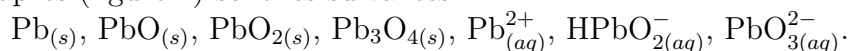


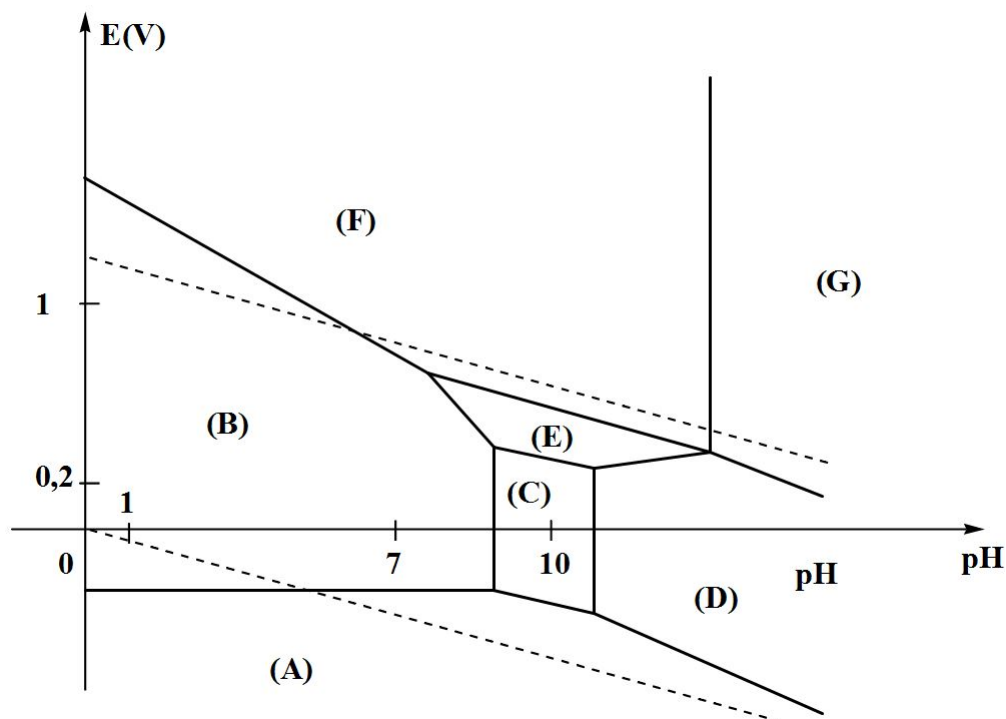
Le plomb

Diagramme E-pH du plomb à 300 K

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté ci-après (figure 2) sont les suivantes :



Conventions de tracé du diagramme E-pH : La concentration de chaque espèce dissoute est égale à : $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.



- Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.

Solution:

On classe les espèces par *n.o.* croissant en ordonnée et par *pH* croissant en abscisse.

Domaine	Espèce
(A)	Pb
(B)	Pb ²⁺
(C)	PbO
(D)	HPbO _{2(aq)} ⁻
(E)	Pb ₃ O _{4(s)}
(F)	PbO _{2(s)}
(G)	PbO _{3(aq)} ²⁻

2. Quels sont les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation du plomb ?

Solution:

- Immunité : (A)
- Corrosion : (B), (D), (G)
- Passivation : (C), (E), (F)

3. Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre PbO_{2(s)} et Pb²⁺.

Solution: La 1/2 équation est : PbO_{2(s)} + 4 H⁺ + 2 e⁻ = Pb²⁺ + 2 H₂O.
D'après la relation de Nernst, la pente vaut -0,12 V/pH.

4. Calculer les valeurs de *pH* limites du domaine d'existence de PbO_(s).

Solution: Entre PbO et Pb²⁺, la frontière est définie par K_{s1} :

$$K_{s1} = \frac{[Pb^{2+}] \cdot [HO^-]^2}{c^{o3}}$$

Ainsi, la concentration en ions hydroxydes s'écrit :

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{[Pb^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-14,5}}{10^{-4}}} = 10^{-5,25} \text{ mol/L.}$$

On en déduit le *pH* de la solution : *pH* = 8,75.

Entre PbO et HPbO₂⁻, la frontière est définie par K_{s2} :

$$K_{s2} = \frac{[HPbO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{c^{o2}}$$

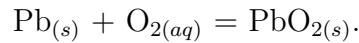
Ainsi, la concentration en ions hydroxonium s'écrit :

$$[H_3O^+] = \frac{K_{s2}}{[HPbO_2^-]} = \frac{10^{-15}}{10^{-4}} = 10^{-11} \text{ mol/L.}$$

On en déduit le pH de la solution : $pH = 11$.

5. Ecrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7, contenue dans une canalisation au plomb.

Solution: A $pH = 7$ les domaines de Pb et O_2 sont disjoints : il y aura réaction avec formation de PbO_2 . L'équation-Bilan est :



Données à 300 K :

- Numéro atomique : C : 6 ; N : 7 ; O : 8 ; S : 16 ; Pb : 82
- Masse molaire : $M(PbS) = 240 \text{ g.mol}^{-1}$
- Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Potentiels standard redox en volt :

Couple redox	$PbSO_4/Pb$	Pb^{2+}/Pb	H^+/H_2	O_2/H_2O	PbO_2/Pb^{2+}	$PbO_2/PbSO_4$
E° (Volt)	- 0,36	- 0,13	0,00	1,23	1,46	1,69

- Produit de solubilité :

