

On a
$$[\text{HCrO}_4^-] = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}$$

où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ne varie pas, car le pH de la solution est fixé à 7. Remplaçons $[\text{HCrO}_4^-]$ par cette expression dans s_{PbCrO_4} :

$$s_{\text{PbCrO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \right)$$

En présence du solide, on a :

$$\begin{aligned} K_{s2} &= [\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] \\ &= \frac{[\text{Pb}^{2+}]^2}{\left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \right)} \end{aligned}$$

Ainsi,
$$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{K_{s2} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} \right)} = 3,54 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

Or,
$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{lim}} = \frac{C_m}{M_{\text{Pb}}} = 2,42 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

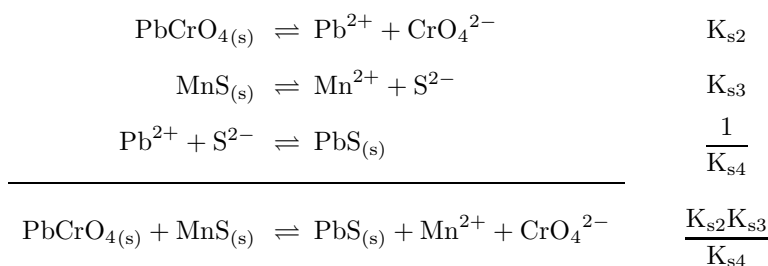
où $C_m = 50 \cdot 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$ est la concentration massique limite donnée par l'énoncé. L'eau de lavage du chromate de plomb présente une concentration en ions Pb^{2+} qui **dépasse la norme**.

Si l'on ne considère que la forme basique CrO_4^{2-} , alors

$$s_{\text{PbCrO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] \text{ et } [\text{Pb}^{2+}] \simeq \sqrt{K_{s2}}$$

ce qui donne $[\text{Pb}^{2+}] = 3,16 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce calcul, bien qu'approché, permet d'avoir une idée rapide de l'ordre de grandeur de la solubilité du plomb.

II.3 Les espèces Pb^{2+} , CrO_4^{2-} , Mn^{2+} et S^{2-} sont en équilibre avec les solides $\text{PbCrO}_{4(s)}$ et $\text{MnS}_{(s)}$. Les ions Pb^{2+} et S^{2-} sont également en équilibre avec $\text{PbS}_{(s)}$, la galène. On aboutit aux équilibres de dissolution-précipitation suivants :



La constante d'équilibre K vaut $K_{s2}K_{s3}/K_{s4} = 10^{5,2} \gg 1$, si bien que la réaction de précipitation de la galène est une réaction totale. Le mélange des pigments $\text{PbCrO}_{4(s)}$ et $\text{MnS}_{(s)}$ créerait une teinte noire inesthétique sur un tableau.

Les domaines d'existence des différentes phases sont les suivants :

Domaine D1 : $\alpha P_{(g)} + \beta P_{(g)}$
 Domaine D2 : $\alpha P_{(l)} + \beta P_{(l)} \rightleftharpoons \alpha P_{(g)} + \beta P_{(g)}$
 Domaine D3 : $\alpha P_{(l)} + \beta P_{(l)}$
 La courbe C1 est la courbe de rosée.
 La courbe C2 est la courbe d'ébullition.

- Lorsque l'on chauffe le mélange de composition globale X_α à 76°C , on se trouve dans le domaine d'existence de la phase liquide seule. La composition de cette phase liquide est égale à la composition globale, $X_\alpha = x_\alpha = 0,28$.
- À 80°C , il y a coexistence du liquide et de la vapeur. Sur le diagramme fourni, la composition en vapeur est lue sur la courbe de rosée au point B : $y_\alpha = 0,32$. La composition du liquide est lue sur la courbe d'ébullition au point A : $x_\alpha = 0,22$.
- À 81°C et à 83°C , on se trouve dans le domaine d'existence d'une phase gazeuse seule. Sa composition est $X_\alpha = y_\alpha = 0,28$.

IV.B.3 Lors de la distillation du mélange de composition globale $X_\alpha = 0,28$, l'apparition de la première bulle de vapeur se produit au point C, à $t_{\text{éb}} = 79,5^\circ\text{C}$.

La composition de cette vapeur se lit sur la courbe de rosée, au point D : $y_\alpha = 0,38$. Les premières gouttes de liquide recueillies correspondent au refroidissement de cette vapeur. Leur composition, lue au point D' sur la courbe d'ébullition, est

$$x_\alpha = 0,38$$

donc

$$x_\alpha > X_\alpha$$

Le liquide recueilli est enrichi en α -pinène par rapport au liquide de départ. Comme $x_\alpha < 0,5$, les premières gouttes recueillies contiennent moins d' α -pinène que de β -pinène.

