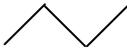


Proposition de correction

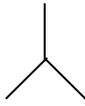
Cinétique

1. Représentation topologique :

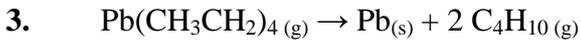
butane C_4H_{10}



méthylpropane



2. équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$ (P en Pa, V en m^3 , n quantité de gaz en mol, R constante des gaz parfaits en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ et T en K).



4. Tableau d'avancement :

	$Pb(CH_3CH_2)_4(g)$	\rightarrow	$Pb(s)$	$+$	$2 C_4H_{10}(g)$	$n_{\text{gaz,tot}}$
État i	n_0		0		0	n_0
État f	$n_0 - \xi$		ξ		2ξ	$n_0 + \xi$

☞ Ne pas compter la quantité de plomb solide dans $n_{\text{gaz,tot}}$

Initialement, la pression est : $P_i = n_0 \frac{RT}{V}$.

Lorsque la moitié du tétraéthyle de plomb initialement présent a réagi, l'avancement de la réaction est $\xi = \frac{n_0}{2}$

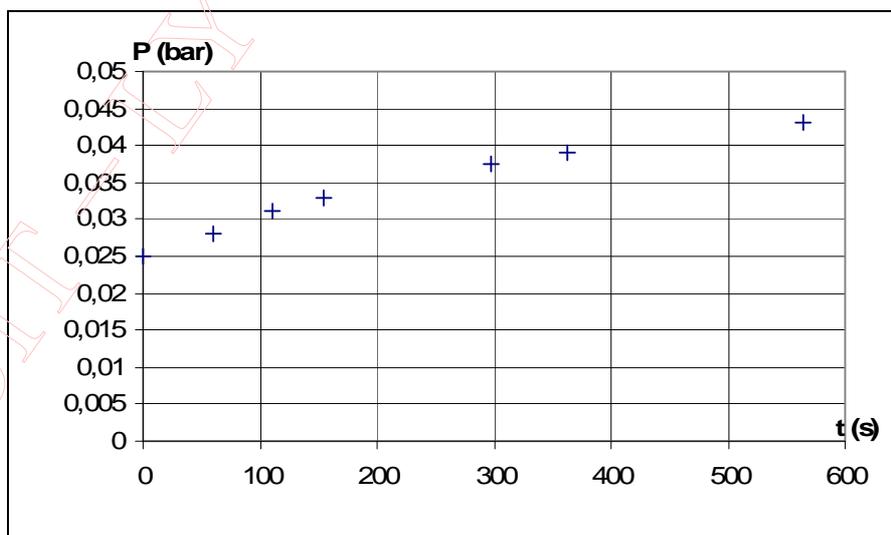
donc la pression du système est $P_{1/2} = (n_0 + \xi) \frac{RT}{V} = \frac{3}{2} (n_0 \frac{RT}{V}) = \frac{3}{2} P_i$.

5. L'hypothèse de l'ordre 1 pour la réaction permet d'écrire que le temps de demi-réaction est (cf cours) :

$$\tau = \frac{\ln 2}{k}$$

Or, par définition, τ est le temps nécessaire pour que la moitié du tétraéthyle de plomb initialement présent réagisse et d'après ce qui précède, la pression exercée par les gaz du système est $P_{1/2} = \frac{3}{2} P_i = \frac{3}{2} \times 0,025 = 0,0375$ bar. Cette pression est atteinte à $t = 297$ s = τ donc la constante de vitesse est :

$$k = \frac{\ln 2}{297} = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$



Une réaction d'ordre 0 est une réaction pour laquelle la vitesse de réaction est constante au cours du temps. La pression augmenterait dans ce cas de façon affine ce qui n'est pas le cas ici. Donc l'ordre 0 est une hypothèse à exclure.

démonstration

La vitesse v de réaction est : $v = \frac{d\xi}{dt}$, or à l'instant t , $P = (n_0 + \xi) \frac{RT}{V}$ et $dP = d\xi \times \frac{RT}{V}$ (R, T et V constantes).

Donc $\frac{dP}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \times \frac{RT}{V}$. En posant : $c = \frac{RT}{V} = \text{constante}$, on a

$$v = \frac{1}{c} \times \frac{dP}{dt}$$

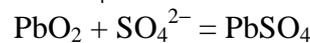
$\frac{dP}{dt}$ est la valeur du coefficient directeur de la tangente à la courbe $P = f(t)$ en chaque point. La vitesse de réaction v à l'instant t est donc proportionnelle à $\frac{dP}{dt}$. La courbe montre que $\frac{dP}{dt}$ diminue quand t augmente ce qui ne peut correspondre à une réaction d'ordre 0.

Oxydoréduction

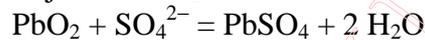
1.

Couple $\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$

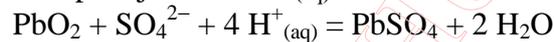
→ On équilibre l'élément soufre S par ajout de SO_4^{2-}



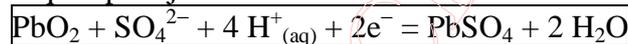
→ On équilibre l'élément oxygène O par ajout de $2 \text{H}_2\text{O}$



→ On équilibre l'élément hydrogène H par ajout de $4 \text{H}^+_{(\text{aq})}$



→ On équilibre les charges électriques par ajout de 2 électrons

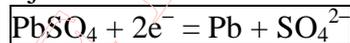


Couple $\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$

→ On équilibre l'élément soufre S par ajout de SO_4^{2-}



→ On équilibre les charges électriques par ajout de 2 électrons



2. Ox / Red \uparrow E° (V) 298 K

$\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$ 1,69

$\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$ -0,36

Spontanément, l'oxydant du couple de plus fort potentiel oxyde le réducteur du couple de plus faible potentiel.

Dans les conditions standard, PbO_2 oxyde Pb. L'équation-bilan de la réaction de fonctionnement s'écrit :



La réaction est exoénergétique : l'énergie chimique libérée est transformée en partie en énergie électrique.

3. Formules de Nernst : (l'activité d'une espèce X dissoute en solution diluée est : $a = \frac{[X]}{c^\circ}$; si on se dispense d'écrire c° , on obtient a identique à $[X]$ en gardant à l'esprit qu'il s'agit de la valeur de la concentration de X exprimée en mol/L).

Couple $\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$: $E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \times \log[\text{H}^+]^4 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

Couple $\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$: $E_2 = E^\circ_2 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$

4. La condition d'équilibre impose l'égalité des potentiels d'électrode : $E_1 = E_2$

$$E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \times \log[\text{H}^+]^4 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = E^\circ_2 + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{0,06}{2} \times \left(\log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]} - \log [\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}] \right)$$

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{0,06}{2} \times \left(\log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]} + \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]} \right)$$

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{0,06}{2} \times \left(\log \frac{1}{[\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]^2} \right)$$

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{0,06}{2} \times \log K^{\circ}$$

$$K^{\circ} = 10^{\left(\frac{2}{0,06} \times (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2) \right)} = 10^{\left(\frac{2 \times 2,05}{0,06} \right)} = 10^{68}$$

La réaction $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{SO}_4^{2-} = 2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ est quasi-totale.

La réaction inverse est possible : la batterie (d'accumulateurs) fonctionne alors en récepteur (utilisation d'un chargeur fonctionnant en générateur de f.é.m. > f.é.m. de la batterie) dans un montage en opposition.

Ceci n'est possible que sur des batteries dont l'entretien est possible avec ouverture des 6 compartiments de la batterie (la recharge électrolyse l'eau avec dégagement gazeux donc risque de surpression).