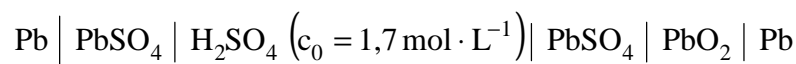


**Problème VIII-2 : Etude de l'accumulateur au plomb****Énoncé****I- Etude d'un modèle de l'accumulateur au plomb.**

L'accumulateur au plomb, plus couramment appelé batterie, est utilisé dans les automobiles, comme source d'énergie électrique. Lorsque l'automobile a besoin d'électricité, l'accumulateur fonctionne comme une pile ordinaire. Puis, il se recharge grâce à l'énergie cinétique de l'automobile. C'est ce fonctionnement de pile que nous allons étudier.

On peut symboliser l'accumulateur au plomb par le schéma suivant :



**Rem :** la solution d'acide sulfurique est très concentrée, la concentration en ion  $\text{H}^+$  sera donc très élevée.

On cherche à déterminer les polarités de la pile.

**I-1) Etude de l'électrode de gauche.**

- a-** En appliquant la formule de Nernst au couple  $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ , exprimer le potentiel  $E_1$  de l'électrode.
- b-** Déterminer la concentration en  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution d'acide sulfurique de concentration  $c_0$ .
- c-** Calculer à partir des données fournies en fin d'exercice le potentiel  $E_1$  de l'électrode.
- d-**

**I-2) Etude de l'électrode de droite.**

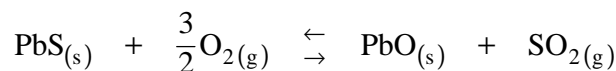
- a-** Indiquer le rôle du plomb pour cette électrode.
- b-** En appliquant la formule de Nernst au couple  $\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$ , exprimer le potentiel  $E_2$  de l'électrode.
- c-** Le calculer.

**I-3) Etude du fonctionnement de la pile.**

- a-** Déduire des deux questions précédentes la polarité de la pile. Retrouver le résultat qualitativement.
- b-** Calculer la différence de potentiel aux bornes de la pile.
- c-** En déduire le nombre de piles identiques à monter en série pour obtenir une tension de 12V.
- d-** Indiquer l'équation de fonctionnement de la pile. Décrire succinctement les phénomènes qui se déroulent lors de ce fonctionnement.

**II- Etude de la réaction de grillage du plomb.**

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène (PbS). Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer l'opération que l'on appelle grillage. La réaction correspondante est la suivante :



Afin de décomposer  $\text{PbSO}_4$  qui se forme au cours du grillage, la température doit être au moins égale à 950 K. Il faut cependant éviter d'atteindre 1114°C, température de fusion de PbS.

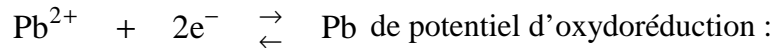
- II-1)** A l'aide des données, exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298K.
- II-2)** Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 1223 K. Calculer sa variation relative entre 298 K et 1223 K.
- II-3)** La réaction est exothermique. Les réactifs sont le minerai et de l'air, sachant que la composition molaire de l'air est de 80% de diazote et 20% de dioxygène. Les réactifs entrent à la température de 298 K et la réaction a lieu à 1223 K. Schématiquement, on pourra considérer que la quantité de chaleur dégagée par la réaction (transfert thermique) à pression constante sert à échauffer *uniquement* les réactifs entrant.
  - a-** En supposant que la transformation totale soit adiabatique, déterminer la température à laquelle sont portés les réactifs.
  - b-** La réaction peut-elle être auto-entretenu (dans ce cas, il faudrait prévoir un système de refroidissement) ou doit-on apporter de l'énergie pour échauffer les réactifs à 1223 K ?

**II-4)** En fait, le minerai est constitué d'un mélange de PbS et de gangue, à x% de PbS en moles. En considérant que la capacité calorifique (thermique) de la gangue est de  $48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculer la valeur x pour que la température atteinte soit de 1223 K, en se plaçant dans les mêmes conditions qu'au 3).

**Données :**

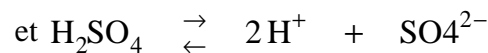
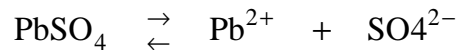
- Potentiels normaux :  $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb} : E_1^\circ = -0,13 \text{ V}$  ;  $\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+} : E_2^\circ = 1,45 \text{ V}$ .
- Produit de solubilité :  $\text{PbSO}_4 : pK_s = 7,8$ .
- Constantes d'acidité : l'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort et  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ .
- Enthalpies standard de formation à 298K et valeurs des capacités calorifiques molaires à pression constante, considérées comme constantes dans les intervalles de température considérés :

	PbS (s)	PbO (s)	O <sub>2</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H_{298}^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 100,4	- 217,4	0	- 296,8	0
$C_p^\circ$ en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	49,5	45,8	29,4	39,9	29,1

**Correction :**
**I- Etude d'un modèle de l'accumulateur au plomb.**
**I-1)** Etude de l'électrode de gauche.


$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_1^\circ + 0,03 \log [\text{Pb}^{2+}]$$

avec  $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} \approx \frac{K_s}{c}$  car la solution est saturée en  $\text{PbSO}_4$  selon les équilibres :



$$\text{d'où } [\text{SO}_4^{2-}] = c_0 + \text{Pb}^{2+} \approx c_0$$

en considérant que l'acide sulfurique est un diacide dont les deux acidités sont fortes.

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,37 \text{ V}$$

**I-2)** Etude de l'électrode de droite.

**a-** Le plomb pour cette électrode sert de conducteur métallique.


$$\text{donc } E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \text{ avec } [\text{H}^+] = \approx 2c_0$$

$$\text{c- } E_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1,75 \text{ V}$$

**I-3)** Etude du fonctionnement de la pile.

**a-** L'électrode 2 est au potentiel le plus élevé ; il s'agit de la cathode.

**b-** La différence de potentiel aux bornes de la pile vaut : 2,12 V.

**c-** Pour obtenir une tension de 12V, il faut monter en série 6 piles.

**d-** Equation de fonctionnement de la pile :


Les électrons partent de la lame de Pb 1 à l'extérieur de la pile ; les ions sulfates migrent à l'intérieur de la pile vers la lame 1 alors que les protons migrent vers la lame 2 où ils sont consommés lors de la réduction de  $\text{PbO}_2$ .

## II- Etude de la réaction de grillage du plomb.

$$\text{II-1)} \quad \Delta_r H^\circ(298) = \Delta_f H^\circ(\text{PbO}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{PbS}) = -413,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{II-2)} \quad \Delta_r H^\circ(1223) = \Delta_r H^\circ(298) + \int_{298}^{1223} \Delta_r C_p^\circ dT \text{ avec } \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p_i}^\circ = -7,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$\Delta_r H^\circ(1223) = -421,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  la variation relative est de 1,8 % (on peut considérer que dans ce domaine de température, l'enthalpie standard de réaction est indépendante de T : il s'agit de l'*approximation d'Ellingham*).

**II-3)** La réaction est exothermique. Cette chaleur libérée par la réaction, soit  $-\Delta_r H^\circ(1223)$  sert à échauffer *uniquement* les réactifs entrant, soit PbS,  $3/2 \text{ O}_2$  et  $4 \times 3/2 \text{ N}_2$ .

$$-\Delta_r H^\circ(1223) = \left[ C_p^\circ(\text{PbS}) + 3/2 \cdot C_p^\circ(\text{O}_2) + 6 \cdot C_p^\circ(\text{N}_2) \right] \cdot (T - 298)$$

On trouve  $T = 1868 \text{ K}$ , la réaction peut donc être auto-entretenu (il faudrait néanmoins tenir compte des pertes !).

**II-4)** On établit le bilan enthalpique suivant :

$$-\Delta_r H^\circ(1223) = \left[ C_p^\circ(\text{PbS}) + 3/2 \cdot C_p^\circ(\text{O}_2) + 6 \cdot C_p^\circ(\text{N}_2) + \frac{100-x}{100} \cdot C_p^\circ(\text{gangue}) \right] \cdot (1223 - 298).$$

On trouve  $x = 20\%$