

Equilibres chimiques en solution – DS2 – Corrigé

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

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.

1) (/5) 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⁻¹, et 10 mL d'une solution de chlorure de potassium, KCl, de concentration $c_1 = 2c_0 = 2.10^{-1}$ mol.L⁻¹.

a) Montrer que $PbCl_2(s)$ précipite.

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

Le quotient de la réaction $PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$, $Q_r = [Pb^{2+}].[Cl^-]^2 = 5.10^{-4}$ 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

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

$$c_2 - x = 1,59.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Pb^{2+}] = 1,59.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [Cl^-] = 3,19.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

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

La quantité de $PbCl_2$ ayant précipité est :

$$n_{PbCl_2} = x.v = (c_2 - [Pb^{2+}]).v = 6,81.10^{-4} \text{ mol}$$

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

2) (/5) Précipitations compétitives du plomb II

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

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.

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^{2-}] &= c_3 = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{Pb}^{2+}] &= \frac{K_s(\text{PbSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 1,66.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{CrO}_4^{2-}] &= \frac{K_s(\text{PbCrO}_4)}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1,07.10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \\ n_{\text{CrO}_4^{2-} \text{ précipité}} &= n_{\text{Pb}^{2+} \text{ précipité}} = (c_3 - [\text{CrO}_4^{2-}]) \cdot v \approx 1,0.10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Pb}^{2+} \text{ versé}} &= n_{\text{Pb}^{2+} \text{ précipité}} + n_{\text{Pb}^{2+} \text{ res tan t}} \approx 1,0.10^{-3} \text{ mol} \\ v_2 &= \frac{n_{\text{Pb}^{2+} \text{ versé}}}{c_2} \approx 1 \text{ mL} \end{aligned}$$

La quasi totalité de PbCrO_4 a précipité ; le pourcentage ayant précipité est de 99,9999% :

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

3) (/5) L'hydroxyde de plomb II

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

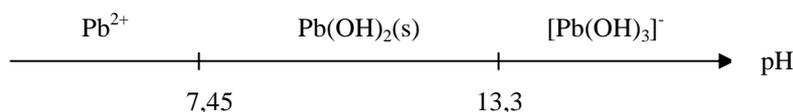
a) Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ pour une concentration initiale en ions $\text{Pb}^{2+} c_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\begin{aligned} \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- &\rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) \\ K_s &= [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Pb}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}} = 2,82.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH} &= 7,45. \end{aligned}$$

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 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$.

$$\begin{aligned} \text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{OH}^- &\rightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_3]^- \\ K &= \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_s}{K_{\text{dg}}} = 10^{-2,3} \\ [\text{OH}^-] &= \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-}{K} = \frac{c_0}{K} = 0,200 \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH} &= 13,3 \end{aligned}$$

c) Représenter le diagramme d'existence de $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ en fonction du pH.

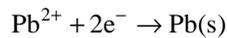


4) (/5) Oxydo-réduction

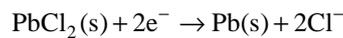
a) Le plomb est-il stable dans une solution aqueuse acide (pH=0)? Justifier.

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

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 ?



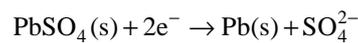
$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Pb}^{2+}]$$



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

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

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



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

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

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

L'oxydation du plomb est 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⁻¹) : Pb : 207,19 ; Cl : 35,453.*
- *Produits de solubilité : pKs(PbSO₄(s)) = 7,78 ; pKs(PbCrO₄(s))=13,75 ; pKs(PbCl₂(s))= 4,79; pKs(Pb(OH)₂(s))=16,1.*
- *Constante de dissociation globale : K_{dg}([Pb(OH)₃]⁻) = 10^{-13,8}*
- *Potentiels standards :*

$$E^0(\text{Pb}^{2+} / \text{Pb(s)}) = -0,1262 \text{ V}$$

$$E^0(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^0(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$$

- $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,059}{n} \log$ à T=25°C