Détection et abaissement de la teneur en plomb dans l'habitat

KURZAWA Evann



28297

Détection et abaissement de la teneur en plomb dans l'habitat

KURZAWA Evann



Omniprésence et dangerosité









Quelles sont les méthodes permettant de mesurer la teneur en plomb dans un foyer?

Une fois le plomb détecté, comment le risque d'intoxication est-il éliminé?

Ol Introduction
Objectifs, précision, dangerosité

Eau - Zéolithe

Étude et construction du filtre

Peinture - 1ère méthode

Détermination
approximative

05 Annexes

Peinture - 2ème méthode

Détermination précise



 $Pb(NO_3)_2 : 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$

 $KI: 1,0 \text{mol.L}^{-1}$

PIPETMAN



Théorie

(1):
$$Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq) = PbI_2(s)$$

Condition de précipitation :

$$[Pb^{2+}].[I^{-}]^{2} \ge K_{S}$$

<u>Application numérique</u>:

$$[Pb^{2+}] \ge 1,07.10^{-6} mol.L^{-1}$$



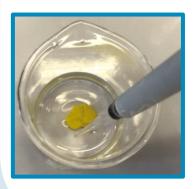
Manipulation



KI: 0,5mL



 $Pb(NO_3)_2 : 5mL$







Interprétation

On a bien $[Pb^{2+}] \ge 1$, **07**. **10**⁻⁶ mol.L⁻¹ à refaire à très faible concentration

CREP: 1mg.cm^{-2} de plomb max dans les revêtements donc $[Pb^{2+}]_{max} = 0.40 \text{mol.L}^{-1}$

Mauvais ordres de grandeur...



Matériel

 $Pb(NO_3)_2 : 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$

 $Cr(NO_3)_3 : 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$

 $KBrO_3 : 0.20 \text{ mol.L}^{-1}$

Soude concentrée : 10 mol.L⁻¹

HCl concentré : 1 $mol.L^{-1}$

Sel de Mohr:

 $[Fe^{2+}] = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$

Diphénylsulfonate de Baryum (Verrerie)



Théorie

Précipitation de PbCrO₄.

Puis titrer les ions CrO_4^{2-} permet de remonter jusqu'à $[Pb^{2+}].$

Précision, pas d'inégalité

3 étapes

É.1 Étape 1 : Fabrication in situ des ions Chromate

É.2 Étape 2 : Précipitation, filtration, dissolution

Étape 3 : Titrage des ions Chromate

É.1 Étape 1 : Fabrication in situ des ions Chromate

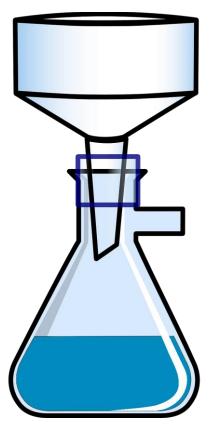


(2)
$$\operatorname{Cr}^{3+}(\operatorname{aq}) + 4\operatorname{H}_2\operatorname{O}(\operatorname{l}) = \operatorname{CrO}_4^{2-}(\operatorname{aq}) + 8\operatorname{H}^+(\operatorname{aq}) + 3e^-$$

(3)
$$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- = Br^-(aq) + 3H_2O(l)$$

(4)
$$2Cr^{3+}(aq) + BrO_3^{-}(aq) + 5H_2O(l) = 2CrO_4^{2-}(aq) + Br^{-}(aq) + 10H^{+}(aq)$$

É.2 Étape 2 : Précipitation, filtration, dissolution



Les ions Chromate obtenus précipitent avec Pb²⁺ :

(5)
$$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) = \text{PbCrO}_4(\text{s})$$

→ Tout le Plomb précipite

Récupération du précipité par filtration Büchner

Dissolution du précipité dans $200 \mathrm{mL}$ de HCl, récupération de $100 \mathrm{mL}$ de la solution : (S_1)

É.3 Étape 3 : Titrage des ions Chromate

$$(6) \ \ Fe^{2+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + e^{-}$$

$$(7) \ \ Cr^{3+}(aq) + 4H_2O(l) = CrO_4^{\ 2-}(aq) + 8H^+(aq) + 3e^{-}$$

$$RD: (8) \ \ 3Fe^{2+}(aq) + CrO_4^{\ 2-}(aq) + 8H^+ = 3Fe^{3+}(aq) + Cr^{3+}(aq) + 4H_2O(l)$$

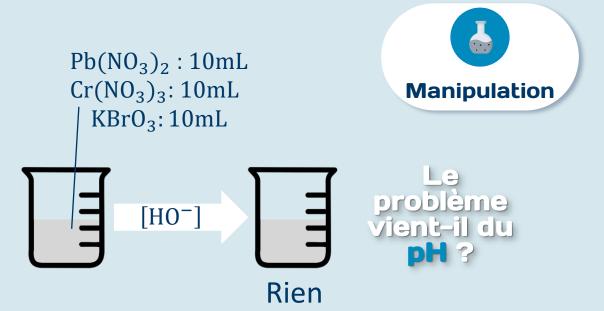
(mol)	3Fe ²⁺ +	- CrO ₄ ²⁻	+ 8H ⁺ -	→ 3Fe ³⁺ -	+ Cr ³⁺	+ 4H ₂ O
instant initial	$V \times 0.1 \text{mol.L}^{-1} = 0.1V$	n	excès	0	0	
$V < V_E$	$0.1V - 3\xi \approx 0$ Donc $\xi = \frac{v}{30}$	$n-\frac{V}{30}$	excès	$\frac{V}{10}$	$\frac{V}{30}$	
$V = V_E$	≈ 0	$n - \frac{V_E}{30} \approx 0$	excès	$\frac{V_E}{10}$	$\frac{V_E}{30}$	
$V > V_E$	0.1V - n	0	excès	3 <i>n</i>	n	

$$\left[Pb^{2+} \right] = \frac{20}{3} V_E$$

É.3 Étape 3 (alternative) : Mesure gravimétrique

(mol)	Pb ²⁺	+ CrO ₄ ²⁻ -	→ PbCrO ₄ (s)
État initial	$0.10 \text{mol.L}^{-1} \times 10 \text{mL} = 10^{-3}$	$0.10 \text{mol.L}^{-1} \times 10 \text{mL} = 10^{-3}$	0
État final	$10^{-3} - \xi = 0$	$10^{-3} - \xi = 0$	ξ



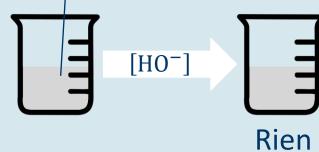


 $[HO^{-}]: 0,1 \text{mol.L}^{-1}$ $[HO^{-}]: 0.5 \text{mol.L}^{-1}$

Quelques gouttes $1mL (\sim 20 \text{ gouttes})$

 $Pb(NO_3)_2 : 10mL$ $Cr(NO_3)_3: 10mL$ KBrO₃: 10mL









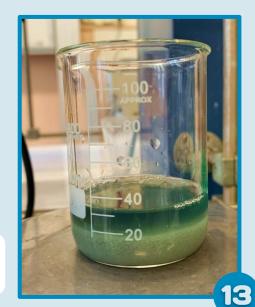
[HO⁻]_{concentrée}

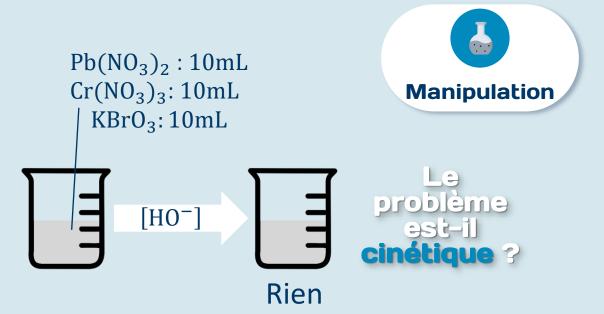


 $[HO^{-}]: 0.1 \text{mol.L}^{-1}$ $[HO^{-}]: 0.5 \text{mol.L}^{-1}$

Quelques gouttes 1mL (~20 gouttes)

 $[HO^{-}]:10 \text{mol.L}^{-1}$ Quelques gouttes





 $[HO^{-}]: 0,1 \text{mol.L}^{-1}$ $[HO^{-}]: 0.5 \text{mol.L}^{-1}$

Quelques gouttes $1mL (\sim 20 \text{ gouttes})$

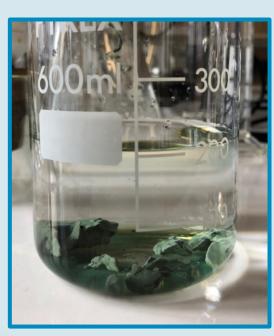






Filtration Büchner

Puis dissolution dans HCl











Titrage par Fe²⁺









Titrage par Fe²⁺











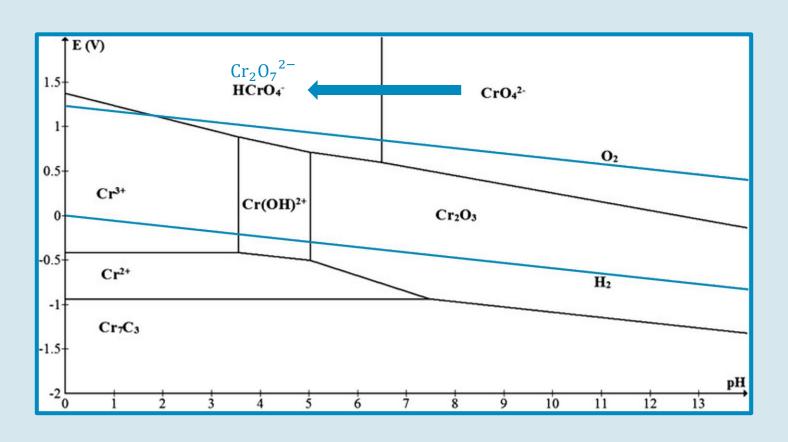
 $V_E = 3.5 \text{mL}$ puis plus aucun changement

$$\rightarrow [Pb^{2+}]_i = 0,023 \text{mol. L}^{-1}$$

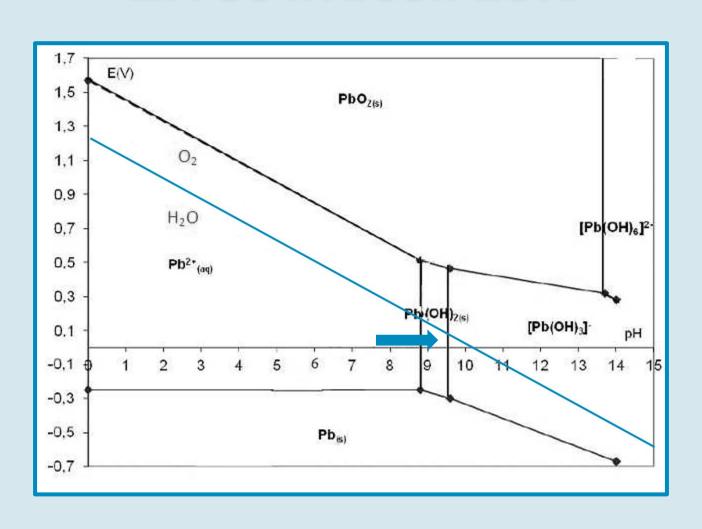
Incohérent

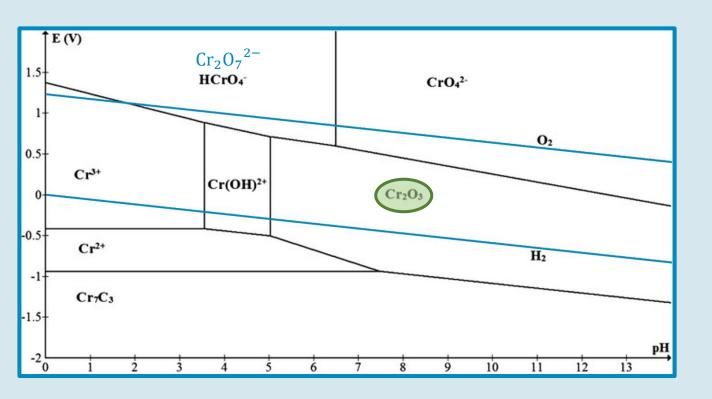
Mauvais précipité Cause: pH

Pourquoi ajoute-t-on de la soude?



Effet indésirable

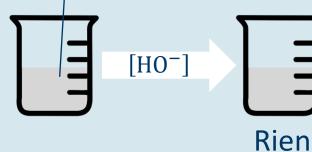






 $Pb(NO_3)_2 : 10mL$ $Cr(NO_3)_3: 10mL$ KBrO₃: 10mL









[HO⁻]_{concentrée}



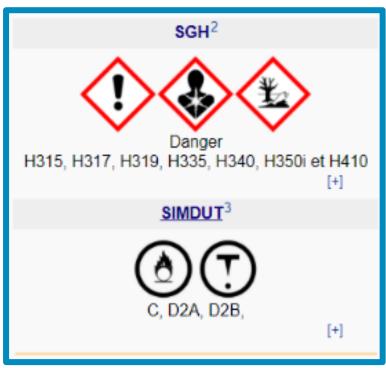
 $[HO^{-}]: 0.1 \text{mol.L}^{-1}$ $[HO^{-}]: 0.5 \text{mol.L}^{-1}$

Quelques gouttes 1mL (~20 gouttes)

 $[HO^{-}]:10 \text{mol.L}^{-1}$ Quelques gouttes







Classe de stockage: 6. 1D cat. 3





Classe de stockage: 6. 1D cat. 3

Conditions stœchiométriques:

20mL de K₂CrO₄ à $0.05 \,\mathrm{mol.L^{-1}}$, et $10 \,\mathrm{mL}$ de Nitrate de Plomb à 0.1mol.L^{-1}





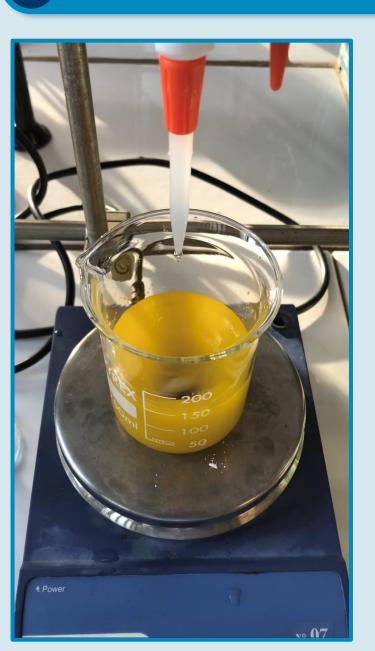






0,43g de précipité





 $V_E = 13,7 \text{mL}$



Analyse des résultats

(mol)	Pb ²⁺	CrO ₄ ²⁻	PbCrO ₄ (s)
État initial	$[Pb^{2+}]_i \times 10$ mL		0
État final	$[Pb^{2+}]_i \times 10mL - \xi = 0$		$\xi = 1.33.10^{-3}$

Gravimétrie :
$$[Pb^{2+}]_i = 0.133$$
mol. L^{-1}
Écart relatif : 33%

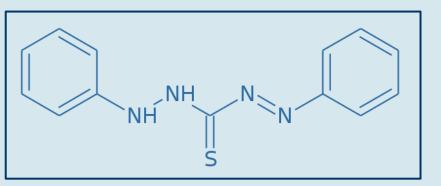
Titrage :
$$[Pb^{2+}]_i = \frac{20}{3} \times 13,7 \times 10^{-3} = 0,091 \text{mol. L}^{-1}$$

Écart relatif : 9%

Zéolithe

Traitement du plomb dans l'eau

04 Zéolithe

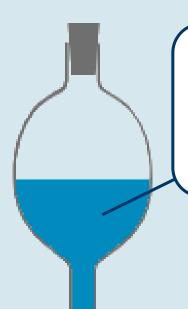


Dithizone *diluée dans le chloroforme*

Complexe

$$Pb^{2+} + 2HDz(CHCl_3) = PbDz_2(CHCl_3) + 2H^+$$





Dithizone diluée dans le chloroforme : 2.10^{-5} mol. L^{-1}

Tampon ammoniacal

Solution de Plomb à doser : de 10^{-5} à 10^{-9} mol. L^{-1}

Agiter plusieurs fois tout en dégazant

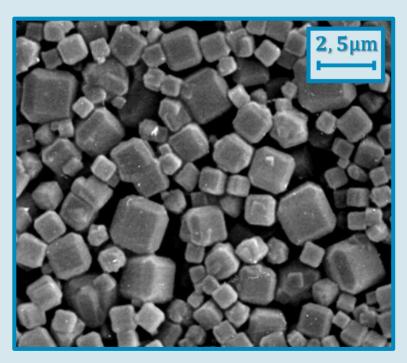
04 Zéolithe

Obtention d'une phase organique rose fuchsia : PbDz₂(CHCl₃)

Objectif :
Pouvoir connaître [Pb²⁺] avec une
mesure de l'absorbance

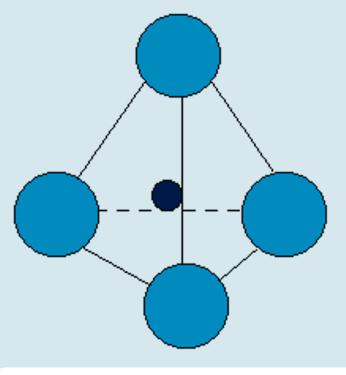


A = 2,332à 520nm



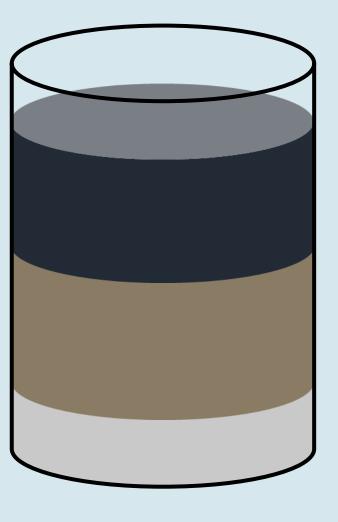
Zéolithe au microscope électronique Roland Chem – 1996 –

AlO₄/SiO₄ tétraédrique



- Oxygène
- Silicium ou Aluminium



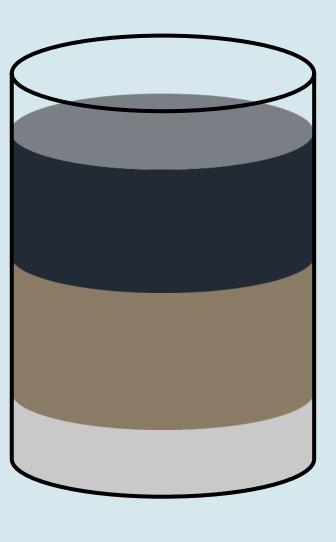


Charbon actif

Zéolithe

Coton





Charbon actif

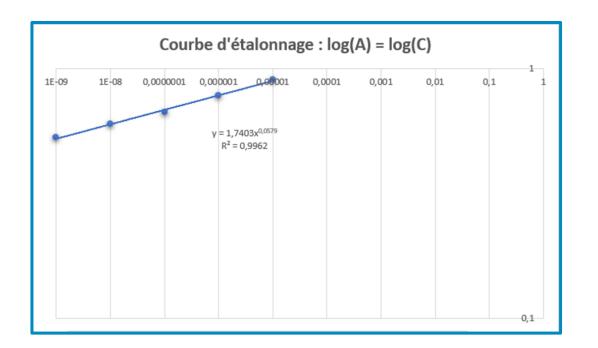
Zéolithe

Coton



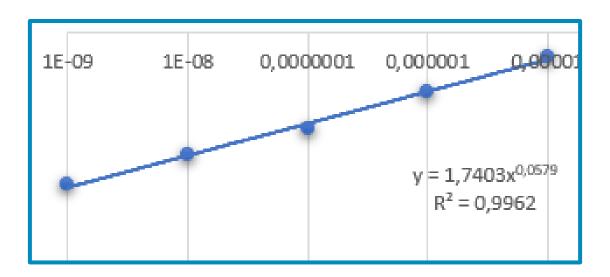
Premier essai

Mesure n°	$[Pb^{2+}]_i (\text{mol.L}^{-1})$	A_f	$[Pb^{2+}]_f \text{ (mol.L}^{-1})$
1	10^{-3}	0,402	$1,02.10^{-11}$
2	10^{-4}	0,669	$6,75.10^{-8}$



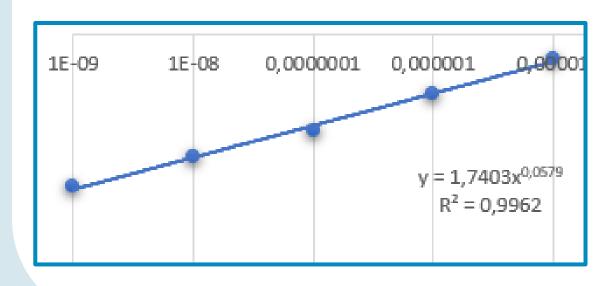
Premier essai

Mesure n°	$[Pb^{2+}]_i (\text{mol.L}^{-1})$	A_f	$[Pb^{2+}]_f \text{ (mol.L}^{-1})$
1	10 ⁻³	0,402	$1,02.10^{-11}$
2	10 ⁻⁴	0,669	$6,75.10^{-8}$



Premier essai

Mesure n°	$[Pb^{2+}]_i (\text{mol.L}^{-1})$	A_f	$[Pb^{2+}]_f \text{ (mol.L}^{-1})$
1	10 ⁻³	0,402	$1,02.10^{-11}$
2	10 ⁻⁴	0,669	6, 75. 10 ⁻⁸



Seuil légal : $\approx 4,83.10^{-8} \text{mol.L}^{-1}$

Deuxième essai

Mesure n°	$[Pb^{2+}]_i \text{ (mol.L}^{-1})$	A_f	$[Pb^{2+}]_f \text{ (mol.L}^{-1})$
1	10 ⁻⁸	0,483	2,43.10 ⁻¹⁰
2	10^{-7}	0,460	1,05.10 ⁻¹⁰
3	10^{-6}	0,473	1,69.10 ⁻¹⁰
4	10 ⁻⁵	0,636	2,82.10 ⁻⁸

 $< 4,83.10^{-8} \text{mol.L}^{-1}$

Conclusion

Détection et abaissement de la teneur en plomb dans l'habitat

Annexes

Précisions pour chaque partie

Annexes - Concentration max. légale (peintures)

Le **CREP** (diagnostic plomb) autorise une concentration en plomb maximale dans les revêtements de 1mg.cm^{-2} . L'épaisseur totale d'une peinture antirouille au plomb est d'environ $120 \mu \text{m}$ sur une tôle. Donc pour un volume de 0.0120cm^{-3} , 1 mg de plomb est autorisé. Cela revient à une concentration massique de 83g.L^{-1} . On la divise par $M_{Pb} = 207.2 \text{g.mol}^{-1}$ pour obtenir la concentration molaire autorisée après un CREP de : $\left[Pb^{2+} \right]_{max} = 0.40 \text{mol.L}^{-1}$.

D'après ces calculs, un problème se pose avec cette technique de dosage : l'ordre de grandeur de la condition de précipitation est bien trop petit : il nous faudrait, avec le même protocole, une condition de précipitation de $0.40 \, \mathrm{mol.L^{-1}}$. Ainsi, si la solution dépasse cette concentration, l'habitat ne respecte plus la norme.

On réutilise la condition : $Q = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2 \ge K_S$, cette fois avec $[Pb^{2+}] = 0.40 \text{mol.L}^{-1}$.

Application numérique : $[I^-] \ge \sqrt{\frac{K_S}{[Pb^{2+}]}} = 1,47.10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$.

Ainsi, si on choisit $[I^-]=1,62.10^{-3} \, \mathrm{mol.L^{-1}}$, après dilution avec les volumes que l'on utilise, il faudra que $[Pb^{2+}] \geq 0.40 \, \mathrm{mol.L^{-1}}$ pour observer la précipitation.

Finalement, pour savoir si un échantillon respecte les normes, il suffit d'appliquer notre protocole, mais en utilisant une solution de KI à $1,62.\,10^{-3}\,\mathrm{mol.L^{-1}}$. S'il n'y a pas de formation d'un précipité, l'échantillon et donc l'habitat respectent la norme.

оз Annexes - Titrage de CrO_4^{2-} , détermination de $[Pb^{2+}]$

(mol)	3Fe ²⁺ -	CrO ₄ ²⁻	+ 8H ⁺ -	→ 3Fe ³⁺ -	+ Cr ³⁺	+ 4 <i>H</i> ₂ <i>O</i>
instant initial	$V \times 0.1 \text{mol.L}^{-1} = 0.1V$	n	excès	0	0	
$V < V_E$	$0.1V - 3\xi \approx 0$ $Donc \xi = \frac{V}{30}$	$n-\frac{V}{30}$	excès	$\frac{V}{10}$	V/30	
$V = V_E$	≈ 0	$n - \frac{V_E}{30} \approx 0$	excès	$\frac{V_E}{10}$	$\frac{V_E}{30}$	
$V > V_E$	0.1V - n	0	excès	3 <i>n</i>	n	

On a noté V le volume versé du titrant $\mathrm{Fe^{2+}}$, V_E le volume versé à l'équivalence, n la quantité de matière de $\mathrm{CrO_4}^{2-}$ à l'instant initial.

Ainsi, $n = \frac{V_E}{30}$ mol. Et la précipitation était une réaction mole à mole entre CrO_4^{2-} et Pb^{2+} .

Donc
$$n_{\text{Pb}^{2+}} = n = \frac{V_E}{30} \text{mol}$$

Dans (S_1) , $n_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{v_E}{30}$ mol, donc avant d'en avoir prélevé la moitié, $n_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{v_E}{15}$ mol. Tout ce Plomb est exactement celui de la solution de départ (S), de volume 10mL. Donc

initialement,
$$[Pb^{2+}]_i = \frac{V_E}{15} \times \frac{1}{10 \times 10^{-3}} \text{mol.L}^{-1}$$

D'où :
$$[Pb^{2+}]_i = \frac{20V_E}{3} \text{mol.L}^{-1}$$

оз Annexes - Gravimétrie, détermination de $\lceil Pb^{2+} \rceil$

(mol)	Pb ²⁺	+ CrO ₄ ²⁻ -	PbCrO ₄ (s)
État initial	$0.10 \text{mol.L}^{-1} \times 10 \text{mL} = 10^{-3}$	$0.10 \text{mol.L}^{-1} \times 10 \text{mL} = 10^{-3}$	0
État final	$10^{-3} - \xi = 0$	$10^{-3} - \xi = 0$	ξ

Dans nos conditions, la réaction est stœchiométrique, et $n_{\rm PbCrO_4} = \xi = 10^{-3} {\rm mol}$.

Cette situation est celle où nous connaissons la concentration initiale en ${\rm Pb}^{2+}$. S'il s'agit de la déterminer, il faut raisonner en sens inverse : expérimentalement, introduire ${\rm CrO_4}^{2-}$ en excès (ou conditions stœchiométriques), de sorte à ce que le réactif limitant soit l'ion ${\rm Pb}^{2+}$. A partir de la masse de ${\rm PbCrO_4}$ obtenue, on calcule $n_{\rm PbCrO_4}$ en utilisant la masse molaire du chromate de plomb ($M_{\rm PbCrO_4}=323.2{\rm g.mol}^{-1}$). On obtient ainsi l'avancement, et de fait, la quantité de ${\rm Pb}^{2+}$ à l'instant initial.

On pèse : **0,43g** de précipité, donc $n_{\text{PbCrO}_4} = \frac{0,43}{323.2} = 1,33.10^{-3} \text{mol}$

Donc
$$[Pb^{2+}]_i = \frac{1,33.10^{-3}}{10.10^{-3}} = 0, 133 \text{mol.L}^{-1}$$

$$\underline{\text{Écart relatif}}: \frac{\left| [Pb^{2+}]_{th\acute{e}orique} - [Pb^{2+}]_{mesur\acute{e}e} \right|}{[Pb^{2+}]_{th\acute{e}orique}} = \frac{0,133 - 0,10}{0,10} = \frac{1}{3}$$

O3 Annexes - Indicateur : diphénylamine sulfonate de Baryum

La première étape est une oxydation irréversible qui conduit à la diphénylbenzidine incolore. Celle-ci peut alors s'oxyder réversiblement par un processus à deux électrons en diquinonediimine (vraiment peu de documentation), ou violet de diphénylbenzidine, à $E^{\circ} = 0.76V$, et indépendant du pH.

Que se passe-t-il dans notre cas?

- \rightarrow La présence initiale de l'oxydant CrO_4^{2-} conduit à la forme violette (majoritaire en présence d'un oxydant fort). Pendant le dosage, cet oxydant est progressivement remplacé par le réducteur du couple, donc la forme incolore devient majoritaire.
- → Cela se voit dans le dosage : au départ c'est marron (jaune + violet), puis la solution devient progressivement jaune (le violet s'estompe : forme incolore).
- \rightarrow La couleur ne change plus au V_E .

O3 Annexes - Indicateur : diphénylamine sulfonate de Baryum

Annexes - Protocole de dosage par la dithizone

Matériel:

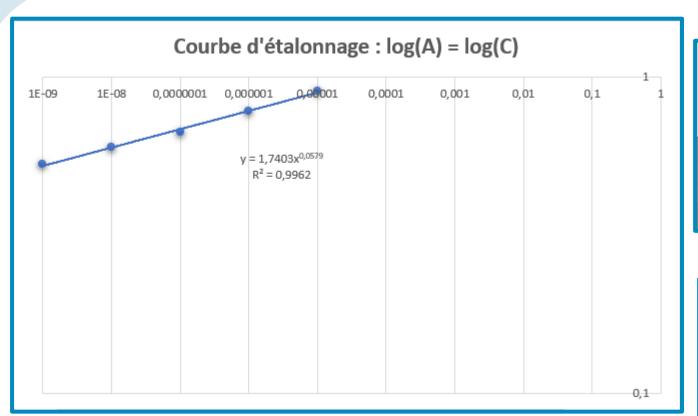
- Dithizone diluée dans le chloroforme à $2.10^{-5} \, \mathrm{mol.L^{-1}}$
- Tampon ammoniacal à 9mol.L^{-1} (pH environ égal à 10)
- Solutions de plomb à doser (ici de 10^{-8} à 10^{-5} mol. L^{-1})
- Cuves en quartz (la dithizone détruit le plastique)

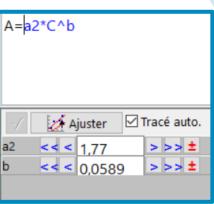
Mesures:

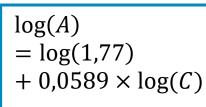
- Dans une ampoule à décanter :
- 5mL de solution de plomb à doser
- 5mL de tampon ammoniacal
- 5mL de dithizone
- Agiter et dégazer plusieurs fois
- Laisser décanter. Le complexe se trouve dans la phase organique qui se situe en bas (le chlore est plus dense que l'eau)
- Mesurer l'absorbance à 520 nm

04

Annexes - Non-vérification de la loi de Beer-Lambert



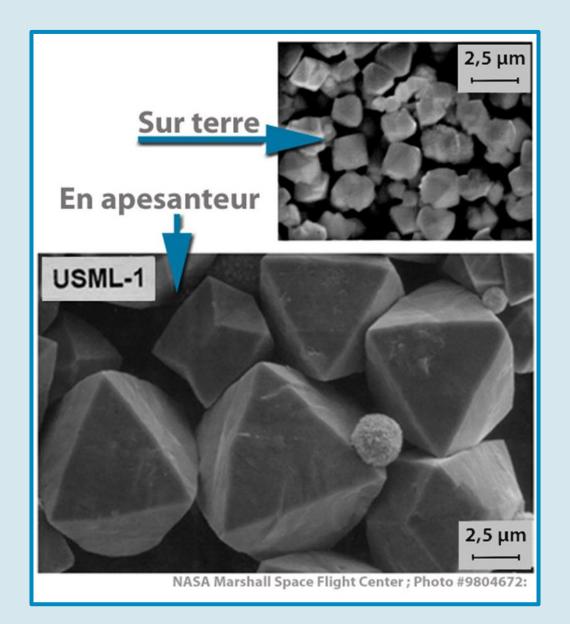




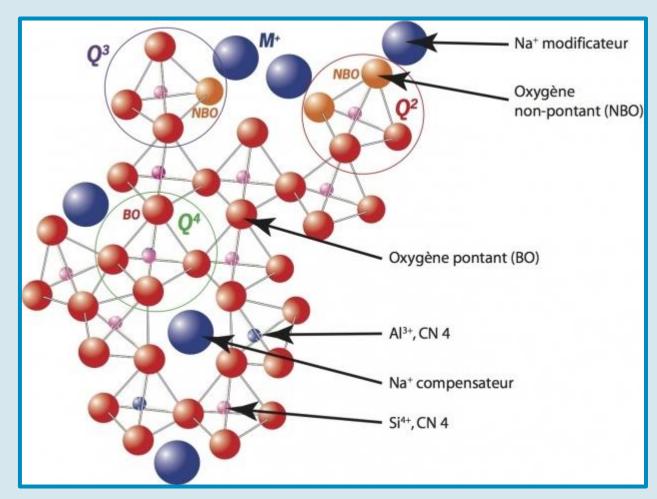
$$\Leftrightarrow C = \left(\frac{A}{1,77}\right)^{\frac{1}{0,06}}$$

- Conditions de validité : la loi de Beer-Lambert est valable pour :
- une lumière monochromatique donnée
- une concentration faible
- des molécules stables en solution et sous l'effet de l'irradiation.

04 Annexes - Fabrication de la zéolithe



04 Annexes - Enchaînement macro. de la zéolithe



Les ions Na⁺à proximité de ces ions Al³⁺ compensent le déficit de charge des tétraèdres –

Les ions Na⁺ restant modifient le réseau en cassant les liaisons Si-O-Si pour former des liaisons Si-O-Na, où l'oxygène n'est alors plus pontant (oxygène non-pontant, NBO).

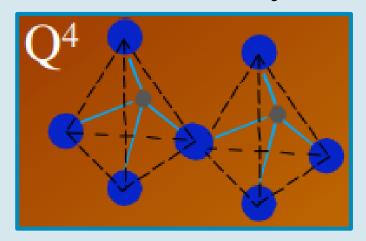
04 Annexes - Oxygènes (non)-pontants

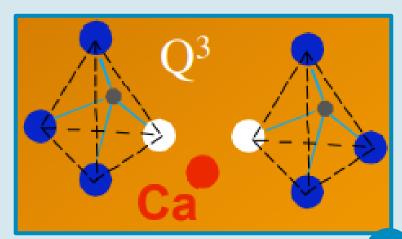
Oxygène BO: connecte 2 à 2 les atomes formateurs de réseau: Si-O-Si.

Oxygène NBO: Si-O-Ca, Si-O-Pb

Un atome de Silicium peut donc être entouré de 0,1,2,3 ou 4 Oxygènes BO.

On définit le terme Q^n





Source : Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP)

Annexes

Calculs de constantes

Annexes - Condition de précipitation de PbI₂

(1):
$$Pb^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq) = PbI_2(s)$$

Condition de précipitation :
$$[Pb^{2+}]$$
. $[I^{-}]^{2} \ge K_{S}$

Application numérique :
$$K_{S_{(PbI_2)}} = 8,7,10^{-9}$$
 à 25°C, nous avons choisi [I $\overline{}$] = 1,0 mol.L $^{-1}$, donc par dilution, [I $\overline{}$] = 0,09mol.L $^{-1}$

Donc
$$[Pb^{2+}] \ge 1,07.10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$$

05 Annexes - Calcul de K° - Réaction (4)

(2)
$$\operatorname{Cr}^{3+}(\operatorname{aq}) + 4\operatorname{H}_2\operatorname{O}(\operatorname{l}) = \operatorname{Cr}\operatorname{O}_4^{2-}(\operatorname{aq}) + 8\operatorname{H}^+(\operatorname{aq}) + 3e^-$$

(3)
$$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6e^- = Br^-(aq) + 3H_2O(l)$$

(4)
$$2Cr^{3+}(aq) + BrO_3^{-}(aq) + 5H_2O(l) = 2CrO_4^{2-}(aq) + Br^{-}(aq) + 10H^{+}(aq)$$

$$E_2 = E_2^{\circ} + 0.02 \log \left(\frac{[H^+]^8 \cdot [CrO_4^{2-}]}{[Cr^{3+}]} \right)$$

$$E_3 = E_3^{\circ} + 0.01 \log \left(\frac{[H^+]^6 \cdot [BrO_3^-]}{[Br^-]} \right)$$

Égalité des potentiels à l'équilibre :
$$E_2 = E_3 \iff E_3^\circ - E_2^\circ = 0.01 \log \left(\frac{[\mathrm{H}^+]^{10} \cdot [\mathrm{CrO_4}^{2^-}]^2 \cdot [\mathrm{Br}^-]}{[\mathrm{Cr}^{3^+}]^2 \cdot [\mathrm{BrO_3}^-]} \right)$$

$$\iff K^\circ = 10^{100(E_3^\circ - E_2^\circ)}$$

Données : $E^{\circ}_{2} = 1,36V$; $E^{\circ}_{3} = 1,478V$

 $https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables/P1\%3A_Standard_Reduction_Potentials_by_Element$

A.N: $\mathbf{K}^{\circ} = \mathbf{6} \times \mathbf{10^{11}} \gg 1$: thermodynamiquement favorisée

Annexes - Condition de précipitation de PbCrO₄

(5):
$$Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) = PbCrO_4(s)$$

Condition de précipitation :
$$[Pb^{2+}]$$
. $[CrO_4^{2-}] \ge K_S$

Application numérique :
$$K_{S_{(PbCrO_4)}} = 10^{-13}$$
 à 25°C,
On a bien $0.10 \times 0.10 \ge 10^{-13}$

Donc **précipitation**

05 Annexes - Calcul de K° - Réaction (8)

(6)
$$Fe^{2+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + e^{-}$$

(7) $Cr^{3+}(aq) + 4H_2O(l) = CrO_4^{2-}(aq) + 8H^+(aq) + 3e^{-}$

$$\mathsf{RD}: (8) \ \ 3\mathsf{Fe}^{2+}(\mathsf{aq}) + \mathsf{CrO_4}^{2-}(\mathsf{aq}) + 8\mathsf{H}^+ = 3\mathsf{Fe}^{3+}(\mathsf{aq}) + \mathsf{Cr}^{3+}(\mathsf{aq}) + 4\mathsf{H}_2\mathsf{O}(\mathsf{I})$$

La constante d'équilibre s'écrit :
$$K^{\circ} = \frac{[Fe^{3+}]^3 \cdot [Cr^{3+}]}{[Fe^{2+}]^3 \cdot [CrO_4^{2-}] \cdot [H^+]^8}$$

A 25°C, d'après la loi de Nernst,

$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \text{ et } E_{(CrO_4^{2-}/Cr^{3+})} = E_{(CrO_4^{2-}/Cr^{3+})}^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log \left(\frac{[CrO_4^{2-}][H^+]^8}{[Cr^{3+}]} \right)$$

$$\text{\'egalit\'e des potentiels \`a l'\'equilibre} : \ E_{\left(\text{CrO}_4^{\ 2^-}/\text{Cr}^{3+}\right)}^{\ \circ} - \ E_{\left(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}\right)}^{\ \circ} = \frac{0,06}{3} \Bigg[\log \left(\frac{\left[\text{Fe}^{3+}\right]}{\left[\text{Fe}^{2+}\right]} \right) + \log \left(\frac{\left[\text{CrO}_4^{\ 2^-}\right] \cdot \left[\text{H}^+\right]^8}{\left[\text{Cr}^{3+}\right]} \right) \Bigg]$$

D'où
$$K^{\circ} = 10^{\frac{3}{0.06}} \left(E(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+})^{\circ} - E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})^{\circ} \right)$$

Potentiels standards à $pH = 0 : E_{(CrO_a^{2-}/Cr^{3+})}^{\circ} = 1,33V ; E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}^{\circ} = 0,77V$

Application numérique : $K^{\circ} = 10^{28} \gg 1$ donc la réaction est thermodynamiquement favorisée.

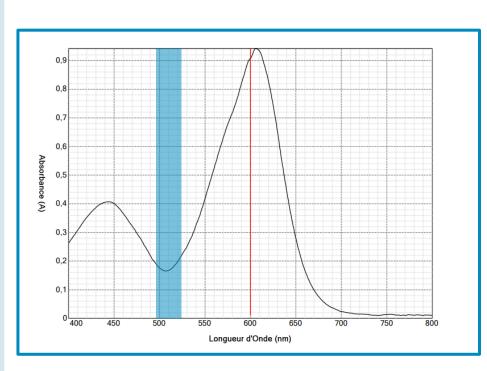
Annexes

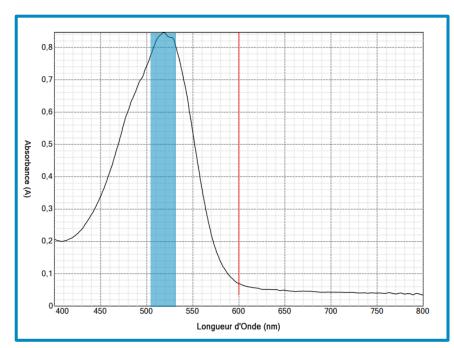
Autres

06 Annexes - Courbe d'étalonnage - 1

Mise en place d'une courbe d'étalonnage

Choix de la longueur d'onde de travail :





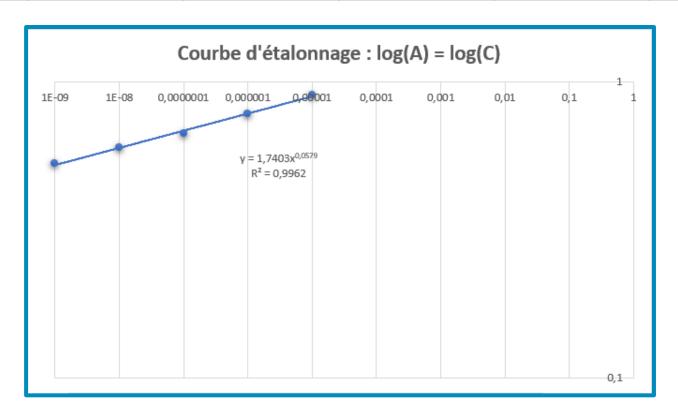
Balayage de spectre : Dithizone

Balayage de spectre : Complexe

06 Annexes - Courbe d'étalonnage - 2

Mise en place d'une courbe d'étalonnage

$[Pb^{2+}] (mol.L^{-1})$	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹
Absorbance	0,904	0,781	0,670	0,599	0,530



06 Annexes - Lois sur le Plomb

CREP : Il concerne les parties communes des bâtiments collectifs à usage d'habitation. C'est au propriétaire ou au syndicat des copropriétaires de faire réaliser et de faire de mettre à jour le CREP Plomb. [...] Il a pour but d'identifier les peintures contenant du plomb et d'évaluer leurs états de conservation afin de faire mettre en place si nécessaire des mesures de protection.

[...]

Le plomb ayant été massivement utilisé dans les canalisations jusqu'à son interdiction en 1995, bon nombre d'immeubles anciens disposent d'un réseau en plomb. À cause de leur usure normale, ces canalisations peuvent contaminer l'eau délivrée dans les immeubles. Pour éviter toute intoxication, la teneur en plomb dans l'eau doit être contrôlée. **Depuis le 25 décembre 2013, la valeur limite est de 10 µg/L**.

[...]

De plus, la Loi ELAN n°2018-1021 du 23 novembre 2018 dispose qu'en cas diagnostic positif si les travaux nécessaires ne sont pas effectués « le propriétaire, le syndicat des copropriétaires ou l'exploitant du local d'hébergement est redevable du paiement d'une astreinte par jour de retard ». Cette astreinte est de 1000€ maximum par jour de retard.

L'utilisation du plomb dans la peinture (céruse) est interdite depuis **1949** pour les professionnels du bâtiment

06 Annexes - Dangers du Plomb

<u>Système sanguin</u>: Le plomb peut entraver la capacité du corps de produire de l'hémoglobine, la molécule des cellules rouges qui achemine l'oxygène vers les tissus. Il peut en résulter une anémie.

<u>Reins</u>: Les reins purifient le sang avant qu'il ne soit distribué en vue de son utilisation par le reste du corps. Ils ne filtrent toutefois pas bien le plomb en circulation dans le sang. De plus, le plomb peut endommager les reins et réduire leur capacité de filtrer d'autres déchets présents dans le circuit sanguin.

<u>Système gastro-intestinal</u>: Les effets du plomb sur le système gastro-intestinal peuvent inclure des douleurs abdominales, une perte d'appétit, des vomissements, des nausées et de la constipation ou au contraire de la diarrhée.

<u>Système nerveux</u>: L'intoxication par le plomb peut se traduire par une atteinte du système nerveux périphérique entraînant une faiblesse musculaire. Elle peut aussi se manifester par des changements au niveau du comportement ou encore de l'acuité visuelle ou auditive. En très fortes concentrations, le plomb peut porter atteinte au cerveau et causer des convulsions, un coma, voire même la mort.

<u>Appareil génital</u>: Vu qu'une mère et son enfant à naître partagent le même système sanguin, le plomb peut nuire au fœtus. L'exposition d'une femme enceinte à des quantités excessives de plomb peut entraîner une fausse couche ou l'accouchement d'un enfant mort-né. L'exposition au plomb peut par ailleurs entraver la production de sperme chez les hommes.

64

Annexes - Dangers et précautions pour ${\rm Cr0_4}^{2-}$

<u>Précautions</u>: blouse, lunettes, gants, ne jamais poser de spatule ayant trempé dans la solution par exemple, sur la paillasse, ne pas se déplacer avec, ne pas agiter fort.

Ne pas jeter dans le lavabo (danger milieux aquatique). Et utiliser le bras d'aspiration pour inhalation, (baryum → poussière toxiques).

<u>Classe de stockage</u>: 6.1D: non-combustible, toxicité aiguë. Cat. 3: matières dangereuses toxiques ou matières dangereuses provoquant des effets chroniques A mon échelle, au laboratoire: poubelle de phases aqueuses toxiques



Annexes - Montrer que le Pb passe effectivement en solution

Au contact de l'eau et de l'air :

$$Pb(s) + \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O(l) = Pb^{2+} + 2HO^{-}$$

Les ions Pb²⁺ se forment bien car $K^{\circ} = 10^{\frac{1,23-(-0,3)}{0,03}} \times K_e^2 = 10^{17}$

Ensuite,
$$Pb^{2+} + 2HO^{-} = Pb(OH)_{2}$$
 où $K^{\circ} = 10^{16}$
 x $2x$

Condition de précipitation : $4x^3 \ge 10^{-16}$ donc $x \ge 2,7.10^{-6}$ mol.L⁻¹

Il nous suffit donc de faire stagner de l'eau dans un récipient en Plomb, atteint cette concentration, on observera un précipité : l'hydroxyde de Plomb.

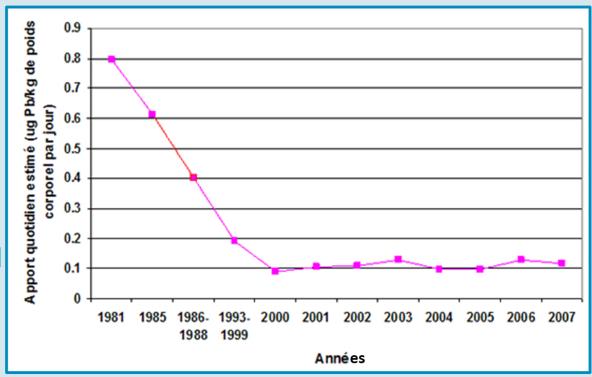
Cependant, nous ne l'avons pas fait : cinétique.

Annexes - Comment ingère-t-on le Plomb?

<u>www.canada.ca</u>:

Par exemple, les plantes absorbent le plomb contenu dans le sol et les particules de plomb en suspension dans l'air peuvent se déposer sur leur surface. De plus, les poissons peuvent absorber le plomb présent dans l'eau et dans les sédiments [...]

L'utilisation de plats contenant du plomb notamment de récipients en céramique [...] La préparation des



aliments avec de l'eau contenant du plomb [...] La consommation de la viande de gibiers abattus avec des balles de plomb [...]

Diminution de presque huit fois l'apport alimentaire moyen en plomb chez les Canadiens de tous les âges entre 1981 et 2000. Cette diminution s'explique principalement par l'élimination des soudures au plomb dans les boîtes de conserve au Canada au début des années 1980 et dans la plupart des produits importés dès 1990. La figure 1 démontre également que depuis l'année 2000, l'apport alimentaire moyen en plomb des Canadiens de tous les âges est demeuré **stable à environ 0,1µg/kg** de poids corporel par jour

06 Annexes - D'où provient la présence gênante de Pb dans l'eau ?

Anciennes canalisations en Plomb:

Le plomb métallique s'oxyde au contact de l'eau libérant des ions Pb²⁺

Autres matériaux :

Les canalisations en plomb ne sont pas les seules à libérer du plomb dans l'eau.

D'autres matériaux contiennent également ce métal : les tuyaux en acier galvanisé (1% de plomb), les brasures en plomb (jusqu'à 60%), les alliages de cuivre (plus de 5% de plomb)

Tronçons Cuivre-Plomb:

Les brasures/soudures avec un métal plus oxydant cause un « effet de pile » : le plomb est oxydé plus rapidement, cela conduit à une accélération du relargage du plomb dans l'eau.

D'après le mémoire « Abaissement de la limite de qualité pour le plomb dans l'eau destinée à la consommation humaine. Bilan technique, social et juridique. Cas de la ville de Paris. »

