

I. DÉPÔT DE PLOMB A PARTIR D'UNE SOLUTION DE NITRATE DE PLOMB

I-1 Préparation et contrôle de la solution initiale

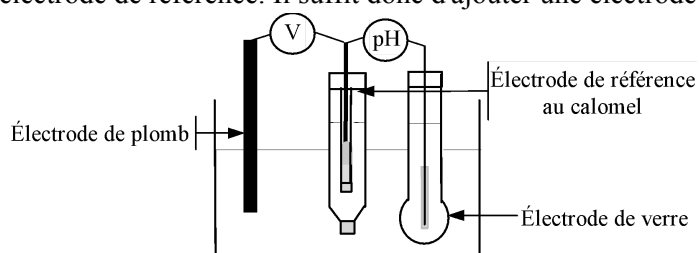
Q.1. $m_{\text{Pb(NO}_3)_2} = M_{\text{Pb(NO}_3)_2} \cdot C \cdot V = (207,2 + 2 \times 14 + 6 \times 18) \times 10^{-1} \times 0,5 \Rightarrow m_{\text{Pb(NO}_3)_2} = 17,16 \text{ g}$

Q.2. Peser la masse $m_{\text{Pb(NO}_3)_2}$ dans le bécher. Dissoudre dans l'eau, verser la solution dans la fiole jaugée. Rincer avec soin le bécher avec de l'eau distillée et ajouter la solution dans la fiole. Compléter à 500 mL avec de l'eau distillée. Homogénéiser.

Q.3. Pour mesurer le pH on utilise : une électrode de verre simple
une électrode de référence au calomel saturée

Q.4. Pour lire la valeur du pH sur le pH-mètre, il faut au préalable l'étalonner à l'aide de deux solutions tampons de pH connu.

Q.5. Pour mesurer le potentiel du couple Pb^{2+}/Pb , on mesure la d.d.p. entre une électrode de plomb et une électrode de référence. Il suffit donc d'ajouter une électrode de plomb.



Q.6.

Q.7. On peut utiliser l'acide nitrique puisque la solution contient déjà des ions nitrate (bien qu'il possède des propriétés oxydantes). Avec l'acide sulfurique, il y aurait formation d'un précipité. De même pour l'acide chlorhydrique.

Q.8. $e = E_{\text{Pb}} - E_{\text{ECS}} = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + 0,06 \log([\text{Pb}^{2+}]) - E_{\text{ECS}} \Rightarrow E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = e + E_{\text{ECS}} - 0,06 \log([\text{Pb}^{2+}]) = -0,111 \text{ V}$

Q.9. (Question hors programme pour les PSI) La relation de Nernst pour une solution non idéale s'écrit :

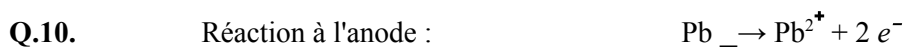
$$E = E^\circ_{\text{Pb(NO}_3)_2} + 0,06 \log(a_{\text{Pb}^{2+}})$$

$a_{\text{Pb}^{2+}}$ est l'activité de l'ion Pb^{2+} :

$$a_{\text{Pb}^{2+}} = \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{C^0}$$

avec $\gamma_{\text{Pb}^{2+}}$ coefficient d'activité $\Rightarrow$

$$\log(\gamma_{\text{Pb}^{2+}}) = \frac{e + E_{\text{ECS}} - E^\circ_{\text{Pb}^{2+}}}{0,06} - \log([\text{Pb}^{2+}]) = 0,25$$



La tension minimale à appliquer pour que l'électrolyse soit possible est $e' = E_{\text{Anode}} - E_{\text{cathode}} = 0$

Pour avoir circulation d'un courant, il suffit donc d'appliquer une différence de potentiel permettant de compenser la chute ohmique ($V = e' + R.I$)

Q.11. $V = e' + R.I \approx 0,02 + 7 I$ donc $R = 7 \Omega$

$e' = 0,02 \text{ V}$ représente la somme de la surtension anodique et de la surtension cathodique.

Ces surtensions sont donc très faibles.

Q.12. Courant utilisé pour le dépôt de plomb

$$I = \frac{dq}{dt} = 2.F \cdot \frac{n_{\text{Pb}}}{t} = 2 \cdot \frac{N}{M_{\text{Pb}}} \cdot \frac{e}{t} \cdot m = \frac{2 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19}}{207,2 \times 10^{-3} \times 900} \cdot m = 1,03 \times 10^{-3} \cdot m$$

m en mg

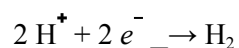
$$r_F = \frac{I}{I_{\text{tot}}}$$

Rendement faradique :

24 – Concours Commun Polytechnique -PSI - 2000

V (volt)	0,11	1,03	2,07	3,12	3,94	r_F	0,999	0,949	0,750	0,710	0,790
I (A)	0,015	0,147	0,292	0,433	0,575						
m (mg)	14,5	135,1	211,9	297,4	383,9						

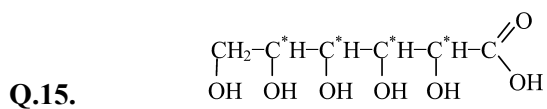
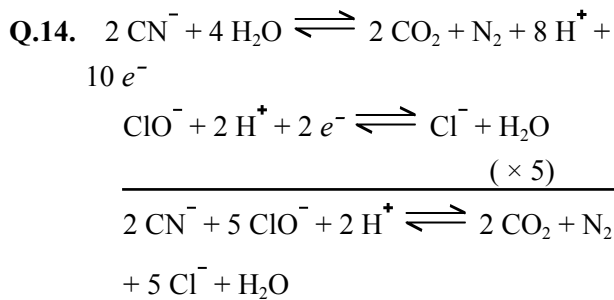
Si la tension est trop élevée, il peut se produire à la cathode la réduction de l'ion hydronium :



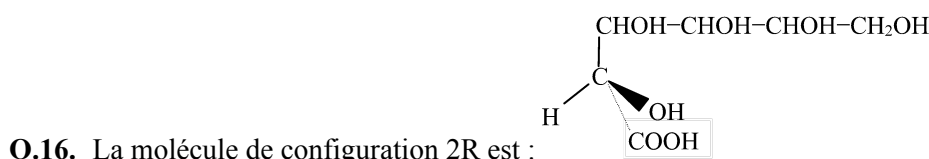
II. DÉPÔT DE PLOMB À PARTIR D'UNE SOLUTION DE PLOMB DE PLOMB(II) COMPLEXÉE

II-1 Utilisation des cyanures

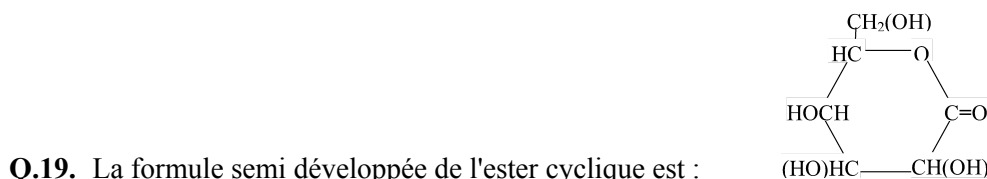
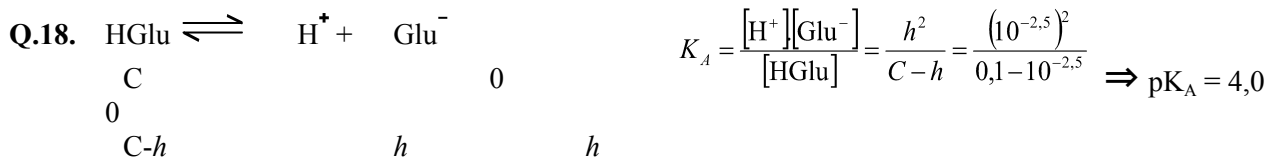
Q.13. Doublet non liant conférant à l'ion cyanure des propriétés complexantes $\longrightarrow$ $\ominus |\text{C}\equiv\text{N}|$



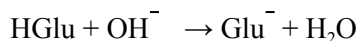
Cette molécule possède 4 carbones asymétriques et aucun élément de symétrie, il y a donc $2^4 = 16$ stéréoisomères possibles.



Q.17. (Question hors programme) La notation D signifie que le carbone 2 à une configuration analogue à celle de la glyceraldehyde de configuration R (D-glyceraldehyde).



Q.20. La première réaction est la neutralisation de l'acide gluconique libre



La seconde réaction est la saponification de l'ester :



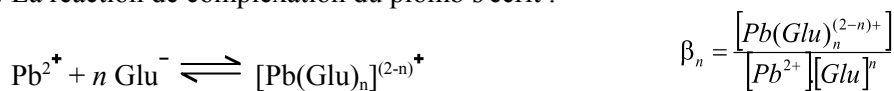
Q.21. La concentration totale en acide gluconique est donnée par la seconde équivalence : $v_{\text{eq}2} = 9,8 \text{ mL}$. La concentration en acide est donc :

$$C_{\text{HGlu}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot v_{\text{eq}}}{V_{\text{HGlu}}} = 9,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

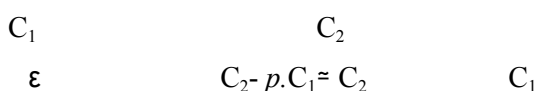
A la première demi-équivalence ($v = v_{\text{eq}1}/2 \approx 4,5 \text{ mL}$), la moitié de l'acide libre est neutralisé, on retrouve $\text{pK}_A = 4,0$

Q.22. D'après les valeurs du tableau : $e = -0,548 + 0,058 \text{ pGlu}$ e en V

Q.23. La réaction de complexation du plomb s'écrit :



Si on suppose la réaction quantitative et le gluconate en excès



$$E = E_{Pb}^0 + 0,06 \cdot \log([Pb^{2+}]) = E_{Pb}^0 + 0,06 \cdot \log\left(\frac{[Pb(Glu)_n]^{(2-n)+}}{\beta_n [Glu]^n}\right)$$

Le potentiel de l'électrode de plomb a pour expression :

$$e = E - E_{ECS} = E_{Pb}^0 - E_{ECS} + 0,06 \cdot \log\left(\frac{C_1}{\beta_n}\right) - 0,06 \cdot n \cdot \log(C_2)$$

L'expression de e est :

La pente est proche de 0,06 donc

$$n = 1$$

L'ordonnée à l'origine est $-0,548 \text{ V}$

$\Rightarrow$

$$E_{Pb}^0 - E_{ECS} + 0,06 \cdot \log(C_1) - 0,06 \cdot \log(\beta_n) = -0,548 \Rightarrow \log(\beta_n) = \frac{1}{0,06} (0,548 + E_{Pb}^0 - E_{ECS}) + \log(C_1) \Rightarrow \log(\beta_n) = 4,75$$

Q.24. La masse volumique du plomb est donnée par :

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{k \times M_{Pb}}{N_A \cdot a^3} = \frac{4 \times 207,2 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (495,05 \times 10^{-12})^3} = 11,35 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \Rightarrow \rho = 11,35$$

g.cm^3

k : nombre d'atomes en propre dans la maille. Pour une structure CF, $k = 4$

$$v_{Pb} = \frac{m_{Pb}}{\rho_{Pb}} = 1,813 \times 10^{-7} \text{ m}^3 = 0,1813 \text{ cm}^3 \Rightarrow e = \frac{v_{Pb}}{S_{Pb}} = 1,45 \times 10^{-3} \text{ cm} = 14,5 \mu\text{m}$$

Le volume de plomb obtenu est