

PROBLEME DE CHIMIE

DEPOTS ELECTROLYTIQUES DE REVETEMENTS ANTIFRICTION A BASE DE PLOMB

Pour éviter le grippage de certaines pièces métalliques frottantes, on utilise souvent des coussinets anti-friction constitués d'une lame d'acier revêtue d'un matériau à base de plomb. Ce matériau peut être déposé par traitement électrolytique. Le problème ci-dessous discute des différents aspects de la réalisation de ces dépôts.

On représentera les ions en solution aqueuse par leur seule formule, en omettant les molécules d'eau de solvation. Cette règle d'écriture sera appliquée au proton solvaté qu'on notera H^+ .

Chaque question est numérotée. Il est demandé que chaque réponse soit concise, clairement identifiée et rappelle le numéro de la question correspondante. Toute réponse illisible, surchargée ou raturée est considérée comme fausse.

I - DEPOT DE PLOMB A PARTIR D'UNE SOLUTION DE NITRATE DE PLOMB

1-1 Préparation et contrôle de la solution initiale

On souhaite préparer une solution aqueuse contenant $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} . On dispose de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ solide, d'une fiole jaugée de 500 mL, d'un bécher gradué de 250 mL et d'une pissette d'eau distillée.

Q1. Quelle quantité de nitrate de plomb doit-on peser ?

Q2. Décrire la suite des opérations à effectuer pour obtenir la solution souhaitée.

On veut mesurer le pH de la solution obtenue. On dispose d'un pH-mètre/mV-mètre électronique et de la série d'électrodes suivante :

- électrode d'argent,
- électrode au calomel saturée,
- électrode standard à hydrogène,
- électrode de platine,
- électrode de plomb,
- électrode de verre simple.

Q3. Quelles sont les deux électrodes qui permettront cette mesure ?

Q4. Quelle(s) solution(s) devra (devront) être utilisée(s) avant la mesure ?

On souhaite maintenant déterminer le potentiel redox standard du couple Pb^{2+}/Pb .

Q5. Quelle électrode supplémentaire est alors nécessaire ?

Q6. Faire un schéma du montage.

Q7. Pour effectuer la mesure à $\text{pH} = 0$, on acidifie la solution, sans dilution notable, avec un acide fort concentré. Quel acide est-il naturel d'utiliser ?

Q8. Le résultat de la mesure de potentiel est alors $e = -416 \text{ mV/ECS}$. Quelle est la valeur du potentiel standard recherché ?

Q9. De la différence avec la valeur extraite de la littérature, fournie en annexe 1, déduire le coefficient d'activité des ions Pb^{2+} dans la solution aqueuse étudiée.

On réalise maintenant l'électrolyse de la solution de plomb (II) ci-dessus entre le coussinet à revêtir, placé en cathode, et une électrode de plomb placée en anode.

Q10. Ecrire les deux demi-réactions redox mises en jeu aux électrodes. Pourquoi la thermodynamique prévoit-elle la circulation d'un courant dans la cellule d'électrolyse dès l'application d'une différence de potentiel très faible ?

Q11. Les mesures effectuées dans une cellule d'électrolyse de laboratoire sont en accord avec cette prévision, comme le montrent les résultats consignés dans le tableau 1 de l'annexe 2. Déduire de cette observation les valeurs de la surtension cathodique et de la surtension anodique. Quelle est la résistance de la cellule ?

Q12. Calculer, pour chaque valeur de la d.d.p. appliquée aux bornes de la cellule, le rendement faradique, défini comme la fraction du courant d'électrolyse utilisée pour le dépôt de plomb. Quelle est la réaction parasite qui réduit ce rendement pour les d.d.p. élevées ?

Malheureusement, les dépôts de plomb obtenus dans ces conditions ne sont ni homogènes, ni adhérents et ne peuvent être utilisés pour l'application visée. Pour obtenir des revêtements électrodéposés réguliers et adhérents, il est connu qu'il est nécessaire de complexer le plomb(II) afin d'abaisser notablement la concentration en espèce Pb^{2+} libre dans la solution de dépôt. L'étude de cette méthode fait l'objet de la seconde partie du problème.

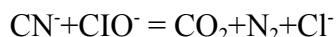
II - DEPOT DE PLOMB A PARTIR D'UNE SOLUTION DE PLOMB (II) COMPLEXEE

II-1 Utilisation des cyanures

On utilise souvent l'ion cyanure CN^- pour complexer les cations métalliques.

Q13. Quelle est la formule de Lewis de cet anion ? Préciser ce qui, dans sa structure électronique, lui confère ses fortes propriétés complexantes ?

Compte-tenu de la haute toxicité des ions cyanure, le traitement des eaux résiduelles des ateliers de traitement de surface comporte une étape d'oxydation de ces ions par les ions monooxychlorate(I), couramment dénommés hypochlorite, selon le bilan de principe suivant :



Q14. Équilibrer cette équation-bilan

II-2 Utilisation d'un complexant non toxique : l'anion gluconate

Etude préliminaire du couple acide gluconique/ gluconate

L'ion gluconate est la base conjuguée de l'acide gluconique ou acide 2,3,4,5,6-hydroxyhexanoïque.

Q15. Ecrire la formule développée plane de cet acide. Quel est le nombre de stéréoisomères possibles ?

Q16. Donner la représentation de Cram de la molécule d'acide gluconique où le carbone numéro 2 est de configuration R.

Q17. L'acide gluconique commercial est dénommé «D-gluconique ». Que signifie cette appellation ?

Q18. On prépare une solution d'acide gluconique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et on constate que son pH est égal à 2,5. Quel est le pKa de l'acide gluconique déduit de cette observation ? (on pourra utiliser les notations simplifiées HGluc pour désigner l'acide gluconique et Glu^- pour l'anion gluconate).

On souhaite vérifier cette valeur de pKa en traçant la courbe de neutralisation de l'acide gluconique par l'hydroxyde de sodium (soude). La courbe obtenue est présentée en annexe 3, avec les conditions qui ont servi à la tracer. La forme particulière de cette courbe (deux sauts de pH) n'est pas en accord avec le fait que l'acide gluconique ne peut être que monoacide. Une hypothèse pour expliquer cette forme pourrait être la suivante : dans la solution soumise à la neutralisation, l'acide gluconique serait en partie auto-estérifié sous différentes formes cycliques (estérification intramoléculaire).

Q19. La forme estérifiée la plus abondante est très probablement l'ester intramoléculaire possédant un cycle à 6 chaînons. Quelle est sa formule développée plane ?

Q20. Dans cette hypothèse, expliciter la signification des deux sauts de pH.

Q21. En s'aidant de la réponse précédente, déduire de la courbe le pK, de l'acide gluconique et sa concentration exacte.

Dépôt électrolytique de plomb à partir du complexe plomb gluconate

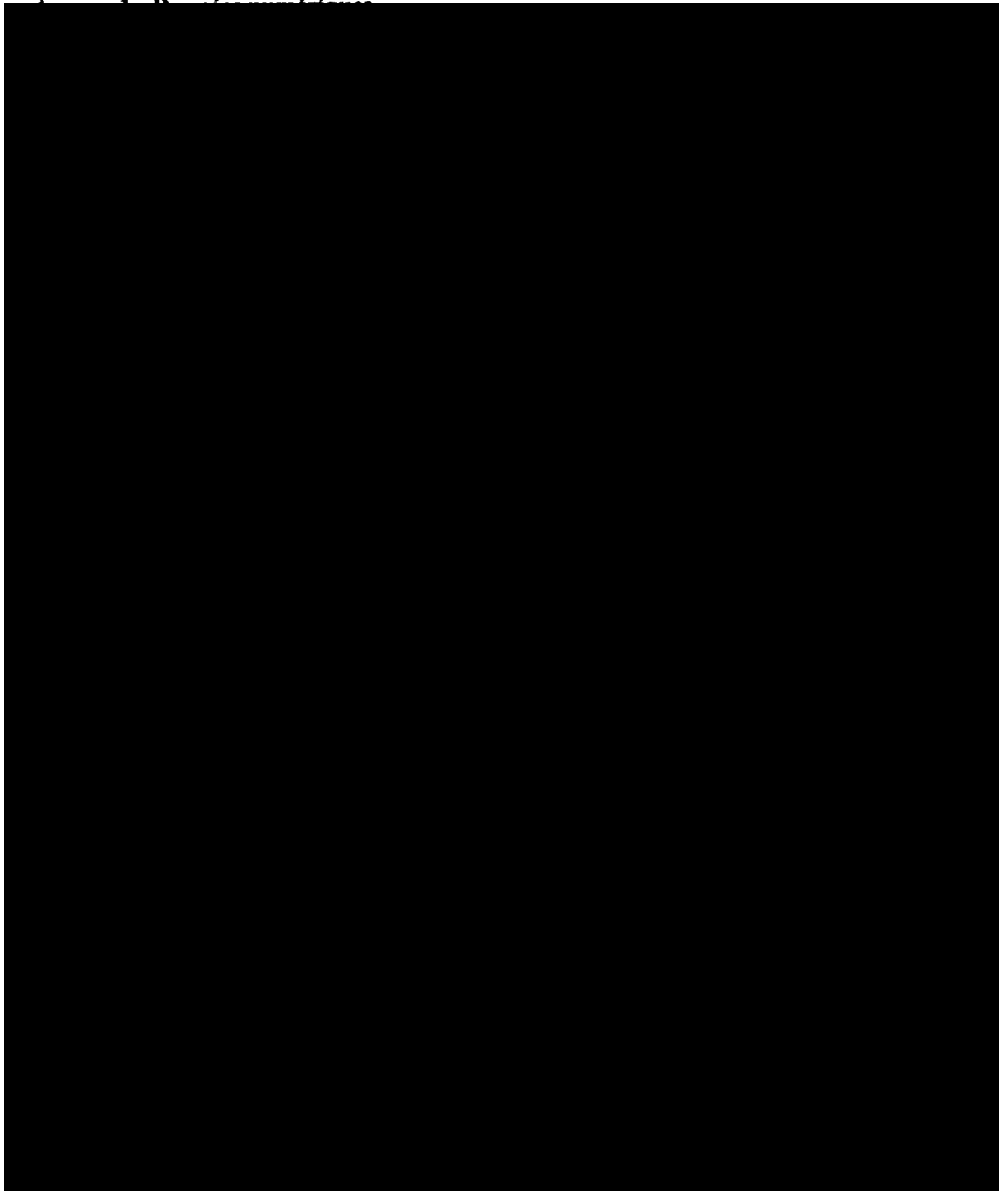
Certaines études laissent entrevoir que l'anion gluconate remplacerait avantageusement l'ion cyanure comme complexant des espèces Pb^{2+} dans les procédés de dépôt électrolytique du plomb. L'expérience décrite ci-dessous a pour but de déterminer la formule du complexe plomb-gluconate éventuel et sa constante de stabilité. Cette expérience a consisté à mesurer le potentiel pris par une électrode de plomb métallique dans trois solutions contenant chacune $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} (introduit sous forme de nitrate) et des quantités croissantes d'anion gluconate (introduit sous forme de gluconate de sodium). Le pH est fixé à 6 dans chacune de ces solutions. Le tableau 2 de l'annexe 2 fournit les valeurs des quantités de complexant et les résultats correspondants des mesures de potentiel.

Q22. Quelle est l'équation de la droite $e = f(\text{pGlu})$? (on désigne par pGlu la quantité $-\log[\text{Glu}^-]$).

Q23. En écrivant l'expression de la constante de stabilité du complexe $[\text{Pb}(\text{Glu})_n]^{2-n}$, en faisant l'hypothèse que le plomb est fortement complexé et en négligeant la quantité de gluconate dans le complexe par

rapport à la quantité totale introduite dans les solutions, déterminer l'expression théorique de l'équation de cette droite et en déduire la formule du complexe et sa constante de stabilité (on considérera que toutes les espèces en solution ont un comportement idéal).

Q24. Une expérience de dépôt conduite dans une solution complexée donne un revêtement lisse et adhérent sur un coussinet d'aire totale 125 cm^2 . L'augmentation de la masse du coussinet est de $2,0575 \text{ g}$. Quelle est l'épaisseur moyenne du dépôt de plomb ? (ce calcul nécessite la détermination de la masse volumique du plomb à partir des données cristallographiques disponibles en annexe 1).



*Tableau 2 : Détermination électrochimique de la constante de stabilité
du complexe plomb-gluconate.*

A large black rectangular box redacting the content of the table.

Annexe 3 : Courbe de neutralisation de l'acide gluconique par la soude

