**TD M1 SSE « Chimie des Métaux »**

**Exercice I:**

Une eau souterraine de pH = 8 est polluée par des métaux lourds et notamment par le plomb. Sa teneur en Pb total est de 4.10-6 mol/L.

1. Calculer les concentrations des différentes espèces du Plomb présentes en solution.
2. D’après les résultats précédents, que pouvez conclure sur la spéciation du plomb dans ce
3. Rappeler le domaine de pH des eaux naturelles.
4. Sachant que la norme de potabilité du plomb fixée par l’Union Européenne est de 0,05 ppm, sur le seul critère du plomb, cette eau serait-elle potable ? Justifier la réponse.

*Données :*

* Les constantes suivantes sont valables pour l’hydrolyse de Pb :

Pb2+ + H2O ↔ PbOH+ + H+ log β1 = -7.7

Pb2+ + 2 H2O ↔ Pb(OH)2 + 2H+ log β2 = -17.1

* Masse molaire du Plomb: 207 g/mol

**Exercice II: Compétition, vis-à-vis d’un ligand, entre un ion majeur et un élément en trace**

L’exercice consiste à essayer de prévoir l’influence d’ions majeurs (représentés par Ca2+ et Cl-) sur la complexation, dans une eau de surface, d’un métal en trace (Cd), par un composé organique anthropique, noté Y4-.

1. On considère une eau de surface à pH = 7 et T = 25°C contenant une concentration totale de composé organique [Y4-] = 10-7 mol/kg H2O et une concentration totale en cadmium [Cd2+]T = 10-9 mol/kg H2O. Quelle est la spéciation du cadmium et du composé organique dans cette eau ?
2. Si on tient compte que l’eau contient aussi du chlore, avec une concentration totale de 0,1 mol/kg H2O, la présence de complexe CdCl+ modifie-t-elle sensiblement la spéciation du cadmium ?
3. On considère maintenant une eau à pH = 7 et T = 25°C contenant Y4- ([Y4-]T = 10-7 mol/kg H2O), du cadmium ([Cd2+]T = 10-9 mol/kg H2O) et du calcium ([Ca2+]T = 10-2 mol/kg H2O). Quelle est la spéciation du cadmium, du calcium et du composé organique dans cette eau ?
4. Si on tient compte du fait que l’eau de la question c) contient aussi du chlore, avec [Cl-]T = 0,1 mol/kg H2O, quelle est la nouvelle spéciation du cadmium, du calcium et du composé organique.
5. Résumer les résultats obtenus en a), b), c) et d) dans un tableau. Comparer et expliquer en quelques lignes ces différents résultats.

**Données :**

A 25°C :

Ca2+ + Y4- = CaY2- KCaY = 1011

Cd2+ + Y4- = CdY2- KCdY = 1016.6

Cd2+ + Cl- = CdCl+ KCdCl = 102

L’acide HY3- est suffisamment fort pour être considéré comme totalement dissocié à pH = 7.

On ne tiendra pas compte du complexe faible CaCl+.

Dans tout l’exercice, on confondra activités et concentrations, pour toutes les espèces.

**Exercice III: Spéciation des éléments en traces dans les eaux naturelles.**

**1/** Les usines de raffinage de métaux rejettent dans l’océan des eaux contenant du plomb. Il s’agit de déterminer la concentration maximale en plomb total dissous dans l’océan, à 25°C, sachant que la concentration en Pb2+ (aqueux) est limitée par la solubilité de PbSO4 (solide) (Anglésite), dont le produit de solubilité est Kps = 10-7,79. Le pH de l’eau de mer est 8,1 et les concentrations totales en chlore aqueux et sulfate aqueux dans l’eau de mer sont : [Cl]T = 0,56 mol/kg et [SO4]T = 0,028 mol/kg. Les constantes de dissociation données dans la littérature pour les principaux complexes du plomb, à 25°C, sont reportées ci-dessous :

PbOH+ = Pb2+ + OH- 10-6,29

PbSO40 = Pb2+ + SO42- 10-2,75

PbCl+ = Pb2+ + Cl- 10-1,59

PbCl20 = Pb2+ + 2Cl- 10-1,8

PbCl3- = Pb2+ + 3Cl- 10-1,7

PbCl42- = Pb2+ + 4Cl- 10-1,4

On considèrera (i) que les coefficients d’activité des espèces aqueuses sont égaux à 1 et (ii) que les concentrations des espèces Cl- et SO42- sont égales respectivement aux concentrations totales en chlore et sulfate aqueux données ci-dessus.

1. Ecrire l’équation donnant la concentration totale en plomb dans l’eau de mer et calculer cette valeur.
2. Calculer le pourcentage de plomb aqueux présent sous forme libre et le pourcentage de plomb aqueux contenu dans chaque complexe, par rapport au plomb total dissous.
3. De combien la présence des complexes augmente-t-elle la teneur en plomb dissous dans l’eau de mer ?
4. Que pensez-vous de la validité des hypothèses (i) et (ii) ?

2/ La composition d’une eau de rivière, en aval des rejets d’une usine de traitement de minerai, est la suivante :

[Cd]Total = 2,10 x 10-8 mol/L

[HCO3-] = 5,0 x 10-3 mol/L

pH = 9,2

Force ionique = 0,02 (mol/L)

T = 25°C

Quelle est la spéciation du Cd dans cette eau (proportions de Cd2+, Cd(OH)+, CdCO3°) ? La teneur en cadmium est-elle susceptible d’être contrôlée par l’une des 2 phases solides CdCO3 ou Cd(OH)2 ?

On fera les calculs

1. En considérant un comportement idéal de toutes les espèces en solution, sauf pour H+, espèce pour laquelle pH = -log aH+ ;
2. En tenant compte des coefficients d’activité calculés selon la loi de Debye-Huckel :

**Log γi =( -AZ²√I )/ (1 + 1,2 √I)** avec A = 0,5092 à 25°C

**Données:**

Constantes d’équilibres à 25°C et 1 bar:

HCO3- = CO32- + H+ KHCO3- = 10-10,3

Cd2+ + H2O = Cd(OH)+ + H+ K1 = 10-10,1

Cd2+ + CO32- = CdCO3° K2 = 104,5

Cd(OH)2(solide) = Cd2+ + 2OH- Ks1 = 10-14,3

CdCO3(solide) = Cd2+ + CO32- Ks2 = 10-12,3