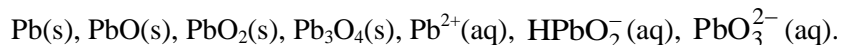


1.4 Le plomb en solution aqueuse (CCP PC 2014 sans calculatrice)

◆ Diagramme E-pH du plomb à 300 K

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté ci-après (figure 2) sont les suivantes :



Conventions de tracé du diagramme E-pH :

La concentration de chaque espèce dissoute est égale à : $C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces.

En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

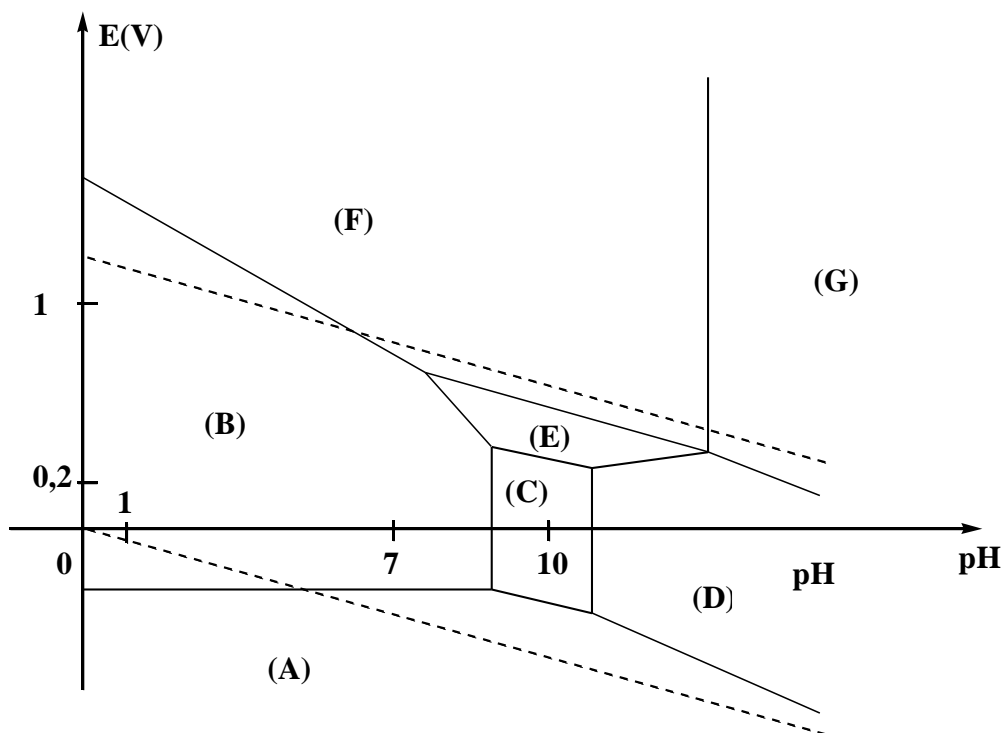


Figure 2 : diagramme E-pH du plomb

1.4.1 Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.

1.4.2 Quels sont les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation du plomb ?

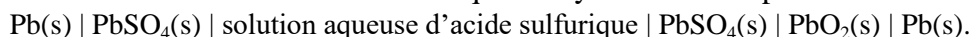
1.4.3 Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de $\text{PbO}_2\text{(s)}$ et $\text{Pb}^{2+}\text{(aq)}$.

1.4.4 Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de PbO(s) .

1.4.5 Ecrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7, contenue dans une canalisation au plomb.

◆ 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 :



On suppose que l'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont les deux acidités sont, en première approximation, fortes dans l'eau.

Le pH de la solution aqueuse d'acide sulfurique de l'accumulateur au plomb est proche de 0. On assimile néanmoins, pour les solutés de cette solution, l'activité du soluté notée a au rapport c/c° , c concentration molaire en soluté et c° concentration molaire standard.

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

1.4.6 Quel est le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'accumulateur au plomb ?

1.4.7 Comparer, de façon qualitative, les solubilités du sulfate de plomb dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

1.4.8 Identifier la cathode et l'anode. Ecrire l'équation de la réaction de fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb en tenant compte des espèces prépondérantes.

1.4.9 Schématiser la circulation de tous les porteurs de charge lors du fonctionnement en décharge de l'accumulateur au plomb.

1.4.10 Calculer la valeur de la force électromotrice standard à intensité nulle de l'accumulateur au plomb. Commenter cette valeur sachant qu'une batterie de voiture délivre en général 12 V.

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

1.4.11 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.

Données à 300 K :

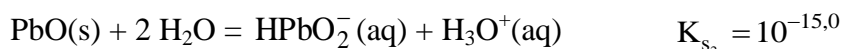
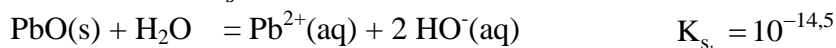
Valeurs numériques :

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V} ; \log 2 \approx 0,3 ; \log 3 \approx 0,5 ; \sqrt{2} \approx 1,4 ; \sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1,2 ; \sqrt{3} \approx 1,7$$

Potentiels standard redox en volt :

Couple redox	PbSO_4/Pb	Pb^{2+}/Pb	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$
E° (Volt)	- 0,36	- 0,13	0,00	1,23	1,46	1,69

Produit de solubilité K_s :



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