



## Etude d'un orgue ancien

**Mots clés***Oxydoréduction ; Précipitation sélective ; Dosage colorimétrique*

L'alliage utilisé pour la conception des tuyaux d'orgue est uniquement constitué des éléments plomb Pb et étain Sn. Pour préserver ses qualités mécaniques, l'alliage ne doit pas dépasser 50 % en masse de plomb.

On cherche à déterminer le pourcentage en masse de plomb des tuyaux de l'orgue. Pour cela, un échantillon de l'alliage issu du tuyau est traité afin d'en extraire les ions plomb (II)  $\text{Pb}^{2+}$  par précipitation sélective. Leur masse est ensuite déterminée par titrage.

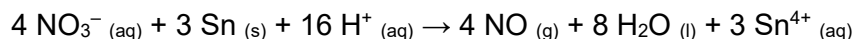
### Première étape : dissolution de l'alliage

Le protocole de traitement de l'alliage est présenté dans le document 5.

**Document 5 – Protocole de traitement de l'alliage étain-plomb (Sn-Pb)**

- ☐ Dans un erlenmeyer de 500 mL, introduire 0,300 g de l'alliage.
- ☐ Sous hotte, ajouter 300 mL de solution d'acide nitrique ( $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  ;  $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) concentrée.
- ☐ Sous hotte, porter le mélange à ébullition pendant 5 min puis laisser refroidir.

Lors de l'introduction de l'alliage étain-plomb dans l'acide nitrique ( $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ), il se produit une transformation de l'étain Sn, modélisée par la réaction d'oxydoréduction d'équation :



1) Écrire les équations de demi-réaction permettant d'aboutir à l'équation de réaction précédente.

2) Justifier à l'aide des données que les ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  peuvent réagir aussi avec le plomb Pb pour donner l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ .

**Données** : échelle des potentiels standards  $E^\circ$  à 25 °C

$E^\circ$ (V)		
$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$	$\text{NO}_{(\text{g})}$	+ 0,96 V
$\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})}$	$\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$	+ 0,15 V
$\text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})}$	$\text{Sn}_{(\text{aq})}$	+ 0,05 V
$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{Pb}_{(\text{aq})}$	- 0,13 V

**Deuxième étape : précipitation sélective de l'hydroxyde d'étain**

L'étape suivante consiste à séparer les éléments étain et plomb.

Les ions  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  précipitent en milieu basique avec les ions  $\text{HO}^-$  pour former respectivement l'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})_4 (\text{s})$  et l'hydroxyde de plomb  $\text{Pb}(\text{OH})_2 (\text{s})$ .

3) Écrire l'équation de réaction modélisant la précipitation de l'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})_4 (\text{s})$ .

4) La séparation est réalisée par précipitation sélective de l'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})_4 (\text{s})$ .

Le pH initial de la solution issue de la première étape est égal à 0,2.

Dans les conditions de l'expérience, le précipité d'hydroxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OH})_4 (\text{s})$  se forme à partir d'un pH supérieur à 0,3 et celui d'hydroxyde de plomb  $\text{Pb}(\text{OH})_2 (\text{s})$  à partir d'un pH supérieur à 7,3.

- Parmi les trois intervalles de pH suivants, indiquer, en justifiant, celui pour lequel la quasi-totalité des ions  $\text{Sn}^{4+}$  a précipité sans qu'il n'y ait de précipitation des ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

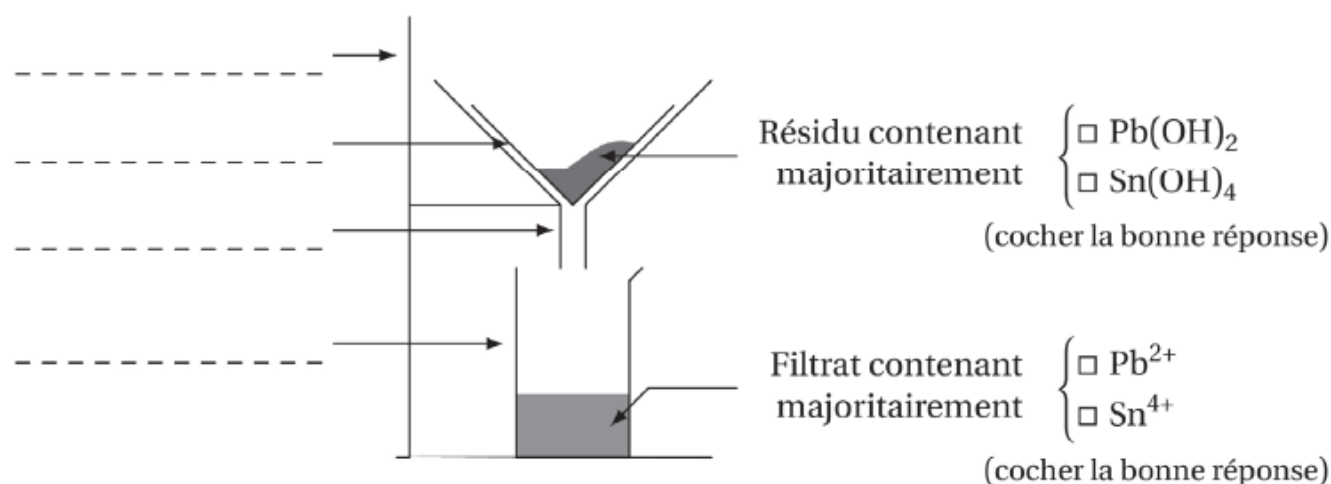
Intervalle (a) $0,2 \leq \text{pH} \leq 5$	Intervalle (b) $2 \leq \text{pH} \leq 5$	Intervalle (c) $5 \leq \text{pH} \leq 8$
---	---	---

5) Le protocole utilisé pour la précipitation est donné ci-dessous.

**Document 6 – Protocole de précipitation sélective**

- Verser une solution d'hydroxyde de sodium dans le bécher contenant l'alliage, jusqu'à atteindre  $\text{pH} = 5$ .
- Filtrer la solution par gravité.
- Conserver le filtrat pour le dosage des ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

- Compléter le schéma du dispositif de filtration en nommant le matériel et en précisant la nature des espèces chimiques majoritairement présentes dans le filtrat et le résidu.



6) À la suite de l'étape de précipitation sélective, on dispose d'un volume  $V_0 = 400$  mL d'une solution notée S contenant des ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  et tous les ions  $\text{Pb}^{2+}$  issus du morceau de tuyau traité initialement. Le pH de cette solution est maintenu à une valeur de 5.

On titre cette solution en utilisant le protocole décrit au document 7.

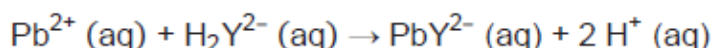
#### Document 7 – Titrage des ions plomb (II) par l'EDTA

- Verser un volume  $V_1 = 40,0$  mL de la solution S dans un erlenmeyer de 100 mL.
- Ajouter quelques gouttes d'une solution d'orange de xylénol, un indicateur coloré qui permet de repérer l'équivalence par changement de couleur.
- Titrer par une solution d'EDTA de concentration en quantité de matière  $C_2 = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

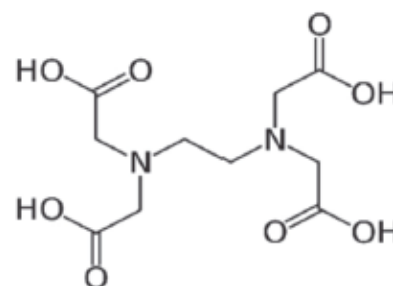
#### Document 8 – Réaction des ions plomb (II) avec l'EDTA

Les ions  $\text{Pb}^{2+}$  forment une espèce chimique stable avec l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), qui est un tétra-acide de formule simplifiée  $\text{H}_4\text{Y}$  et dont la structure est donnée ci-contre.

À pH = 5, l'EDTA est sous la forme  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  et réagit avec les ions plomb (II)  $\text{Pb}^{2+}$  selon l'équation :



La transformation chimique est supposée totale.



Le volume équivalent obtenu à l'issue du titrage vaut  $V_E = 11,3$  mL.

6.1. Nommer les deux fonctions chimiques présentes dans la molécule d'EDTA.

6.2. À l'aide des documents 7 et 8, montrer que l'équation support du titrage permet d'établir que la quantité de matière titrée d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  est  $n_1 = C_2 \times V_E$ .

6.3. En déduire la valeur de la quantité de matière  $n_1$ .

6.4. La quantité de matière d'ions plomb (II)  $\text{Pb}^{2+}$  dans le volume  $V_0 = 400$  mL de solution S est égale à la quantité de matière de plomb Pb présent dans les 0,300 g de l'alliage traité.

**Donnée :** masse molaire atomique du plomb  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Montrer, à partir des résultats du titrage du volume  $V_1 = 40,0$  mL de solution S, que la masse de plomb présente dans l'alliage vaut 140 mg.

6.5. En déduire le pourcentage en masse de plomb dans le tuyau et vérifier que cet alliage convient à la fabrication de tuyaux d'orgue.