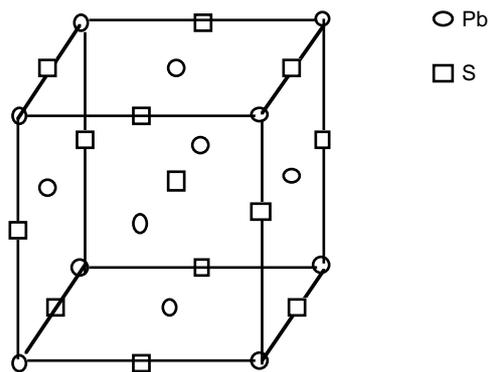


- 1- PbS a la même structure que NaCl : deux réseaux cfc décalés de $a/2$.



- 2- La coordinnence est le nombre de plus proches voisins de chaque type d'ions. PbS a une coordinnence 6-6

3-

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z(M_S + M_{Pb})}{N_A a^3}$$

où Z est la multiplicité de la maille ($Z = 8/8 + 6/2 = 4$) M_X la masse molaire de X et N_A le nombre d'Avogadro.

- 4- Il doit y avoir contact entre ions de signes opposés et non contact entre ions négatifs (les plus gros) donc $a = 2(r_+ + r_-)$ et $a\sqrt{2} \leq 4r_-$

Soit $r_+ \geq (\sqrt{2} - 1)r_-$ ce qui est vérifié ici.

- 5- La variance v est le nombre de paramètres intensifs indépendants permettant de décrire le système. Sa valeur est calculée par la formule de Gibbs : $v = 4 + 2 - 3 - 1 = 2$. On peut choisir deux paramètres : T et P.

- 6- $\Delta_r H^\circ = -827, 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La réaction est exothermique.

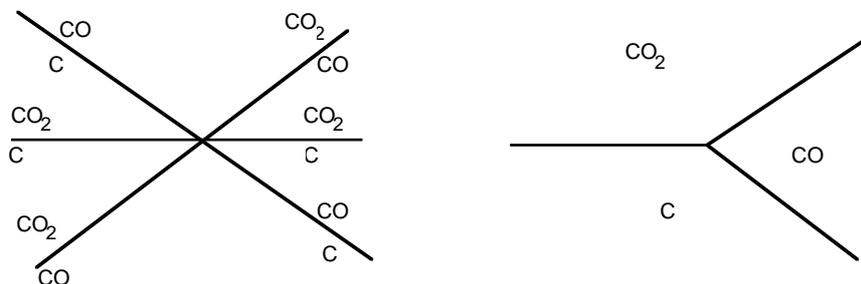
- 7- Loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ donc pour cette réaction K diminue si T augmente.

- 8- $A = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln\left(\frac{p_{SO_2}^2}{p_{O_2}^3}\right) = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln\left(\frac{x_{SO_2}^2 P^\circ}{x_{O_2}^3 P}\right)$

Si P augmente l'affinité chimique A augmente donc la réaction se déplace vers la droite. Cela correspond au principe de modération de Le Chatelier : quand P augmente le système évolue dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz.

- 9- Approximation d'Ellingham : on considère $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ comme indépendants de la température donc $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ est une fonction affine de T.

- 10- Dans le diagramme d'Ellingham, on place l'oxyde au dessus de la droite : on voit qu'il va y avoir dismutation de CO pour des températures inférieures à 980K, d'où le second diagramme simplifié



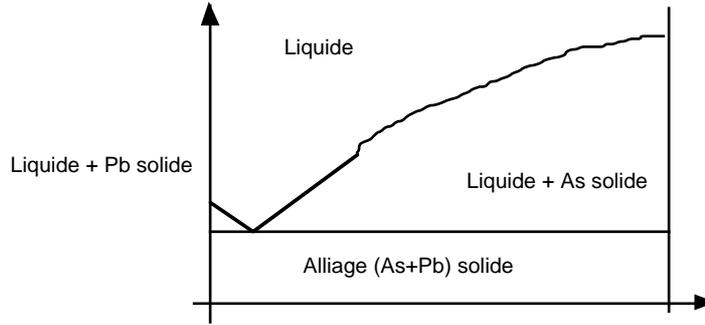
- 11-a) La réduction de PbO par C est possible si la droite PbO/Pb est au dessus de la droite CO_2/C donc on lit $T > 230K$ environ.

- 11-b) $2PbO_s + C_s \rightleftharpoons 2Pb_s + CO_{2g}$ $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ = 45 - 0, 205T (\text{kJ.mol}^{-1})$
 $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ donne $T_i = 45/0, 205 = 225K$ ce qui correspond au a). $K > 1$ si $T > T_i$ et $K < 1$ si $T < T_i$

- 11-c) $A = -\Delta_r G^\circ(T) - RT \ln\left(\frac{p_{CO_2}}{P^\circ}\right)$. Pour $p_{CO_2} = P^\circ$, $A = -\Delta_r G^\circ(T)$. Le signe de A donnera le sens d'évolution.

12- La réduction par CO est possible pour $T > 980K$ quand CO est stable : la droite PbO/Pb est au dessus de la droite CO_2/CO

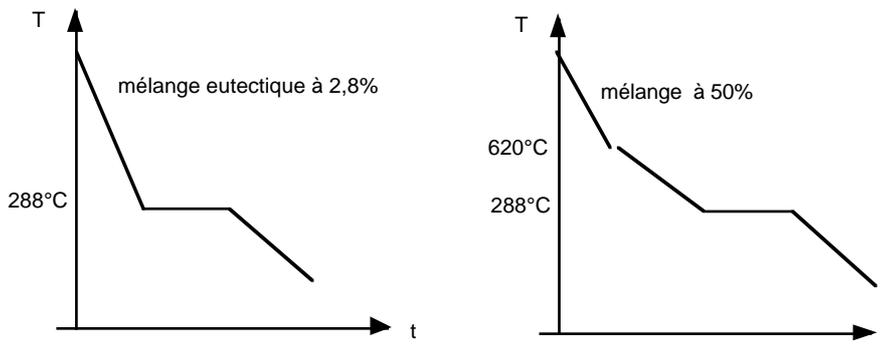
13-



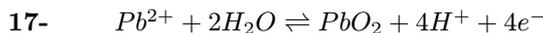
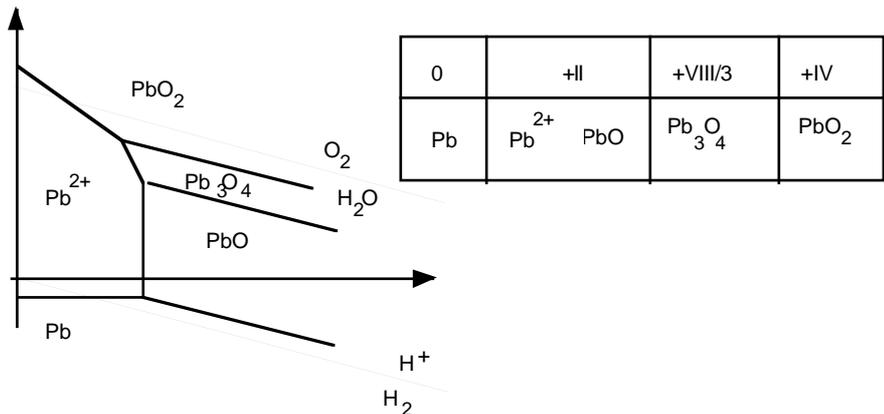
L'alliage est un mélange hétérogène des deux solides car pour un mélange homogène le diagramme comporte un fuseau comme pour l'équilibre liquide-vapeur.

14- L'alliage à 2,8% de As est le mélange eutectique. Il change d'état à température constante comme un corps pur.

15-



16- On place les espèces de bas en haut par degré d'oxydation croissant, et pour un même degré, l'oxyde à droite de l'ion.



A pH=0 pour $c_o = 1mol.L^{-1}$ on lit $E(PbO_2/Pb^{2+}) = E^o(PbO_2/Pb^{2+}) = 1,47V$

18- Pour O_2/H_2O , $E = 1,23 - 0,06pH$ et pour H^+/H_2 , $E = -0,06pH$ (voir courbes ci-dessus question 16)

19-a) Le plomb est instable dans l'eau. Il est oxydé selon la réaction : $Pb + 2H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + H_2$ en milieu acide ($pH < 6,3$) et $Pb + 2H_2O \rightleftharpoons PbO + H_2 + 2OH^-$ en milieu neutre ou basique ($pH > 6,3$)

19-b) $PbO_2 + Pb + 4H^+ \rightleftharpoons 2Pb^{2+} + 2H_2O$; il s'agit d'une amphotérisation.

19-c) Il s'agit de réactions lentes car faisant intervenir des solides. Si l'accumulateur n'est pas utilisé pendant longtemps, les réactions lentes d'oxydation de Pb et de réduction de PbO_2 par l'eau vont pouvoir s'effectuer de manière non négligeable. La concentration de Pb^{2+} va augmenter ce qui va diminuer le fem de la pile.

20- Comme $pH < 0,5 < 1,9 - 1$, HSO_4^- et H_3O^+ (noté H^+ dans la suite) sont les espèces majoritaires.

21-a) $Pb^{2+} + HSO_4^- \rightleftharpoons PbSO_4 + H^+$ de constante $K = \frac{K_a}{K_s} = 10^{5,9} \gg 1$

21-b) En milieu sulfurique concentré donc acide, $[HSO_4^-] \approx [H^+]$ est grande et $K \gg 1$ donc $PbSO_4$ précipite. On en déduit $[Pb^{2+}] \approx 1/K = 10^{-5,9} mol.L^{-1} = cste$

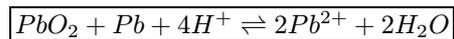
22-a) La borne positive est PbO_2 dont le potentiel est le plus grand.

22-b) Pour PbO_2/Pb^{2+} $E_1 = 1,47 - 0,03 \lg[Pb^{2+}] - 0,12pH = 1,41 - 0,12pH(V)$
 Pour Pb^{2+}/Pb $E_2 = -0,12 + 0,03 \lg[Pb^{2+}] = -0,30V$. La fem de la pile est donc

$$e = E_1 - E_2 = 1,35 - 0,12pH(V)$$

22-c) On se place en milieu très acide car la fem décroît si le pH augmente.

22-d) Lors de la décharge les électrons arrivent à la borne positive où il y a donc réduction selon $PbO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$. A la borne négative, il y a oxydation du plomb : $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$. D'où le bilan :



23-a) On recharge avec un générateur extérieur qui impose le sens du courant opposé au sens spontané de la pile. Il se produit les réactions inverses des précédentes.

23-b) Si la tension est trop forte, il peut y avoir en plus oxydation de l'eau à l'anode et réduction de H^+ à la cathode, ce qui produit des dégagements de O_2 et H_2 . La pression va augmenter dans l'accumulateur s'il est scellé et il risque d'exploser.