

ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI).

CONCOURS D'ADMISSION 2002

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : MP

(Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes)

(L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit)

Sujet mis à la disposition des concours : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2002-Filière MP

Cet énoncé comporte 6 pages de texte et un document annexe à rendre avec la copie.
Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

LE PLOMB

**Ce problème comporte différentes parties totalement indépendantes.
Toute réponse non justifiée ne sera pas prise en compte.**

Le plomb constitue 0,014 % en masse de la croûte terrestre, ce qui le place parmi les métaux industriels. Sa métallurgie, très ancienne, est importante du fait de la grande variété d'utilisation de ce métal ou de ses dérivés : alliages (par exemple pour la soudure), accumulateurs, protection contre les radiations ionisantes...

L'objet de ce problème est l'étude de la méthode industrielle d'élaboration du plomb par voie sèche ou pyrométallurgie, ainsi que de deux exemples d'utilisation de ce métal.

A Elaboration du plomb par pyrométallurgie

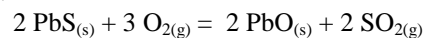
A-I Le minerais

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerais, le sulfure de plomb PbS ou galène qui possède une structure de type chlorure de sodium.

- 1- Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène.
- 2- Définir le terme « coordinence » et donner la coordinence des ions dans cette structure.
- 3- Montrer que la connaissance de la masse volumique ρ de ce solide permet la détermination du paramètre a de la maille : on établira, pour cela, la relation existant entre ρ et a .
- 4- Peut-on prévoir une structure de type chlorure de sodium d'après les valeurs des rayons ioniques $r(\text{Pb}^{2+}) = 118$ pm et $r(\text{S}^{2-}) = 184$ pm ?
Données : $\sqrt{2} = 1,41$, $\sqrt{3} = 1,73$

A-II Le grillage de la galène

La première étape du procédé industriel d'élaboration du plomb consiste en une étape de grillage de la galène selon la réaction, effectuée à 700°C :



- 5- Définir la variance d'un système. Calculer la variance d'un système à l'équilibre contenant PbS, O₂, PbO et SO₂. Que peut-on déduire de cette valeur ?
- 6- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à la température considérée. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?
- 7- Quelle est l'influence de la température sur la constante d'équilibre de cette réaction ?
- 8- Donner l'expression de l'affinité chimique pour la réaction de grillage de la galène. En déduire l'influence, sur cet équilibre, de la pression totale imposée sur le mélange réactionnel. Pouvaient-on prévoir qualitativement ce résultat ?

A-III Réduction de l'oxyde de plomb

L'oxyde de plomb PbO est réduit dans un haut-fourneau en présence de coke. Deux réducteurs peuvent intervenir : le carbone et le monoxyde de carbone. L'étude des réactions correspondantes est réalisée à l'aide du diagramme d'Ellingham donné en annexe (fig.1).

- 9- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham et justifier le fait que le diagramme comporte un ensemble de segments de droite.

Sur la figure 1 sont représentées les droites d'Ellingham relatives aux couples CO_(g) / C_(s) [courbe (a)], CO_{2(g)} / C_(s) [courbe (b)] et CO_{2(g)} / CO_(g) [courbe (c)].

- 10- Que peut-on dire de la stabilité du monoxyde de carbone ? Montrer que le diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes peut se simplifier. Le diagramme simplifié sera utilisé dans la suite du problème.

Réduction par le carbone

- 11- a) Déterminer, en exploitant le diagramme d'Ellingham, la température à partir de laquelle la réduction de l'oxyde de plomb par le carbone est possible dans les conditions standard.
- b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante pour $T < 600$ K. Exprimer son enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température. Quelle est la température d'inversion T_i de cette réaction ? Que dire de la valeur de la constante d'équilibre si $T < T_i$? Si $T > T_i$?
- c) Montrer que, si la pression est fixée à la valeur $P_{\text{CO}_2} = P^\circ = 1$ bar, la donnée des enthalpies libres

standard des réactions de formation des oxydes permet effectivement la prévision du sens d'évolution de la réaction étudiée en b). On supposera les phases condensées pures.

Réduction par le monoxyde de carbone

12- Discuter, en utilisant le diagramme d'Ellingham, la possibilité de réduire l'oxyde de plomb par le monoxyde de carbone.

B Les alliages arsenic/plomb

Ces alliages sont utilisés en particulier pour fabriquer des plombs de chasse (alliage à 1 % d'arsenic). La figure 2 donnée en annexe représente le diagramme isobare d'équilibre solide/liquide du mélange binaire arsenic/plomb.

13- Indiquer l'état physique et la nature des phases présentes pour chacun des quatre domaines du diagramme. Les alliages plomb/arsenic sont-ils homogènes ou hétérogènes ?

14- Comment nomme-t-on l'alliage contenant 2,8 % d'arsenic en masse ? Quelle est sa particularité ?

15- Tracer schématiquement les courbes de refroidissement correspondant à deux mélanges liquides contenant respectivement 2,8% et 50% en masse d'arsenic.

C Les accumulateurs au plomb

On supposera dans toute cette partie que l'on peut assimiler activité et concentration et que la température est fixée à 25°C.

On se propose d'étudier le fonctionnement d'un accumulateur au plomb, assimilé à une pile électrochimique réversible. Celui-ci comporte deux électrodes constituées respectivement:

- d'une lame de plomb,
- d'une couche de dioxyde de plomb PbO_2 déposée sur une électrode inerte de plomb.

L'électrolyte est une solution concentrée d'acide sulfurique de pH inférieur à 0,5.

C-I Diagramme potentiel-pH

La figure 3 donne le diagramme $E = f(pH)$ simplifié du plomb.

16- Indiquer sur ce diagramme (**document annexe qui est à rendre avec la copie**), les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : Pb^{2+} , Pb, PbO, PbO_2 , Pb_3O_4 .

17- Déterminer le potentiel standard du couple PbO_2/Pb^{2+} d'après le diagramme potentiel-pH, sachant que le tracé est réalisé en prenant une concentration c_0 en plomb égale à 1 mol.L⁻¹.

18- Tracer, sur le même graphe, le diagramme potentiel-pH relatif aux couples de l'eau. On considérera que la pression partielle des espèces gazeuses est égale à 1 bar.

19- a) Que peut-on dire de la stabilité du plomb en milieu aqueux ?. Ecrire l'équation-bilan de la (ou des) réaction(s) susceptible(s) de se produire.

b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction thermodynamiquement permise entre Pb et PbO_2 à pH acide. Comment nomme-t-on une telle réaction ?

c) Que peut-on dire a priori de la cinétique des réactions étudiées aux questions 19 a) et 19 b) ? Pourquoi peut-on observer une décharge de l'accumulateur si celui-ci n'est pas utilisé pendant une durée suffisamment longue ?

C-II Fonctionnement de l'accumulateur au plomb

- 20- Quelles sont les espèces majoritaires présentes dans une solution d'acide sulfurique concentrée de pH inférieur à 0,5 ?
- 21- a) En milieu sulfurique, les ions Pb^{2+} sont en équilibre avec le sulfate de plomb très peu soluble. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation de PbSO_4 en faisant intervenir les espèces prépondérantes dans le milieu dont le pH est inférieur à 0,5. Donner l'expression de sa constante d'équilibre, ainsi que la valeur numérique correspondante.
- b) Montrer que la concentration en ions Pb^{2+} est imposée dans un milieu sulfurique concentré. Quelle en est la valeur numérique ?
- 22- a) Quelle est la borne positive de l'accumulateur ?
- b) Exprimer sa force électromotrice e à courant nul en fonction du pH.
- c) Pourquoi a-t-on intérêt à utiliser de l'acide sulfurique relativement concentré comme électrolyte ?
- d) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décharge de l'accumulateur : on veillera à faire intervenir les espèces prépondérantes dans le milieu.
- 23- a) Comment recharge-t-on un tel accumulateur ? Quelles sont les réactions qui se produisent ?
- b) Sachant que l'accumulateur est scellé, expliquer pourquoi il existe une limite de tension à imposer lors de la recharge.

Données

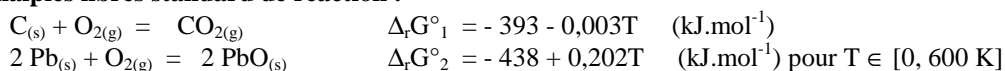
Dans tous les calculs, les gaz seront assimilés à des gaz parfaits et les phases solides seront considérées comme non miscibles. Les indices (s) et (g) désignent respectivement les espèces en phase solide et en phase gazeuse.

◆ Enthalpies standard de formation à 298 K (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

Ces grandeurs seront supposées constantes dans l'intervalle de température considéré.

Espèce	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{PbS}_{(s)}$	$\text{PbO}_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ$	0	- 296,8	- 100,4	- 217,4

◆ Enthalpies libres standard de réaction :



◆ Constante d'acidité (à 25°C) :

H_2SO_4 : première acidité forte, $\text{pK}_{A2} = 1,9$

◆ Produit de solubilité (à 25°C) :

$\text{pK}_s(\text{PbSO}_4) = 7,8$

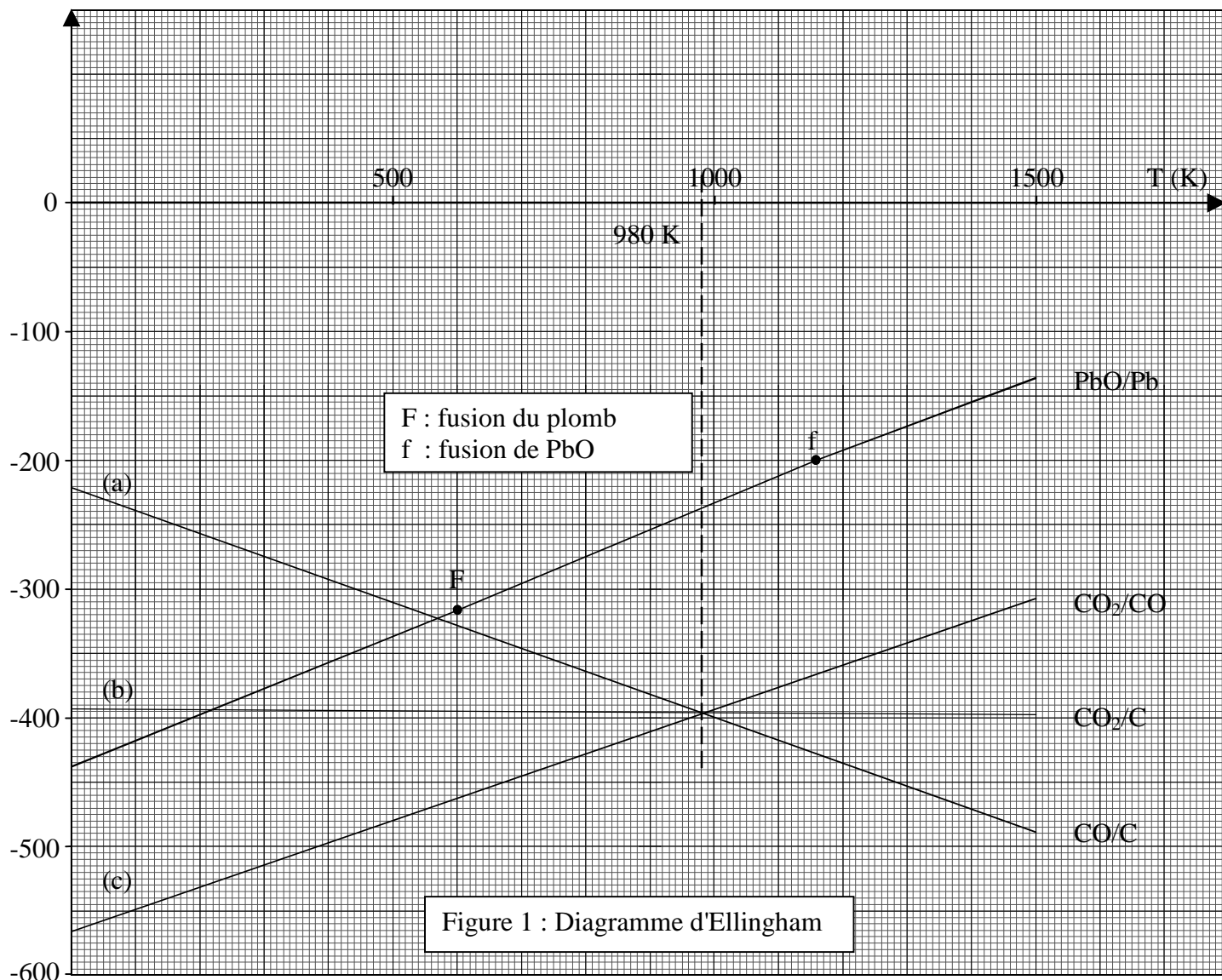
◆ Potentiels redox standard (à pH = 0 et 25°C) :

Couple redox	Pb^{2+}/Pb	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	H^+/H_2
E° (V)	- 0,13	1,23	0,00

On considérera que $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06$ à 25°C.

FIGURES

$\Delta_r G^0$ (kJ.mol⁻¹)



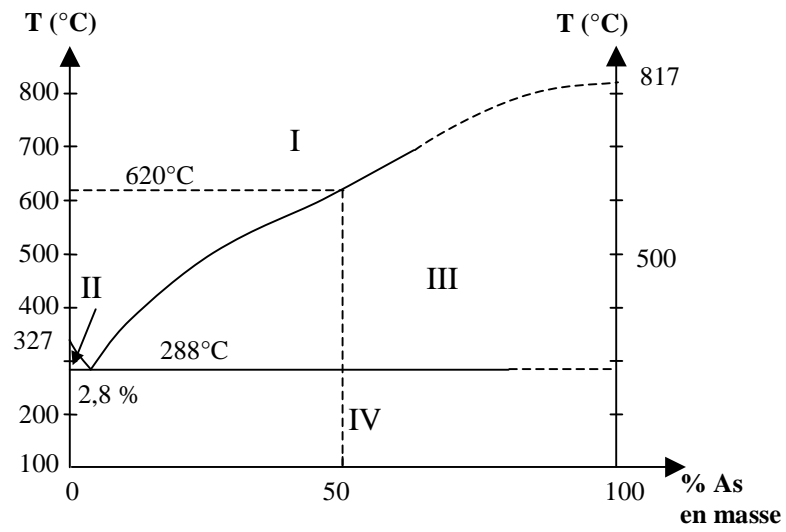


Figure 2 : Diagramme isobare d'équilibre liquide / solide du mélange binaire arsenic / plomb

FIN DE L'ENONCE
FIN DE L'EPREUVE.

DOCUMENT ANNEXE

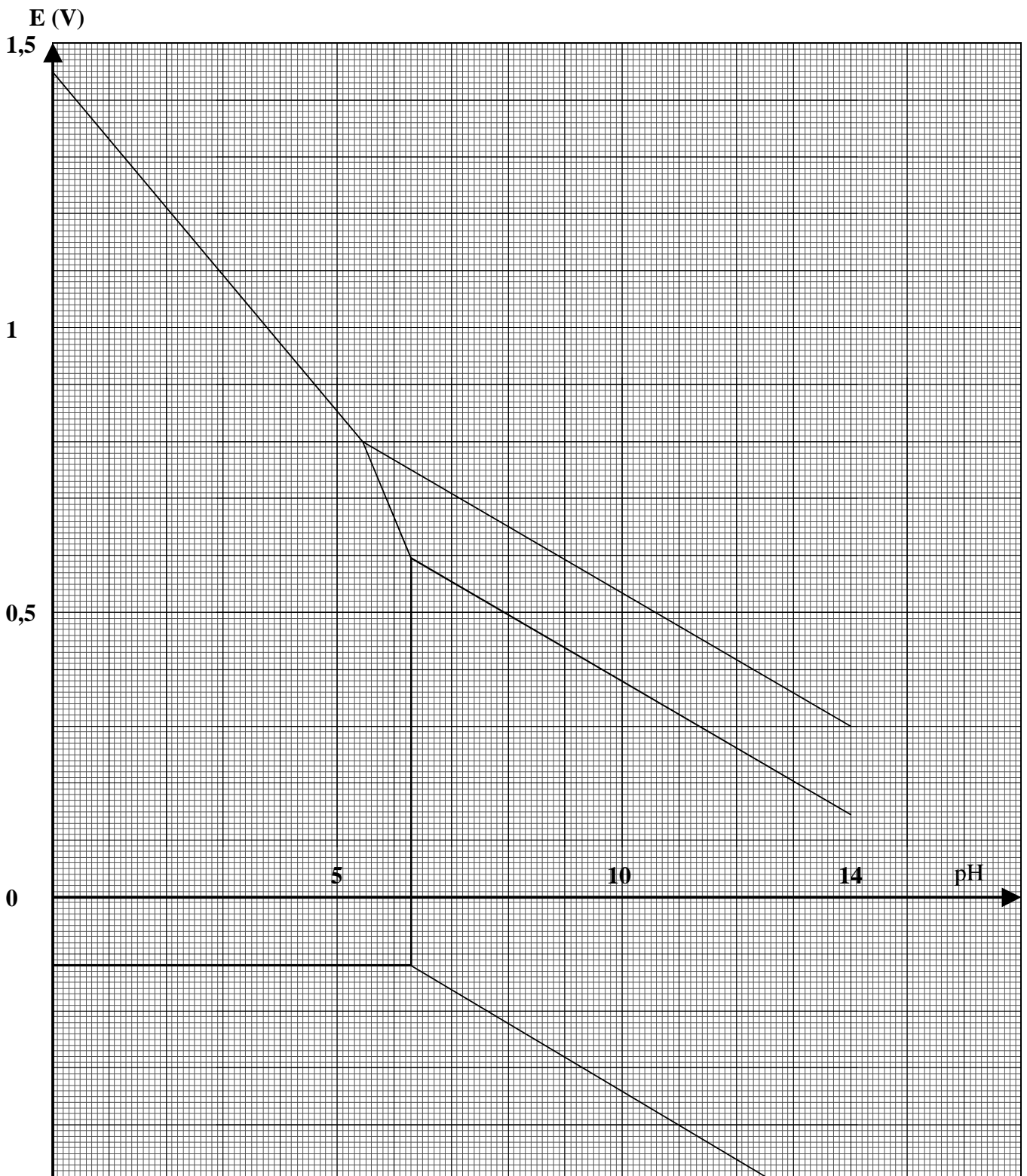


Figure 3 : Diagramme potentiel – pH simplifié de plomb

A RENDRE AVEC LA COPIE