

Autour du plomb

L'atome de plomb

1. Composition de l'atome de plomb 208 : Noyau : $Z = 82$ protons et $N = 208 - 82 = 126$ neutrons

82 électrons puisqu'il est neutre dans le nuage électronique

2. Les trois isotopes ont le même nombre de protons : ils appartiennent au même élément mais diffèrent par leur nombre de neutrons :

^{206}Pb contient 124 neutrons ; ^{207}Pb contient 125 neutrons ; ^{208}Pb contient 126 neutrons ;

3. Soient x , y et z les pourcentages respectifs en ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb .

On a les relations suivantes

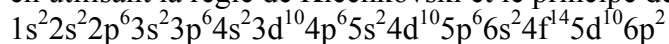
$$x \cdot 206 + y \cdot 207 + z \cdot 208 =$$

$$207,2 \quad x + y + z = 1$$

$$z = 0,523$$

On obtient $x = 0,323$ et $y = 0,154$

4. La configuration électronique du plomb dans son état fondamental s'écrit par construction en utilisant la règle de Klechkovski et le principe de Pauli :

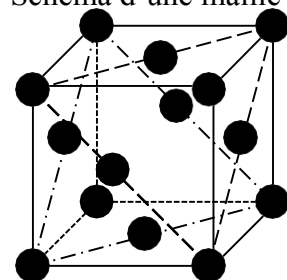


Ses électrons de valence sont les électrons $6s^2 6p^2$: Il peut alors perdre 2 électrons ou 4 électrons ce qui conduit **aux degrés d'oxydations stables +II et +IV.**

5. L'ion oxyde est l'ion O^{2-} . On obtient alors **PbO** (DO (Pb) = 2) ou **PbO₂** (DO(Pb)=4). (analogie CO, CO₂)

Le plomb métallique

6. Le plomb cristallise dans le système cubique à faces centrées. Schéma d'une maille cubique conventionnelle cfc.



Atomes de Pb : aux sommets du cube et aux centres des faces.

L'arête du cube est le paramètre de la maille a .

La coordinence du plomb dans cette structure compacte est de **12** : (Pour un sommet, les trois plus proches voisins sont les milieux des faces passant par ce sommet. Il y a 8 cubes et chaque milieu de face appartient à 2 cubes. $12 = (3 \times 8) / 2$)

Soit C , la compacité du réseau cristallin.

$C = (\text{Volume des atomes appartenant en propre à la maille} / \text{Volume maille})$

Où m est la multiplicité de la maille (le nombre d'atomes appartenant en propre à la maille),

R la rayon métallique d'un atome de plomb et a le paramètre de la maille.

$$C = \frac{m \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3}$$

$$m = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$$

D'autre part $4R = a\sqrt{2}$ puisque les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face.

On obtient **$C = 0,74$**

La compacité indépendante de la nature de l'élément constituant le réseau est une caractéristique du réseau en lui même.

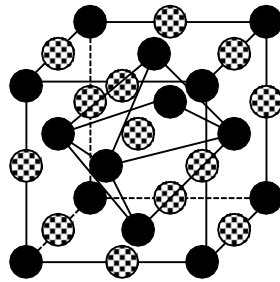
7. On a $4R = a\sqrt{2} = 174,6 \text{ pm}$

8. Nature du site Localisation

Site octaédrique

Milieu des 12 arêtes.
Centre de la maille.

$$Z = 12/4 + 1 = 4$$



Taille
 $2(R + R_o) = a$

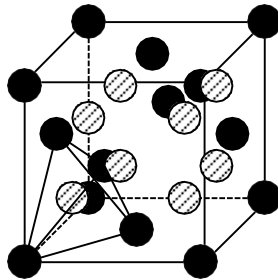
$$\text{et } 4R = a\sqrt{2}$$

$$R_o/R = (\sqrt{2} - 1) = 0,414$$

Site tétraédrique

Centres des 8 petits cubes d'arêtes $a/2$ que le peut insérer dans le cube d'arête a .

$$Z = 8$$



$$R + R_T = (a/2) \cdot \sqrt{3}/2$$

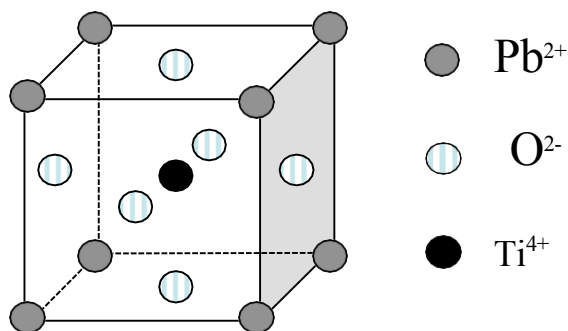
$$\text{On a toujours } 4R = a\sqrt{2}$$

$$R_T/R = (\sqrt{3}/2 - 1) = 0,224$$

9. Sn et Pb ont des rayons métalliques relativement voisins : on ne peut envisager un alliage d'insertion qui conduirait à une déformation trop importante de la maille. Par contre, les atomes de Sn pourront alors aisément substituer les atomes de Pb : on a un alliage de **substitution**.

Étude cristallographique du titanate de plomb

10.



Population des différents ions

$$\text{Pb}^{2+} : 8 \cdot 1/8 = 1 ; \text{O}^{2-} : 6 \cdot 1/2 = 3 ; \text{Ti}^{4+} : 1$$

La formule est donc **TiPbO₃**

11. Ti^{4+} est entouré de 6 ions oxydes qui sont ses plus proches voisins.

Pb^{2+} est entouré de $8 \cdot 3/2 = 12$ ions oxydes.

12. Dans une structure ionique idéale, les ions sont considérés comme des sphères dures indéformables. Les anions sont tangents aux cations et il y a non interpénétration des nuages électroniques.

Considérons qu'il y a tangence $\text{Pb}^{2+} - \text{O}^{2-}$.

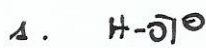
$$\text{On a alors } a \cdot \sqrt{2} = 2R_{\text{Pb}^{2+}} + 2R_{\text{O}^{2-}} \quad a = 367,7 \text{ pm}$$

S'il y a tangence $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$

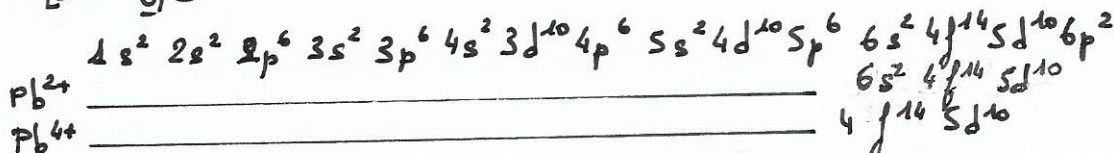
$$a \text{ s'exprime : } a = 2R_{\text{Ti}^{4+}} + 2R_{\text{O}^{2-}} = 416 \text{ pm}$$

Dans la structure perovskite, il y a finalement tangence entre les ions Ti^{4+} et les ions oxydes ce qui conduit au plus grand paramètre de maille.

PROBLEME n°



2. Pb: $Z = 82$



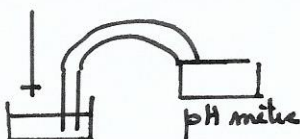
Dans Pb²⁺ et Pb⁴⁺ toutes les sous-couches sont remplies ce qui est un facteur stabilisant.
D'où les 2 états d'oxydation +II et +IV pour Pb.

3. On suppose que Pb est au degré d'oxydation +II de $Pb_x(HO)_y(CO_3)_z$

on en déduit, pour respecter l'électroneutralité:

$$2x = y + 2z$$

4.



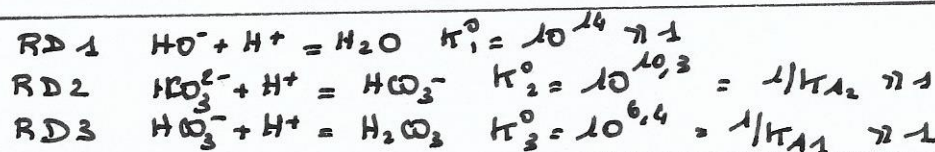
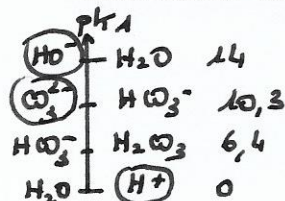
Électrode: - de mesure = électrode de verre

- de référence = électrode au calomel saturée

ECS = $Hg(l) | Hg_2Cl_2(s) |$ solution de KCl saturée



Le sel dosé contient: HO^- et CO_3^{2-} . D'où la réaction de dosage:

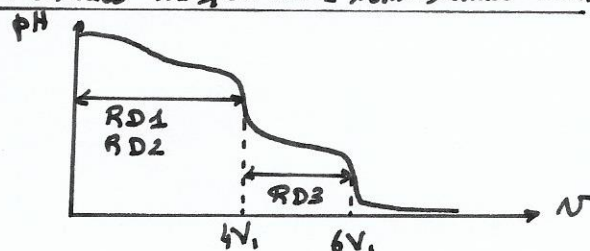


- Ces 3 réactifs sont quantitativement.

• K_1^0 et K_2^0 sont proches ($K_1^0/K_2^0 < 10^4$) → Les 2 réactions RD₁ et RD₂ sont simultanées.

• $K_2^0/K_3^0 \approx 10^4$ → RD₃ est successive.

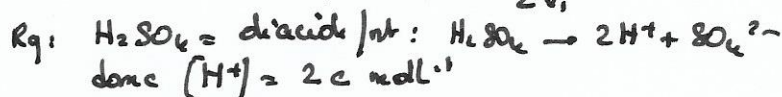
D'où les 2 sauts de pH exploitables: $V_{eq1} = 4V$, $V_{eq2} = 6V$



6. Et la 1^{re} équivalence: $(m_{HO^-} + m_{CO_3^{2-}})_{dosé} = n_{H^+}^{titre} = [H^+] \times 4V_1 = 8 \text{ cV}_1$

Et la 2^e équivalence: $m_{HCO_3^-} \text{ dosé} = m_{CO_3^{2-}} \text{ dosé} = n_{H^+}^{titre} = [H^+] (V_{eq2} - V_{eq1}) = 4 \text{ cV}_1$

Soit $\begin{cases} m_{CO_3^{2-}} \text{ dosé} = 4 \text{ cV}_1 \\ m_{HO^-} \text{ dosé} = 4 \text{ cV}_1 \end{cases}$



on $\begin{cases} m_{CO_3^{2-}} = 3 \times m_{(titre)} \text{ dosé} \\ m_{HO^-} = 4 \times m_{(titre)} \text{ dosé} \end{cases}$

on en déduit

$$y = 3$$

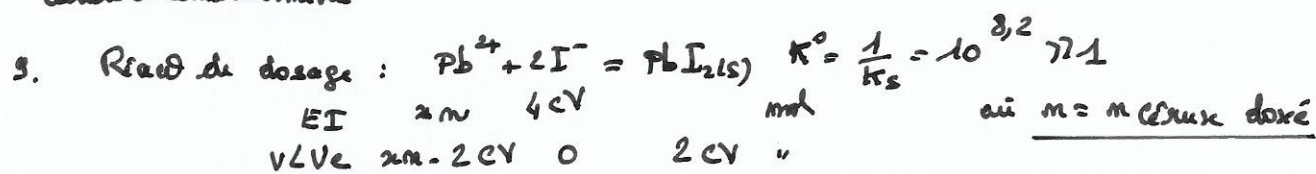
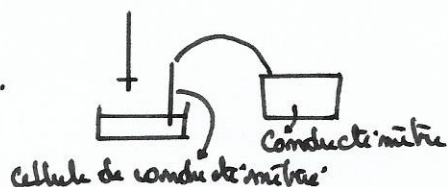
7. on a: $\begin{cases} 2x = y + 2z \\ y = 3 \end{cases}$

soit $2x = 3z$

d'où $\begin{cases} x = 3 \\ z = 2 \\ y = 2 \end{cases}$

d'où la structure de la cendre: $Pb_3(HO)_2(CO_3)_2$

8.



Pour $VLVe = 3V$, la solut contient $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pb}^{2+} (2m-2CV) \text{ mol} \\ \text{K}^+ 4CV \text{ "} \end{array} \right.$ $\text{HO}^- y \text{ m mol}$
 $\text{CO}_3^{2-} 3m \text{ mol}$

La conductivité de la solut vaut :

$$\sigma = \Lambda_{\text{Pb}^{2+}} \frac{2m-2CV}{V_{\text{tot}}} + \Lambda_{\text{K}^+} \frac{4CV}{V_{\text{tot}}} + \Lambda_{\text{HO}^-} \frac{y \text{ m}}{V_{\text{tot}}} + \Lambda_{\text{CO}_3^{2-}} \frac{3m}{V_{\text{tot}}}$$

$$\sigma = \frac{2CV}{V_{\text{tot}}} (2 \Lambda_{\text{K}^+} - \Lambda_{\text{Pb}^{2+}}) + \frac{m}{V_{\text{tot}}} (2 \Lambda_{\text{Pb}^{2+}} + y \Lambda_{\text{HO}^-} + 3 \Lambda_{\text{CO}_3^{2-}})$$

(Le conduct étant constant de 2 portions de droite, on peut supposer $V_{\text{tot}} \approx \text{cst.}$)

Pour $V < 3V$, la pente de la droite est nulle donc $2 \Lambda_{\text{K}^+} - \Lambda_{\text{Pb}^{2+}} = 0$

sont $\boxed{\Lambda_{\text{K}^+} = \frac{1}{2} \Lambda_{\text{Pb}^{2+}}}$ ce qui est normal car K^+ est 2 fois moins chargé que Pb^{2+} .

10. et puis l'équivalence la solut contient $\left\{ \begin{array}{l} \text{I}^- (4CV-2x \text{ m}) \text{ mol} \\ \text{K}^+ 4CV \text{ "} \end{array} \right.$ $\text{HO}^- y \text{ m mol}$
 $\text{CO}_3^{2-} 3m \text{ "}$

La pente de la droite $\sigma = f(V)$ vaut : $\frac{4CV}{V_{\text{tot}}} (\Lambda_{\text{I}^-} + \Lambda_{\text{K}^+})$. Elle est beaucoup plus
importante que précédemment d'où $\left\{ \begin{array}{l} \text{— l'augmentation de } \sigma \\ \text{— la rupture de pente bien marquée} \end{array} \right.$

11. et l'équivalence : $m(\text{Pb}^{2+})_{\text{doré}} = \frac{1}{2} m(\text{I}^-)_{\text{vers}} = \frac{1}{2} 4CV_{\text{eq}} = 6CV$

$\boxed{m(\text{Pb}^{2+})_{\text{doré}} = 6CV}$ Le dosage pHmétrique a donné $m(\text{CO}_3^{2-})_{\text{doré}} = 4CV$

$$\text{on } \frac{m(\text{Pb}^{2+})_{\text{doré}}}{m(\text{CO}_3^{2-})_{\text{doré}}} = \frac{x}{3} \quad \text{d'où} \quad \frac{x}{3} = \frac{6}{4} = \frac{3}{2}$$

$$\text{On en déduit } \boxed{2x = 3z} \quad \text{or } 2x = y + 2z \quad \text{d'où } \boxed{y = 3}$$

12. Soit $\boxed{x = 3 ; z = 2 ; y = 2}$ On retrouve : $\boxed{\text{Pb}_3(\text{HO})_2(\text{CO}_3)_2}$

PROBLEME n°:

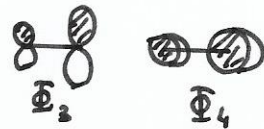
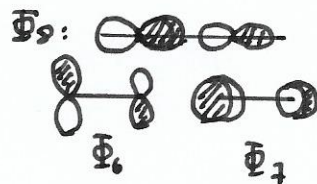
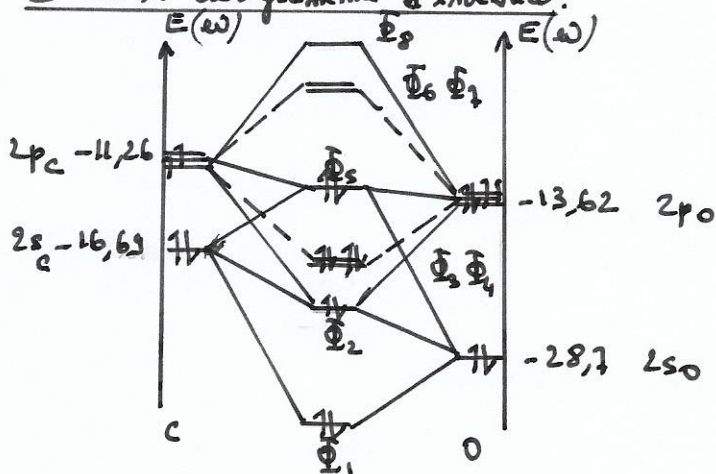
4. $[12 \equiv 01] \longleftrightarrow 12 = 01$

2. C: $1s^2 2s^2 2p^2$ OA du valence: $2s_c$  $2p_{x_c}$  $2p_{y_c}$  $2p_{z_c}$ 
O: $1s^2 2s^2 2p^6$ OA du valence: $2s_o$  $2p_{x_o}$  $2p_{y_o}$  $2p_{z_o}$ 

* Seuls les OA ayant le même élément de symétrie et des énergies voisines peuvent se combiner. + Les énergies des σ et π : montrant qu'il s'agit d'un diagramme corréli.
On en déduit les combinaisons linéaires suivantes:

- une interaction à 4 orbitales: $2s_c - 2p_{zc} - 2s_o - 2p_{zo}$ qui conduit aux 4 on: $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_5, \Phi_8$
 - une interaction à 2 orbitales: $2p_{xc} - 2p_{xo}$ qui conduit aux 2 on: Φ_3, Φ_6
(π_x, π_x^*)
 - une interaction à 2 orbitales: $2p_{yc} - 2p_{yo}$ qui conduit à Φ_4, Φ_7
(π_y, π_y^*)
- qui le diagramme d'interaction.

D'où le diagramme d'intensité:



- Les ON liants Φ_1, Φ_2, Φ_4 sont + fortement localisés sur O.
- Les ON antiliants Φ_6, Φ_7, Φ_8 sont + fortement localisés sur C
- Φ_1 et Φ_8 se représentent en ne prenant en compte que l'interaction la plus forte:
 $2s_C - 2s_O$ pour Φ_1 ; $2p_{3C} - 2p_{3O}$ pour Φ_8

3. O fosfo 4+6: 6e- de valência dá-lhe a configuração eletrônica: $\boxed{\Phi_1^2 \Phi_2^2 \Phi_3^2 \Phi_4^2 \Phi_5^2}$

Φ , et d'un σ liante qui décrit la liaison C-O σ simple

Φ_3, Φ_4 et des $0 \cap \pi$ limites qui deviennent 2 liaisons π c-o

$\mathbb{D}_2$ est fortement localisé sur 0 et décrit un doublet non lié de 0

$$\mathbb{Q}_S \quad \quad \quad \mathbb{C} \quad \quad \quad \mathbb{C}$$

On en déduit que la structure de $\mathcal{L}$ est la + en accord avec le diag de 07



4. fragment ad de

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$: } 1 fragment
 } s fragment

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \backslash \end{array}$:

Δ_{H}  : Δ_{H}^* 

~~~~ $2s_c$ ~~~~ $2p_x_c$ ~~~~ $2p_y_c$ ~~~~ $2p_z_c$

5. Seuls les orbitales de fragment ayant le même élément de symétrie et de même énergie peuvent se combiner.

L'énergie des σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$ se trouve de part et d'autre de $-13,6 \text{ eV}$

donc les interactions entre ces orbitales de fragment et:

les orbitales π et π^* de l'atome de carbone

Diagramme d'énergie :

Diagramme d'énergie :

Orbitales de fragment (à gauche) :

- π (à $-15,0 \text{ eV}$)
- π^* (à $-13,6 \text{ eV}$)

Orbitales de fragment (à droite) :

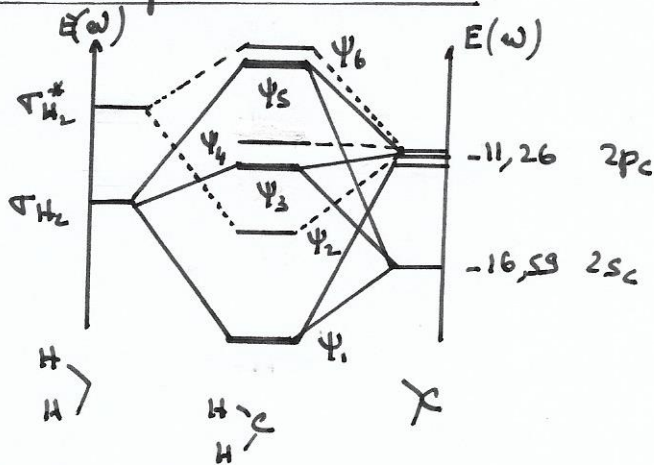
- π^* (à $-13,6 \text{ eV}$)
- π (à $-15,0 \text{ eV}$)

Orbitales moléculaires (au centre) :

- π^* (à $-10,2 \text{ eV}$)
- π (à $-15,0 \text{ eV}$)

- une interaction à 3 orbitales : $\sigma_{H_2}^*$, $2s_c$, $2p_{3c}$ qui conduit à ψ_1 , ψ_3 , ψ_5
- une interaction à 2 orbitales : $\sigma_{H_2}^*$, $2p_{2c}$ qui conduit à ψ_2 et ψ_6
- $2p_{y_c}$ n'interagit pas. C'est donc ψ_4 .

D'au le diagramme d'interd.



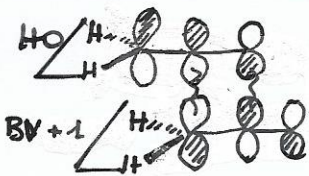
Rq: il y a un petit décalage de l'énergie de ψ_4 et ψ_2 qui devraient être égales.

6. HO-1: $\psi_2 - \Phi_2(\pi_2)$ antibrante HO: $\psi_4 - \Phi_4(\pi_4^*)$ liante
 BV: $\psi_6 - \Phi_6(\pi_6^*)$ liante BV+1: $\psi_6 - \Phi_7(\pi_7^*)$ antibrante

7. Le dictonne mécanisme l'approche de 2 molécules de cétène selon :

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{O} \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{O} \end{array}$$

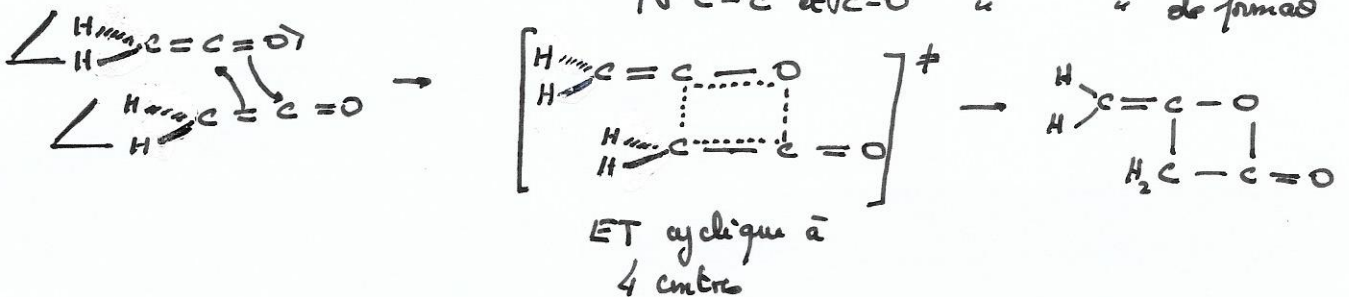
Le ON du cétène qui permettent cette approche avec un recouvrement en phase sont la 140 et la 151 :



* Les 2 molécules sont en phase. C'est des recouvrements axiaux, d'où la formation de liaisons σ .

* Les 2 molécules s'approchent dans 2 plans parallèles.

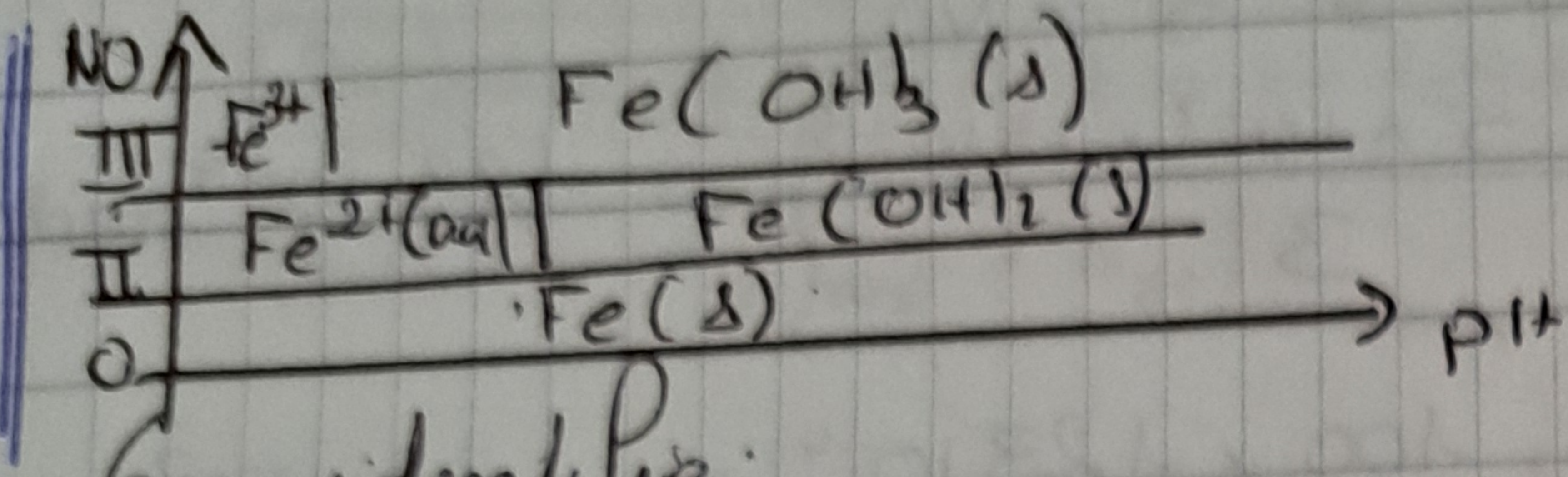
8. Dans l'état de transition : les liaisons $\pi C=O$ et $\pi C=C$ sont en cours de rupture
 $\pi C-C$ et $\pi C-O$ " " de formation



E pH N et Fe agro. vété 2025

1. Les ions nitrate sont réduits et les ions ammonium sont stockés: Les complexes organo humiques sont chargés négati-
vement en surface à cause des interactions électrostatiques évidentes.

2. On réalise un diagramme primitif des espèces du fer.
à E ↑ les oxydants (ie les espèces à fort NO) prédominent
les hydroxydes existent en milieu basique.



On identifie:

A Fe^{3+} , B Fe^{2+} , C Fe , D $Fe(OH)_3$, E $Fe(OH)_2$

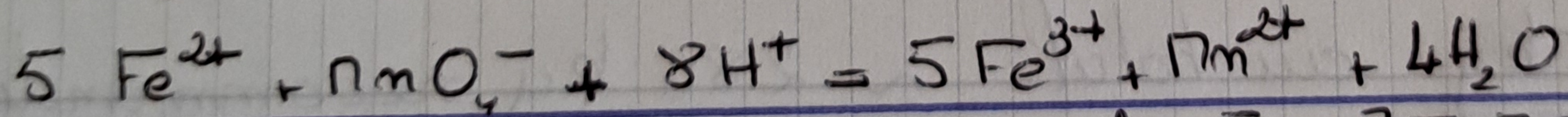
3. On cherche la valeur de $E^0 (NO_3^-/NO)$

$$\begin{array}{c} NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O \\ \text{V} \quad \quad \quad \text{OK} \quad \quad \quad \text{II} \end{array}$$
 d'après l'équation $E_1 = E_1^0 - \frac{0,06}{3} \log \frac{p_{NO}/p^0}{[NO_3^-][H^+]^4}$

avec $p_{NO} = 1 \text{ bar}$ et $[NO_3^-] = 0,1 \text{ mol/L}$ $E_1 = E_1^0 - 0,08 \text{ pH} + 0,02 \log 10^{-1}$
 à $\text{pH} = 0$, on lit $E_1^0 - 0,02 = 0,95 \text{ V}$
 $E_1^0 = 0,97 \text{ V}$

4. $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$
 $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$
 $3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ = 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$
 méthode ΔG^0 ou une suite des potentiels de Nernst.
 les ions nitrates et les $Fe(II)$ ont des domaines de stabilité
 $H_2SO_4 \Rightarrow Fe^{3+}$
 $K^0 = 10^{\frac{3 \times (0,97 - 0,77)}{0,06}}$
 $K^0 = 10^{10}$
 quantitative.

5. $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$
 $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$



6. $E_{Mn} = E_{Fe}$
 $E^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[Mn^{2+}][H^+]^8}{[MnO_4^-]c^{0,8}} = E^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
 $E^0 - E^0 = \frac{0,06}{5} \log \frac{[Fe^{3+}]^5 [Mn^{2+}] c^{0,8}}{[Fe^{2+}]^5 [MnO_4^-] [H^+]^8}$
 $K^0 = 10^{\frac{5(E^0 - E^0)}{0,06}}$
 $K^0 = 10^{61,67}$
 quantitative.

7. $\frac{n_{NO_3^-}}{1} |_{10 \text{ mL}} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{3} |_{AR}$ $n_{Fe^{2+}} |_i = n_{Fe^{2+}} |_{AR_{cgt}} + n_{Fe^{2+}} |_{dct}$

Gm a un dosage orotour.

$$m_{Fe^{2+}} = \frac{400 \cdot 10^{-3}}{392,1} = 1,02 \text{ mmol} \quad m_{Fe^{2+}}^{ajusté} = 3 m_{NO_3^-}$$

$$m_{Fe^{2+}}^{dosé}/5 = m_{NO_3^-} = C_{NO_3^-} \cdot V_e \quad m_{Fe^{2+}}^{dosé} = 5 C_{NO_3^-} \cdot V_e$$

$$1,02 \cdot 10^{-3} - 5 \times 1,00 \cdot 10^{-2} \times 13,0 \cdot 10^{-3} = 3 m_{NO_3^-}$$

$$m_{NO_3^-}/10 \text{ mL} = \frac{1,02 \cdot 10^{-3} - 5 \times 10^{-2} \times 13 \cdot 10^{-3}}{3} = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$C_N = \frac{10 \times m_{NO_3^-}/10 \text{ mL}}{100 \cdot 10^{-3}} = 100 \times 1,23 \cdot 10^{-4} = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$8. \quad \omega_N = \frac{1,23 \cdot 10^{-3} \times 14}{m_0} = \frac{1,23 \cdot 10^{-3} \times 14}{0,2} = 8,61 \%$$

$$9. \quad m(NH_4^+) = m(NO_3^-) + 2m(SO_4^{2-})$$

$$= 100 \cdot 10^{-3} (1,23 \cdot 10^{-2} + 2 \times 7,52 \cdot 10^{-3})$$

$$= 2,734 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad \text{de } S_0$$

$$\omega_{NH} = \frac{2,734 \cdot 10^{-3} \times 14}{0,2} = 19,1 \%$$

10. Avec un épandage de 1007 kg

apport N annuel

$$\left\{ \begin{array}{l} m_N = 8,61 \times 1007 / 100 = 86,7 \text{ kg sous forme de } NO_3^- \\ m_{NH} = 19,1 \times 1007 / 100 = 192,3 \text{ kg sous forme d' } NH_4^+ \end{array} \right.$$

$$m_S = 12,1 \times 1007 / 100 = 121,8 \text{ kg de soufre sous forme de } SO_4^{2-}$$

$$m_{NT} = 279 \text{ kg au total. } \sim 280 \text{ kg recommandé}$$

Le soufre est alors en excès sous forme de sulfate qui sont lessivés car repoussés par le complexe argilo-humique du sol, (qui est chargé < 0 en surface)