

Exercice 1 : Retour sur le TP**1.1 Titrage des ions chlorure par argentimétrie**

On réalise le titrage d'un volume $V_0 = 20$ mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl à la concentration C_0 inconnue, par une solution de nitrate d'argent AgNO_3 à $c_1 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

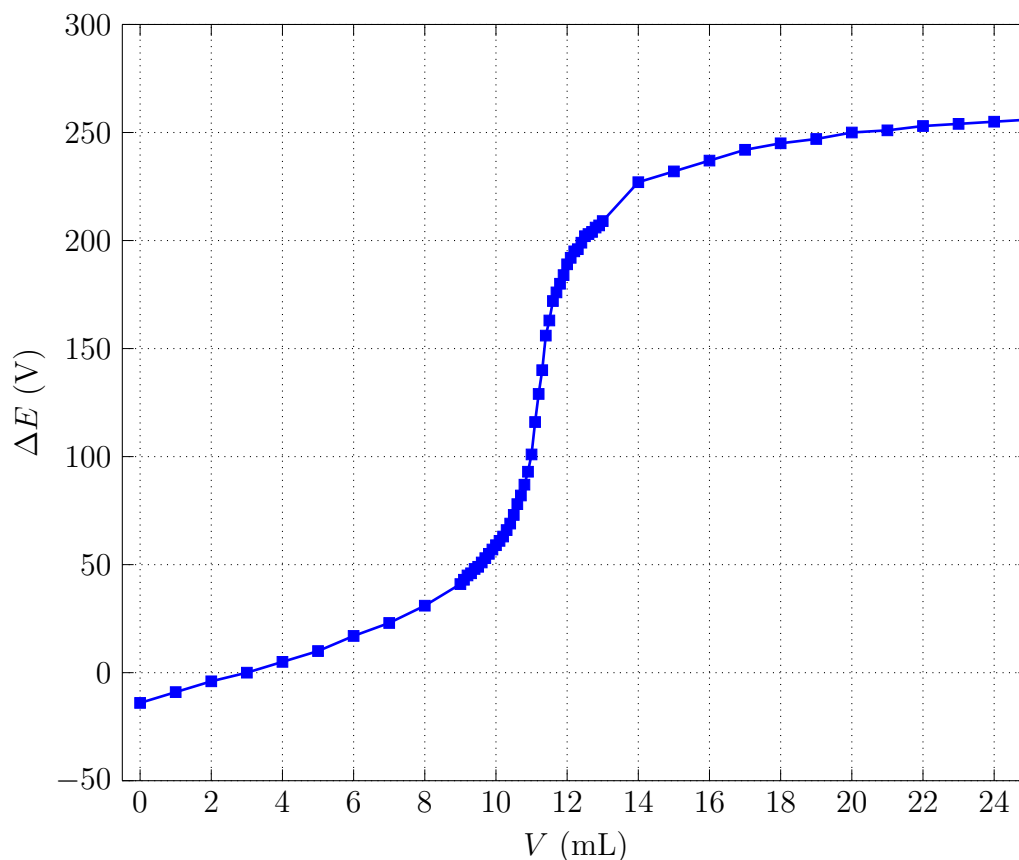
On effectue le suivi du titrage par potentiométrie. L'électrode de mesure est une électrode d'argent. Pour être sûr que les électrodes soient bien immergées, on rajoute un volume $V' = 20$ mL d'eau distillée. Le suivi potentiométrique repose sur la mesure de la tension entre l'électrode de mesure (électrode d'argent) et une électrode de référence au sulfate mercurieux (ESM).

Les mesures obtenues par un groupe sont présentées ci-dessous (on note V le volume versé à la burette) :

V (en mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9,2	9,4	9,6	9,8	10	10,2
ΔE (en mV)	-14	-9	-4	0	5	10	17	23	31	41	45	48	51	55	59	63

V (en mL)	10,4	10,6	10,8	11	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9	12
ΔE (en mV)	69	78	87	101	116	129	140	156	163	172	176	180	184	189

V (en mL)	12,2	12,4	12,6	12,8	13	14	15	16	18	20	22	24	25
ΔE (en mV)	195	199	203	206	209	227	232	237	245	250	253	255	256



1. Sachant que la réaction de titrage est une réaction de précipitation, écrire cette réaction et calculer sa constante d'équilibre. On donne $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$.
2. Démontrer la relation à l'équivalence. En déduire la concentration C_0 .
3. Avant l'équivalence, exprimer $[\text{Ag}^+]$ en fonction de $[\text{Cl}^-]$, en déduire E_{Ag} en fonction de V .
4. Après l'équivalence, exprimer $[\text{Ag}^+]$ en fonction de V , en déduire E_{Ag} en fonction de V .
5. Justifier alors l'usage d'une électrode d'argent pour le suivi de ce titrage.
6. Retrouver la valeur du pK_s de AgCl à partir du relevé de E pour deux volumes bien choisis. On pourra pour l'application numérique prendre :

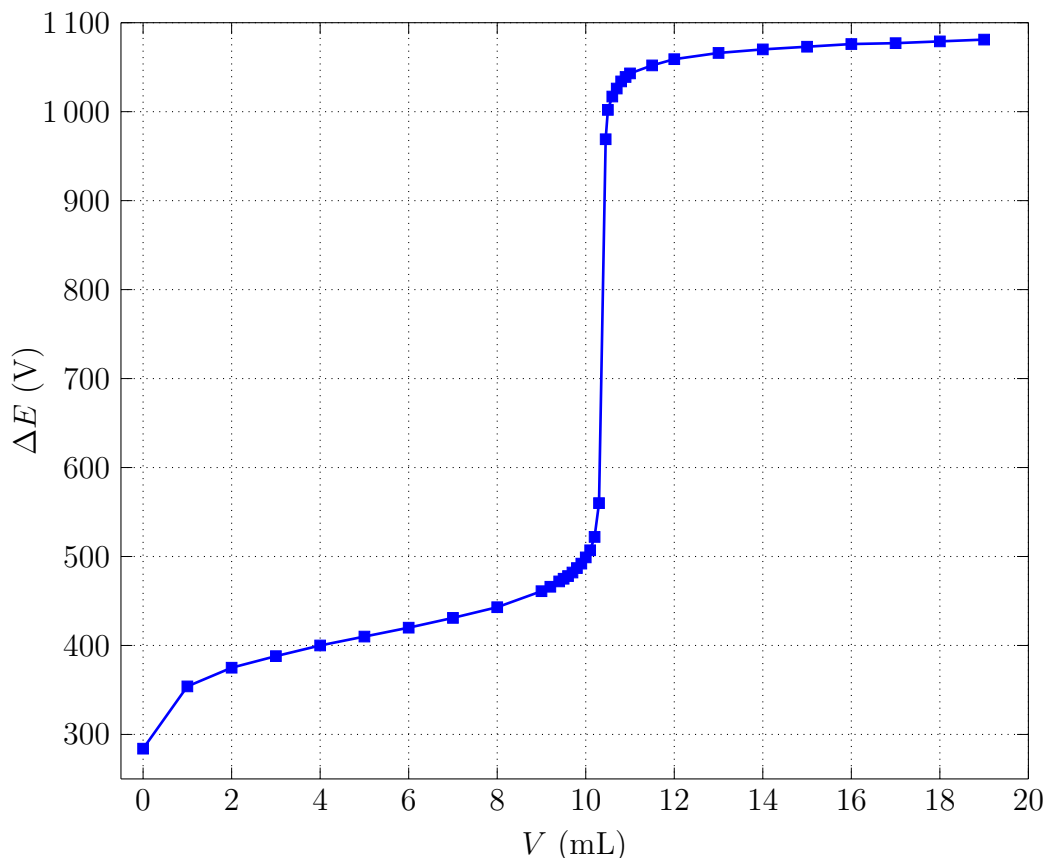
$$u = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 58 \text{ mV} \quad \text{à} \quad 20^\circ\text{C}$$

1.2 Dosage du sel de Mohr

Le sel de Mohr est un solide ionique de formule chimique $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{(\text{s})}$, de masse molaire $M = 392,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nous avons à disposition une solution obtenue après dissolution complète d'une masse m de ce solide. Le but du dosage est de déterminer cette masse.

Le potentiel de la solution est suivi grâce à deux électrodes : une électrode de platine et d'une électrode de référence au calomel saturé.

On introduit dans un bécher $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ de la solution de sel de Mohr, 60 mL d'eau distillée et 20 mL d'acide sulfurique; on dose cette solution à l'aide d'une solution de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V le volume versé à la burette.



Les couples mis en jeu dans le dosage sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($E_1^\circ = 1,51 \text{ V}$) et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$).

1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
2. Justifier l'ajout d'acide sulfurique.
3. Définir l'équivalence et déterminer la concentration en ions fer, en déduire la masse de sel de Mohr dissoute dans un litre de solution.
4. Justifier sans long calculs l'existence d'un saut de potentiel. On pourra considérer que le pH de la solution est voisin de 1.

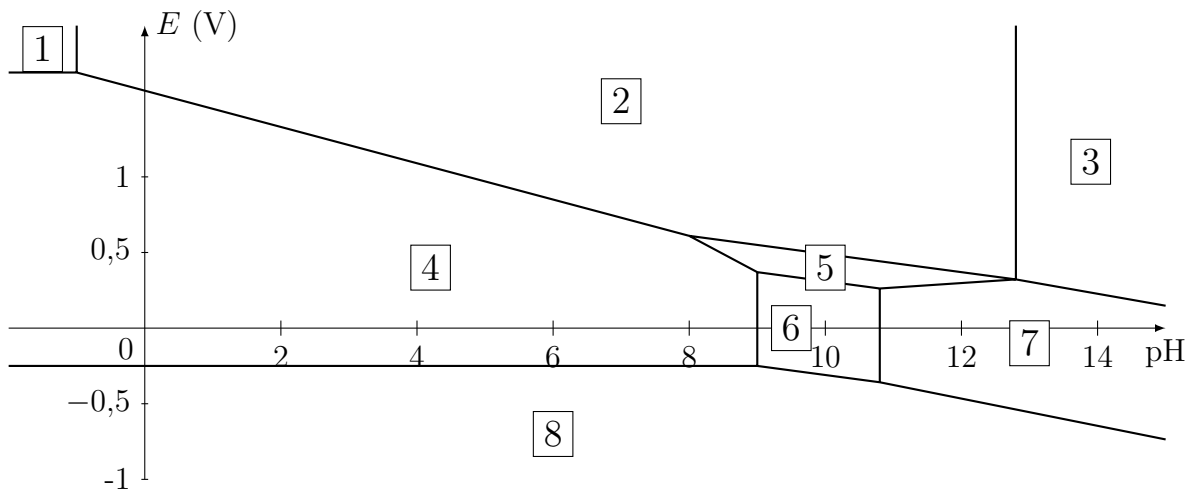
Exercice 2 : Batterie au plomb

Données :

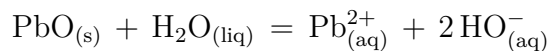
- Masse d'un nucléon : $m_N = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$;
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- Masse molaire du Plomb : $M(\text{Pb}) = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Masse molaire du soufre : $M(\text{S}) = 32,065 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Masse molaire de l'oxygène : $M(\text{O}) = 15,9994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- produit de solubilité $K_s(\text{PbSO}_4) = 1,0 \times 10^{-8}$;
- Faraday : $\mathcal{F} = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- On pose $u = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} = 0,06 \text{ V}$.
- Le plomb est un conducteur métallique. $\text{PbSO}_{4(s)}$ et $\text{PbO}_{2(s)}$ sont des isolants électriques.

2.1 Diagramme E/pH du plomb

La figure ci-dessous donne le diagramme potentiel-pH du plomb pour des concentrations en espèces dissoutes $c = 10^{-4} \text{ mol/L}$. Les espèces présentes dans ce diagramme sont : $\text{Pb}_{(s)}$, $\text{Pb}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Pb}_{(aq)}^{4+}$, $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$, $\text{PbO}_{2(s)}$, $\text{PbO}_{(s)}$, $\text{HPbO}_{2(aq)}^-$ et $\text{PbO}_{3(aq)}^{2-}$.



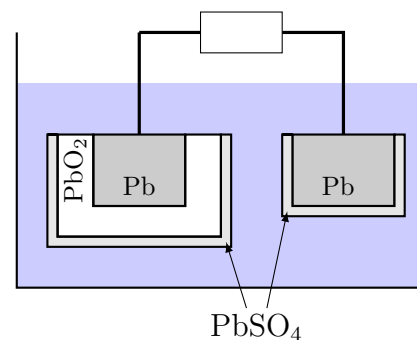
1. Affecter les différentes espèces dans les domaines correspondants. On expliquera brièvement le raisonnement.
2. Déterminer par le calcul la pente séparant les domaines 2 et 4.
3. Le segment vertical AB coupe l'axe des abscisses à $\text{pH} = 9$. Calculer la valeur du produit de solubilité de l'équation de dissolution :



4. Estimer les potentiels standards des couples $\text{PbO}_{2(s)}/\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}$.
5. En déduire, à l'aide de $K_s(\text{PbSO}_{4(s)})$, les potentiels standards $E^\circ(\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)})$ et $E^\circ(\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}_{(s)})$. Les ions sulfate ne jouent pas de rôle rédox et peuvent être utilisés pour l'équilibre de la demi-équation.

2.2 Accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb fait intervenir les couples $\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$ et $\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}_{(s)}$. En pratique, il est constitué d'une plaque de plomb spongieux et d'une plaque de plomb dont les alvéoles sont tapissées de $\text{PbO}_{2(s)}$, immergées dans une solution concentrée d'acide sulfurique (pH proche de 0). On considérera que l'activité des ions sulfates est égale à 1. Le schéma de principe de l'accumulateur en fonctionnement est présenté ci-contre.



6. Reproduire le schéma du montage en situation de décharge. Indiquer les demi-équations aux électrodes, l'équation bilan, le sens du courant, la cathode et l'anode. Vous pourrez vous aider du diagramme E/pH du plomb.
7. Quels rôles joue le plomb à l'anode ? À la cathode ?
8. Expliquer pourquoi on place les deux plaques dans un même bécier sans utiliser de pont salin.
9. Pourquoi les électrodes de plomb sont-elles alvéolées ?
10. À l'aide des résultats de la partie précédente, déterminer la valeur de la force électromotrice d'un accumulateur au plomb chargé.

2.3 Construction d'une batterie au plomb (*)

Afin de fabriquer une batterie au plomb au laboratoire de chimie, on place 2 lames de plomb pur dans un bécier contenant une solution aqueuse d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On charge ensuite une première fois l'accumulateur, en appliquant une tension entre les deux lames de plomb. On observe l'apparition de dioxyde de plomb ($\text{PbO}_{2(s)}$) se déposant sur toute la surface de l'anode et, après un certain temps, un dégagement gazeux à la cathode.

11. Le plomb est-il stable dans cette solution ? Écrire la réaction chimique correspondante.
12. Proposer une explication pour le fait que tout le plomb ne se dissout pas en solution.
13. Quelle est, avant la charge, la différence de potentiel entre les deux électrodes ?
14. Identifier les composés créés lors de la charge avant et pendant le dégagement gazeux. Écrire les quatre demi-équations correspondantes (deux avant le dégagement gazeux et deux pendant le dégagement gazeux).
15. Quelle masse de dioxyde de plomb PbO_2 se forme-t-il lors de la première charge de la batterie, effectuée pendant une heure sous un courant constant $I = 2,0 \text{ A}$? On négligera la phase sans dégagement gazeux.
16. On constate qu'au bout d'un certain temps, le courant ne passe presque plus. Expliquer pourquoi.

2.4 Capacité d'une batterie au plomb (*)

On cherche à estimer la capacité énergétique massique d'une batterie au plomb, c'est-à-dire la quantité d'énergie que l'on peut stocker dans 1 kg de batterie au plomb.

17. Sous quelle forme se trouve l'élément plomb lorsque la batterie est totalement déchargée ?
18. Écrire l'équation de charge de la batterie.
19. En déduire la composition d'1 kg de batterie au plomb totalement déchargée en négligeant toute autre espèce que les réactifs.
20. Quelle est la capacité de cette batterie ?
21. Sachant que la batterie au plomb délivre en réalité 2,1 V, calculer la capacité énergétique de cette batterie.
22. La capacité énergétique massique réelle d'une batterie au plomb est d'environ 20 à 40 $\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$. Comment expliquer l'écart avec notre prédiction ?