

## Corrigé du Devoir de chimie n°6 (option PSI) et n°8 (option PC)

Dans ce corrigé, on notera  $e^\circ = \frac{RT}{F} (\ln 10) = 0,06 \text{ V}$  la constante de Nernst.

### Première partie : Accumulateur au plomb

#### Composition de l'atome de plomb

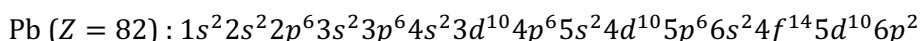
1) Dans la notation  ${}^{207}_{82}\text{Pb}$  :

- le nombre  $Z = 82$  est le numéro atomique de l'élément plomb, c'est-à-dire le nombre de protons dans le noyau de l'atome ;
- le nombre  $A = 207$  est le nombre de masse, c'est-à-dire le nombre total de nucléons (protons et neutrons) dans le noyau.

Ainsi, le nombre de neutrons est de :  $N = A - Z = 125$ .

Le noyau d'un atome  ${}^{207}_{82}\text{Pb}$  comporte 82 protons et 125 neutrons.

2) On écrit tout d'abord la configuration électronique de plomb en appliquant la règle de Klechkowski :



On constate que le nombre quantique principal le plus élevé de cette configuration est  $n_{max} = 6$ . Le plomb est donc un élément de la 6<sup>ème</sup> période de la classification périodique.

La configuration électronique se termine par  $6p^2$  : l'élément est donc dans la 2<sup>ème</sup> colonne du bloc  $p$ . Ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc  $s$  et des 10 colonnes du bloc  $d$ , il s'agit de la colonne n°14.

Le plomb est situé (période 6 ; colonne 14) dans le tableau périodique des éléments.

Les électrons de valence sont ceux des orbitales atomiques (OA) de nombre quantique principal le plus élevé  $n_{max} = 6$ , soit les OA  $6s$  et  $6p$ , toutes les OA de  $n$  inférieur étant remplies.

Le plomb a 4 électrons de valence ( $6s^2 6p^2$ ).

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

3) On détermine le nombre d'oxydation (n.o.) du plomb à partir de la formule brute de l'espèce sachant que la somme des n.o. est égale à la charge de l'espèce, et que le n.o. de l'oxygène est a priori de  $-II$  dans toutes les espèces oxygénées (il n'y a pas a priori de peroxyde, c'est-à-dire de composé à liaison O-O).

On trouve :

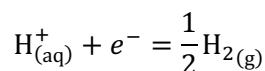
n.o. de Pb	espèce
+IV	PbO <sub>2(s)</sub>
$\frac{8}{3}$	Pb <sub>3</sub> O <sub>4(s)</sub>
+II	Pb <sub>(aq)</sub> <sup>2+</sup> / PbO <sub>(s)</sub> / HPbO <sub>2(aq)</sub> <sup>-</sup>
0	Pb <sub>(s)</sub>

Le nombre d'oxydation d'un atome représente une charge qu'on lui attribue par des règles de répartition arbitraires des électrons ; il est nécessairement entier. Lorsqu'on trouve un nombre fractionnaire pour un élément dans une espèce (ici  $+\frac{8}{3}$  dans Pb<sub>3</sub>O<sub>4(s)</sub>), il ne peut s'agir que d'un n.o. **moyen**, autrement dit, l'espèce doit contenir l'élément à des n.o. différents.

Par exemple, pour Pb<sub>3</sub>O<sub>4(s)</sub>, on peut supposer que les 8 charges positives pour 3 entités du plomb sont réparties en 2 Pb<sup>+III</sup> et 1 Pb<sup>+II</sup>, ou bien 1 Pb<sup>+IV</sup> et 2 Pb<sup>+II</sup>.

#### 4) Couple de réduction de l'eau :

L'eau peut être **réduite en dihydrogène**. Il s'agit du **couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>** (nombres d'oxydation +I/0 de l'hydrogène), auquel on peut associer la demi-équation électronique :



La formule de Nernst donne le potentiel d'équilibre :

$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + e^\circ \cdot \log \left( \frac{[\text{H}^+]}{\frac{c^\circ}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}} \right) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - e^\circ \cdot \text{pH} - \frac{e^\circ}{2} \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}$$

*Rappel :* Le couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, équivalent à H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, a un potentiel standard nul ( $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ ) par convention d'origine des potentiels.

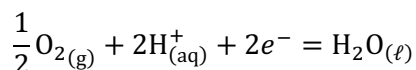
La frontière de stabilité de l'eau est marquée par l'apparition de bulles de dihydrogène pur. On prend donc  $p_{\text{H}_2} = p^\circ = 1$  bar pour obtenir l'équation de la frontière, en-deçà de laquelle l'eau n'est plus stable thermodynamiquement :

$$E_{f_{r1}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - e^\circ \cdot \text{pH},$$

avec  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$  par convention

#### Couple d'oxydation de l'eau :

L'eau peut être **oxydée en dioxygène**. Il s'agit du **couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O** (nombres d'oxydation 0/-II de l'oxygène), auquel on peut associer la demi-équation électronique :



La formule de Nernst donne le potentiel d'équilibre :

$$E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{e^\circ}{2} \cdot \log \left( \frac{\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}} \cdot [\text{H}^+]^2}{(c^\circ)^2} \right) = E^\circ - e^\circ \cdot \text{pH} + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}$$

*Note :* Le potentiel standard de ce couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O est rappelé dans les données et est noté  $E^\circ = 1,23$  V.

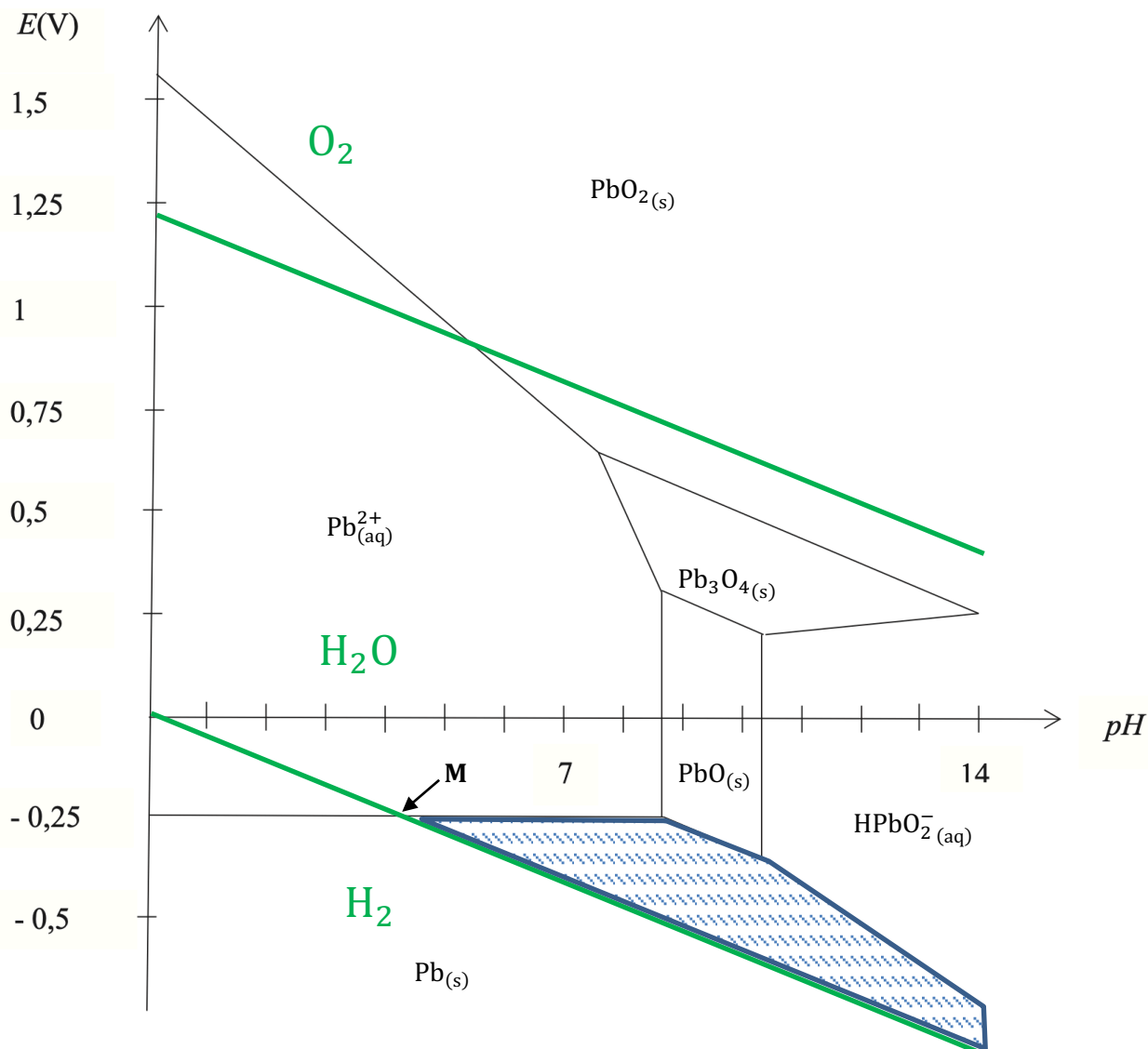
La frontière de stabilité de l'eau est marquée par l'apparition de bulles de dioxygène pur. On prend

donc  $p_{O_2} = p^\circ = 1$  bar pour obtenir l'équation de la frontière, au-dessus de laquelle l'eau n'est plus stable thermodynamiquement :

$$E_{fr2} = E^\circ - e^\circ \cdot pH,$$

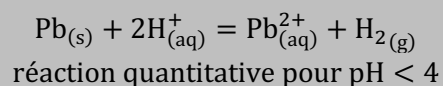
avec  $E^\circ = 1,23$  V

5) Pour déterminer si l'eau et le plomb peuvent ou non coexister, on superpose le diagramme potentiel-pH du plomb avec celui de l'eau, en traçant (en vert) les deux frontières déterminées à la question précédente :



À droite du point M, soit **pour  $pH > 4$** , on voit que le plomb et l'eau sont dans des domaines communs (zone hachurée) : **le plomb est stable dans l'eau.**

À gauche du point M, soit **pour  $pH < 4$** , l'eau et plomb sont dans des domaines disjoints. Ainsi, l'eau oxyde le plomb en  $Pb^{2+}$ , seule espèce stable du plomb dans l'eau à ce pH (demi-équation :  $Pb_{(s)} = Pb_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ ), l'eau étant réduite en dihydrogène (demi-équation dans ce milieu acide :  $H_{(aq)}^+ + e^- = \frac{1}{2}H_{2(g)}$ ). L'équation de la réaction est donc :

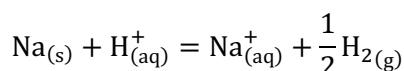


N.B. Cette réaction est très favorable thermodynamiquement, mais est en réalité très lente, voire totalement bloquée cinétiquement avec certains acides comme l'acide sulfurique (voir question 12).

6) Le sodium est un métal alcalin. C'est donc un excellent réducteur, qui cède facilement son unique électron de valence pour donner l'ion  $\text{Na}^+$ .

C'est un **réducteur beaucoup plus puissant que le plomb**, ce qui se traduirait sur un diagramme potentiel-pH par une frontière  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+/\text{Na}_{(\text{s})}$ , horizontale comme la frontière  $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Pb}_{(\text{s})}$ , mais située à un potentiel beaucoup plus bas (en-dessous de  $-2 \text{ V}$  !). Par conséquent, le sodium et l'eau sont en domaines très largement disjoints à tout pH : **l'eau oxyde quantitativement le sodium à tout pH**.

Si on se place dans les mêmes conditions que précédemment, soit  $\text{pH} < 4$ , alors la réaction équivalente à celle du plomb a pour équation :



- Le sodium étant bien meilleur réducteur que le plomb, on prévoit que cette réaction est **beaucoup plus favorable thermodynamiquement** qu'avec le plomb. Mais ceci n'a guère de conséquence pratique, car la réaction était déjà quantitative avec le plomb.

- La différence la plus remarquable entre les deux réactions concerne leur cinétique. **La réaction entre le sodium et l'eau est en effet très violente et explosive**, alors que la réaction avec le plomb est très lente. Ceci n'est pas dû à la différence de pouvoir réducteur, mais au fait que le plomb se recouvre d'une couche étanche de passivation lorsqu'il est oxydé, ce qui n'est pas le cas du sodium, ou des métaux alcalins en général.

### Prévision de réactions

7) Une solution d'acide chlorhydrique est une solution obtenue en dissolvant du chlorure d'hydrogène gazeux  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  dans de l'eau. Comme le soluté  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  est un acide fort, sa dissociation en ions  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  et  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  est quantitative.

Ainsi, une solution de concentration  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'acide chlorhydrique :

- contient les solutés  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  et  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ , aux concentrations  $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  
- a un  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_{(\text{aq})}^+]}{c^\circ}\right) = 1,0$ .

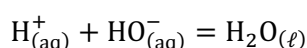
8) Initialement, le pH vaut 10,0 (concentration notable d'ions  $\text{HO}^-$  :  $[\text{HO}^-] = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et les solides  $\text{PbO}_{(\text{s})}$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4_{(\text{s})}$  sont présents. On peut visualiser cette situation sur le diagramme potentiel-pH du plomb au point A (voir diagramme page suivante).

Pour la suite, on signale que « si tous [l]es solides se dissolvaient, la concentration des espèces solubles du plomb serait de l'ordre de grandeur de  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ». Or cette valeur est celle de la concentration de tracé utilisée pour ce diagramme. On considérera donc qu'on se situe à la frontière d'existence d'un solide lorsque celui-ci est présent face à un soluté de concentration voisine de  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### Segment [AB]

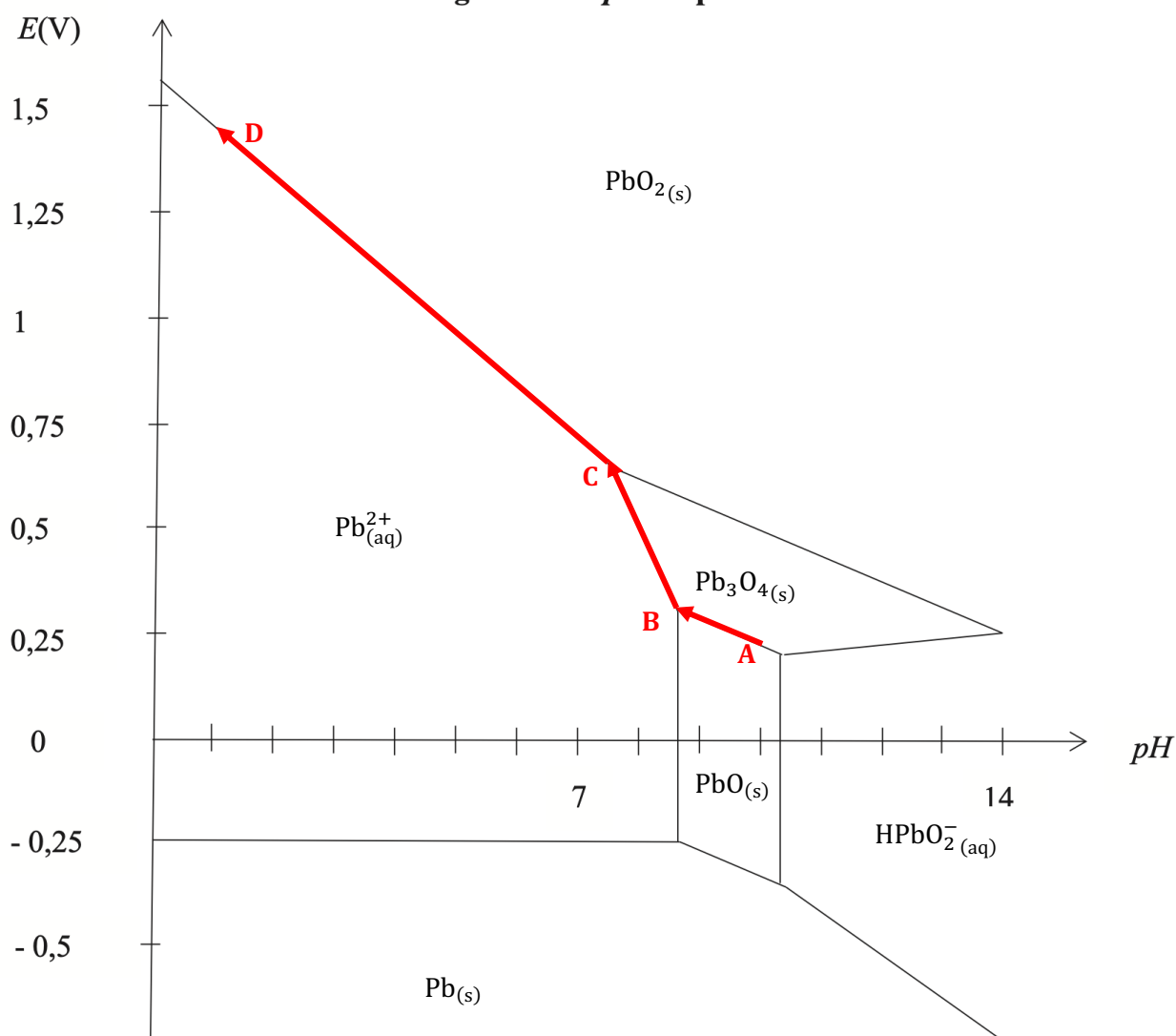
Lorsqu'on commence à ajouter l'acide chlorhydrique, le pH baisse. Mais les deux solides étant toujours présents, on reste nécessairement sur leur frontière d'existence commune : **on se déplace sur le segment [AB]**.

Tant qu'on est n'est pas trop près du point B, les solides sont stables, la réaction qui se produit est simplement :



Mais quand on s'approche de B, une autre réaction doit avoir lieu. En effet, on voit qu'à gauche de B, le solide  $\text{PbO}$  n'existera plus. Par contre,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  sera encore présent. On en déduit qu'à l'approche du point B,  $\text{PbO}_{(\text{s})}$  se dissout sous forme de  $\text{Pb}^{2+}$ , ce qui peut être vu comme une réaction acido-basique :

### Diagramme $E$ - $pH$ du plomb



À l'approche du point B, le solide  $PbO$  se dissout selon la réaction acido-basique :

$$2H_{(aq)}^+ + PbO_{(s)} = Pb_{(aq)}^{2+} + 2H_2O_{(\ell)}$$

Quand on atteint le point B, il se produit une **rupture d'équilibre**, la dernière trace de solide  $PbO_{(s)}$  disparaît.

#### Segment [BC]

Sur cette portion, le solide  $Pb_3O_{4(s)}$  coexiste avec la solution contenant  $Pb_{(aq)}^{2+}$  à une concentration voisine de  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On est donc sur la frontière d'existence de  $Pb_3O_{4(s)}$  face à  $Pb_{(aq)}^{2+}$ , c'est-à-dire sur le segment [BC].

L'acide que l'on apporte consomme le peu d'ions  $HO_{(aq)}^-$  qui restent, puis une autre réaction a lieu à l'approche du point C. En effet, on constate que  $Pb_3O_{4(s)}$  n'existe plus à gauche de C. Mais aucune autre espèce de n.o. moyen  $+\frac{8}{3}$  n'existe : à gauche de C, seules les espèces  $Pb_{(aq)}^{2+}$ , de n.o. +II et  $PbO_{2(s)}$ , de n.o. +IV sont stables. On en déduit que  $Pb_3O_{4(s)}$  doit nécessairement subir une **dismutation**, dont on écrit l'équation en combinant les demi-équations :  $Pb_3O_{4(s)} + 2e^- + 8H_{(aq)}^+ = 3Pb_{(aq)}^{2+} + 4H_2O_{(\ell)}$  et :  $3PbO_{2(s)} + 4e^- + 4H^+ = Pb_3O_{4(s)} + 2H_2O_{(\ell)}$  ; on trouve :

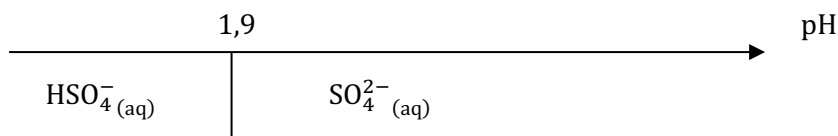
À l'approche du point C, le solide  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  se dismute selon :  
 $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)} + 4\text{H}^+_{(aq)} = 2\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + \text{PbO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

Au point C, lorsque la dernière trace de  $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$  disparaît, il se produit une **rupture d'équilibre**.

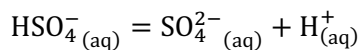
Les ions  $\text{H}^+_{(aq)}$  que l'on apporte font alors progressivement baisser le pH. Le solide  $\text{PbO}_{2(s)}$  coexiste avec la solution contenant  $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$  à une concentration voisine de  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On est donc sur la frontière d'existence de  $\text{PbO}_{2(s)}$  face à  $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ , c'est-à-dire sur le segment [CD]. On s'approche de plus en plus du point D au fur et à mesure qu'on ajoute la solution d'acide chlorhydrique...

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

9) La frontière de prédominance d'un couple acido-basique est telle que  $\text{pH}_{fr} = \text{p}K_a$ , d'où le diagramme :



10) La constante  $K_a = 10^{-\text{p}K_a} = 10^{-1,9}$  est la constante d'équilibre de la réaction :



Les concentrations  $[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+] = C = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  étant connues, on trouve simplement la concentration de  $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$  en appliquant la loi de Guldberg et Waage :

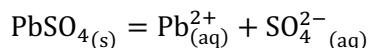
$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-] \cdot c^\circ}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = K_a \cdot \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]} \cdot c^\circ = K_a \cdot c^\circ = 10^{-1,9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,013 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Dans cette solution d'acide sulfurique,  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,013 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Cette concentration représente moins de 3% de la concentration  $C$ . On peut donc bien considérer que l'avancement de la réaction  $\text{HSO}_4^-_{(aq)} = \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$  est négligeable dans ces conditions, et que la modélisation de la solution d'acide sulfurique comme contenant  $[\text{HSO}_4^-] = [\text{H}^+] = C = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est correcte.

11) La réaction de dissolution de  $\text{PbSO}_{4(s)}$  de constante d'équilibre  $K_s$  a pour équation :



Étant donnée la valeur très faible de  $K_s$ , on peut faire l'hypothèse que la dissolution de  $\text{PbSO}_4$  ne modifiera pas notablement les concentrations de  $\text{H}^+_{(aq)}$ ,  $\text{HSO}_4^-_{(aq)}$  et de  $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$  déterminées à la question précédente.

Si on fait l'hypothèse qu'à l'équilibre de la dissolution, c'est-à-dire en solution saturée en  $\text{PbSO}_{4(s)}$ , on a toujours  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,013 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , alors on trouve immédiatement la concentration de  $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$  par application de la loi de Guldberg et Waage :

$$K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{(c^\circ)^2}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = K_s \cdot \left( \frac{c^\circ}{[\text{SO}_4^{2-}]} \right) \cdot c^\circ = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien totalement négligeable devant toutes celles des espèces de l'acide

sulfurique, ce qui valide l'hypothèse.

Comme 1 mole de  $\text{PbSO}_{4(s)}$  qui se dissout entraîne la présence d'1 mole d'ions  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$  en solution, la solubilité est directement égale à la concentration des ions  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$  en solution saturée, donc :

Dans cette solution d'acide sulfurique, la solubilité de  $\text{PbSO}_{4(s)}$  est :  $s = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**12)** Si on se base sur les diagrammes potentiel-pH de la question 5, on voit que  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$  a un large domaine de stabilité commun avec l'eau en milieu acide. *Du point de vue oxydoréduction*, les ions  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$  sont donc stables.

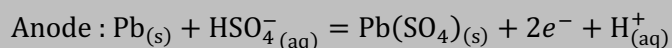
Mais comme on l'a vu dans les questions précédentes, dans l'acide sulfurique, il y a présence d'ions  $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$  en concentration notable et, dans ces conditions, les ions  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$  ne peuvent être qu'en concentration infime à cause de la réaction de précipitation du sulfate de plomb  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_{(s)}$  :

On ne peut pas considérer les ions  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$  comme « stables » dans l'acide sulfurique, car ils précipitent fortement avec les ions sulfate selon :  $\text{Pb}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} = \text{Pb}(\text{SO}_4)_{(s)}$ .

Ceci permet de mieux comprendre pourquoi le métal plomb n'est pas oxydé dans l'acide sulfurique, alors que la thermodynamique prévoit le contraire (question 5) : lorsque l'acide comment à oxyder la surface d'un morceau de plomb, les ions  $\text{Pb}^{2+}$  produits précipitent avec les ions sulfate et il se forme une couche étanche de  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_{(s)}$ , qui passive la surface du métal.

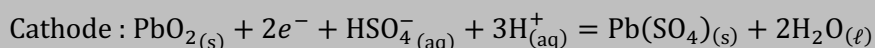
### Accumulateur au plomb en fonctionnement générateur

**13)** Par définition, l'anode est le siège d'une **oxydation**. C'est donc le lieu où des électrons sont débités vers le circuit extérieur (pôle négatif de la pile), ici l'électrode de droite du schéma. La demi-équation est :

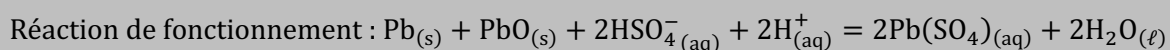


*Note :* on équilibre avec  $\text{HSO}_4^{-}$  plutôt que  $\text{SO}_4^{2-}$  car, comme on l'a vu à la question 10,  $[\text{SO}_4^{2-}] \ll [\text{HSO}_4^{-}]$  dans l'acide sulfurique concentré.

La cathode est le siège de la **réduction**, où sont captés les électrons en provenance du circuit extérieur, ici l'électrode de gauche :

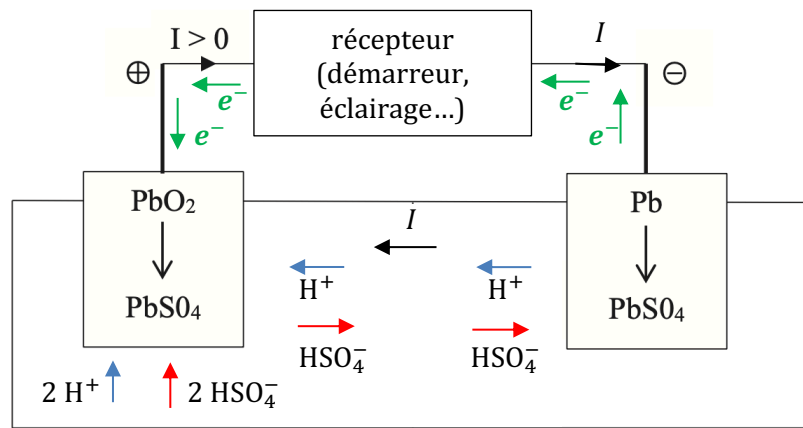


Pour trouver l'équation de fonctionnement de la pile, on additionne les équations précédentes pour éliminer les électrons :



Dans cette réaction, du plomb au n.o. 0 réagit avec une espèce où le n.o. du plomb est +IV pour donner une espèce où le n.o. du plomb est +II : c'est une réaction de **médiamutation**.

**14)** Pour déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge lorsque la pile fonctionne, on raisonne à partir de sens du courant (flèches noires notées  $I$ ), et on applique le fait que les porteurs de charge positifs se déplacent dans le sens du courant et les porteurs de charge négatifs dans le sens inverse :



Tous les ions  $H^+_{(aq)}$  et  $HSO^-_{4(aq)}$  créés et consommés à l'électrode de droite participent au passage du courant dans la solution électrolytique. Une quantité équivalente est consommée ou créée à l'électrode de gauche, mais d'après la demi-équation à la cathode, il faut deux équivalents supplémentaires de chaque ion pour alimenter cette électrode. Ceux-ci ne peuvent provenir que de la diffusion des ions de l'acide sulfurique vers l'électrode (flèches indiquées sous l'électrode).

**15)** La tension à vide de l'accumulateur est la différence des deux potentiels d'électrode, chacun étant calculé par la formule de Nernst, les couples étant supposés rapides. Pour avoir une tension positive, on choisit :

$$E_{pile} = E_G - E_D = \left( E^\circ_G + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[H^+]^3 [HSO^-_4]}{(c^\circ)^4} \right) - \left( E^\circ_D + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[H^+]}{[HSO^-_4]} \right)$$

$$E_{pile} = (E^\circ_G - E^\circ_D) + \frac{e^\circ}{2} \log \frac{[H^+]^2 [HSO^-_4]^2}{(c^\circ)^4}$$

On s'aperçoit que  $E_{pile}$  dépend bien de la concentration  $[H^+]$  donc du pH.

Dans un accumulateur au plomb, la solution électrolytique est une solution assez concentrée d'acide sulfurique, ce qui a plusieurs avantages :

- l'acide sulfurique étant en grand excès, même si la pile en fonctionnement consomme des ions  $H^+$  et  $HSO^-_4$ , cela ne change pas l'ordre de grandeur de leurs concentrations et  $E_{pile}$  ne varie presque pas ;
- la forte concentrations d'ions dans la solution assure une bonne conductivité, et donc une moindre résistance interne, ce qui permet de délivrer des intensités de courant élevées ;
- la concentration élevée de  $HSO^-_4$  maintient une concentration de  $SO^{2-}_4$  suffisante pour que les ions plomb (II) produits par la réaction précipitent quasi-totalement sous forme de  $Pb(SO_4)_{(s)}$ , qui est le produit solide souhaité à chaque électrode.

**16)** La capacité d'un accumulateur est la charge totale qu'elle peut débiter. Comme  $1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3600 \text{ A}\cdot\text{s} = 3600 \text{ C}$ , cette charge vaut ici, en coulombs :  $Q = (50 \times 3600) \text{ C} = 1,80 \cdot 10^5 \text{ C}$ .

La constante de Faraday  $\mathcal{F}$  est la charge d'une mole d'électrons. Par conséquent, lorsque l'accumulateur débite la charge  $Q$ , la quantité de matière d'électrons qui circule est  $n_e = \frac{Q}{\mathcal{F}}$ . Or, d'après la demi-équation anodique, chaque mole de plomb consommé entraîne la circulation de 2 moles d'électrons. La quantité de plomb consommée est donc  $n_{Pb} = \frac{n_e}{2} = \frac{Q}{2\mathcal{F}}$ , ce qui correspond donc à une masse :

$$m_{Pb} = n_{Pb} \times M(Pb) = \frac{Q \times M(Pb)}{2\mathcal{F}} = 193 \text{ g.}$$

Un accumulateur de capacité 50 A·h doit contenir au moins 193 g de plomb métallique.



# Deuxième partie : Utilisation de composés du soufre pour la séparation de cations

## Généralités sur quelques composés de l'élément soufre

1) On détermine le nombre d'oxydation du soufre dans les différentes espèces :

n.o.	→ pH
+VI	$\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$
0	$\text{S}_{(\text{s})}$
-II	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} / \text{HS}^-_{(\text{aq})} / \text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$

Des espèces de même n.o. sont séparées par des frontières verticales. Elles forment des couples acido-basiques, l'acide d'un couple prédominant aux bas pH et la base aux pH élevés.

Ainsi :

- n.o. le plus élevé, stables aux plus hauts potentiels : **A =  $\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$**  et **B =  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$**  ;
- n.o. le plus bas, stables aux plus bas potentiels : **D =  $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$**  ; **E =  $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$**  et **F =  $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$**  ;
- n.o. intermédiaire, séparées des autres espèces de n.o. différents par des frontières obliques : **C =  $\text{S}_{(\text{s})}$**

2) Les frontières **séparant des solutés** sont des frontières de **prédominance** :

Frontières de prédominance : A/B ; B/E ; B/F ; D/E ; E/F

Les frontières **limitant le domaine de stabilité d'un corps condensé pur**, ici l'espèce C, sont ses frontières d'**existence** :

Frontières d'existence : A/C ; B/C ; C/E ; C/D

3) On écrit la demi-équation électronique du couple A/C :



En présence de  $\text{S}_{(\text{s})}$  (espèce C), le potentiel suit la loi de Nernst :

$$E = E^\circ_{AC} + \frac{e^\circ}{6} \cdot \log \frac{[\text{HSO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^7}{(c^\circ)^8}$$

Cette relation est valable dans tout le domaine d'existence de  $\text{S}_{(\text{s})}$  (espèce C). Lorsqu'on se trouve à la frontière avec  $\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$  (espèce A), cela signifie que la dernière trace de  $\text{S}_{(\text{s})}$  va disparaître, et donc que  $\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$  atteint sa concentration maximale en solution,  $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'équation de la frontière A/C est donc :

$$E_{frAC} = E^\circ_{AC} + \frac{e^\circ}{6} \cdot \log \frac{C \cdot [\text{H}^+]^7}{(c^\circ)^8}$$

$$E_{frAC} = E^\circ_{AC} + \frac{e^\circ}{6} \cdot \log \frac{C}{c^\circ} + \frac{e^\circ}{6} \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^7}{(c^\circ)^7}$$

$$E_{frAC} = \left( E^{\circ}_{AC} + \frac{e^{\circ}}{6} \cdot \log \frac{C}{c^{\circ}} \right) - \frac{7}{6} e^{\circ} \cdot \text{pH}$$

Cette relation  $E_{frAC} = f(\text{pH})$  est l'équation d'une droite d'ordonnée à l'origine  $E^{\circ}_{AC} + \frac{e^{\circ}}{6} \cdot \log \frac{C}{c^{\circ}}$  et de coefficient directeur  $-\frac{7}{6} e^{\circ} = -0,07 \text{ V/upH}$ .

La frontière A/C a pour pente  $-\frac{7}{6} e^{\circ} = -0,07 \text{ V/upH}$ .

**4)** Un trouble correspond à l'apparition d'une petite quantité de précipité dans la solution, qui ne peut être que du soufre  $S_{(s)}$  (espèce C), car c'est la seule espèce du soufre qui soit solide. On en déduit donc que le phénomène décrit correspond à une lente **oxydation de  $H_2S_{(aq)}$**  (espèce D) **en  $S_{(s)}$**  (espèce C).

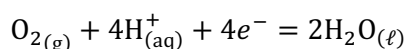
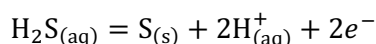
Reste à trouver quel est l'oxydant responsable de cette oxydation.

Comme on n'a apporté aucune autre espèce du soufre, on ne peut envisager que l'eau elle-même, ou bien l'oxygène de l'air.

L'eau est l'oxydant du couple  $H_2O/H_2$ . Mais on sait que ce couple a un potentiel standard  $E^{\circ} = 0$  et que la pente de la frontière correspondante est négative. Ainsi, D et l'eau ont des domaines de stabilité communs, ce qui signifie que l'eau ne peut oxyder notablement  $H_2S_{(aq)}$ .

En revanche, comme l'énoncé le rappelle,  $E^{\circ} = 1,23 \text{ V}$  pour le couple  $O_2/H_2O$ , ce qui signifie que  $O_2$  est un oxydant puissant ; son domaine est disjoint avec D. De plus, on signale que le phénomène se produit lorsqu'on laisse la solution « à l'air libre », ce qui confirme bien le rôle du dioxygène de l'air.

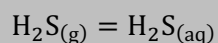
Il reste à écrire l'équation de la réaction ; pour cela, on écrit les deux demi-équations électroniques et on les combine pour éliminer les électrons :



L'apparition du trouble jaune est dû à la réaction lente :  
 $2H_2S_{(aq)} + O_{2(g)} = 2S_{(s)} + 2H_2O_{(l)}$

### Précipitation sélective à l'aide du sulfure d'hydrogène

**5)** La dissolution du gaz se modélise par la réaction d'équation :



Une solution saturée en gaz est une solution telle que l'équilibre de la réaction de dissolution est atteinte. On peut alors lui appliquer la loi de Guldberg et Waage :

$$K^{\circ} = Q_{eq} = \frac{[H_2S]_{eq} \cdot p^{\circ}}{p_{H_2S_{eq}} \cdot c^{\circ}}$$

Lorsqu'on maintient  $p_{H_2S_{eq}} = p^{\circ} = 1,0 \text{ bar}$  par le barbotage, la concentration en  $H_2S_{(aq)}$  atteint  $[H_2S]_{eq} = C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , donc :

$$K^{\circ} = \frac{C}{c^{\circ}} = 0,10$$

La constante d'équilibre de la réaction  $H_2S_{(g)} = H_2S_{(aq)}$  vaut :

$$K^{\circ} = 0,10$$

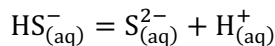
**6)** Les réactions acido-basiques entre solutés étant généralement quasi-instantanées, on peut appliquer la relation de Guldberg et Waage aux réactions définissant  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ , soit :

### Couple $H_2S_{(aq)}/HS_{(aq)}^-$



$$K_{a1} = \frac{[HS^-]_{eq} \cdot [H^+]_{eq}}{[H_2S]_{eq} \cdot c^0}$$

### Couple $HS_{(aq)}^-/S_{(aq)}^{2-}$



$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}]_{eq} \cdot [H^+]_{eq}}{[HS^-]_{eq} c^0}$$

En multipliant ces deux relations, on peut lier  $[S^{2-}]_{eq}$  à la concentration  $[H_2S]_{eq}$  qui est connue est égale à  $C$  en raison du barbotage du gaz :

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[S^{2-}]_{eq} \cdot [H^+]_{eq}^2}{[H_2S]_{eq} (c^0)^2} = \frac{[S^{2-}]_{eq} \cdot [H^+]_{eq}^2}{C (c^0)^2}$$

$$[S^{2-}]_{eq} = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \frac{(c^0)^2}{[H^+]_{eq}^2} \cdot C$$

**7)** On calcule tout d'abord les concentrations des cations métalliques  $Mn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  apportées par la dissolution totale des sels ajoutés.

On a dissous  $m_1 = 0,90$  g de  $Mn(NO_3)_{2(s)}$ , de masse molaire  $M_1 = 178,9$  g·mol<sup>-1</sup>, soit une quantité de matière :  $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  mol. Comme la dissolution d'1 mole de  $Mn(NO_3)_{2(s)}$  libère 1 mole d'ions  $Mn_{(aq)}^{2+}$  et que le volume est de 1,0 L, on en déduit la concentration apportée :  $C_{Mn^{2+}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>.

On a dissous  $m_2 = 0,92$  g de  $Ni(NO_3)_{2(s)}$ , de masse molaire  $M_2 = 182,7$  g·mol<sup>-1</sup>, soit une quantité de matière :  $n_2 = \frac{m_2}{M_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  mol. Comme la dissolution d'1 mole de  $Ni(NO_3)_{2(s)}$  libère 1 mole d'ions  $Ni_{(aq)}^{2+}$  et que le volume est de 1,0 L, on en déduit la concentration apportée :  $C_{Ni^{2+}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>.

### Précipitation de MnS

Les ions  $Mn_{(aq)}^{2+}$  sont susceptibles de précipiter avec les ions  $S_{(aq)}^{2-}$  pour donner  $MnS_{(s)}$ . L'énoncé fournit le produit de solubilité  $K_{s1}$  de  $MnS_{(s)}$  qui est, par définition, la constante d'équilibre de la réaction :  $MnS_{(s)} = Mn_{(aq)}^{2+} + S_{(aq)}^{2-}$ .

Si la concentration en  $S_{(aq)}^{2-}$  est assez faible pour que  $\frac{C_{Mn^{2+}} \cdot [S^{2-}]}{(c^0)^2} < K_{s1}$ , autrement dit lorsque  $[S^{2-}] < \frac{K_{s1}}{C_{Mn^{2+}}} (c^0)^2$  le précipité ne peut pas se former.

Or la concentration de  $S_{(aq)}^{2-}$  est liée à celle de  $H_{(aq)}^+$  par la relation  $[S^{2-}] = K_{a1} K_{a2} \cdot \frac{(c^0)^2}{[H^+]^2} \cdot C$ , relation que l'on a établie à la question précédente. Donc on peut faire augmenter la concentration en ions  $S_{(aq)}^{2-}$  en diminuant celle de  $H_{(aq)}^+$ , autrement dit en ajoutant une base.

Ainsi, la précipitation commencera dès que le pH atteindra une valeur telle que :

$$\frac{C_{Mn^{2+}} \cdot [S^{2-}]}{(c^0)^2} = K_{s1}$$

$$C_{Mn^{2+}} \cdot K_{a1} K_{a2} \cdot \frac{C}{[H^+]^2} = K_{s1}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{s1}} \cdot C_{Mn^{2+}} \cdot C}$$

$$pH = -\log\left(\frac{[H^+]}{c^o}\right) = \frac{1}{2}\left(pK_{a1} + pK_{a2} - pK_{s1} - \log\frac{C_{Mn^{2+}}}{c^o} - \log\frac{C}{c^o}\right)$$

Pour faire l'application numérique, il faut déterminer les valeurs de  $pK_{a1}$  et  $pK_{a2}$ , ce qui se fait facilement à partir du diagramme potentiel-pH, puisqu'on sait que  $pH = pK_a$  à la frontière de prédominance d'un couple acido-basique.

On trouve ainsi :  $pK_{a1} = 7,0$  (frontière D/E) et  $pK_{a2} = 13,0$  (frontière E/F).

Conclusion :

La précipitation de  $MnS_{(s)}$  débute dès que le pH atteint la valeur 6,9.

### Précipitation de NiS

On procède exactement comme précédemment, et on établit que la précipitation de  $NiS_{(s)}$  débute dès que le pH atteint la valeur :

$$pH = \frac{1}{2}\left(pK_{a1} + pK_{a2} - pK_{s2} - \log\frac{C_{Ni^{2+}}}{c^o} - \log\frac{C}{c^o}\right)$$

La précipitation de  $NiS_{(s)}$  débute dès que le pH atteint la valeur 1,4.

**8)** En ajoutant une base au-delà des pH précédents, de plus en plus de précipité se forme. On demande de déterminer pour quel pH la concentration en ion libre n'est plus que de 1% de la concentration initiale, autrement dit, pour  $MnS_{(s)}$ , le pH tel que :

$$\frac{\left(\frac{C_{Mn^{2+}}}{100}\right) \cdot [S^{2-}]}{(c^o)^2} = K_{s1}$$

On peut donc réutiliser les relations précédentes, en remplaçant  $C_{Mn^{2+}}$  par  $\frac{C_{Mn^{2+}}}{100}$ . Pour  $MnS_{(s)}$ , le pH pour lequel 99% du précipité est formé est donc :

$$pH = \frac{1}{2}\left(pK_{a1} + pK_{a2} - pK_{s1} - \log\frac{C_{Mn^{2+}}}{100c^o} - \log\frac{C}{c^o}\right)$$

$$pH = \frac{1}{2}\left(pK_{a1} + pK_{a2} - pK_{s1} - \log\frac{C_{Mn^{2+}}}{c^o} - \log\frac{C}{c^o}\right) + 1,0 = 7,9$$

On voit qu'il suffit d'ajouter 1,0 au pH de début de précipitation déterminé à la question précédente.

La précipitation de  $MnS_{(s)}$  est terminée à 99% quand le pH atteint la valeur 7,9.

De même pour  $NiS_{(s)}$  :

La précipitation de  $NiS_{(s)}$  est terminée à 99% quand le pH atteint la valeur 2,4.

**9)** Pour séparer les cations  $Mn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ , on peut donc envisager le protocole suivant :

- on met en place un barbotage de gaz  $H_2S$  et on se place en milieu très acide (pH de l'ordre de 1) ;
- on ajoute progressivement une base ; dès que le pH atteint la valeur 1,4, le précipité  $NiS_{(s)}$  commence à se former ;
- on ajoute de plus en plus de base ; au-delà de  $pH = 2,4$ , presque la totalité de  $NiS_{(s)}$  a précipité ; on peut continuer à ajouter de la base, tant qu'on ne dépasse pas la valeur 6,9.
- on peut alors filtrer ou centrifuger la solution afin de récupérer le précipité pur de  $NiS_{(s)}$ . Un

fois ce précipité isolé, on peut le redissoudre dans une solution acide ; on obtiendra ainsi une solution contenant uniquement des ions  $\text{Ni}^{2+}$ , alors que la solution initiale ne contiendra quasiment plus que des ions  $\text{Mn}^{2+}$ .