

## CHIM105B – DS2 - Corrigé

On confondra les notions d'activité et de concentration pour les espèces solubles ( $a_X = (X) = \frac{\gamma[X]}{c^0} = [X]$ ).

On rappelle que l'activité d'un corps condensé pur (seul dans sa phase) est égale à 1.

Produit ionique de l'eau :  $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$  à 25°C.

### Le plomb II, équilibres de précipitation, de complexation et d'oxydo-réduction

#### 1) (/4) Précipitation du plomb II en milieu chlorure

On mélange 10 mL d'une solution de nitrate de plomb II,  $Pb(NO_3)_2$ , de concentration  $c_0 = 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, et 10 mL d'une solution de chlorure de potassium, KCl, de concentration  $c_1 = 2c_0 = 2 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>.

a) Montrer que  $PbCl_2(s)$  précipite.

Après mélange et avant précipitation (étape formelle) :  $2[Pb^{2+}] = [Cl^-] = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>.

Le quotient de la réaction :  $PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$ ,  $Q_r = [Pb^{2+}].[Cl^-]^2 = 5 \cdot 10^{-4}$  est supérieur au  $K_s$ , donc  $PbCl_2(s)$  précipite.

b) Calculer les concentrations en ions chlorure et plomb II après précipitation.



après mélange :  $c_2 = \frac{1}{2}c_0$      $2c_2$

après précipitation :  $c_2 - x$      $2(c_2 - x)$      $x$

$$K_s = [Pb^{2+}].[Cl^-]^2 = 4(c_2 - x)^3$$

$$c_2 - x = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Pb^{2+}] = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [Cl^-] = 3,19 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

c) Calculer la masse de chlorure de plomb II ayant précipité.

La quantité de  $PbCl_2$  ayant précipité est :

$$n_{PbCl_2} = x \cdot v = (c_2 - [Pb^{2+}]) \cdot v = 6,81 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{PbCl_2} = n_{PbCl_2} M_{PbCl_2} = 0,189 \text{ g}$$

#### 2) (/5) Précipitations compétitives du plomb II

Une solution de nitrate de plomb II ( $c_2 = 1$  mol.L<sup>-1</sup>) est ajoutée progressivement à  $v_3 = 100$  mL d'une solution de chromate de potassium ( $K_2CrO_4$ ,  $c_3 = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) et de sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ,  $c_3 = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>).

a) Préciser la nature du premier précipité qui apparaît ; justifier.

Le premier précipité qui apparaît est le moins soluble (valeur de  $K_s$  la plus faible, valeur de  $pK_s$  la plus élevée) c'est à dire le chromate de plomb.

b) Déterminer les concentrations des ions  $Pb^{2+}$ ,  $CrO_4^{2-}$  et  $SO_4^{2-}$  en solution à l'instant où apparaît le second précipité. Quel est le pourcentage du premier sel précipité ? La dilution pourra être négligée. Calculer le volume de solution de nitrate de plomb II versé ( $v_2$ ) pour le vérifier.

$$[SO_4^{2-}] = c_3 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{K_s(PbSO_4)}{[SO_4^{2-}]} = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_s(PbCrO_4)}{[Pb^{2+}]} = 1,07 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_{CrO_4^{2-} \text{ précipité}} = n_{Pb^{2+} \text{ précipité}} = (c_3 - [CrO_4^{2-}]) \cdot v \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Pb^{2+} \text{ versé}} = n_{Pb^{2+} \text{ précipité}} + n_{Pb^{2+} \text{ res}} \tan t \approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$v_2 = \frac{n_{\text{Pb}^{2+}} \text{ versé}}{c_2} \approx 1 \text{ mL}$$

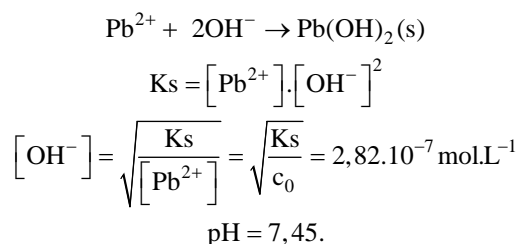
La quasi totalité de  $\text{PbCrO}_4$  a précipité ; le pourcentage ayant précipité est de 99,9999% :

$$\frac{n_{\text{CrO}_4^{2-}} \text{ précipité}}{n_{\text{CrO}_4^{2-}} \text{ initial}} = \frac{n_{\text{CrO}_4^{2-}} \text{ initial} - n_{\text{CrO}_4^{2-}} \text{ res tant}}{n_{\text{CrO}_4^{2-}} \text{ initial}} = \frac{1.10^{-3} - 1,07.10^{-9}}{1.10^{-3}} = 0,999999.$$

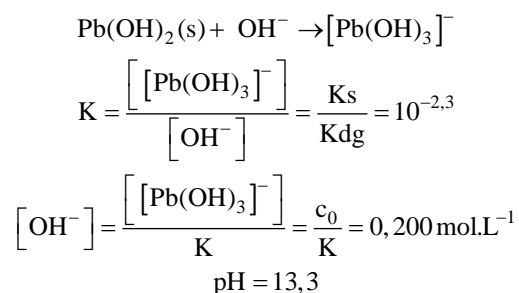
### 3) (/6) L'hydroxyde de plomb II

L'hydroxyde de plomb II,  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ , est un hydroxyde amphotère.

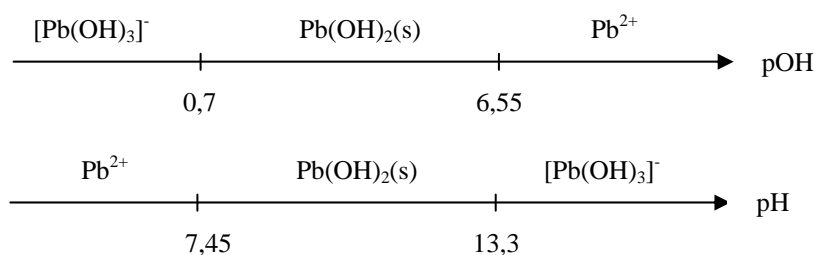
a) Calculer le pH de début de précipitation de  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ . La concentration initiale en ions  $\text{Pb}^{2+}$  en solution vaut  $c_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .



b) Ecrire la réaction de redissolution de  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$  en  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ . Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction du produit de solubilité de  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$  et de la constante globale de dissociation de  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ . En déduire le pH de fin de redissolution (redissolution totale) de  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

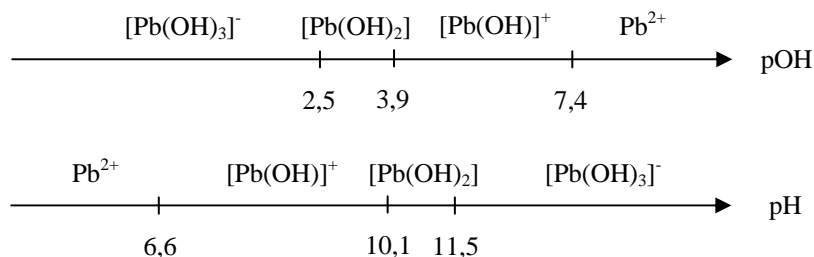


c) Représenter sur un axe de pOH puis de pH le diagramme d'existence de  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ .



Dans la réalité, il est plus rigoureux de tenir compte de tous les complexes de l'ion métallique avec l'ion hydroxyde, c'est-à-dire dans le cas de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ , des complexes  $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$ ,  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$  et  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ .

d) Représenter sur un axe de pOH puis de pH le diagramme de prédominance de ces complexes et de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ .

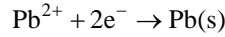


#### 4) (/5) Oxydo-réduction

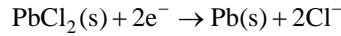
a) Le plomb est-il stable dans une solution aqueuse acide (pH=0)? Justifier.

Le plomb n'est pas stable en solution aqueuse acide (pH=0) car  $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb(s)}) < E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g}))$ .

b) Calculer les potentiels standard des couples  $\text{PbCl}_2(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$  et  $\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})$ . L'oxydation du plomb est-elle plus facile dans une solution aqueuse (pH=0) d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique ?



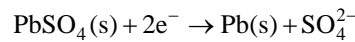
$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}]$$



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$K_{s1} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{K_{s1}} \text{ donc, } E_2^0 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log K_{s1} = -0,2675\text{V}$$



$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

$$K_{s2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{K_{s2}}, \text{ donc, } E_3^0 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log K_{s2} = -0,3557\text{V}$$

L'oxydation du plomb est donc plus facile dans une solution aqueuse d'acide sulfurique puisque  $E_3^0 < E_2^0 < E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g}))$ .

#### Données :

- *Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>)* : Pb : 207,19 ; Cl : 35,453.
- *Produits de solubilité* :  $pK_s(\text{PbSO}_4(\text{s})) = 7,78$  ;  $pK_s(\text{PbCrO}_4(\text{s})) = 13,75$  ;  $pK_s(\text{PbCl}_2(\text{s})) = 4,79$  ;  $pK_s(\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})) = 16,1$ .
- *Constante de dissociation globale* :  $K_d(\text{Pb}(\text{OH})_3^-) = 10^{-13,8}$
- *Constantes de dissociation successives des complexes*  $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$ ,  $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$  et  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$  :  $pK_{d1} = 7,4$  ;  $pK_{d2} = 3,9$  ;  $pK_{d3} = 2,5$ .
- *Potentiels standards* :  $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})) = -0,1262\text{V}$   
 $E^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$   
 $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00\text{V}$
- $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,059}{n} \log$  à T=25°C