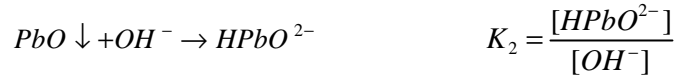
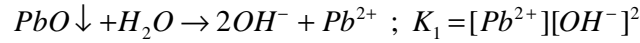


CHIMIE Banque PT 99 IIA

ETUDE D'UN ACCUMULATEUR AU PLOMB

A Etude et utilisation du diagramme $E = f(pH)$ du plomb

I - Couple Pb^{+II}/Pb^0 avec une concentration totale c_0 en ions du plomb au degré d'oxydation +II
 $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.



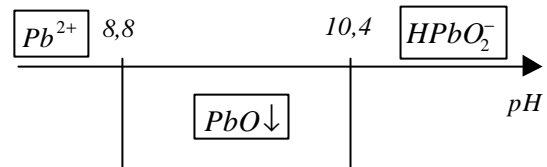
a) En supposant que, dans le domaine de prédominance de Pb^{2+} , l'espèce $HPbO_2^{2-}$ est minoritaire, $[Pb^{2+}] \approx c_0$ et on observe le début de précipitation pour :

$$[OH^-]^2 = \frac{K_1}{[Pb^{2+}]} \approx \frac{K_1}{c_0} \Rightarrow pH_1 = \frac{1}{2}(pc_0 - pK_1) + pK_e = 8,8$$

En supposant que, dans le domaine de prédominance de l'espèce $HPbO_2^{2-}$, Pb^{2+} est minoritaire, $[HPbO_2^{2-}] \approx c_0$ et on observe la redissolution du précipité pour :

$$[OH^-] = \frac{[HPbO_2^{2-}]}{K_2} \approx \frac{c_0}{K_2} \Rightarrow pH_2 = pK_2 - pc_0 + pK_e = 10,4$$

D'où les domaines de prédominance des espèces en solution Pb^{2+} et $HPbO_2^{2-}$ et d'existence du précipité $PbO \downarrow$.



b) Expressions du potentiel E du couple Pb^{+II}/Pb^0 en fonction du pH .

$pH < 8,8$: $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$; $[Pb^{2+}] \approx c_0$

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log [Pb^{2+}] = E_1^0 - 0,03 pc_0$$

$$E = -0,246 \text{ V}$$

$8,8 < pH < 10,4$: $PbO + H_2O + 2e^- \rightarrow Pb + 2OH^-$; $[Pb^{2+}] = \frac{K_1}{[OH^-]^2}$

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log [Pb^{2+}] = E_1^0 + 0,03 \log \frac{K_1}{[OH^-]^2} = E_1^0 - 0,03 pK_1 + 0,06 pK_e - 0,06 pH$$

$$E_{(v)} = 0,282 - 0,06 pH$$

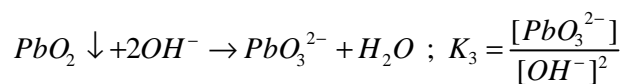
$10,4 < pH$: $HPbO_2^{2-} + 3H^+ + 2e^- \rightarrow Pb + 2H_2O$; $[Pb^{2+}] = \frac{K_1 [HPbO_2^{2-}]}{K_2 [OH^-]^3} \approx \frac{K_1}{K_2} \frac{c_0}{[OH^-]^3}$

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log [Pb^{2+}] = E_1^0 + 0,03 \log \frac{K_1}{K_2} \frac{c_0}{[OH^-]^3} = E_1^0 - 0,03(pK_2 - pK_1 - pc_0 + 3pK_e - 3pH)$$

$$E_{(v)} = 0,594 - 0,09 pH$$

II - Couple Pb^{+IV}/Pb^{+II} avec des concentrations c_0 en plomb +IV dissous et en plomb +II dissous respectivement égales à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

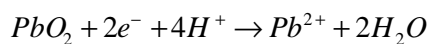
a) L'oxyde de plomb $PbO_2 \downarrow$ se redissout sous forme de PbO_3^{2-} suivant :



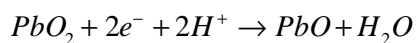
A la redissolution de PbO_2 , $[PbO_3^{2-}] = c_0 \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_3 - pc_0 + 2pK_e) = 13,65$

b)

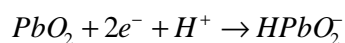
$pH < 8,8$:



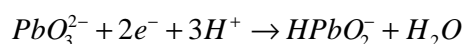
$8,8 < pH < 10,4$:



$10,4 < pH < 13,65$:

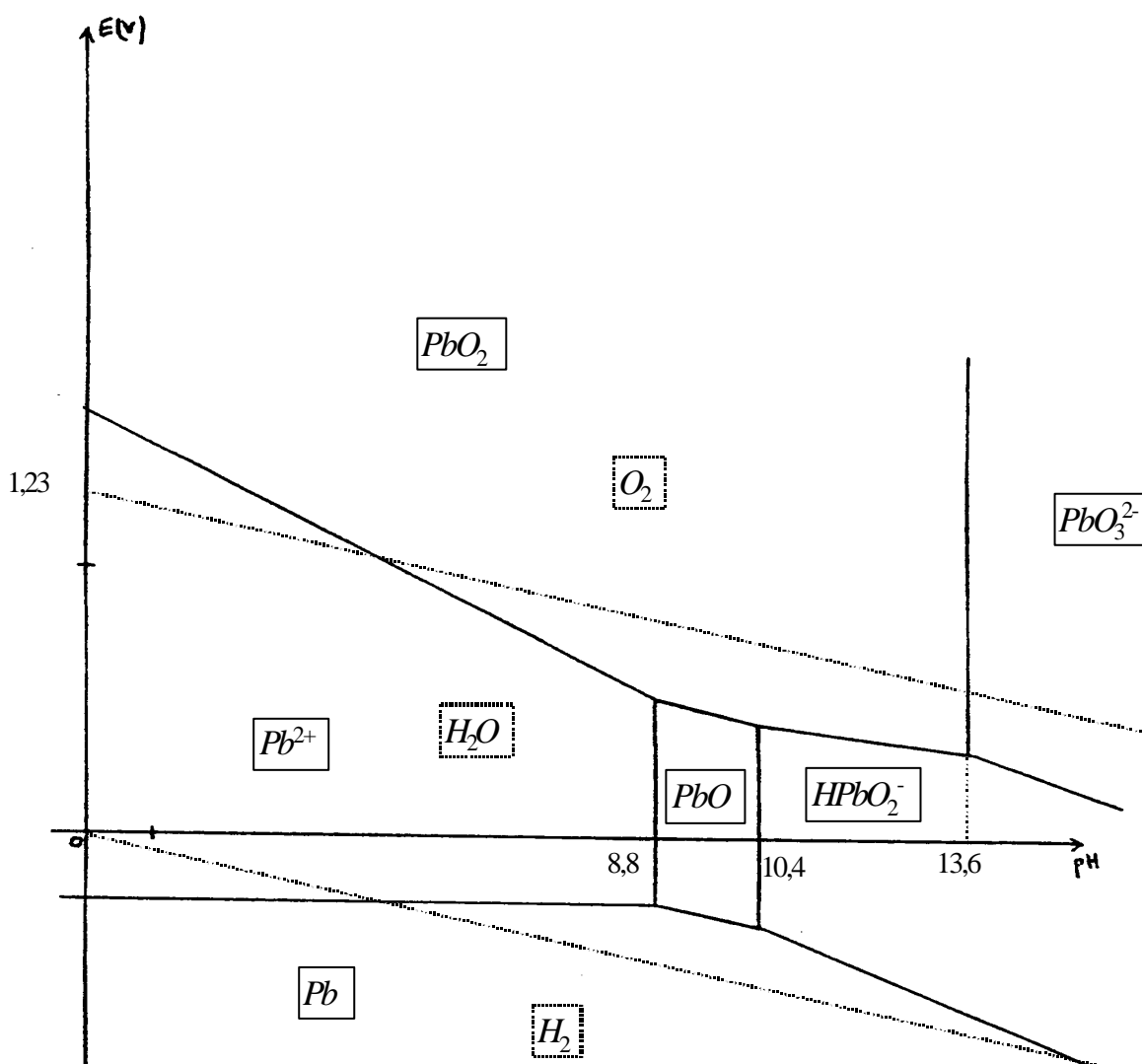


$13,65 < pH$:

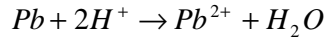


III - Application du diagramme $E - pH$

a)

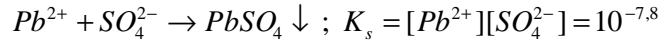


b) On constate qu'en milieu acide le plomb et l'eau ont des domaines de stabilité disjoints donc le plomb est attaqué suivant le bilan :



En milieu basique le plomb est stable dans l'eau.

c) En présence d'acide sulfurique, les ions Pb^{2+} formés vont précipiter suivant :



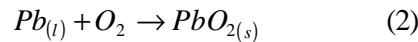
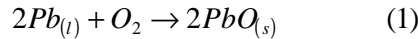
Soit pour une concentration $[Pb^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $[SO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La couche de sulfate de plomb protège le métal d'une oxydation en profondeur : il s'agit d'un phénomène de passivation..

B Réalisation d'un accumulateur au plomb

I

a) Entropies standard des réactions de formation des oxydes de plomb à 360°C.

Les réactions à considérer sont :



Dans l'approximation d'Ellingham, les entropies et enthalpies standards étant indépendantes de la température, l'entropie standard molaire du plomb liquide vaut:

$$S^0_{Pb(l)} = S^0_{Pb(s)} + \frac{\Delta H^0_{fusion}}{T_{fusion}} = 73,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0_1 = 2S^0_{PbO(s)} - 2S^0_{Pb(l)} - S^0_{O_2} = -218,6 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0_2 = S^0_{PbO_2(s)} - S^0_{Pb(l)} - S^0_{O_2} = -209,7 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

De la même façon :

$$\Delta_f H^0_{Pb(l)} = \Delta_f H^0_{Pb(s)} + \Delta H^0_{fusion} = 5,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Et donc:

$$\Delta_r H^0_1 = 2\Delta H^0_{PbO(s)} - 2\Delta H^0_{Pb(l)} - \Delta H^0_{O_2} = -448,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0_2 = \Delta H^0_{PbO_2(s)} - \Delta H^0_{Pb(l)} - \Delta H^0_{O_2} = -282,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

b) Les équations des droites d'Ellingham

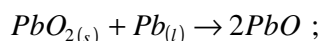
$\Delta_r G^0(T) = f(T)$ de ces réactions s'écrivent donc :

$$\Delta_r G^0_1 = \Delta_r H^0_1 - T\Delta_r S^0_1 = -448,2 + 0,2186 T \text{ kJ.mol}^{-1}$$

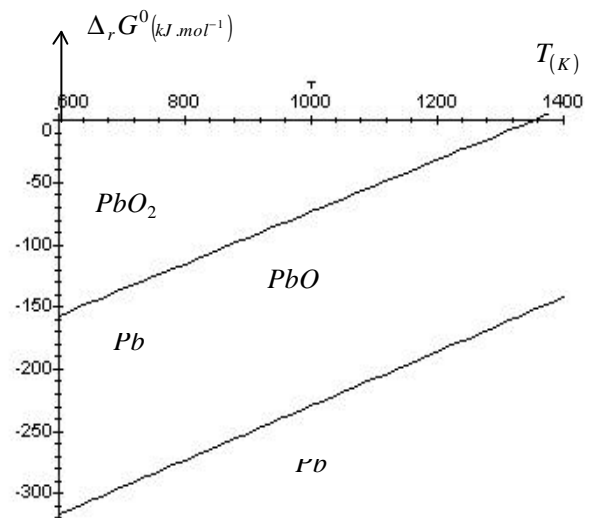
$$\Delta_r G^0_2 = \Delta_r H^0_2 - T\Delta_r S^0_2 = -282,5 + 0,2097 T \text{ kJ.mol}^{-1}$$

c) Voir diagramme ci contre.

d) L'oxyde qui se forme majoritairement est celui qui correspond à la plus faible valeur de l'enthalpie standard réactionnelle soit PbO . En effet, l'oxyde PbO_2 serait instable en présence de plomb (domaines disjoints), on peut vérifier que :

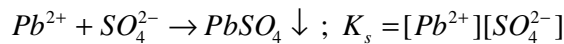
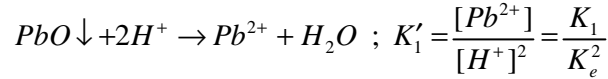


$$A = -\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0_1 - \Delta_r G^0_2 = 160 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \text{réaction totale}$$

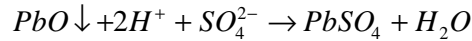


II

a) Dans la solution acide, les réactions à envisager sont :



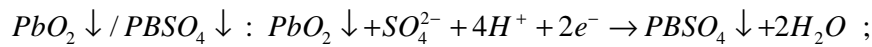
Soit un bilan de réaction global :



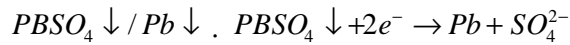
$$K = \frac{K'_1}{K_s} = 10^{21,4}$$

L'oxyde de plomb PbO se recouvrira donc de sulfate de plomb $PbSO_4$.

b) Sachant que seul $PbSO_4$ réagit, les couples à envisager sont donc :

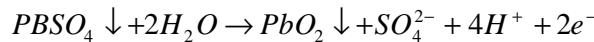


$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \log [H^+]^4 [SO_4^{2-}]$$

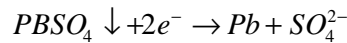


$$E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[SO_4^{2-}]}$$

A l'anode, oxydation de $PbSO_4$:



A la cathode, réduction de $PbSO_4$:



c) Pour un pH de solution sulfurique égal à 3, la tension U minimale à appliquer entre les deux plaques est la différence de potentiel des deux couples précédents :

$$U = E_3^0 - E_4^0 - 0,12pH + 0,06 \log [SO_4^{2-}] = 1,49 V$$

C Etude structurale de la Galène

- 1) Voir la figure 1.
- 2) Un atome de plomb pour un atome de soufre donc PbS .
- 3) Chaque ion S^{2-} ou Pb^{2+} est entouré de six plus proches voisins, la coordinence est donc 6/6.

En appelant respectivement r^+ et r^- les rayons ioniques de Pb^{2+} et S^{2-} (figure 2) :

- le contact entre les ions de signes opposés impose $a = 2(r^+ + r^-)$
- les ions S^{2-} ne doivent pas être au contact et donc à la limite $4r^- \leq a\sqrt{2}$.

On en déduit : $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 = 0,414$

Pour la coordinence supérieure 8/8, structure cubique centrée (figure 3 et 4) :

- le contact entre les ions de signes opposés impose $a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-)$
- les ions S^{2-} ne doivent pas être au contact et donc à la limite $2r^- \leq a$.

On en déduit : $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$

Donc une structure de type cubique F impose :

$$0,414 \leq \frac{r^+}{r^-} \leq 0,732$$

Ce qui est bien le cas ici puisque $\frac{r^+}{r^-} = 0,652$.

$$4) \quad \left. \begin{array}{l} r^+ + r^- = \frac{a}{2} = 0,297 \text{ nm} \\ r^+ / r^- = 0,652 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} r^+ = 0,117 \text{ nm} \\ r^- = 0,180 \text{ nm} \end{cases}$$

5) Une maille contient en propre : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions Pb^{2+} et $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ ions S^{2-} .

D'où une masse volumique pour la galène : $\rho = \frac{4(207,19 + 32,06)10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}(0,594 \cdot 10^{-9})^3} = 7,59 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

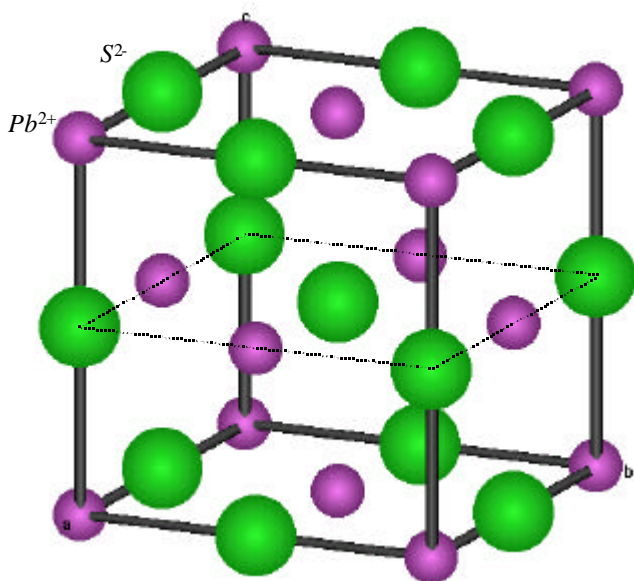


Figure 1

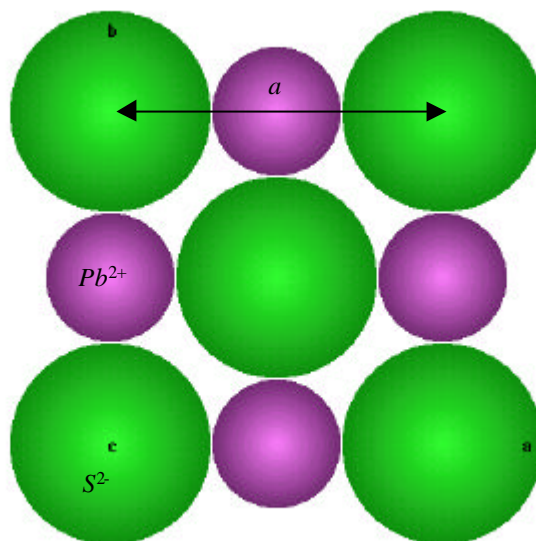


Figure 2

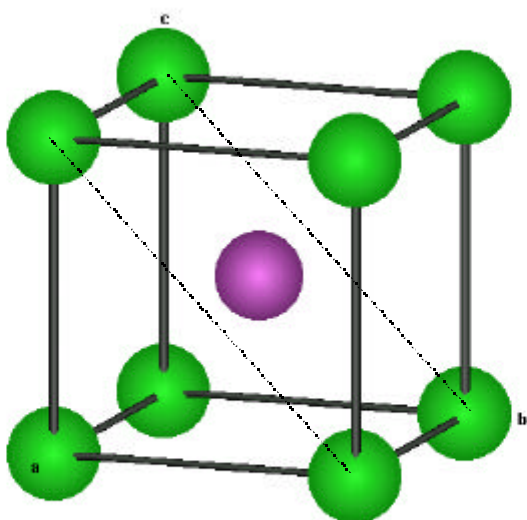


Figure 3

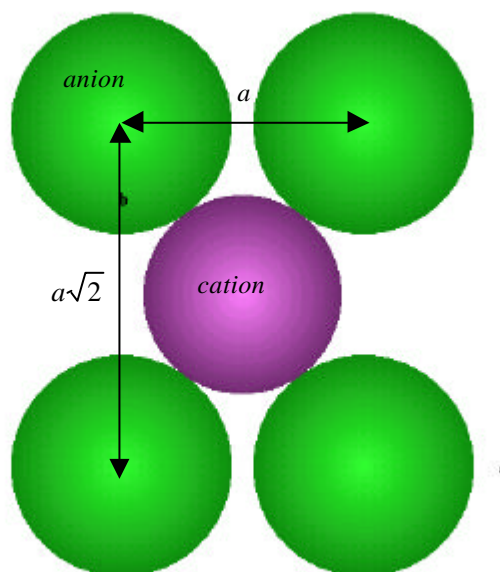


Figure 4