

Nom(s) et prénom(s) :

DEVOIR EN TEMPS LIBRE N°15
A rédiger seul ou en groupe de 2 ou 3
A rendre le jeudi 21 mars 2024 au plus tard

Le plomb Pb ($Z = 82$), élément relativement abondant dans la croûte terrestre, est l'un des métaux les plus anciennement connus et travaillés. En raison de sa facilité d'extraction et de sa grande malléabilité, il a été très fréquemment utilisé (plomberie, vaisselle, fusibles, protection contre les radiations, pigments au plomb dans des maquillages ou des peintures...). Sa toxicité était connue des médecins et mineurs de l'Antiquité. Les Romains qui l'utilisaient sous forme d'acétate de plomb pour conserver et sucrer leur vin, s'étaient rendu compte que les gros buveurs souffraient d'intoxication. De nombreux cas d'intoxication aux ions Pb^{2+} (saturnisme manifesté par différents troubles dont des vomissements, des troubles du système nerveux) ont été à l'origine d'une réglementation progressivement mise en place dans la plupart des pays industriels. Le plomb a ainsi été interdit en France pour la confection des tuyaux de distribution d'eau potable en 1995.

A- Cristallographie

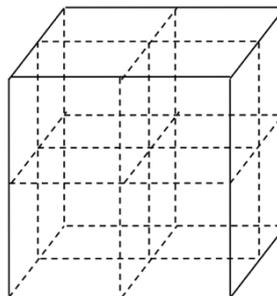
Le titanate de plomb est un solide ionique qui existe à l'état naturel sous le nom de macédonite. Sa structure cristalline à haute température est la structure pérovskite, dont une maille cubique peut être décrite de la façon suivante :

- les ions Pb^{2+} occupent les sommets du cube d'arête a ;
- l'ion Ti^{x+} occupe le centre du cube ;
- les ions oxyde O^{2-} occupent les centres des faces du cube.

Données :

Rayons ioniques	$Pb^{2+} : r_{Pb^{2+}} = 120 \text{ pm}$;	$Ti^{x+} : r_{Ti^{x+}} = 68 \text{ pm}$;	$O^{2-} : r_{O^{2-}} = 140 \text{ pm}$
Masses molaires	$M_{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$;	$M_{Ti} = 47,9 \text{ g.mol}^{-1}$;	$M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$		

- 1- Compléter le schéma de la maille ci-contre en précisant la position des ions Pb^{2+} , Ti^{x+} et O^{2-} .



- 2- En utilisant la description de la structure, indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille. En déduire la formule brute du titanate de plomb.

- 3- Déterminer le nombre d'oxydation de l'ion titane Ti^{x+} , à savoir la valeur de x .

- 4- Indiquer pour un ion Ti^{x+} le nombre d'ions oxyde qui sont ses plus proches voisins. Même question pour un ion Pb^{2+} .

- 5- Dans une structure perovskite idéale, tous les cations sont tangents aux anions qui les entourent. Calculer, dans une structure idéale, la longueur de l'arête a du titanate de plomb :

- en considérant d'abord que les ions Pb^{2+} et O^{2-} sont tangents,
- en considérant ensuite que les ions Ti^{x+} et O^{2-} sont tangents.

Conclure : la structure du titanate de plomb est-elle idéale ? Quels sont en réalité les cations tangents aux anions ?

- 6- Calculer la compacité de cette structure et calculer la masse volumique du titanate de plomb.

B- Cinétique de la décomposition thermique du plomb tétraéthyle

Le tétraéthyl-plomb ou plomb tétraéthyle est un composé organométallique de formule $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (g). C'est un liquide huileux, insoluble dans l'eau, qui a été très utilisé jusque dans les années 2000 comme additif antidétonant dans les essences.

A haute température, le plomb tétraéthyle, alors sous forme gazeuse, se décompose selon la réaction d'équation :



Par souci de simplification, on notera par le symbole A le plomb tétraéthyle $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

La réaction étudiée peut donc être notée : $\text{A} (\text{g}) = \text{Pb} (\text{s}) + 2 \text{C}_4\text{H}_{10} (\text{g})$

On effectue une expérience dans un réacteur fermé, donc à volume constant, à une température constante $T = 548 \text{ K}$, à partir de tétraéthyle de plomb pur. Le volume de la phase solide est supposé négligeable. La pression totale P en gaz dans le réacteur augmente comme suit :

t (en s)	0	60	110	155	297	362	564
P (en bar)	0,025	0,028	0,031	0,033	0,037	0,039	0,043

7- Faire un bilan de matière pour la réaction étudiée (à l'instant initial et à un instant t quelconque). On indiquera dans une dernière colonne la quantité de matière totale de constituants gazeux que contient le système. On notera n_0 la quantité initiale de plomb tétraéthyle A.

8- Donner l'expression de la concentration initiale $[\text{A}]_0$ de plomb tétraéthyle en fonction de la pression initiale P_0 , R et T. Etablir ensuite l'expression de la concentration en plomb tétraéthyle $[\text{A}]_t$ à l'instant t en fonction la pression totale P à l'instant t, P_0 , R et T.

9- Dans l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre, déterminer une relation entre $[\text{A}]_t$, $[\text{A}]_0$, k et t. En déduire l'expression de $\ln(2P_0 - P)$ en fonction du temps.

10- Montrer que les résultats expérimentaux vérifient bien une cinétique du premier ordre et calculer la constante de vitesse k à 548 K.

11- Etablir l'expression théorique du temps de demi-réaction si la réaction est d'ordre 1 par rapport au plomb tétraéthyle. Déterminer la valeur du temps de demi-réaction à 548 K.

C- Etude du diagramme E-pH du plomb ; application à l'étude de la toxicité du plomb et de ses dérivés.

Certaines cartouches de fusils de chasse contiennent de la grenaille de plomb, c'est-à-dire de petites billes de plomb métallique Pb. En France, la grenaille de plomb est théoriquement interdite depuis l'arrêté du 21 mars 2002 sur les zones humides ou pour des tirs portés envers des zones humides. Il s'agit d'une mesure de protection des espèces animales et de l'homme car le plomb est un produit hautement toxique, mutagène, potentiellement cancérigène et inutile à l'organisme. La maladie consécutive à l'ingestion de plomb s'appelle le saturnisme. Elle engendre de graves troubles, est mortelle pour le gibier et les jeunes enfants. Dans l'organisme, le plomb, sous la forme de l'ion Pb^{2+} , après passage par le sang, se fixe sur les os dans lesquels il remplace l'ion calcium Ca^{2+} . Son temps de demi-vie vaut 30 jours dans les tissus mous et 20 ans dans les os et dans les dents. Il s'agit donc d'un grave problème de santé publique à endiguer. La législation française considère qu'une eau potable ne doit pas contenir plus de 10 μg d'élément plomb par litre.

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du plomb à 25°C.

Les espèces prises en compte sont : $\text{Pb} (\text{s})$, $\text{PbO} (\text{s})$, $\text{PbO}_2 (\text{s})$, $\text{Pb}_3\text{O}_4 (\text{s})$, $\text{Pb}^{2+} (\text{aq})$, $\text{HPbO}_2^- (\text{aq})$.

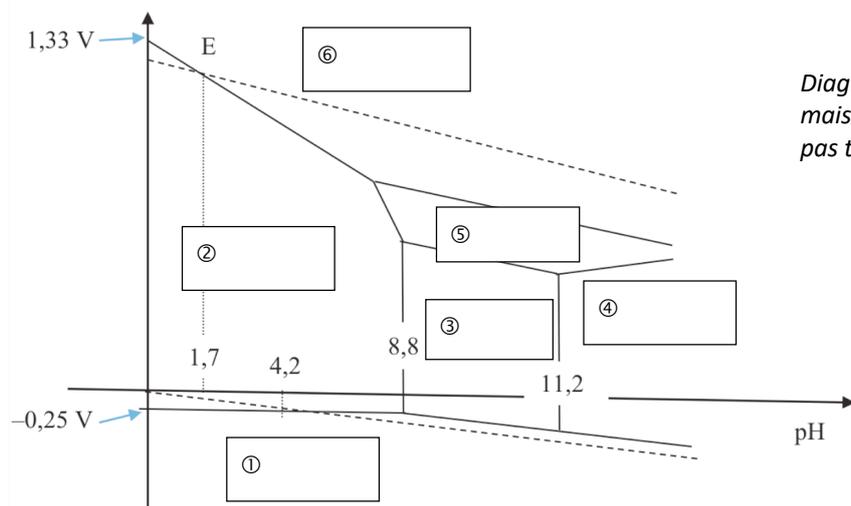


Diagramme E-pH issu d'un sujet de concours mais malheureusement représenté de façon pas très rigoureuse dans le sujet ...

(par commodité de représentation, les échelles ne sont pas respectées)

Conventions de tracé du diagramme E-pH :

- La concentration de chaque espèce dissoute est égale à : $C = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 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.

12- Attribuer chacun des domaines ① à ⑥ du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier très clairement la réponse.

13- Indiquer les espèces dans les trois domaines délimités par les frontières en pointillés.

14- Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Pb}_{(\text{s})}$.

15- Déterminer, par le calcul et non par une méthode graphique, la pente de la droite frontière entre les domaines de $\text{PbO}_{2(\text{s})}$ et $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$.

16- Donner l'équation-bilan de la réaction qui peut se produire entre le plomb solide $\text{Pb}_{(\text{s})}$ et une solution aqueuse suffisamment acide. Indiquer en dessous de quelle valeur de pH cette réaction a lieu.

Les grenailles de plomb $\text{Pb}_{(\text{s})}$ peuvent être ingurgitées par les canards. Elles se retrouvent alors dans le gésier de ces oiseaux, qui est fortement acide. Pourquoi les canards sont-ils touchés par le saturnisme ?

17- Le solide de formule Pb_3O_4 , aussi appelé minium, est un pigment orange toxique, qui fait partie des pigments artificiels les plus anciens. Il était autrefois utilisé dans les peintures artistiques, mais aussi comme apprêt antirouille. C'est ce composé qui a servi de revêtement antirouille pour le Golden Gate Bridge de San Francisco, lui donnant sa fameuse couleur orange. Deux tonnes de minium étaient utilisées chaque semaine pour le revêtement du pont ! En raison de sa haute toxicité pour l'environnement, l'utilisation du minium a été abandonnée en 1990 ; le pont est désormais protégé de la corrosion marine par une peinture acrylique.

Expliquer ce qu'il advient si le minium se retrouve au contact d'une solution acide, comme dans le gésier des oiseaux. De quel type de réaction s'agit-il ? Écrire son équation.

18- On dispose d'une solution initialement limpide d'ions Pb^{2+} en milieu acide, à la concentration $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On ajoute progressivement une solution de soude concentrée (Na^+ , HO^-), sans que cela ne modifie notablement le volume de la solution. Après quelques gouttes de soude ajoutée, on observe l'apparition d'un précipité jaune. En continuant à ajouter la soude, la quantité de précipité formée augmente dans un premier temps, puis on observe une redissolution progressive du précipité. En excès de soude, la solution redevient limpide.

Expliquer les phénomènes de précipitation et de redissolution observés, en écrivant l'équation de chacune des deux réactions qui se produisent. En utilisant les valeurs adéquates du diagramme potentiel-pH, déterminer les constantes thermodynamiques d'équilibre de ces réactions.