

LE PLOMB

Le problème est composé de trois parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres. Aucune connaissance préalable sur le plomb n'est nécessaire pour aborder ce problème.

Les données concernant ce problème sont rassemblées en fin de texte.

Partie I — Architecture de la matière

L'un des isotopes naturels non radioactifs du plomb est caractérisé par son numéro atomique $Z = 82$ et son nombre de masse $A = 208$.

I.1) Quelle est la composition du noyau et le nombre d'électrons :

- a) de cet atome ?
- b) de l'ion Pb^{2+} ?

I.2) Dans la classification périodique, le plomb est dans la même colonne que le carbone C: $Z = 6$. Écrire la configuration électronique du niveau de valence (le nombre quantique principal correspondant n'est pas exigé).

- a) de l'atome de plomb,
- b) de l'ion Pb^{2+} .

Partie II — Diagramme $E - pH$ du système plomb - eau

Le diagramme donné en annexe prend en compte les espèces solides :

Pb , PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 et les espèces dissoutes en solution aqueuse :

Pb^{2+} , $HPbO_2^-$, Pb^{4+} et PbO_3^{2-} .

La convention choisie pour tracer ce diagramme est la suivante : la concentration de chaque espèce dissoute est égale à $C_0 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les domaines délimités sont des domaines d'existence pour les espèces solides, et de prédominance pour les espèces en solution aqueuse.

Le graphe fourni en annexe est indicatif et ne peut être utilisé pour accéder à des valeurs numériques précises.

II.A - Le plomb au nombre d'oxydation +II

II.A.1) Parmi les espèces prises en compte, quelles sont celles correspondant au nombre d'oxydation +II pour l'élément plomb ?

II.A.2) La solubilité molaire d'un sel est définie comme le nombre de moles de sel qu'on peut dissoudre par litre de solution aqueuse.

En adaptant la définition précédente, exprimer la solubilité s du plomb au nombre d'oxydation +II.

II.A.3) Donner l'expression de cette solubilité en fonction du pH . Tracer $\log(s) = f(pH)$. On pourra se contenter d'établir les équations des asymptotes en précisant les approximations utilisées, et de calculer la valeur de $\log(s)$ pour $pH = 9,35$.

II.A.4) À l'aide des résultats de la question précédente retrouver les valeurs du pH limitant le domaine d'existence de PbO dans le diagramme $E - pH$ fourni.

II.B - Le plomb au nombre d'oxydation +IV

II.B.1) Parmi les espèces prises en compte, quelles sont celles correspondant au nombre d'oxydation +IV pour l'élément plomb ?

II.B.2) Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour préparer une solution limpide contenant au moins $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'ions Pb^{4+} ? Commenter le résultat obtenu.

II.B.3) On disperse, dans 1 litre d'eau, 10^{-4} mole d'oxyde PbO_2 . Calculer le pH de dissolution de cet oxyde en milieu basique.

II.C - Pb_3O_4

Il existe un troisième oxyde de plomb de formule Pb_3O_4 .

II.C.1) Équilibrer les couples redox Pb_3O_4/Pb^{2+} , Pb_3O_4/PbO , $Pb_3O_4/HPbO_2^-$ et PbO_2/Pb_3O_4 .

II.C.2) Déterminer les pentes des droites correspondant à chacun de ces couples.

II.D - Exploitation du diagramme

II.D.1) Pour chacun des domaines du diagramme $E - pH$ du système plomb - eau, indiquer quelle est l'espèce chimique du plomb dont c'est le domaine d'existence ou de prédominance. Justifier brièvement votre réponse.

On a superposé au diagramme $E - pH$ du plomb, celui de l'eau (droites a et b).

II.D.2) Équilibrer les couples redox associés aux droites a et b .

II.D.3) Quelles sont les espèces contenant l'élément plomb qui peuvent exister en solution aqueuse ?

II.D.4) Le plomb est-il attaqué par les acides ? par les bases ? Justifier votre réponse. En cas de réponse positive, écrire l'équation bilan de la réaction correspondante.

II.D.5) On constate que le plomb n'est pas attaqué par une solution d'acide sulfurique à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

a) Calculer le potentiel du couple $PbSO_4/Pb$ dans les conditions de l'expérience.

b) Le résultat expérimental était-il prévisible ? Proposer une interprétation.

II.D.6) Un échantillon d'oxyde Pb_3O_4 est soumis à l'action :

a) d'un acide fort.

Que se passe-t-il ? Écrire l'équation de la réaction s'il y a lieu et donner le nom de ce type de réaction.

b) même question dans le cas de l'addition d'une base forte.

Partie III — Le plomb dans l'essence

Le plomb est considéré comme un des polluants les plus dangereux. Sa présence dans l'atmosphère est principalement due aux véhicules à moteur utilisant de l'essence avec plomb. Le plomb ajouté à l'essence se trouve sous forme de plomb tétraéthyle $Pb(C_2H_5)_4$ dont les propriétés anti-détonantes permettent d'améliorer le rendement du moteur.

III.A -

En présence de dioxygène et de vapeur d'eau, le plomb tétraéthyle forme du dioxyde de plomb PbO_2 et de l'éthanol C_2H_5OH en phase gazeuse.

III.A.1) Équilibrer l'équation-bilan de la réaction.

III.A.2) Calculer l'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de réaction à 298K.

III.A.3) Calculer l'enthalpie standard de réaction à 400K.

III.A.4) Calculer la constante d'équilibre à 298K.

III.A.5) Quel est l'effet d'une élévation de température, à partir de 298 K sur l'équilibre ? Justifier ?

III.B -

Afin de doser le plomb contenu dans l'essence, on suit le protocole expérimental décrit ci-dessous :

- On prélève 50,0 mL de l'essence à analyser qu'on introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. On ajoute 50 mL d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe à reflux pendant 30 minutes. Cette opération permet de détruire le plomb tétraéthyle ; il se forme des chlorocomplexes qui passent en solution aqueuse.
- On sépare les deux phases. La phase aqueuse, après traitement par l'acide nitrique pour éliminer les résidus organiques, est évaporée à sec.
- On "recueille" le précipité blanc ainsi obtenu en l'entraînant par des petites quantités d'eau dans une fiole jaugée de 100,0 mL, et on ajuste au trait de jauge avec de l'eau distillée. Ceci constitue la solution S.

Résultat : grâce aux opérations précédentes, le plomb initialement présent dans les 50,0 mL d'essence prélevés se trouve intégralement sous forme de cations Pb^{2+} dans la solution S de volume 100,0 mL .

- On prélève 25,00 mL de la solution S . On ajoute 5 mL de tampon éthanoïque et quelques gouttes d'orangé de xylénol (indicateur coloré de fin de réaction). On titre ce mélange par une solution d'EDTA. Le volume versé à l'équivalence est $v_1 = 8,05$ mL .

III.B.1) Extraction du plomb

Quels instruments de verrerie doit-on utiliser pour prélever l'essence et l'acide chlorhydrique ? Justifier. Quelles précautions doit-on prendre pour les prélèvements ?

III.B.2) Étalonnage de la solution d'EDTA

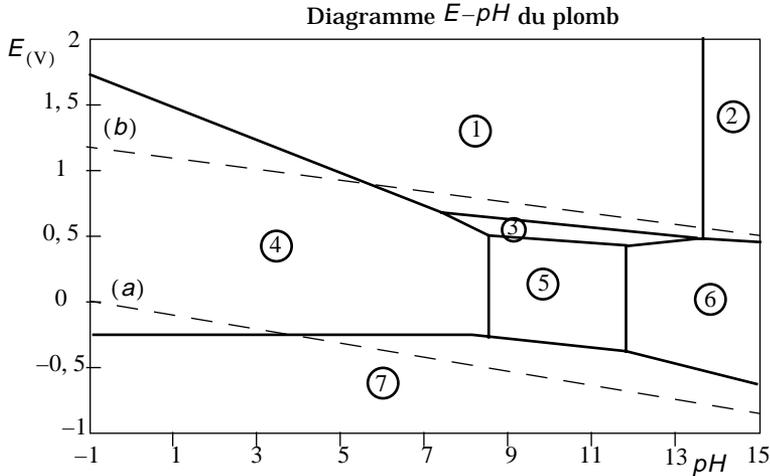
L'EDTA, ou l'acide éthylène diaminetétracétique est un tétra-acide, noté H_4Y . L'appellation EDTA désigne indifféremment H_4Y ou l'une de ses quatre bases conjuguées successives. L'EDTA forme avec les ions Pb^{2+} un complexe de formule PbY^{2-} , par une réaction qu'on peut considérer comme totale. La solution titrante d'EDTA, peu concentrée, n'est pas stable : il faut donc l'étalonner juste avant le dosage. Pour cela, on verse dans un bécher 25,0 mL d'une solution étalon de nitrate de plomb (II) à $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute 5 mL de tampon éthanoïque et quelques gouttes d'orangé de xylénol (indicateur coloré de fin de réaction). La solution est violette. Après addition de $v_2 = 27,8$ mL de la solution d'EDTA, la solution vire au jaune.

- Quelle est la forme majoritaire de l'EDTA à $pH = 4,9$?
- Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage.
- Calculer la concentration molaire de la solution d'EDTA.

III.B.3) Dosage du plomb contenu dans l'essence

- Calculer la concentration molaire en ions Pb^{2+} de la solution S .
- En déduire la teneur en plomb de l'essence analysée, exprimée en mg de plomb par litre d'essence. Ce carburant est-il légal en France ?
- À quelle concentration massique en plomb tétraéthyle cela correspond-il ? Quel est le nom donné à l'ensemble des troubles provoqués chez l'homme par une intoxication chronique au plomb ?
- La dose létale "D.L.50" correspondant au dioxyde de plomb a été évaluée à 200 mg/kg pour de petits rongeurs. En gardant la même valeur pour l'homme,

calculer quel est le volume d'essence analysée ci-dessus dont la combustion fournit la "D.L.50" pour un homme de 50 kg.



Données : Constantes :

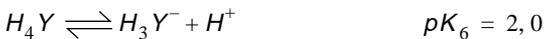
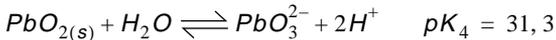
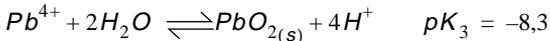
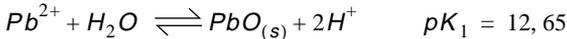
Nombre d'Avogadro $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante du gaz parfait $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\frac{RT}{F} \ln x \approx 0,06 \log x$

Masses atomiques molaires : en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$H : 1$ $O : 16$ $C : 12$ $Pb : 207$

Constantes d'équilibre :





Données thermodynamiques :

Enthalpies standard de formation, entropies standard absolues, et capacités calorifiques (thermiques) molaires standard à 298K :

| | $O_2(g)$ | $H_2O(g)$ | $C_2H_5OH(g)$ | $PbO_2(s)$ | $Pb(C_2H_5)_4(l)$ |
|---|----------|-----------|---------------|------------|-------------------|
| $\Delta_f H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$ | 0 | -241,8 | -234,8 | -274,5 | 52,7 |
| $S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ | 205,1 | 189,0 | 282,7 | 71,8 | 464,6 |
| $C_p^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$ | 29,4 | 33,6 | 65,4 | 61,1 | 307,4 |

Les capacités calorifiques (thermiques) molaires standard sont supposées indépendantes de la température.

Potentils redox standard :



Teneur légale en plomb des essences commercialisées en France : $< 0,15g \cdot L^{-1}$.

••• FIN •••
