

## Accumulateur au plomb, n°3 page 44 :

### A Diagramme potentiel-pH

1°) On commence par recenser le nombre d'oxydation du plomb dans chaque espèce :

| Espèce               | Pb <sup>2+</sup> | Pb | PbO | PbO <sub>2</sub> | Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
|----------------------|------------------|----|-----|------------------|--------------------------------|
| Nb d'oxydation de Pb | +II              | 0  | +II | +IV              | +8/3                           |

Du point de vue acido-basique, pour les deux espèces qui ont le même n.o., il faut déterminer quel est l'acide, et quelle est la base. L'oxyde PbO est le cousin (déshydraté) de l'hydroxyde Pb(OH)<sub>2</sub> : on passe en effet de l'hydroxyde à l'oxyde en retirant une molécule d'eau. Or, l'hydroxyde Pb(OH)<sub>2</sub> s'obtient en ajoutant deux HO<sup>-</sup> à Pb<sup>2+</sup>, donc Pb<sup>2+</sup> est l'acide et Pb(OH)<sub>2</sub> (ou PbO) la base.

On complète alors le dessin, en classant les espèces verticalement par n.o. croissant, et en plaçant l'acide à gauche de la base (frontière verticale, donc de pH)

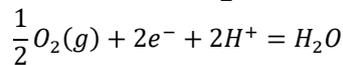
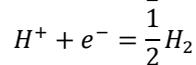
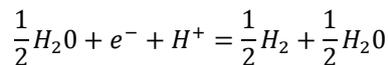
Ce sont des zones d'existence pour tout sauf pour l'ion Pb<sup>2+</sup>.

2°) On écrit la demi-réaction rédox :  $\text{PbO}_2 + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

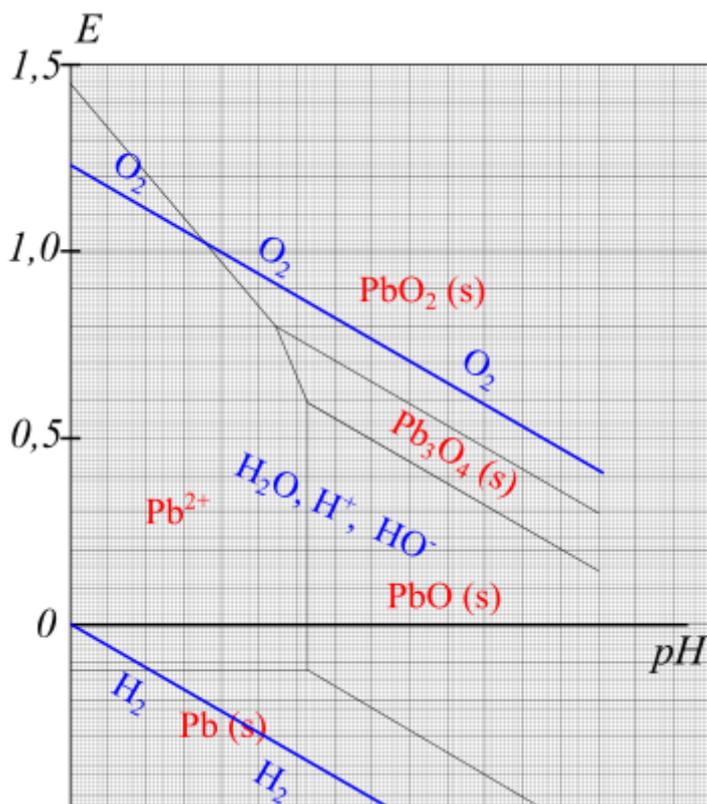
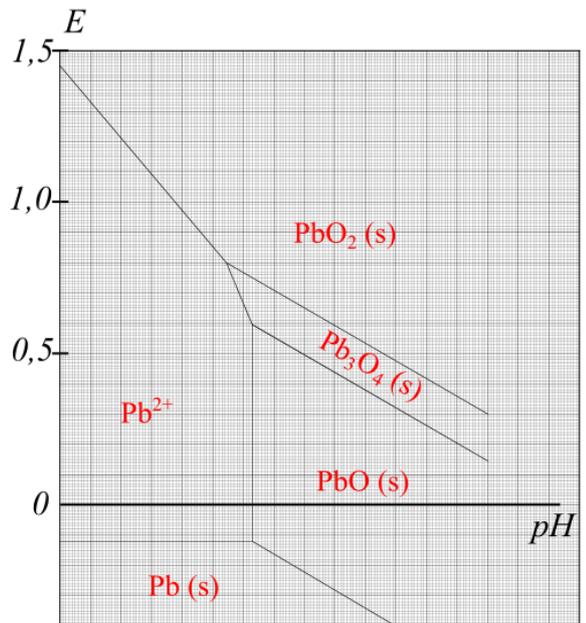
Et la relation de Nernst associée :  $E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^4}{[\text{Pb}^{2+}]}\right)$ . Et pour une concentration de travail de 1 mol/L,  $[\text{Pb}^{2+}] = 1$ , d'où  $E = E^0 - 0,12 \text{ pH}$ .

Or, on lit sur le diagramme, à pH=0, que  $E = 1,44 \text{ V}$ , donc  $E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,44 \text{ V}$ .

3°) On ajoute sur le diagramme les deux droites de l'eau :



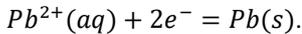
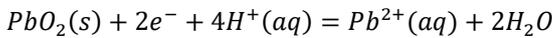
$$E(\text{H}^+ / \text{H}_2) = -0,06 \text{ pH} \text{ et } E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}.$$



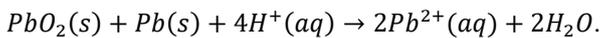
4°) a) En observant la superposition du diagramme de l'eau et de celui du plomb, on constate que le plomb est thermodynamiquement stable dans l'eau, sauf en milieu très acide, où il se produit la réaction :



4°) b) Les deux demi-réactions, en milieu acide, sont (avec l'écriture conventionnelle mettant les électrons à gauche) :



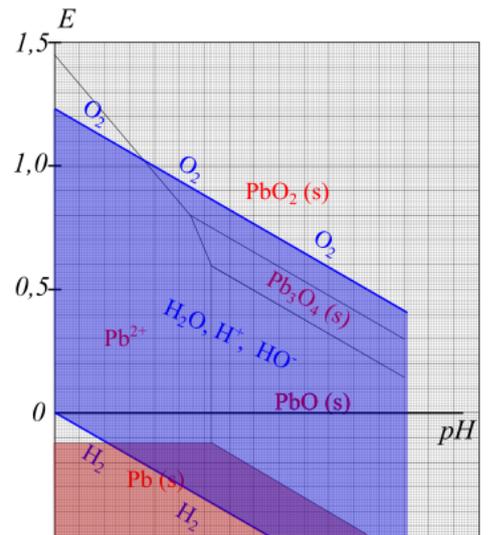
On les combine de manière à éliminer les électrons :



C'est une réaction de médiamutation (le contraire d'une dismutation).

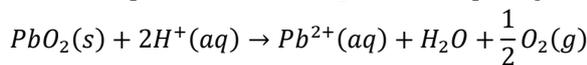
4°) c) La réaction entre  $PbO_2(s)$  et  $Pb(s)$  ne se fait pas au sein de la solution (les deux solides ne sont pas au contact), mais en alimentant le circuit électrique relié à la batterie : c'est la réaction globale qui se produit lors de la décharge de la batterie.

La cinétique doit être importante, vu le fort courant que l'on parvient à obtenir avec une batterie au plomb.



Les réactions d'autodécharge de la batterie sont celles :

- A la borne positive, entre  $PbO_2(s)$  et  $H^+$ , qui engendre la formation de  $O_2$  et de  $Pb^{2+}$ .



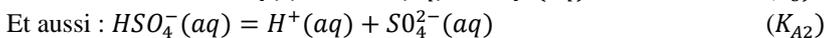
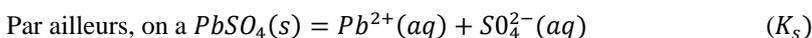
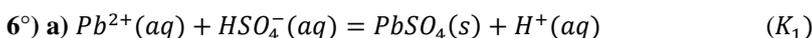
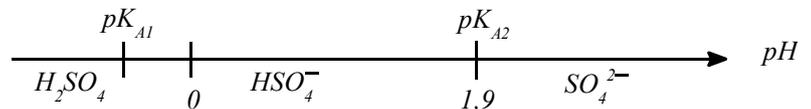
- A la borne négative, entre  $Pb(s)$  et  $H^+$ , qui engendre la formation de  $H_2$  et de  $Pb^{2+}$ .



La cinétique de ces réactions est a priori assez lente, sinon, nos batteries de voitures ne tiendraient pas longtemps !

## B Fonctionnement de l'accumulateur au plomb

5°) La première acidité de  $H_2SO_4$  étant forte, et la seconde ayant un  $pK_{A2} = 1,9$ , à un  $pH < 0,5$ , les espèces majoritaires présentes dans une solution d'acide sulfurique sont  $H^+$  et  $HSO_4^-$ .



On voit que la première réaction est la troisième moins la seconde, d'où  $K_1 = \frac{K_{A2}}{K_s} = \frac{10^{-1,9}}{10^{-7,8}} = 10^{5,9} \gg 1$  cela fait  $7,9 \cdot 10^5$

6°) b) En milieu sulfurique concentré, on a introduit de l'acide sulfurique dans de l'eau, avec comme réaction prépondérante (considérée comme quasiment totale puisque la première acidité de l'acide sulfurique est forte) :

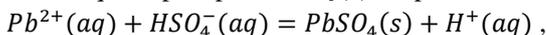


Ou encore  $H_2SO_4(s) \rightarrow HSO_4^-(aq) + H^+(aq)$ , et donc  $[H^+] \approx [HSO_4^-]$ .

Lors du fonctionnement de l'accu, du fait que la concentration en acide sulfurique est très importante, le pH ne va pas beaucoup varier. Donc les concentrations en  $H^+$  et en  $HSO_4^-$  ne vont pas beaucoup évoluer. On peut donc très approximativement dire qu'à

tout moment, on aura  $\frac{[H^+]}{[HSO_4^-]} \approx 1$ .

Or, dès que le précipité  $PbSO_4(s)$  est présent, la loi d'action de masse est vérifiée pour la réaction



et elle s'écrit  $K_1 = \frac{[H^+]}{[HSO_4^-][Pb^{2+}]}$ , d'où  $K_1 \approx \frac{1}{[Pb^{2+}]}$ ,

puis  $[Pb^{2+}] \approx 10^{-5,9} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ .

7° a) La borne positive de l'accu est  $PbO_2(s)$  (cf diagramme potentiel-pH)

7° b) D'après le 2°,  $E(PbO_2/Pb^{2+}) = E^0(PbO_2/Pb^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^4}{[Pb^{2+}]}\right)$

$$E(PbO_2/Pb^{2+}) = 1,44 - 0,03 \log(10^{-5,9}) - 0,12 pH = 1,62 - 0,12 pH.$$

D'autre part,  $E(Pb^{2+}/Pb) = E^0(Pb^{2+}/Pb) + \frac{0,06}{2} \log([Pb^{2+}])$

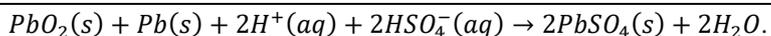
$$E(Pb^{2+}/Pb) = -0,13 + 0,03 \log(10^{-5,9}) = -0,31 V.$$

La fém à vide de l'accu est donc :  $e = E(PbO_2/Pb^{2+}) - E(Pb^{2+}/Pb) = 1,93 - 0,12 pH$ .

7° c) Plus l'acide est concentré, plus le pH est faible, donc plus la fém à vide est grande. Et en plus, cela rend l'électrolyte plus conducteur.

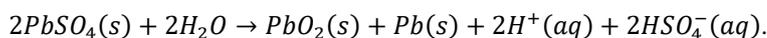
7° d) On a déjà écrit à la question 4°) b) :  $PbO_2(s) + Pb(s) + 4H^+(aq) \rightarrow 2Pb^{2+}(aq) + 2H_2O$ .

Mais on sait à présent que  $Pb^{2+}(aq)$  est de concentration très faible. Il faut donc plutôt écrire :



Remarque : cette réaction consomme des  $H^+$  et des  $HSO_4^-$  ; or, on a en permanence  $K_{A2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$ , donc on comprend que  $[SO_4^{2-}]$  puisse ne quasiment pas varier. Et le fait que  $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = K_s = Cte$  montre bien que la concentration en  $Pb^{2+}$  ne varie quasiment pas, comme on l'a dit à la question 6°) b).

8° a) Lors de la recharge, il se produit la même réaction, mais dans l'autre sens :



C'est une réaction qui est forcée grâce au branchement sur l'accu d'un générateur, qui apporte de l'énergie électrique.

8° b) Si on recharge sous une tension trop forte, on réalise l'électrolyse de l'eau, avec un dégagement de dioxygène et de dihydrogène, qui ferait gonfler l'accu.