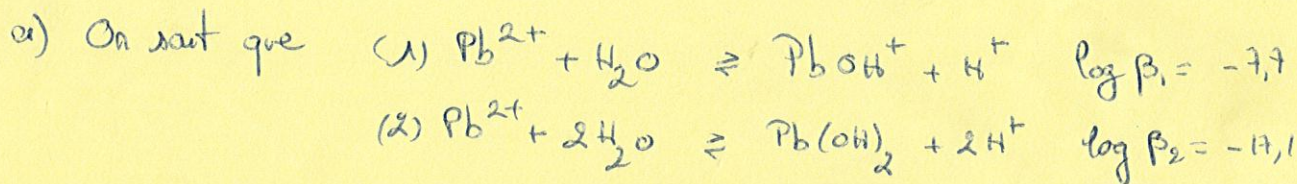


TD H1 SSE

"Chimie des Métaux"

exercice 1: On assimilera activité à concentration



et (3) $[\text{Pb}]_{\text{Total}} = 4 \cdot 10^{-6} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] + [\text{Pb(OH)}_2]$

avec $\text{pH} = 8$ soit $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol/L}$ car $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

d'après (1) alors, $10^{-7,7} = \frac{[\text{PbOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Pb}^{2+}]} \Leftrightarrow [\text{Pb(OH)}^+] = \frac{10^{-7,7}}{10^{-8}} [\text{Pb}^{2+}] = 10^{+0,3} [\text{Pb}^{2+}]$

d'après (2) alors, $10^{-17,1} = \frac{[\text{Pb(OH)}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}]} \Leftrightarrow [\text{Pb(OH)}_2] = \frac{10^{-17,1}}{10^{-8}} = 10^{-9,1} [\text{Pb}^{2+}]$

d'où la relation (3) pourra s'écrire:

$$(3) \Rightarrow [\text{Pb}]_{\text{Total}} = 4 \cdot 10^{-6} = [\text{Pb}^{2+}] + 10^{+0,3} [\text{Pb}^{2+}] + 10^{-9,1} [\text{Pb}^{2+}]$$

$$\Rightarrow \underline{[\text{Pb}^{2+}] = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{(1 + 10^{+0,3} + 10^{-9,1})} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}$$

$$\Rightarrow \underline{[\text{PbOH}^+] = 10^{+0,3} \times 1,3 \cdot 10^{-6} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}$$

$$\Rightarrow \underline{[\text{Pb(OH)}_2] = 10^{-9,1} \times 1,3 \cdot 10^{-6} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}}$$

b) La spéciation étant la répartition des espèces chimiques d'un même élément dans des conditions fixes (pH par exemple), alors dans ce cas, pour eaux souterraines à $\text{pH} = 8$, ce sera l'espèce Pb(OH)^+ du plomb qui sera dominante par rapport à Pb^{2+} et Pb(OH)_2 (négligeable car facteur 10 d'écart).

$$\Rightarrow \text{À } \text{pH} = 8 \quad [\text{PbOH}^+] > [\text{Pb}^{2+}] \gg [\text{Pb(OH)}_2]$$

c) pH eaux naturelles compris entre 5,5 et 8,5 (si pas de pollution)

d) la teneur en plomb total dissous est de $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

et $\pi_{\text{Pb}} = 207 \text{ g/mol}$ alors

$$\begin{aligned} [\text{Pb}]_{\text{Total dissous}} &= 4 \cdot 10^{-6} \times 207 \\ &= 8,28 \cdot 10^{-4} \text{ g/L} \\ &= 0,828 \text{ mg/L} \\ &\approx 0,83 \text{ ppm} \end{aligned}$$

$$\boxed{n = \frac{m}{M}}$$

\Rightarrow Eau non potable car

$$[\text{Pb}]_T > 0,05 \text{ ppm}$$

* Exercice 2:

a) on ne considère que la protonation du ligand

$\text{pH} = 7$; $T = 25^\circ\text{C}$ $[\text{Y}^{4-}]_T = 10^{-7} \text{ mol/kg H}_2\text{O}$

$$\Sigma [\text{Cd}^{2+}]_T = 10^{-9} \text{ mol/kg H}_2\text{O}$$



$$10^{16,6} = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

$$\begin{aligned} \text{et } [\text{Cd}]_T &= [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdY}^{2-}] = 10^{-9} \text{ mol/kg H}_2\text{O} \\ &= [\text{Cd}^{2+}] + 10^{16,6} [\text{Cd}^{2+}][\text{Y}^{4-}] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow 10^{-9} = [\text{Cd}^{2+}] (1 + 10^{16,6} [\text{Y}^{4-}])$$

$$\begin{aligned} [\text{Cd}^{2+}] &= \frac{10^{-9}}{1 + 10^{16,6} [\text{Y}^{4-}]} \\ &= \frac{10^{-9}}{1 + 10^{18,6}} = 10^{-18,6} \end{aligned}$$

or $[\text{Y}^{4-}] = [\text{Y}_T] = 10^{-7} \text{ M}$

$$\ll [\text{Cd}]_T$$

$\Rightarrow \approx 0\%$ de Cd^{2+} libre
 $\approx 100\%$ de Cd Complexé.

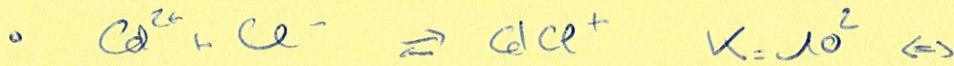
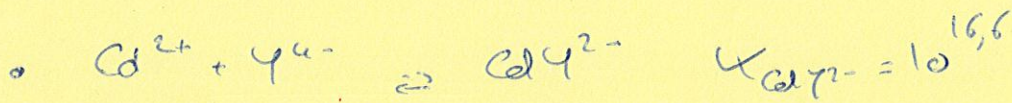
(Car CdY^{2-} négligeable ds l'équation du ligand car au mieux on en formerait 10^{-9} M)

$\Rightarrow 0\%$ de Y^{4-} Complexé
($\Rightarrow 100\%$ de Y^{4-} libre)

et $\text{Y}_T = 10^{-7} \Rightarrow$ majoritairement Y^{4-} est libre

b) On ajoute le Chlore Cl^- $[\text{Cl}^-]_T = 10^{-1} \text{ M}$. Cd^{2+} modifie-t-elle la spéciation de Cd ?

$$[\text{Cd}]_T = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdY}^{2-}] + [\text{CdCl}^+]$$



$$10^2 = \frac{[\text{CdCl}^+]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{CdCl}^+] = 10^2 [\text{Cd}^{2+}] 10^{-1} = 10 [\text{Cd}^{2+}]$$

$$\Rightarrow [\text{Cd}]_T = [\text{Cd}^{2+}] + \underbrace{10^{16,6} [\text{Y}^{4-}]}_a [\text{Cd}^{2+}] + 10 [\text{Cd}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] (1 + (10^{16,6} \cdot 10^{-7}) + 10)$$

$$\Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = \frac{10^{-9}}{1 + 10^{-9,6} + 10} \approx 10^{-12,6} \Rightarrow \text{la présence de } \text{CdCl}^+ \text{ le modifie en non la spéciation de Cd même après ajout d'1 ion majeur}$$



c) 25°C , $\text{pH} = 7$

négligeable

$$[\text{Y}]_T = 10^{-2} \text{ M} = [\text{Y}^{4-}] + \cancel{[\text{CdY}^{2-}]} + [\text{CaY}^{2-}]$$

$$[\text{Cd}]_T = 10^{-9} \text{ M} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdY}^{2-}]$$

$$[\text{Ca}]_T = 10^{-2} \text{ M} = [\text{Ca}^{2+}] + \cancel{[\text{CaY}^{2-}]}$$

Remarque: ~~CaY^{2-}~~ n'est pas négligeable car $[\text{Ca}] \gg [\text{Cd}]$ et $[\text{Y}]$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = ?$$

négligeable car on aura 10^{-7} M de CaY^{2-} ce qui est \ll à $[\text{Ca}]_T = 10^{-2}$



$$\Rightarrow 10^{11} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{10^{-2} [\text{Y}^{4-}]} \Leftrightarrow [\text{CaY}^{2-}] = 10^9 [\text{Y}^{4-}] \quad (3)$$

on sait que $[Y^-] = 10^{-7} = [Y^{4-}] + [CaY^{2-}]$

$$\Rightarrow [Y^{4-}] = 10^{-7} - [CaY^{2-}]$$

$$= 10^{-7} - 10^9 [Y^{4-}]$$

$$\bullet [Y^{4-}] = \frac{10^{-7}}{1 + 10^9} = 10^{-16} \text{ M}$$

$$[Cd^{2+}] = 10^{-9} - [CdY^{2-}]$$

$$= 10^{-9} - 10^{16,6} [Cd^{2+}] [Y^{4-}]$$

$$= \frac{10^{-9}}{1 + 10^{16,6} [Y^{4-}]}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{10^{-9}}{1 + 10^{16,6} \cdot 10^{-16}} = \frac{10^{-9}}{1 + 10^{0,6}} = 10^{-9,7} \text{ M}$$

\Rightarrow En résumé: On aura $[Ca^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$ (100% libre),

dont le Y^{4-} formera
un complexe avec
 Cd^{2+} ($[CaY^{2-}] = 10^{-7} \text{ M}$).

$[Y^{4-}] = 10^{-16} \text{ M}$ (100% Complexé),
sous ~~CaY^{2-}~~ (10^{-7} M)

$[Cd^{2+}] = 10^{-9,7} \text{ M}$ \Leftrightarrow ~~tout le Cd^{2+} est libre~~

(particulière de EDTA)
souvent sous forme libre
de ces réactifs.

d) On a du Cl^- dans l'eau du c).

$$\Rightarrow [\text{Cd}]_T = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdY}^{2-}] + [\text{CdCl}^+]$$

On va négliger les mêmes concentrations qu'en c).

Rappel: pas de CdCl^+ car complexe faible.

$$10^{-1} = [\text{Cl}_T] = [\text{Cl}^-] + [\cancel{\text{CdCl}^+}] \quad \text{négligeable au max on en formera } 10^{-9} \text{ M.}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = [\text{Cl}]_T = 10^{-1} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}]_T = 10^{-2} = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{et } [\text{Y}^{4-}] = 10^{-16} \text{ M.}$$

\Rightarrow pour $[\text{Cd}]_T$ on va pouvoir écrire:

voir b)

$$[\text{Cd}]_T = [\text{Cd}^{2+}] + 10^{16,6} [\text{Y}^{4-}] [\text{Cd}^{2+}] + 10 [\text{Cd}^{2+}]$$

$$10^{-9} = [\text{Cd}^{2+}] (1 + 10^{0,6} + 10)$$

$$\Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = \frac{10^{-9}}{11 + 10^{0,6}} = 10^{-10,2} \text{ M.}$$

$$\Rightarrow [\text{CdCl}^+] = 10^{-9,2} \text{ M}$$

$$\text{et } [\text{CdY}^{2-}] = 10^{16,6} \times 10^{-16} \times 10^{-10,2} = 10^{-9,6} \text{ M}$$

$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = [\text{Cl}]_T = 10^{-1} \text{ M}$	$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-10,2}$	(6,67% du Cd_T)
$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}]_T = 10^{-2} \text{ M}$	$[\text{CdCl}^+] = 10^{-9,2}$	(66,8% du Cd_T)
$[\text{Y}^{4-}] = 10^{-16} \text{ M}$	$[\text{CdY}^{2-}] = 10^{-9,6}$	(26,5% du Cd_T)
$[\text{CaY}^{2-}] = 10^{-7} \text{ M}$		

e) A faire chez soi

* Exercice 3: Spéciation des ETM dans eaux naturelles.

1) $pH = 8,1$ $[Cl]_T = 0,56 \text{ mol/L} = [Cl^-]$
 $[SO_4]_T = 0,028 \text{ mol/L} = [SO_4^{2-}]$

Solubilité: $PbSO_4(s) = Pb^{2+} + SO_4^{2-} \quad K_{PS} = 10^{-7,75} \Rightarrow 10^{-7,75} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$

a) $[Pb]_T = [Pb(OH^+)] + [Pb^{2+}] + [PbCl^+] + [PbCl_2^0] + [PbCl_3^-] + [PbCl_4^{2-}] + [PbSO_4^0]$

↳ tout exprimer en fonction de Pb^{2+} . $([OH^-]) = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$

• $10^{-9,29} = \frac{[Pb^{2+}][OH^-]}{[PbOH^+]} \Rightarrow [PbOH^+] = \frac{10^{-5,9}}{10^{-9,29}} [Pb^{2+}]$

• $10^{-2,75} = \frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]}{[PbSO_4^0]} \Rightarrow [PbSO_4^0] = \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{10^{-2,75}} [Pb^{2+}]$

• $10^{-1,59} = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]}{[PbCl^+]} \Rightarrow [PbCl^+] = \frac{0,56}{10^{-1,59}} [Pb^{2+}]$

• $10^{-1,8} = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^2}{[PbCl_2^0]} \Rightarrow [PbCl_2^0] = \frac{(0,56)^2}{10^{-1,8}} [Pb^{2+}]$

• $10^{-1,7} = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^3}{[PbCl_3^-]} \Rightarrow [PbCl_3^-] = \frac{(0,56)^3}{10^{-1,7}} [Pb^{2+}]$

• $10^{-1,4} = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^4}{[PbCl_4^{2-}]} \Rightarrow [PbCl_4^{2-}] = \frac{(0,56)^4}{10^{-1,4}} [Pb^{2+}]$

$\Rightarrow [Pb]_T = \frac{10^{-5,9}}{10^{-9,29}} [Pb^{2+}] + [Pb^{2+}] + \frac{2,8 \cdot 10^{-2}}{10^{-2,75}} [Pb^{2+}] + \frac{0,56}{10^{-1,59}} [Pb^{2+}] + \frac{(0,56)^2}{10^{-1,8}} [Pb^{2+}]$

$\Rightarrow [Pb]_T = 2,45 [Pb^{2+}] + [Pb^{2+}] + 15,75 [Pb^{2+}] + 21,79 [Pb^{2+}]$
 $+ 19,79 [Pb^{2+}] + 7,86 [Pb^{2+}] + 2,47 [Pb^{2+}]$

$[Pb]_T = 71,1 [Pb^{2+}]$

or $[Pb^{2+}] = \frac{K_{PS}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{10^{-7,75}}{0,028} = 5,79 \cdot 10^{-4} \text{ M.} \Rightarrow \underline{[Pb]_T = 4,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/Kg H}_2\text{O}}$

$$b) \Rightarrow [Pb]_T = 4,12 \cdot 10^{-5} M \Leftrightarrow 100\%$$

T: bi% = due aux approximat.

$$\hookrightarrow \% [Pb^{2+}] = 5,79 \cdot 10^{-7} \Leftrightarrow 1,4\%$$

$$\bullet \% [Pb(OH)^+] = \frac{10^{-3,9}}{10^{-5,29}} \times 5,79 \cdot 10^{-7} = 1,42 \cdot 10^{-6} \rightarrow \% [Pb(OH)^+] \approx 3,4\%$$

$$\bullet [PbSO_4^0] = \frac{3,8 \cdot 10^{-2}}{10^{-2,75}} \times 5,79 \cdot 10^{-7} = 9,12 \cdot 10^{-6} \rightarrow \% [PbSO_4^0] \approx 22,1\%$$

$$\bullet [PbCl^+] = \frac{0,56}{10^{-1,59}} \times 5,79 \cdot 10^{-7} = 1,26 \cdot 10^{-5} \rightarrow \% [PbCl^+] \approx 30,6\%$$

$$\bullet [PbCl_2^0] = \frac{0,56^2}{10^{-1,8}} \times 5,79 \cdot 10^{-7} = 1,15 \cdot 10^{-5} \rightarrow \% [PbCl_2^0] \approx 27,8\%$$

$$\bullet [PbCl_3^-] = \frac{0,56^3}{10^{-1,7}} \times 5,79 \cdot 10^{-7} = 5,1 \cdot 10^{-6} \rightarrow \% [PbCl_3^-] \approx 12,4\%$$

$$\bullet [PbCl_4^{2-}] = \frac{0,56^4}{10^{-1,4}} \times 5,79 \cdot 10^{-7} = 1,43 \cdot 10^{-6} \rightarrow \% [PbCl_4^{2-}] \approx 3,4\%$$

$$c) \frac{4,12 \cdot 10^{-5}}{5,79 \cdot 10^{-7}} = \frac{[Pb]_T}{[Pb^{2+}]} = 71,16 \text{ en } \%, \quad \frac{[Pb]_T}{[Pb^{2+}]} \times 100 \Leftrightarrow 7116\%$$

d) les hypothèses ne sont pas rigoureuses car (i) considère un

$$\gamma_i = 1 \text{ or } \ll 1 \quad (I_{\text{max}} = 0,7M \Rightarrow \gamma_i \neq 1)$$

$$a_i = \gamma_i m_i$$

et pour (ii) : le pb n'affecte pas la spéciation de Cl^- et SO_4^{2-} .

or (Ions majeurs + $(Cl, SO_4)^{2-}$ Paramètres de forme)

$$2) [Cd]_T = 2,10 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$I = 0,02 M$$

$$[HCO_3^-] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$T = 25^\circ C$$

9,2

a) Comportement idéal

$$\text{Spéciation de Cd. } [Cd]_T = [Cd^{2+}] + [Cd(OH)^+] + [Cd(CO_3^0)] = 2,1 \cdot 10^{-8} M$$

$$K_1 = \frac{[Cd(OH)^+][H^+]}{[Cd^{2+}]} = 10^{-10,1} \Rightarrow [Cd(OH)^+] = \frac{10^{-10,1}}{10^{-9,2}} [Cd^{2+}] = 10^{-0,9} [Cd^{2+}]$$

$$K_2 = 10^{4,5} = \frac{[CdCO_3^0]}{[Cd^{2+}][CO_3^{2-}]} \Rightarrow [CdCO_3^0] = 10^{4,5} [Cd^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$\text{or } 10^{-10,3} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \Rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{10^{-10,3} \times 5 \cdot 10^{-3}}{10^{-9,2}} = 3,97 \cdot 10^{-4} M$$

(7)

$$\Rightarrow [\text{CdCO}_3^0] = 10^{4,5} \times 3,97 \cdot 10^{-4} \times [\text{Cd}^{2+}] = 12,55 [\text{Cd}^{2+}]$$

$$\Rightarrow [\text{Cd}]_T = [\text{Cd}^{2+}] + 10^{-0,9} [\text{Cd}^{2+}] + 12,55 [\text{Cd}^{2+}]$$

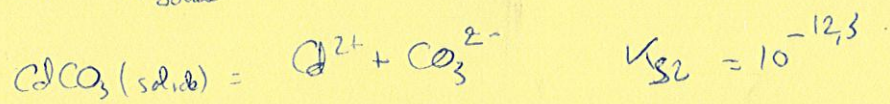
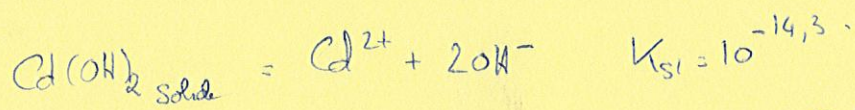
$$= [\text{Cd}^{2+}] (1 + 10^{-0,9} + 12,55)$$

$$\Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = \frac{2,1 \cdot 10^{-8}}{1 + 10^{-0,9} + 12,55} = 1,54 \cdot 10^{-9} \text{ M} = 10^{-8,8} \text{ N}$$

$$\Rightarrow [\text{Cd(OH)}^+] = 1,94 \cdot 10^{-10} \text{ M} = 10^{-9,7} \text{ N}$$

$$[\text{CdCO}_3^0] = 1,93 \cdot 10^{-8} \text{ N} = 10^{-7,7} \text{ M}$$

→ Contrôle d'1 des 2 phases solides CdCO_3 ou Cd(OH)_2 ?



→ Regarder la saturation de la solution vis-à-vis du solide (donc de la solubilité).

$$\text{Pour } \text{CdCO}_3 \text{ solide: } Q = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-8,8} \times 3,97 \cdot 10^{-4}$$

$$= 10^{-12,21}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{10^{-12,21}}{10^{-12,3}} = 1,23$$

$\Rightarrow Q > 1$ Sursaturation en CdCO_3

$$\text{Pour } \text{Cd(OH)}_2 \text{ solide: } Q = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$= 1,54 \cdot 10^{-9} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} \right)^2$$

$$= 10^{-18,41}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{10^{-18,41}}{10^{-14,3}} = 10^{-4,11} < 1$$

\Rightarrow Sous saturée par rapport au solide.

Phase la \ominus soluble = Phase la plus stable thermodynamiquement

↪ C'est elle qui contrôle les $[]^0$ des espèces dissoutes.

$$b) \log \gamma_i = \frac{-Az^2\sqrt{I}}{1+1,2\sqrt{I}}$$

avec $A = 0,5092$ à 25°C .

$$\bullet \log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{-0,5092 \times 4 \times \sqrt{0,02}}{1+1,2\sqrt{0,02}} = -0,246$$

$$\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,567$$

$$a_i = \gamma_i \times [i]$$

$$\bullet \log \gamma_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{-0,5092 \times 4 \times \sqrt{0,02}}{1+1,2\sqrt{0,02}} = -0,246$$

$$\gamma_{\text{Cd}^{2+}} = 0,567$$

$$K_1 = 10^{-10,1} =$$

$$\bullet \log \gamma_{\text{H}^+} = -0,062 \Rightarrow \gamma_{\text{H}^+} = 0,868 //$$

$$\Rightarrow [\text{Cd}]_T = 2,1 \cdot 10^{-8} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{OH})^+] + [\text{Cd}(\text{CO}_3)_0]$$

Etc.
...