$PbO_2(s)/Pb^{2+}$

VO_2^+ / VO^{2+}

VO_2^+ : n.o(V) + 2(-2) = +1

$\Rightarrow$ **n.o(V) = +5**

VO^{2+} : n.o(V) - 2 = +2

n.o(V) = 4.

$\Rightarrow VO_2^+ \rightarrow$ ox.

$VO^{2+} \rightarrow$ Red.

$Pb(NO_3)_2 \longrightarrow Pb^{2+} + 2\,NO_3^-$ ← très soluble

C = 0.2 mol.L^{-1}

V = 100 cm3

milieu acide car pH < 7 :

- $[VO_2^+] = 10^{-2}$ mol.L^{-1}
- $[VO^{2+}] = 0,13$ mol.L^{-1}

V = 100 Cm3

PH = 0

1) $E_1^\circ(PbO_2(s)/Pb^{2+}) = 1,45V$

$E_2^\circ(VO_2^+ / VO^{2+}) = 1V.$

oxydant le plus fort → PbO_2 ; Pb^{2+}

VO_2^+ ; VO^{2+} ← Réducteur le + fort.

① $PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$

② (x2) $VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + 2H^+ + 1e^-$

①

① $PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$

② $2VO^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2VO_2^+ + 4H^+ + 2e^-$

$$PbO_2(s) + 2VO^{2+} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2VO_2^+$$

① $E_1 = E_1^\circ + \frac{0,059}{2} \log\left(\frac{[H^+]^4}{[Pb^{2+}]}\right)$

$= 1,45 - 0,0295 \log\left(\frac{1}{0,2}\right)$

$pH = 0 \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH} = 10^0 = 1$

$\Rightarrow E_1 = 1,45 + 0,03\,(0,699)$

$\Rightarrow \underline{E_1 = 1,471V}$

$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[VO_2^+][H^+]^2}{[VO^{2+}]}\right)$

$= 1 + 0,06 \log\left(\frac{10^{-2} \times 1}{0,13}\right)$

$\Rightarrow E_2 = 1 + 0,06 \times (-1,114)$

$\Rightarrow E_2 = \underline{0,933V}$ ou E_1°) E_2°

Fonctionnement de la pile :

Réduction $E_1 > E_2$ oxydation

(+) (−)

La cathode est en Pb

l'anode est en Pt.

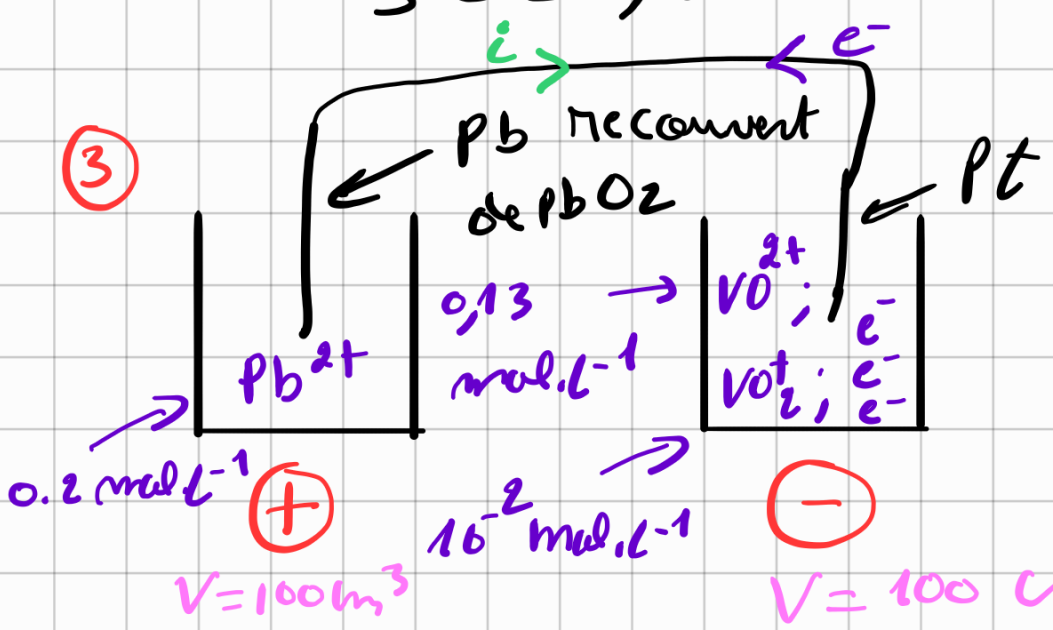
F.e.m

$E = E_{cathode} - E_{anode}$

$= E_1 - E_2$

$= 1,471 - 0,933$

$\Rightarrow E = 0,538V$



Le sens du courant est opposé à celui des électrons.

4) $PbO_2(s) + 2VO^{2+} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2VO_2^+$

$$K = 10^{\frac{2(E^\circ_1 - E^\circ_2)}{0,059}}$$

$$= 10^{\frac{2(1,45-1)}{0,059}}$$

$\Delta E^\circ = \frac{0,059}{n} \log K$

$K = 10^{15} \gg 10^4$

$\Rightarrow$ réaction totale

$PbO_2(s) + 2VO^{2+} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2VO_2^+$

$t=0$	S	0,13 M	0,2 M	10^{-2} M
t	/	$0,13 - 2\xi$	$0,2 + \xi$	$10^{-2} + 2\xi$
$\rightleftharpoons$	/	$0,13 - 2\xi_{max}$	$0,2 + \xi_{max}$	$10^{-2} + 2\xi_{max}$

$0,13 - 2\xi = 0$

$\Rightarrow \xi = 0,065 \text{ mol.L}^{-1}$

$\Rightarrow [Pb^{2+}] = 0,2 + 0,065$

$= 0,265 \text{ mol.L}^{-1}$

$[VO_2^+] = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$.

(5) $[Pb^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$\frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]}$ à l'équilibre = ?

à l'équilibre, la f.e.m de la pile est nulle ($E_{pile} = 0$) $\Rightarrow$

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E_{VO_2^+/VO^{2+}}$$

$PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$.

$$E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^\circ_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log\left(\frac{[H_3O^+]^4}{[Pb^{2+}]}\right)$$

or $E_{PbO_2/Pb^{2+}} = 1,471$

à l'équilibre $E_{VO_2^+/VO^{2+}} = 1,471V$.

on résout pour le rapport $\frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]}$

$$VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + 2H^+ + 1e^-$$

$$E_{VO_2^+/VO^{2+}} = E^\circ_{VO_2^+/VO^{2+}} + \frac{0,059}{1} \log\left(\frac{[VO_2^+][H^+]^2}{[VO^{2+}]}\right)$$

$$= 1,471V.$$

$$\Rightarrow 1,471 = 1 + 0,059 \log\left(\frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]}\right)$$

$$\Rightarrow \log\left(\frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]}\right) = \frac{0,471}{0,059} \approx 8$$

$$\Rightarrow \frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]} = 10^8$$

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log\left(\frac{[ox]^n}{[red]^m}\right).$$

E de la pile

$E^\circ = E^\circ_{ox} - E^\circ_{red}$

$$\Delta E^\circ = \frac{0{,}059}{n} \log K$$

n ← nb d'e^- échangés.

$K > 10^4 \Rightarrow$ Réaction totale et spontanée dans le sens direct.

$$\log x = a \iff x = 10^a$$

$$\frac{[VO_2^+]}{[VO^{2+}]} \simeq 10^8 \Leftrightarrow [VO_2^+] = 10^8 [VO^{2+}]$$

$\Rightarrow VO^{2+}$ est presque entièrement oxydé en VO_2^+ à l'équilibre

(6) $pK_s(PbSO_4) = 7,7$.

$0,1\ mol.L^{-1}$ → Pb^{2+} ; $2NO_3^-$; $2K^+$; SO_4^{2-}

$V = 100\ cm^3 = 100\ mL = 0,1\ L$

KSO_4 { $m = 2,6\ g$; $M(K) = 39\ g.mol^{-1}$; $M(S) = 32\ g.mol^{-1}$; $M(O) = 16\ g.mol^{-1}$

$$Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2NO_3^-$$

$$K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{2-}$$

f.e.m $= E_{pile} = E_{ox} - E_{red}$

$= E_{PbO_2/Pb^{2+}} - E_{VO_2^+/VO^{2+}}$

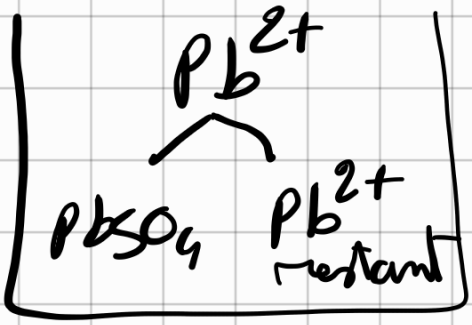
$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4$$

$$K_{PS} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$\Rightarrow K_S = 10^{-pKS} = 10^{-7,7}$$

Pas tous le Pb^{2+} initialement introduit ($0,1\ mol.L^{-1}$) qui va réagir.

Il y a une partie de Pb^{2+} qui va former le précipité $PbSO_4$



$V = 0,1\ L$.

Calculons $[Pb^{2+}]$ restante puis trouvons la nouvelle valeur de f.e.m.

$$K_{PS} = 10^{-7,7} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$\Rightarrow [Pb^{2+}] = \frac{K_{PS}}{[SO_4^{2-}]}$$

↗ qté restante à l'équilibre qui va réagir avec V_{O_2}

$[SO_4^{2-}]$?

$$n(K_2SO_4) = \frac{m(K_2SO_4)}{M(K_2SO_4)}$$

$m(K_2SO_4) = \underline{2,6\ g}$.

$$M(K_2SO_4) = 2 \times M(K) + M(S) + 4 \times M(O)$$
$$= (2 \times 39) + 32 + (4 \times 16)$$
$$= \underline{174\ g.mol^{-1}}$$

$$\Rightarrow n(K_2SO_4) = \frac{2,6}{174} = \underline{0,0149\ mol}.$$

$$K_2SO_4 \longrightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{n(SO_4^{2-})}{V_{solution}}$$

$$= \frac{0,0149\ mol}{0,1\ L}$$

$$\Rightarrow [SO_4^{2-}]_0 = \underline{0,149\ mol.L^{-1}}$$

on cherche $[SO_4^{2-}]_t$ restant après la précipitation

	Pb^{2+}	+ SO_4^{2-}	$\rightleftharpoons$ $PbSO_4(s)$
$t=0$	0,1	0,149	
t	$0,1-\xi$	$0,149-\xi$	
$\rightleftharpoons$	$0,1-\xi_{max}$	$0,149-\xi_{max}$	

Pb^{2+} : $\frac{0,1}{1} = 0,1$

SO_4^{2-} : $\frac{0,149}{1} = 0,149$

$0,1 < 0,149 \Rightarrow Pb^{2+}$ est le réactif limitant

$\Rightarrow 0,1 - \xi_{max} = 0$

$\Rightarrow \xi_{max} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

$\Rightarrow [SO_4^{2-}]_t = 0,149 - 0,1 = 0,049 \text{ M}$

$\Rightarrow [Pb^{2+}]_{éq} = \frac{K_{PS}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{10^{-7,7}}{0,049}$

$\Rightarrow [Pb^{2+}] = 4,072 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

$\Rightarrow E_1 = E_{PbO_2/Pb^{2+}} = E^{\circ}_{PbO_2/Pb^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log\left(\frac{[H_3O^+]^4}{[Pb^{2+}]}\right)$

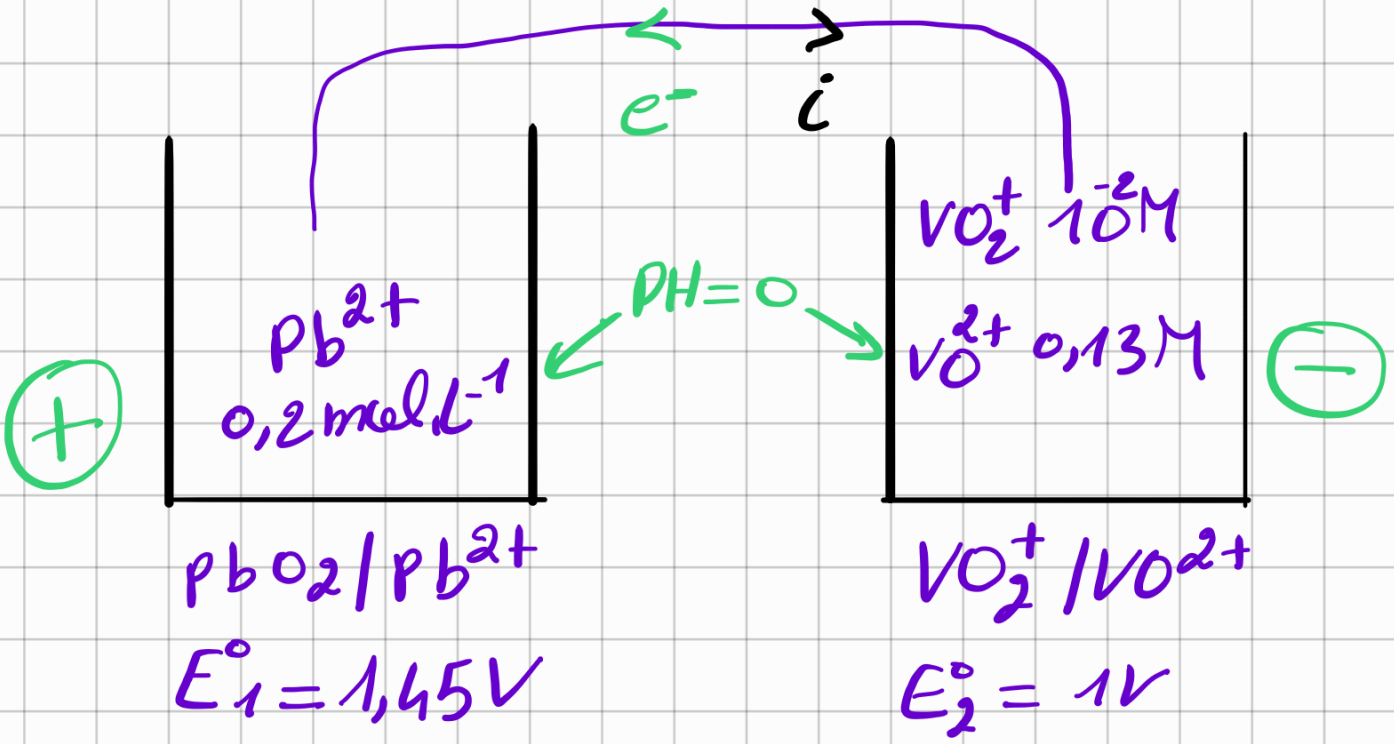
$$\Rightarrow E'_1 = 1{,}45 + \frac{0{,}059}{2} \log\left(\frac{1}{4{,}072 \times 10^{-7}}\right)$$

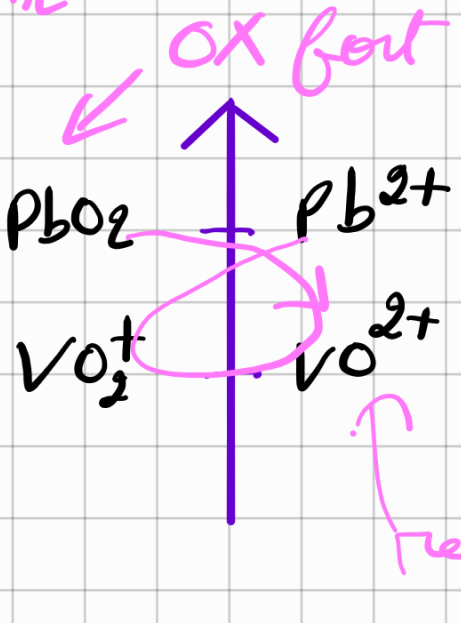
$$\Rightarrow \underline{E'_1 = 1{,}638\,V}$$

$E_2 = 0{,}933\,V = E_{Volt/Volt}$ reste inchangé.

$$F.e.m = E_{ox} - E_{Red}$$
$$= E'_1 - E_2$$
$$= 1{,}638 - 0{,}933$$

$$\Rightarrow \underline{f.e.m = 0{,}705\,V}$$





$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log\left(\frac{[ox]^n}{[Red]^m}\right)$$

$$\Delta E^\circ = \frac{0,059}{n} \log K. \qquad n = \text{nb d'é échangés}$$