

1 Étude structurale

1. Le noyau est constitué de nucléons qui sont de deux types : protons (quantité Z) et neutrons (quantité N). La masse des électrons est négligeable devant celle d'un nucléon donc on considère que la masse de l'atome est quasiment égale à celle du noyau.

Ainsi, la masse molaire de l'atome est donnée par la relation :

$$M(\text{Pb}) = (Z + N) \times m_{\text{proton}} \times \mathcal{N}_A$$

Pour les éléments légers, $N \simeq Z$, pour les éléments plus lourds $N \simeq 1,8 Z$.

Ainsi, la masse molaire du plomb est environ égale à :

$$M(\text{Pb}) = 231 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'ordre de grandeur est correct.

2. Les énergies de première ionisation et de deuxième ionisation correspondent, respectivement, aux énergies minimales à fournir pour arracher un électron en phase gaz et à 0 K au plomb gazeux puis à l'ion Pb^+ gazeux.

Par définition, les équations de réaction correspondantes s'écrivent :



L'énergie d'ionisation correspond aux énergies internes standard de ces réactions à 0 K, qui s'identifient aux enthalpies standard de réaction.

L'énergie des photons associés à la longueur d'onde $\lambda = 120 \text{ nm}$ est égale à :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \times \mathcal{N}_A \simeq 900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Il est donc possible de réaliser la première ionisation mais pas la seconde.

3. La structure cristalline de type CsCl compte un motif électriquement neutre situé. Le cation est tangent aux anions le long de la grande diagonale du cube et nous en déduisons la relation de contact toujours vérifiée :

$$2(R_+ + R_-) = a\sqrt{3}$$

La masse volumique se calcule à partir de l'expression suivante :

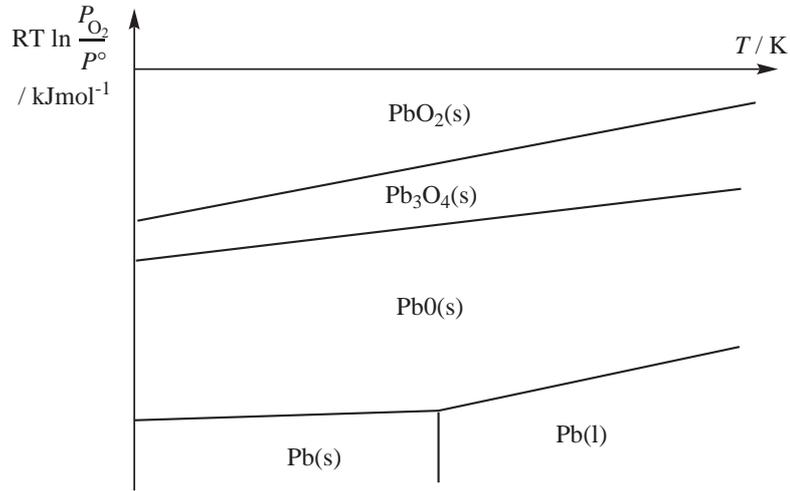
$$\rho = \frac{M(\text{PbO})}{\mathcal{N}_A a^3} = \frac{3\sqrt{3}}{3} \frac{M(\text{PbO})}{\mathcal{N}_A (R_+ + R_-)^3}$$

4. Le nombre d'oxydation du plomb dans les oxydes suivants est :

Espèce	PbO	PbO ₂	Pb ₃ O ₄
d.o.	+II	+IV	2 +II et +IV

2 Oxydes de plomb : diagramme d'ELLINGHAM

5. Les domaines d'existence des espèces sont attribués en considérant que les espèces possédant un d.o. élevé existent pour des pressions partielles en dioxygène élevées.



6. L'enthalpie standard de fusion du plomb est associée à l'équation de réaction :



Cette équation de réaction peut s'écrire comme la combinaison linéaire des deux équations :



On peut écrire :

$$(1) = \frac{1}{2} ((2) - (3)) \quad \text{soit} \quad \Delta_{fus}H^\circ = \frac{1}{2} (\Delta_r H^\circ_{(2)} - \Delta_r H^\circ_{(3)}) = \frac{1}{2} (448 - 438) = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. À 1000 K et à la pression atmosphérique, nous avons :

$$y = RT \ln \left(\frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ} \right) = -RT \ln 5 \simeq -13,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le point représentatif du système a pour coordonnée (1000 K ; $-13,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Il se situe dans le domaine d'existence de l'oxyde PbO . L'oxydation sèche du plomb à 1000 K conduit donc à la formation de PbO .

3 Diagramme potentiel-pH

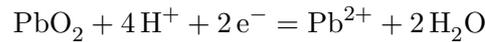
8. Le degré d'oxydation de l'atome de plomb dans les espèces considérées se calcule en prenant comme hypothèse que le degré d'oxydation de l'atome d'oxygène est de $-II$. Ainsi nous obtenons :

Espèce	Pb	Pb^{2+}	Pb^{4+}	Pb_3O_4	PbO_2	PbO	PbO_3^{2-}	HPbO_2^-
d.o.	0	+II	+IV	+II et +IV	+IV	+II	+IV	+II

Les domaines de prédominance des espèces sont attribués en considérant que les espèces possédant un d.o. élevé prédominent à des valeurs de potentiel élevées. Ensuite, les acides, au sens de BRÖNSTED, prédomine pour de faibles valeurs de pH. En tenant compte de ces propriétés, on propose l'attribution :

Espèce	Pb	Pb^{2+}	Pb^{4+}	Pb_3O_4	PbO_2	PbO	PbO_3^{2-}	HPbO_2^-
Attribution	8	4	1	5	2	6	3	7

9. L'équation de la frontière séparant les domaines 2 et 4 s'obtient en considérant le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$. La demi équation pour ce couple s'écrit sous la forme suivante :



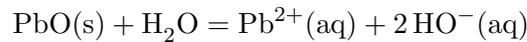
Si l'on note E° le potentiel standard du couple considéré, la formule de NERNST nous donne l'expression du potentiel frontière :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]c^{\circ 3}}$$

Nous en déduisons la valeur de la pente de la courbe frontière séparant les domaines 2 et 4 :

$$\text{pente} = -0,12 \text{ V/u.pH}$$

10. Lorsque l'équilibre de solubilité est établi, la relation $K^\circ = (Qr)_{eq}$ est vérifiée.



Si l'on considère de plus qu'à la frontière, nous avons par convention :

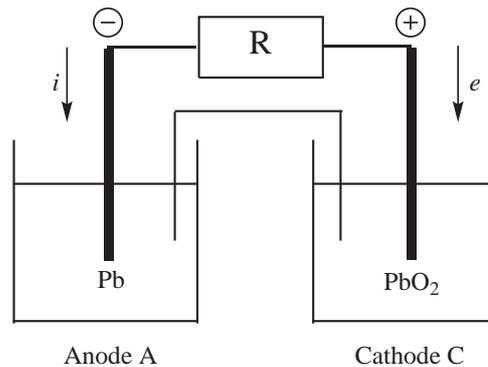
$$[\text{Pb}^{2+}] = c = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{HO}^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La valeur du produit de solubilité s'écrit :

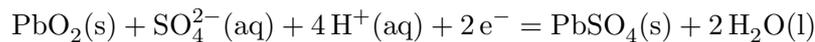
$$K_s = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{c^{\circ 3}} \quad \text{soit} \quad K_s = 10^{-14}$$

4 Accumulateur au plomb

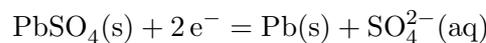
11. Le schéma du montage est le suivant :



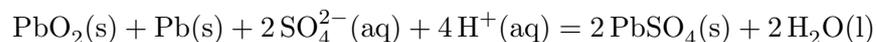
À l'anode nous avons la transformation :



À la cathode nous avons la transformation :



L'équation de la réaction est :



12. Graphiquement nous lisons à $\text{pH}=0$:

$$E(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,6 \text{ V} \quad \text{et} \quad E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,2 \text{ V}$$

Par convention, sur les frontières, les concentrations des espèces solubles sont égales à la convention de tracé.

Ainsi, nous avons :

$$1,6 = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) - 0,12 \text{ pH} - 0,03 \log c \quad \text{soit} \quad E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,48 \text{ V}$$

De même, nous avons :

$$-0,2 = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0,03 \log c \quad \text{soit} \quad E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = -0,08 \text{ V}$$

13. La force électromotrice de l'accumulateur s'écrit :

$$\text{f.e.m.} = E_C - E_A$$

Le potentiel de la cathode s'écrit, en considérant que l'activité des ions sulfate est égale à 1 :

$$E_C = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) - 0,12 \text{ pH} = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) - 0,03 \log K_s(\text{PbSO}_4) - 0,12 \text{ pH}$$

Le potentiel de l'anode s'écrit, en considérant que l'activité des ions sulfate est égale à 1 :

$$E_A = E^\circ(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + 0,03 \log K_s(\text{PbSO}_4)$$

La force électromotrice de l'accumulateur peut donc être calculée à $\text{pH} = 0$ en tenant compte des résultats précédents :

$$\text{f.e.m.} = E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) - E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - 0,06 \log K_s(\text{PbSO}_4) = 2,04 \text{ V}$$

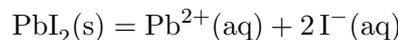
14. Aucune idée!

5 Dosage du plomb contenu dans une peinture

15. L'équation de la réaction de dissolution du plomb en milieu acide s'écrit :



Le précipité jaune observé lorsque l'on ajoute à 5 mL de la solution précédente est PbI_2 . L'équation de sa formation s'écrit :



Ce solide apparaît uniquement si :

$$Q_r > K_s \quad \text{soit} \quad \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2}{c^\circ} > K_s$$

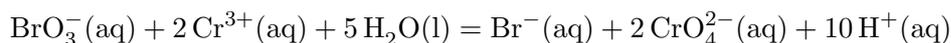
La concentration minimale en plomb dans la solution S doit donc vérifier :

$$\frac{5 \times [\text{Pb}^{2+}]}{5,5 c^\circ} \frac{0,5 \times 1}{5,5 c^{\circ 2}} > K_s \quad \text{soit} \quad \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{min}}}{c^\circ} = K_s \times 10^2 \times (1,1)^3 \simeq 100K_s$$

Le calcul donne :

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{min}}}{c^\circ} = 1,3 \times 10^{-6}$$

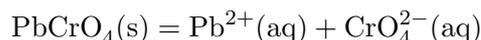
16. Les ions chrome (III) sont oxydés par les ions bromates (règle du gamma). L'équation de la réaction d'oxydation est :



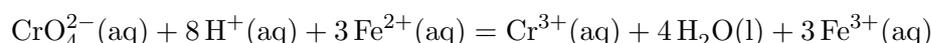
Cette transformation a pour constante :

$$\log K^\circ = \frac{6}{0,06} (E^\circ (\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-) - E^\circ (\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+})) = 9$$

Les ions chromate formés sont en concentration suffisante pour permettre la précipitation de PbCrO_4 . L'équation correspondante s'écrit :



17. Les ions ferreux peuvent réduire les ions chromates (règle du gamma). L'équation de la réaction de titrage :



Cette transformation a pour constante :

$$\log K^\circ = \frac{3}{0,06} (E^\circ (\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}^{3+}) - E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})) = 28$$

La constante de la transformation est supérieure à 1, on peut donc la supposer quantitative.

18. À l'équivalence nous avons la relation :

$$n(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{3}$$

La quantité d'ions chromate ainsi déterminée correspond à la quantité dans la prise d'essai. La quantité d'ions chromate dans la solution S1 vaut :

$$n(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{S1}} = \frac{200}{100} n(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{200}{100} \times \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{3}$$

Les ions chromates de la solution S1 sont issus de la dissolution du chromate de plomb. Nous en déduisons que la quantité chromate de plomb ayant précipité lors de l'ajustement du pH à 4,5, est égale à :

$$n(\text{PbCrO}_4) = \frac{200}{100} \times \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{3}$$

Ce solide est formé par la réaction entre un excès d'ions chromate et les ions Pb^{2+} de la solution S. Aussi, on peut en déduire :

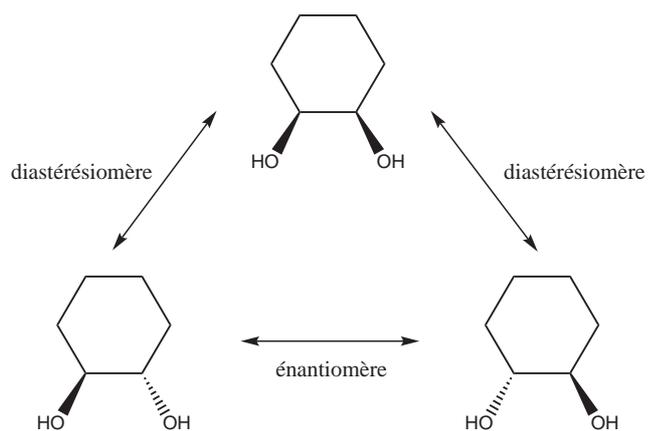
$$n(\text{Pb}^{2+}) = \frac{200}{100} \times \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{3} \quad \text{soit} \quad [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{10 \times 10^{-3}} \times \frac{200}{100} \times \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{3} = 8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6 Utilisation du tétra-acétate de plomb en chimie organique

19. Les atomes de carbone asymétriques de cette molécule sont les carbones 1 et 2. Les descripteurs stéréochimiques de ces atomes de carbone asymétriques sont respectivement 1*S* et 2*R*. Les ordres de priorité sont, d'après les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG :

- C1 : O > C2 > C6 > H ;
- C2 : O > C1 > C3 > H ;

20. On a, *a priori*, 2^2 stéréoisomères de cette molécule. Cependant, la molécule B présente un plan de symétrie. Il n'existe donc que trois stéréoisomères. Ces stéréoisomères sont représentés ci-dessous :



21. La molécule obtenue après le clivage du diol est :



Cette molécule est superposable à son image dans un miroir plan elle est donc achirale.