

Cinétique

Les principaux produits issus de la décomposition thermique du tétraéthyle de plomb $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4$, composé gazeux "autrefois" utilisé comme antidétonant, sont du plomb métallique et du butane (linéaire ou ramifié) gazeux.

Lors d'une expérience à 548 K à volume constant, commencée avec du tétraéthyle de plomb pur, la pression en gaz augmente comme suit :

t (en s)	0	60	110	155	297	362	564	infini
P (bar)	0,025	0,028	0,031	0,033	0,0375	0,039	0,043	0,050

1. Donner la représentation topologique du butane linéaire et de l'alcane ramifié de même formule brute. Donner le nom de cet alcane.
2. Rappeler la loi des gaz parfaits en indiquant les unités de chacun des termes de cette loi.
3. Donner le bilan de la réaction de décomposition du tétraéthyle de plomb.
4. La pression est proportionnelle à la quantité de matière totale en espèces gazeuses $n_{\text{gaz,tot}}$. Faire un bilan de matière.
En déduire la relation entre la quantité initiale de tétraéthyle de plomb n_0 , l'avancement de la réaction ξ et la valeur de $n_{\text{gaz,tot}}$.
Que vaut, en fonction de la pression initiale P_i , la pression $P_{1/2}$ dans le système, lorsque la moitié du tétraéthyle de plomb initialement présent a réagi ?
5. On suppose que la réaction est d'ordre 1.
Donner la relation entre le temps de demi-réaction τ et la constante de vitesse k dans ce cas. Donner une estimation de k .
6. Tracer un graphique avec en abscisse le temps et en ordonnée la pression. Pourquoi peut-on en déduire que la réaction n'est pas d'ordre 0 ?

Oxydoréduction

Dans un accumulateur au plomb (batterie de voiture), les deux couples redox mis en jeu font intervenir du plomb sous différents degrés d'oxydation:

- du plomb métallique Pb,
- du plomb au degré + II, sous forme du solide PbSO_4 (composé de Pb^{2+} et de SO_4^{2-}),
- du plomb au degré + IV, sous forme du dioxyde de plomb, solide de formule PbO_2

1. Écrire les deux demi-équations électroniques relatives aux couples ($\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$) et ($\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$) en faisant intervenir dans ces demi-équations électroniques l'ion sulfate SO_4^{2-} pour équilibrer l'élément soufre. Cet ion est apporté dans l'accumulateur par l'acide sulfurique H_2SO_4 .

2. Placer ces deux couples sur un axe des potentiels standard croissants. Indiquer le bilan de la réaction qui aura lieu spontanément.

On donne les potentiels standard des deux couples à 298 K :

$$E^\circ(\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4) = + 1,69 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{PbSO}_4 / \text{Pb}) = - 0,36 \text{ V}.$$

3. Donner l'expression de la loi de Nernst pour les deux couples étudiés. On donne $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06$.

4. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K et conclure sur le caractère total ou non de cette réaction.