

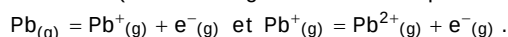
LE PLOMB

A) Etude structurale

1. Le numéro atomique du plomb est $Z = 82$. S'il n'était constitué que de protons sa masse serait de 82 g.mol^{-1} (masse molaire d'un proton $\approx 1 \text{ g.mol}^{-1}$). La présence de neutrons permet la stabilisation du noyau. Au-delà de $Z = 30$, le nombre N de neutrons vérifie approximativement $N \approx 1,8 Z$. On attend donc un nombre de neutrons voisin de 148, soit une masse molaire atomique de $148 + 82 = 230 \text{ g.mol}^{-1}$. L'ordre de grandeur est le bon.

N.B. pour le plomb, en réalité $A = Z + N = 206, 207$ ou 208 pour les isotopes les plus courants.

2. Les énergies de première (E_{I1}) et de deuxième (E_{I2}) ionisation sont les enthalpies standard de réaction des réactions suivantes (ou les énergies nécessaires pour réaliser ces réactions (données pour une mole)) :



Les photons d'un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 120 \text{ nm}$ ont une énergie $E = h \frac{c}{\lambda}$;

$$E = \frac{6.10^{-34} \times 3.10^8}{120.10^{-9}} = 1.5.10^{-18} \text{ J}$$

Pour ioniser un atome Pb en ion Pb^+ , l'énergie nécessaire est $\frac{E_{I1}}{N_A} = \frac{715.10^3}{6.10^{23}} \approx 1.2.10^{-18} < E$, la première ionisation est possible.

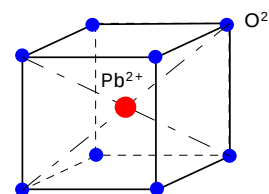
La seconde ionisation nécessite une énergie environ deux fois plus grande, l'énergie des photons ne sera pas suffisante.

3. Structure type CsCl (cations Pb^{2+} et anions O^{2-}) : contact des ions sur la diagonale du cube de côté a :

$$r_- + r_+ = \frac{\sqrt{3}}{2} a \Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot (r_- + r_+)$$

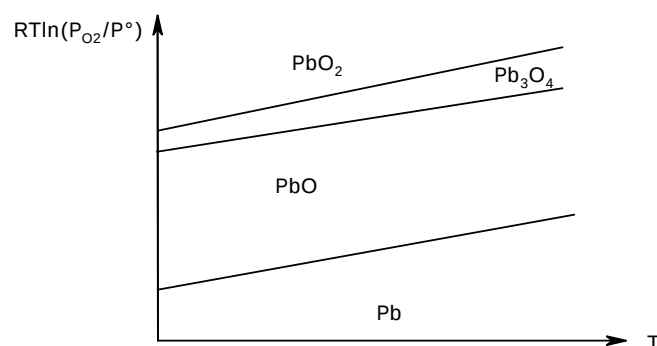
$$\text{masse volumique } \rho = \frac{m_{\text{Pb}} + \frac{1}{8} \times 8m_{\text{O}}}{a^3} = \frac{M_{\text{Pb}} + M_{\text{O}}}{N_A a^3} = \frac{M_{\text{Pb}} + M_{\text{O}}}{N_A \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot (r_- + r_+) \right)^3}$$

$$\rho = \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{M_{\text{Pb}} + M_{\text{O}}}{N_A (r_- + r_+)^3}$$



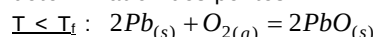
B) Oxydes de plomb, diagramme d'Ellingham

4. Enthalpie et entropie standard de réaction indépendantes de la température en dehors des changements de phase. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ est une fonction affine de T . Les changements de phase s'accompagnent de la modification des valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ d'où la succession de segments de droite (fonction affine par morceaux).
5. $\text{PbO} : +\text{II}$; $\text{Pb}_3\text{O}_4 : \text{VIII/III} \approx 2,7$; $\text{PbO}_2 : +\text{IV}$
6. Les domaines de stabilité (domaines d'existence) des espèces les plus oxydées correspondent aux pressions en dioxygène les plus élevées :

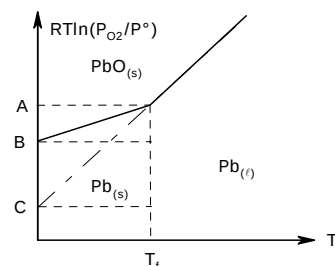
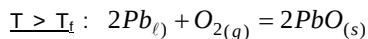


7. La fusion du plomb ($T_f = 600\text{K}$) se manifeste par une rupture de pente sur la droite frontière entre PbO et Pb.

détermination des pentes :



$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ_m(\text{PbO}_{(s)}) - 2S^\circ_m(\text{Pb}_{(s)}) - S^\circ_m(\text{O}_{2(g)}) \Rightarrow \text{pente} = a = -2S^\circ_m(\text{PbO}_{(s)}) + 2S^\circ_m(\text{Pb}_{(s)}) + S^\circ_m(\text{O}_{2(g)})$$



$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ_m(PbO_{(s)}) - 2S^\circ_m(Pb_{(l)}) - S^\circ_m(O_{2(g)}) \Rightarrow \text{pente} = b = -2S^\circ_m(PbO_{(s)}) + 2S^\circ_m(Pb_{(l)}) + S^\circ_m(O_{2(g)})$$

$$\text{d'où } a - b = 2S^\circ_m(Pb_{(s)}) - 2S^\circ_m(Pb_{(l)}) = -2\Delta_r S^\circ_{\text{fus}}(Pb) = \frac{-2\Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(Pb)}{T_f}$$

$$\left. \begin{array}{l} a = \frac{AB}{T_f} \\ b = \frac{AC}{T_f} \end{array} \right\} a - b = -\frac{BC}{T_f} \Rightarrow \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(Pb) = \frac{BC}{2} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \Delta_r H^\circ_{\text{fus}}(Pb) = \frac{10}{2} = \underline{\underline{5 \text{ kJ.mol}^{-1}}}$$

8. Les pentes des droites correspondent à l'opposé de l'entropie standard des réactions de formation de l'espèce oxydée par réaction de l'espèce réduite avec le dioxygène écrites avec un nombre stœchiométrique de 1 pour $O_{2(g)}$. L'entropie molaire standard du gaz O_2 est très supérieure à celles des espèces en phase condensées (Pb et ses oxydes). En négligeant ces dernières on obtient pour toutes les droites une pente : $-\Delta_r S^\circ = S^\circ_m(O_{2(g)})$. Les droites sont donc presque parallèles et leur pente permet de déterminer $S^\circ_m(O_{2(g)})$.

9. La situation considérée est décrite par $T = 1000 \text{ K}$ et $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar} \Rightarrow RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ} = 8,3 \times 1000 \times \ln 0,2$.

On calcule $\ln 0,2 = \ln 2 - \ln 10 = 0,7 - 2,3 = -1,6$ grâce au graphique de $x \rightarrow \ln x$ fourni.

$$RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ} = 8,3 \times 1000 \times -1,6 = \underline{\underline{-13 \text{ kJ.mol}^{-1}}}$$

Le point $(1000 \text{ K} ; -12,8 \text{ kJ.mol}^{-1})$ est situé dans le domaine de stabilité de PbO : ce traitement conduit donc à la formation de PbO .

C) Diagramme potentiel-pH

10. Les domaines des espèces les plus oxydées sont situés dans les zones de plus haut potentiel. A même nombre d'oxydation les espèces les plus basiques (oxydes et hydroxydes) sont situées dans les zones de pH le plus élevé. Le diagramme préliminaire ci-dessous (de gauche à droite les espèces de plus en plus basiques) permet d'attribuer les domaines :

n.o.			
+IV	Pb^{4+} <u>1</u>	PbO_2 <u>2</u>	PbO_3^{2-} <u>3</u>
+VIII/III	Pb_3O_4 <u>5</u>		
+II	Pb^{2+} <u>4</u>	PbO <u>6</u>	$HPbO_2^-$ <u>7</u>
0	Pb <u>8</u>		

11. Domaines 2 et 4 couple : $PbO_2 / Pb^{2+} : PbO_{2(s)} + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$

$$\text{Loi de Nernst : } E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^4}{[Pb^{2+}]} \Rightarrow \boxed{E = \text{cste} - 0,12 \text{ pH}}. \text{ La pente est de } \underline{\underline{-0,12 \text{ V}}}.$$

12. La frontière AB sépare les domaines 4 et 6.



La constante de cet équilibre est l'inverse du produit de solubilité recherché.

La frontière correspond au pH de début de précipitation pour une solution de concentration c en Pb^{2+} .

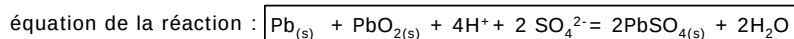
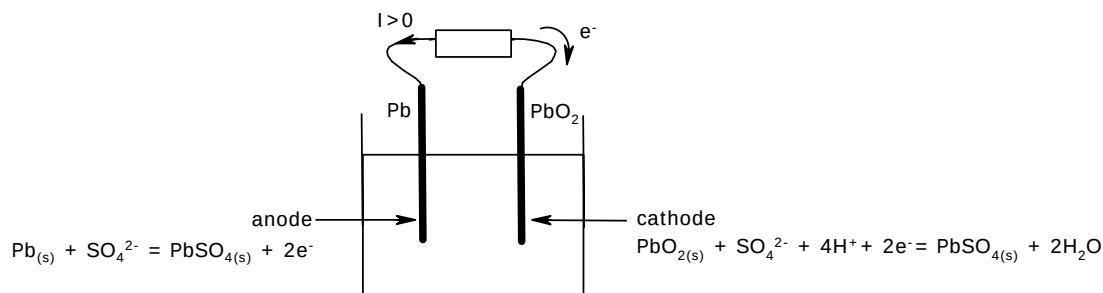
Or le début de précipitation correspond à la situation vérifiant $K_s = [Pb^{2+}] \cdot [HO^-]^2$ (le précipité existe) avec $[Pb^{2+}] = c$ (la quantité de précipité est infime donc le plomb est majoritairement sous forme Pb^{2+}).

$$\text{D'où : } K_s = c \cdot [HO^-]^2 \text{ avec } [HO^-] = 10^{-14+\text{pH}} = 10^{-14+9} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\underline{\underline{\text{A.N. : } K_s = 10^{-4} \cdot [10^{-5}]^2 = 10^{-14}}}$$

D) Accumulateur au plomb.

13.



14. $\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$: frontière **2/4** :

d'après la question 11 la frontière a pour équation : $E = E^\circ_{\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} = E^\circ_{\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}} - 0,03 \log c - 0,12 \text{pH}$

L'ordonnée à l'origine est $E^\circ_{\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}} - 0,03 \log c$, sur le diagramme on lit : $E^\circ_{\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}} - 0,03 \log c = 1,6 \text{V}$, d'où : $E^\circ_{\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}} = 0,03 \log c + 1,6 = 0,03 \times -4 + 1,6 = 1,48 \text{V}$

$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$: frontière **4/8** :

La frontière a pour équation : $E = E^\circ_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] \Rightarrow E = E^\circ_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}} + 0,03 \log c$

Sur le diagramme on lit : $E = -0,3 \text{V}$, d'où : $E^\circ_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}} = -0,3 - 0,03 \log c = -0,3 - 0,03 \times -4 = -0,18 \text{V}$

15. En négligeant les phénomènes de surtension (typiquement de l'ordre de 50 mV à 150 mV par électrode), les potentiels de l'anode et de la cathode sont donnés par la loi de Nernst :

A l'anode : $E_a = E^\circ_{\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{a_{\text{SO}_4^{2-}}}$

A la cathode : $E_c = E^\circ_{\text{PbO}_{2(s)} / \text{PbSO}_{4(s)}} + \frac{0,06}{2} \log (a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot h^4)$

Nous ne connaissons pas le potentiel standard des deux couples.

Je suppose qu'il faut faire l'hypothèse qu'ils sont voisins des potentiels des couples $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$ et $\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}$ évalués précédemment.

Dans ce cas la fém de l'accumulateur chargé est :

$e = E_c - E_a = E^\circ_{\text{PbO}_{2(s)} / \text{Pb}^{2+}} + 0,03 \log (a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot h^4) - E^\circ_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}} + 0,03 \log \frac{1}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \Rightarrow e = E^\circ_{\text{PbO}_{2(s)} / \text{Pb}^{2+}} - E^\circ_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}}$ à pH = 0 et

pour une activité des ions sulfate égale à 1. A.N. : $e = 1,48 - (-0,18) = 1,56 \text{V}$.

En pratique dans un accumulateur au plomb, les potentiels d'équilibre sont de l'ordre de $E^\circ_{\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}} = -0,34 \text{V}$ et

$E^\circ_{\text{PbO}_{2(s)} / \text{PbSO}_{4(s)}} = 1,79 \text{V}$, soit une fem ayant l'ordre de grandeur classique de telles batteries (environ 2 V).

Correctif : le sujet était muni d'un erratum que je ne possédais pas dans ma version de travail.

On nous donne $K_s(\text{PbSO}_{4(s)}) \approx 10^{-8}$, on peut ainsi déterminer les potentiels standard des deux couples.

Nous avons alors $e = E^\circ_{\text{PbSO}_{4(s)} / \text{Pb}} - E^\circ_{\text{PbO}_{2(s)} / \text{PbSO}_{4(s)}} = 2,1 \text{V}$ ce qui est numériquement plus conforme aux usages.

16. L'oxyde de plomb est une pâte non rigide qu'il faut déposer sur un support solide pour des raisons de tenue mécanique. Le choix du métal reste limité.

Le plomb est à peu près le seul métal qui, sans constituer un poison pour la batterie, supporte convenablement les conditions corrosives du milieu. Le plomb pur étant trop mou pour être utilisé directement, d'autres métaux (étain, antimoine, calcium, argent...) sont introduits dans la composition des grilles afin d'en améliorer la dureté mais également la résistance à la corrosion. Aujourd'hui, la plupart des alliages sont à base de "plomb-calcium"

On pourrait envisager une réaction entre Pb et PbO₂ en contact (oxydation du plomb et réduction de l'oxyde) qui décharge l'accumulateur (une des composantes du processus d'auto-décharge de toute batterie).

L'interaction entre matière active et support est source de corrosion.

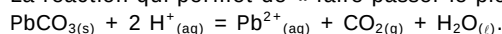
Les produits de la corrosion de la grille positive présentent une structure multicouche composée d'oxydes de plomb de coefficients stœchiométriques différents (PbO, PbO_x avec 1 < x < 2, puis PbO₂).

Au fil du temps les électrodes se sulfatent, le sulfate de plomb qui les recouvre au cours de la décharge ne parvient plus à être dissous, il cristallise et réduit les surfaces de conduction active.

Si le niveau de l'électrolyte baisse et que les électrodes sont en contact avec l'air elles peuvent s'oxyder. La recharge peut conduire à une électrolyse de la solution d'acide qui conduit à la formation de dihydrogène et du dioxygène gazeux dans un milieu confiné.

E) dosage du plomb contenu dans une peinture.

17. La réaction qui permet de « faire passer le plomb en solution » est la réaction d'équation :



Les ions Pb^{2+} en solution précipitent avec les ions iodure selon la réaction d'équation : $\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2\text{I}^-_{(aq)} = \text{PbI}_{2(s)}$.

Notons c la concentration en ion Pb^{2+} dans l'échantillon de la solution S de volume $V = 5 \text{ mL}$.

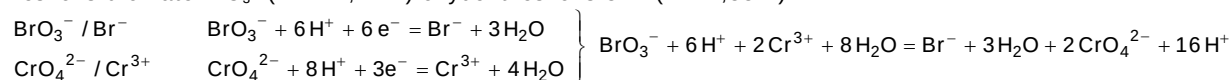
La concentration apportée en ions iodure dans cet échantillon lorsqu'on y introduit $v = 0,5 \text{ mL}$ de la solution d'iodure de potassium à la concentration $c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ est $c'_0 = c_0 \frac{v}{V+v} \approx 1 \times \frac{0,5}{5} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On observe la formation de $\text{PbI}_{2(s)}$ si $Q_0 = c \cdot c_0^2 > K_s(\text{PbI}_2) \Rightarrow c > \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{c_0^2}$.

La valeur minimale de la concentration en ions Pb^{2+} qui peut être détectée par cette technique est $c_{\min} = \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{c_0^2}$;

$$\text{A.N. : } c_{\min} = \frac{1,3 \cdot 10^{-8}}{0,1^2} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

18. Les ions bromate BrO_3^- ($E^\circ = 1,42 \text{ V}$) oxydent les ions Cr^{3+} ($E^\circ = 1,33 \text{ V}$) :

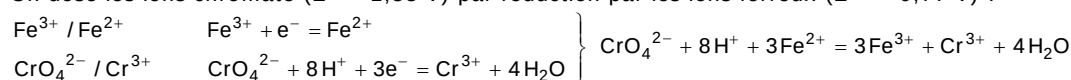


d'où l'équation : $\text{BrO}_3^-_{(aq)} + 2\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 5\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Br}^-_{(aq)} + 2\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)} + 10\text{H}^+_{(aq)}$

Les ions chromate formés précipitent avec les ions Pb^{2+} selon la réaction d'équation : $\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + \text{CrO}_4^{2-}_{(aq)} = \text{PbCrO}_{4(s)}$.

19. Le précipité est redissous (réaction inverse de la précédente). La solution S_1 obtenue contient alors des ions chromate et des ions Pb^{2+} en même quantité.

On dose les ions chromate ($E^\circ = 1,33 \text{ V}$) par réduction par les ions ferreux ($E^\circ = 0,77 \text{ V}$) :



la constante K° de cette réaction vérifie : $-RT \ln K^\circ = -3FE^\circ(\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + 3FE^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) \Rightarrow$

$$K^\circ = 10^{\frac{3}{0,06} (E^\circ(\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}))} ; \text{A.N. : } K^\circ = 10^{\frac{3}{0,06} \times (1,33 - 0,77)} = 10^{28}$$

La réaction est quantitative, elle peut être utilisée comme réaction support de titrage.

20. A l'équivalence la quantité initiale n d'ions chromate dans la prise d'essai (égale à celle d'ions Pb^{2+}) et la quantité n' d'ions Fe^{2+} versée vérifient $n = \frac{n'}{3} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot v_{\text{eq}}}{3}$ où v_{eq} est le volume de la solution d'ions ferreux versé à l'équivalence.

La quantité d'ions Pb^{2+} dans S_1 est $\frac{170}{100} n$. C'est aussi la quantité d'ions Pb^{2+} dans le volume $V' = 10 \text{ mL}$ de la solution S utilisée.

D'où la concentration des ions Pb^{2+} dans S : $c_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{V'} \frac{170}{100} \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot v_{\text{eq}}}{3}$; A.N. : $c_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{10} \frac{170}{100} \frac{0,1 \times 12}{3} = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Correctif : L'erratum mentionne 200 mL en lieu et place de 170 mL, nous écrivons donc :

La quantité d'ions Pb^{2+} dans S_1 est $\frac{200}{100} n$. C'est aussi la quantité d'ions Pb^{2+} dans le volume $V' = 10 \text{ mL}$ de la solution S utilisée.

D'où la concentration des ions Pb^{2+} dans S : $c_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{V'} \frac{200}{100} \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot v_{\text{eq}}}{3}$;

$$\text{A.N. : } c_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{10} \frac{200}{100} \frac{0,1 \times 12}{3} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$