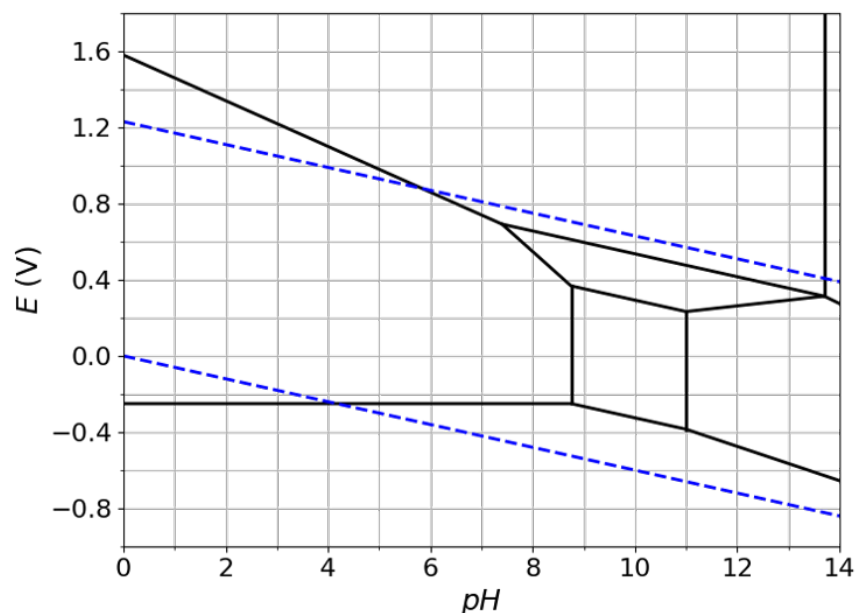
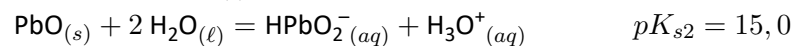
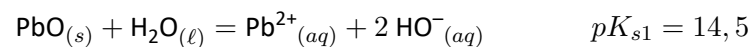


Diagramme potentiel-pH du plomb

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme $E - pH$ du plomb représenté ci-dessous sont les suivantes : $\text{Pb}_{(s)}$, $\text{PbO}_{(s)}$, $\text{PbO}_{2(s)}$, $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$, $\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$, $\text{HPbO}_2^-_{(aq)}$ et $\text{PbO}_3^{2-}_{(aq)}$.

Sur une frontière, la concentration de chaque espèce dissoute est égale à $C_{tr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

Données : produits de solubilité



- 1) Attribuer chacun des domaines du diagramme $E - pH$ à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme.
- 2) Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de PbO_2 et Pb^{2+} .
- 3) Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de PbO .
- 4) Écrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de $pH \simeq 7$ contenue dans une canalisation au plomb.

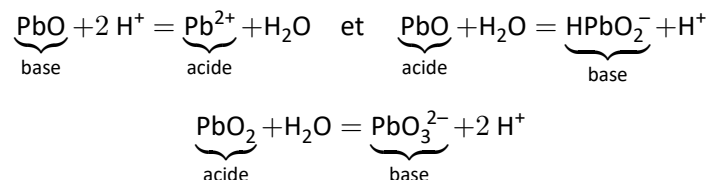


Correction

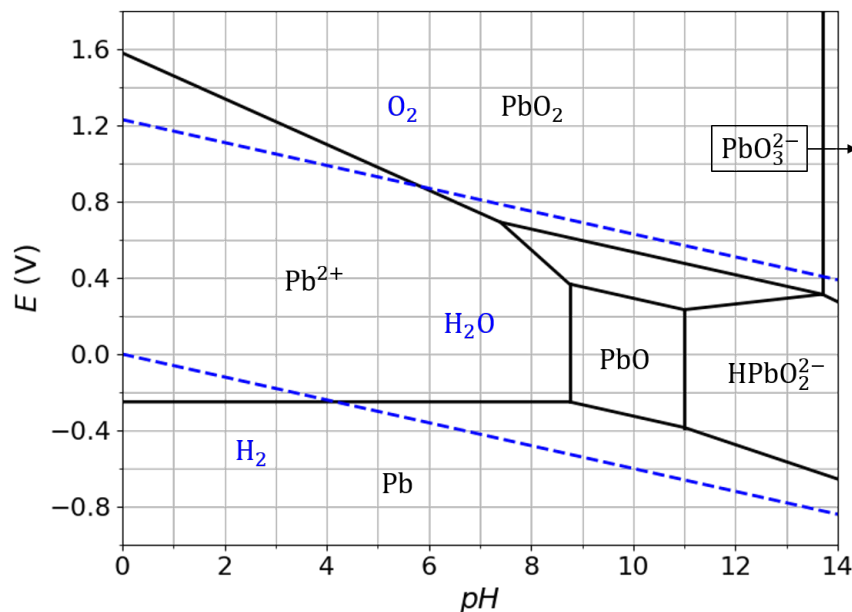
1) On commence par classer les espèces par do :

$$\left\{ \begin{array}{ll} do(\text{Pb}) = 0 & \rightarrow \text{Pb} \\ do(\text{Pb}) = + \text{II} & \rightarrow \text{PbO}, \text{Pb}^{2+}, \text{HPbO}_2^- \\ do(\text{Pb}) = + 8/3 & \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \\ do(\text{Pb}) = + \text{IV} & \rightarrow \text{PbO}_2, \text{PbO}_3^{2-} \end{array} \right.$$

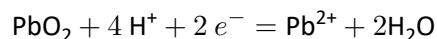
Pour les espèces de même do , on repère les acides et les bases :



On en déduit :



2) Demi-équation :



La relation de Nernst donne donc :

$$E_{fr} = cte - \frac{0,06 \times 4}{2} pH$$

Soit une pente de $-0,12 \text{ V}$ par unité de pH .

3) On se place sur la frontière entre Pb^{2+} et PbO : le solide existe (on peut appliquer la LAM) et $[\text{Pb}^{2+}] = C_{tr}$. Ainsi,

$$K_{s1} = \frac{[\text{HO}^-]^2 C_{tr}}{(C^\circ)^3} \Rightarrow pOH = \frac{1}{2}(14,5 - 4,0) = 5,25 \Rightarrow \boxed{pH = 8,75}$$

On se place sur la frontière entre PbO et HPbO_2^- : le solide existe (on peut appliquer la LAM) et $[\text{HPbO}_2^-] = C_{tr}$. Ainsi,

$$K_{s2} = \frac{[\text{H}^+] C_{tr}}{(C^\circ)^2} \Rightarrow \boxed{pH = 15,0 - 4,0 = 11,0}$$

4) La solution étant aérée, O_2 est présent en solution. Le plomb Pb va donc s'oxyder en Pb^{2+} (les solides Pb et PbO_2 ne pouvant pas simultanément coexister, ce dernier ne se forme pas). Réactions :

