 0$$

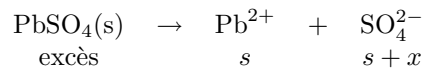
et  $x = \{c_{\text{SO}_4^{2-}}\}$  vaut  $1,19 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dans les conditions de l'exercice.

b)- En déduire la valeur du pH de cette solution.

**Réponse :**  $\text{pH} = -\lg(a+x) = -0,69$ .

c)- Exprimer le produit de solubilité  $K_s$  du sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  en fonction de sa solubilité adimensionnelle  $s$  dans le cas où il se dissout jusqu'à saturation dans une solution aqueuse d'acide sulfurique qui contient initialement l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à la concentration adimensionnelle  $x$ . Comment calculer la valeur de  $s$  ?

**Réponse :** La dissolution du sulfate de plomb dans une solution qui contient initialement l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à la concentration adimensionnelle  $x$  s'écrit :



où  $s$  est la solubilité adimensionnelle du sulfate de plomb. De l'expression du produit de solubilité  $K_s$  on déduit :

$$K_s = (a_{\text{Pb}^{2+}}) (a_{\text{SO}_4^{2-}}) = \{c_{\text{Pb}^{2+}}\} \{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} = s(s+x)$$

et dans le cas où  $s \ll x$  alors  $s = K_s/x$  dans le cas contraire la valeur de  $s$  est la racine positive de l'équation du second degré :

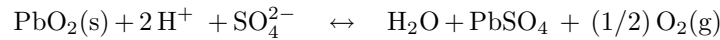
$$x^2 - sx - K_s = 0$$

d)- En déduire la concentration de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  dans une solution d'acide sulfurique 4,88 M saturée en sulfate de plomb sachant que le produit de solubilité du sulfate de plomb vaut  $K_s = 1,661 \cdot 10^{-8}$ .

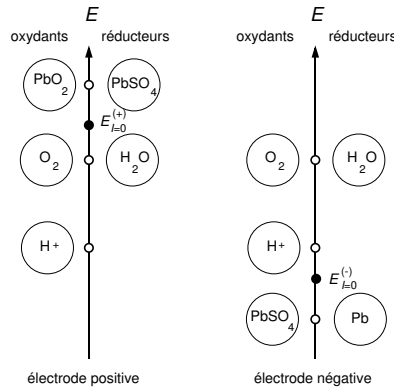
**Réponse :** On suppose que  $s \ll x$  alors  $s = K_s/x$  et  $c_{\text{Pb}^{2+}} = s c^0 = 1,630 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  dans les conditions de l'exercice. L'hypothèse  $s \ll x$  est valide.

- e)- La solution d'acide sulfurique, en équilibre avec l'atmosphère, contient également du dioxygène dissous. Les tensions thermodynamiques des couples  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  valent respectivement 1,700 V/ENH, 1,231 V/ENH,  $-0,035$  V/ENH, et  $-0,229$  V/ENH. Que penser de la tension d'abandon d'une électrode positive d'un élément d'accumulateur au plomb plongée dans une solution d'acide sulfurique saturée en sulfate de plomb qui contient l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à la concentration adimensionnelle  $x$ ? Quelles réactions se déroulent à la surface de cette électrode?

**Réponse :** La comparaison des tensions thermodynamiques des différents couples montre que  $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})}$ . La réaction :

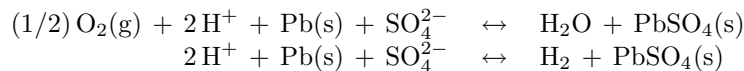


est thermodynamiquement spontanée et le dioxyde de plomb de l'électrode positive se réduit alors que l'eau s'oxyde en dioxygène à sa surface. La tension sous courant nul (tension d'abandon)  $E_{I=0}^{(+)}$  de cette électrode (dioxyde de plomb recouvert de sulfate de plomb) est une tension mixte comprise entre  $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}$  et  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  (cf. figure suivante, électrode positive).



- f)- Même question pour la tension d'abandon d'une électrode négative de l'accumulateur au plomb? Quelles réactions se déroulent à la surface de cette électrode?

**Réponse :** Les réactions :



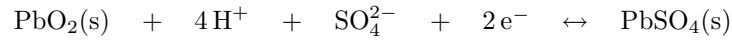
sont thermodynamiquement spontanées. Le plomb de l'électrode négative s'oxyde en  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  alors que le dioxygène et l'ion  $\text{H}^+$  se réduisent à sa surface. La tension sous courant nul (tension d'abandon)  $E_{I=0}^{(-)}$  de cette électrode (plomb recouvert de sulfate de plomb) est une tension mixte comprise entre  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  et  $E_{\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})}$  (cf. figure précédente, électrode négative).

- g)- Que peut-on en déduire pour le comportement de l'accumulateur lorsqu'il ne débite pas?

**Réponse :** Les réactions précédentes montrent que l'accumulateur au repos s'auto-décharge progressivement en raison de l'instabilité de ses électrodes dans la solution d'acide sulfurique.

- h)- Exprimer le potentiel thermodynamique du couple  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ , dans un électrolyte saturé en sulfate de plomb contenant l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à la concentration adimensionnelle  $x$ .

**Réponse :** L'équilibre correspondant au couple  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$  s'écrit :

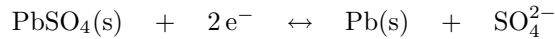


et le potentiel thermodynamique du couple  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ , déduit de la relation de Nernst, à pour expression :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,PbO}_2/\text{PbSO}_4} &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \left( \frac{(a_{\text{PbO}_2}(\text{s})) (a_{\text{SO}_4^{2-}}) (a_{\text{H}^+})^4}{a_{\text{PbSO}_4}(\text{s})} \right) \\ &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} - 2p \text{pH} \\ &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg x - 2p \text{pH} \end{aligned}$$

- i)- Exprimer le potentiel thermodynamique du couple  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  dans un électrolyte saturé en sulfate de plomb contenant l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  à la concentration adimensionnelle  $x$ .

**Réponse :** L'équilibre correspondant au couple  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  s'écrit :



et le potentiel thermodynamique du couple  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$ , déduit de la relation de Nernst, à pour expression :

$$\begin{aligned} E_{\text{th,PbSO}_4/\text{Pb}} &= E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \left( \frac{(a_{\text{Pb}(\text{s})}) (a_{\text{SO}_4^{2-}})}{a_{\text{PbSO}_4}(\text{s})} \right) \\ &= E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg \{c_{\text{SO}_4^{2-}}\} = E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} + \frac{p}{2} \lg x \end{aligned}$$

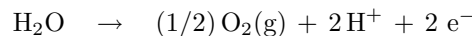
- j)- Exprimer les potentiels thermodynamiques standard  $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ}$  et  $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ}$  des couples  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  et  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$  en fonction des énergies potentielles standard et calculer leur valeur.

**Réponse :**

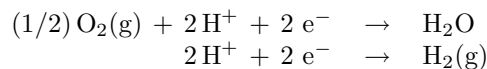
$$\begin{aligned} E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} &= \exp \left( \frac{\mu_{\text{PbO}_2}^{\circ} + 4\mu_{\text{H}^+}^{\circ} + \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} - \mu_{\text{PbSO}_4}^{\circ}}{2F} \right) \\ E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} &= \exp \left( \frac{\mu_{\text{PbSO}_4}^{\circ} - \mu_{\text{Pb}}^{\circ} - \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ}}{2F} \right) \end{aligned}$$

et l'on obtient  $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} = 1,681 \text{ V/ENH}$  et  $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} = -0,356 \text{ V/ENH}$

- k)- La cinétique des réactions :



à l'électrode positive et

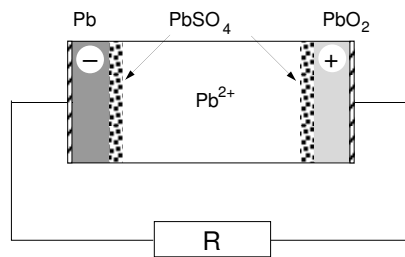


à l'électrode négative étant lentes il s'en suit que  $E_{I=0}^{(+)} \approx E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}$  et que  $E_{I=0}^{(-)} \approx E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}$ . Que vaut alors la fem  $U_{I=0}$  d'un élément d'accumulateur au plomb ?

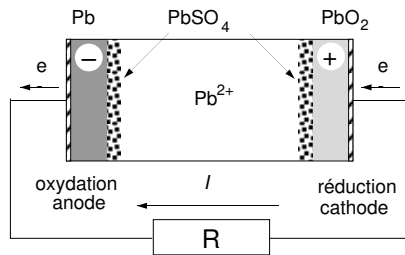
Réponse :

$$\begin{aligned}
 U_{I=0} &\approx E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} \\
 &\approx E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^{\circ} - E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ} - 2p\text{pH} = 2,118/\text{V}
 \end{aligned}$$

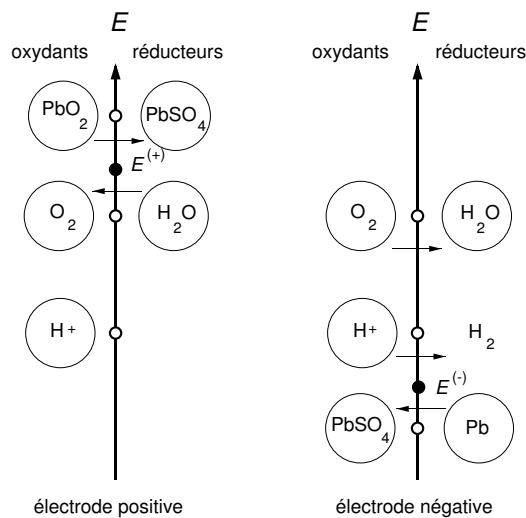
1)- L'accumulateur au plomb débite dans une charge un courant constant égal à  $I$ . Indiquer sur le schéma ci-dessous quelle électrode fonctionne en anode ou en cathode. La tension de l'électrode positive sous courant vaut  $E^{(+)} = 1,610 \text{ V/ENH}$  celle de l'électrode négative vaut  $E^{(-)} = -0,200 \text{ V/ENH}$ . Comparer ces tensions aux valeurs des potentiels thermodynamiques des couples  $\text{PbO}_2(\text{s})/\text{PbSO}_4(\text{s})$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  de la question (e). En déduire la nature des réactions qui se déroulent aux électrodes ?



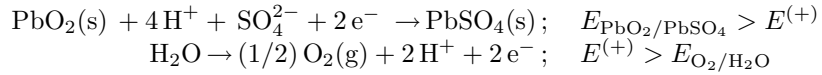
Réponse :



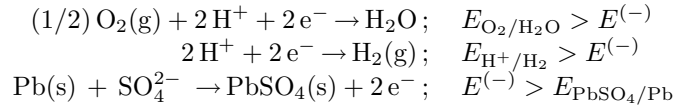
En comparant les tensions des électrodes positive et négative aux valeurs des potentiels thermodynamiques des couples  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$  de la question (e) on constate que  $E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} > E^{(+)} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  et  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E^{(-)} > E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}$ .



Les réactions :



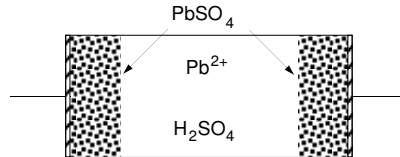
se déroulent à la surface de l'électrode positive qui fonctionne globalement en réduction et qui est une cathode et les réactions :



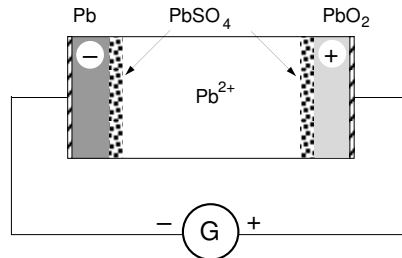
à la surface de l'électrode négative qui fonctionne globalement en oxydation et qui est une anode.

- m)- Indiquer quel sera la nature des électrodes lorsque l'accumulateur sera complètement déchargé.

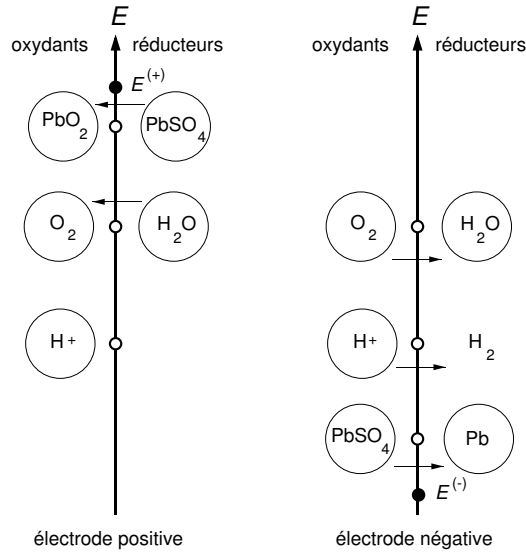
**Réponse :** Les deux électrodes se seront entièrement transformées en sulfate de plomb lorsque l'accumulateur sera entièrement déchargé.



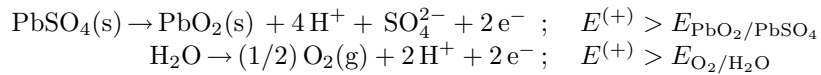
- n)- On utilise un générateur de courant pour charger l'accumulateur avec un courant constant égal à  $I$ . Indiquer sur le schéma ci-dessous quelle électrode fonctionnera en anode ou en cathode. La tension de l'électrode positive sous courant vaut  $E^{(+)} = 1,9\text{V/ENH}$  celle de l'électrode négative vaut  $E^{(-)} = -0,4\text{V/ENH}$ . Quelles réactions peuvent se dérouler aux électrodes? Justifier la réponse.



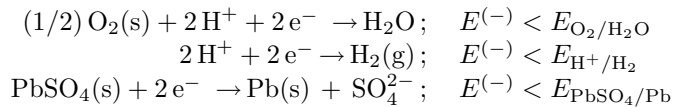
**Réponse :** En comparant les tensions des électrodes positive et négative aux valeurs des potentiels thermodynamiques des couples  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ ,  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$  de la question (i) on constate que  $E^{(+)} > E_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$  et  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} > E^{(-)}$ .



Les réactions :



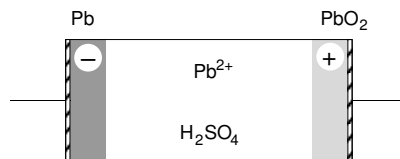
se déroulent à la surface de l'électrode positive qui fonctionne globalement en oxydation et qui est une anode et les réactions :



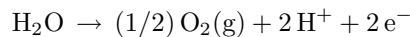
à la surface de l'électrode négative qui fonctionne globalement en réduction et qui est une cathode.

- o)- Indiquer quel sera la nature des électrodes lorsque l'accumulateur sera complètement chargé. Quelle seront alors les réactions d'électrode. Quelle espèce sera consommée si l'on poursuit la charge.

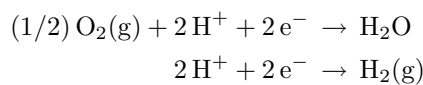
**Réponse :** L'électrode positive sera formée de dioxyde de plomb et la négative de plomb.



La totalité du sulfate de plomb a été transformée, lors de la charge, en plomb par réduction à l'électrode négative et en dioxyde de plomb par oxydation à l'électrode positive. Une fois la charge terminée la totalité du courant de charge de l'accumulateur est utilisé pour la réaction :

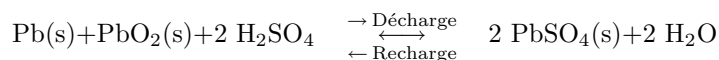


à l'électrode positive et les réactions :



à l'électrode négative ce qui consomme l'eau contenue dans l'électrolyte de l'accumulateur.

- p)- Le fonctionnement de l'accumulateur correspond globalement à l'équilibre bilan d'oxydoréduction :



Exprimer la constante de cet équilibre en fonction des énergies potentielles standard des différentes espèces. Calculer sa valeur. Que peut-on en déduire ?

**Réponse :**

$$K = \exp \left( \frac{\mu_{\text{Pb}}^{\circ} + \mu_{\text{PbO}_2}^{\circ} + 2 \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\circ} - 2 \mu_{\text{PbSO}_4}^{\circ} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{RT} \right)$$

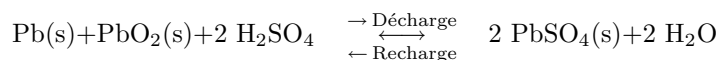
et  $K$  vaut  $7,216 \times 10^{68}$  et la réaction :



peut être considérée comme totale.

---

- q)- La décharge d'un élément d'accumulateur au plomb correspond à l'équilibre bilan d'oxydoréduction :



Calculer le nombre de moles de plomb (ou le nombre de moles de dioxyde de plomb) transformées en sulfate de plomb dans un élément d'accumulateur au plomb lors de sa décharge totale sachant que sa capacité vaut  $C = 40$  (A h). En déduire le nombre de moles d'acide sulfurique consommées lors la décharge totale de l'accumulateur sachant qu'il est composé de 6 éléments associés en série.

**Réponse :** La quantité de courant qui traverse un élément d'accumulateur vaut  $Q = It$  et le nombre de moles de plomb oxydées à l'anode (ou de dioxyde de plomb réduites à la cathode) vaut  $Q/(2F)$  et le nombre de moles d'acide sulfurique consommée par élément vaut  $Q/F$  soit un nombre de moles égal à  $n = 6Q/F = 6It/F$  pour 6 élément. Dans cette relation  $I$  s'exprime en A et  $t$  en S. La relation s'écrit  $n = 6 \times 3600 \times It/F$  lorsque  $t$  s'exprime en heures. Dans cet exercice  $n = 8,955$  mol.

---

- r)- La masse volumique de la solution d'acide de remplissage de l'accumulateur fluctuant entre sa charge et sa décharge, sa mesure est un des moyens utilisés pour contrôler son état de charge. L'accumulateur précédent contient 4 litres d'une solution d'acide sulfurique. Lorsqu'il est totalement chargé la masse volumique de cette solution d'acide vaut  $\rho = 1,28 \text{ g cm}^{-3}$ . Elle contient 37,36 % d'acide sulfurique en poids. Calculer la concentration en acide sulfurique de la solution puis le nombre de moles d'acide sulfurique contenues dans l'accumulateur sachant que la masse molaire de l'acide sulfurique vaut  $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,07 \text{ g mol}^{-1}$ . Calculer le nombre de moles d'eau dans la solution d'acide sulfurique de l'accumulateur chargé sachant que la masse molaire de l'eau vaut  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Réponse :** La masse d'acide sulfurique contenue dans 1 L de solution vaut  $10 \times y\% \times \rho$  et la concentration de l'acide vaut  $10 \times y\% \times \rho / M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4,88$  ; mol L<sup>-1</sup>. Le nombre de moles d'acide sulfurique contenu dans l'accumulateur chargé vaut donc  $n_{1,\text{H}_2\text{SO}_4} = 10 \times y\% \times \rho / M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 19,505$  mol. De la même manière le nombre de moles d'eau contenu dans l'accumulateur chargé vaut  $n_{1,\text{H}_2\text{O}} = 40 \times (100 - y\%) \times \rho / M_{\text{H}_2\text{O}} = 177,98$

---



s)- Que vaut la masse volumique de l'acide sulfurique une fois l'accumulateur déchargé?

**Réponse :** La masse volumique de la solution d'acide sulfurique a pour expression :

$$\rho = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} M_{\text{H}_2\text{SO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$$

dans cette expression  $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{1,\text{H}_2\text{SO}_4} - \Delta n$  et  $n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta n$ . De la valeur de  $\Delta n$  calculée à la question (q) on déduit que  $\rho = 1,101 \text{ g cm}^{-3}$

t)- Établir la relation qui permet de calculer la masse volumique  $\rho$  de l'accumulateur en fonction de son temps de décharge sous un courant  $I$  constant. Transformer cette relation en une relation qui permet de calculer la masse volumique  $\rho$  de l'accumulateur en fonction de sa profondeur  $p$  de décharge (% de capacité déchargée). On appellera  $C$  la capacité de l'accumulateur exprimée en Ah.

**Réponse :** La relation qui permet de calculer la masse volumique  $\rho$  de l'accumulateur en fonction de son temps de décharge a pour expression :

$$\rho = \frac{(n_{1,\text{H}_2\text{SO}_4} - 6 I t / F) M_{\text{H}_2\text{SO}_4} + (n_{1,\text{H}_2\text{O}} + 6 I t / F) M_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$$

lorsque  $I$  est exprimé en A et  $t$  en s. Elle s'écrit :

$$\rho = \frac{(n_{1,\text{H}_2\text{SO}_4} - 21600 \times p \times C / F) M_{\text{H}_2\text{SO}_4} + (n_{1,\text{H}_2\text{O}} + 21600 \times p \times C / F) M_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$$

lorsque l'on souhaite calculer la masse volumique  $\rho$  de l'accumulateur en fonction de sa profondeur  $p$  de décharge exprimée en % de la capacité initiale  $C$  de l'accumulateur exprimée en A h.

- **Données** :  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  $T = 298,15 \text{ K}$ ;  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ;  $p = 0,0592 \text{ V}$ ;  
 $\mu_{\text{PbO}_2(\text{s})}^{\circ} = -219138 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{PbSO}_4(\text{s})}^{\circ} = -813830 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\circ} = -744630 \text{ J mol}^{-1}$ ;  
 $\mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = -744630 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -237350 \text{ J mol}^{-1}$ .