

Mines Chimie MP 2002 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Alexandre Hérault (ENS Cachan) ; il a été relu par Nicolas Agenet (ENS Ulm) et Mickaël Profeta (ENS Cachan).

Cette épreuve propose une étude de la chimie du plomb. Elle se compose de trois parties indépendantes de longueurs inégales et abordant chacune des domaines très différents.

- La première partie concerne l'élaboration du plomb par pyrométallurgie à partir du minerai naturel, la galène PbS . Cette partie est divisée en trois sous-parties dont la première est l'étude cristallographique de la galène. Les notions de base de la cristallographie y sont utilisées.

Dans un deuxième temps, on étudie le grillage de la galène pour obtenir l'oxyde de plomb. La thermodynamique chimique est au centre de cette deuxième sous-partie, notamment les grandeurs de réaction ainsi que leur évolution avec la température.

Enfin, la troisième sous-partie traite de la réduction de l'oxyde de plomb pour obtenir le plomb métallique. On utilise les diagrammes d'Ellingham pour étudier la réduction par le carbone puis par le monoxyde de carbone.

- La deuxième partie du problème est très courte. Elle traite des alliages de plomb et d'arsenic et propose une étude du diagramme binaire isobare Pb/As . Les questions posées sont très classiques et portent sur les diagrammes binaires solide/liquide.
- La dernière partie du problème est une étude de l'accumulateur au plomb. Dans un premier temps, on se sert des diagrammes potentiel-pH du plomb et de l'eau. Celui du plomb est donné dans l'énoncé, il faut le compléter. Celui de l'eau sera tracé intégralement.
Enfin, on étudie l'accumulateur lui-même du point de vue électrochimique.

Cette épreuve couvre une large partie du programme de chimie de la filière MP. Les thèmes abordés sont très différents, ce qui fait de cette épreuve un très bon exercice d'entraînement.

INDICATIONS

Partie A

- A.I.1 Un réseau cristallin ionique est constitué d'un réseau hôte des anions dans lequel s'insèrent les cations plus petits.
- A.I.3 Commencer par calculer la multiplicité de la maille pour connaître sa masse.
- A.I.4 Le rapport des tailles des anions et des cations détermine dans quels types de sites interstitiels les cations peuvent s'insérer, et fixe donc le type de réseau cristallin.
- A.II.5 Utiliser la règle de Gibbs pour calculer la variance.
- A.II.6 Utiliser la loi de Hess.
- A.II.7 Utiliser la loi de Van't Hoff.
- A.II.8 Le signe de l'affinité chimique donne le sens d'évolution d'un système.
- A.III.10 Une espèce qui possède deux domaines disjoints dans le diagramme d'Ellingham est thermodynamiquement instable.
- A.III.11.c Exprimer \mathcal{A} en fonction de $\Delta_r G_1^\circ$ et $\Delta_r G_2^\circ$.

Partie B

- B.13 L'allure du diagramme montre que les solides ne sont pas miscibles.
- B.14 Il y a un changement de pente à chaque fois qu'une phase apparaît ou disparaît.

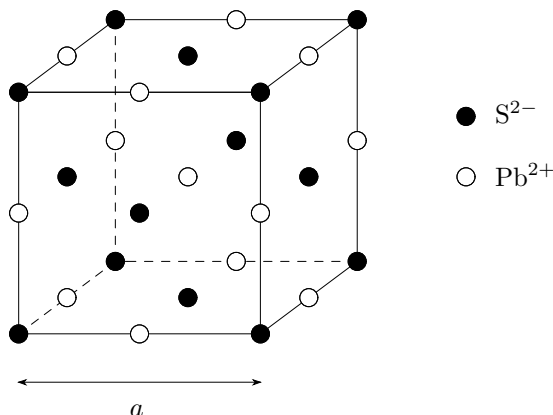
Partie C

- C.I.16 Classer les espèces selon les nombres d'oxydation du plomb et mettre la plus oxydée en haut dans le diagramme.
- C.I.17 Utiliser la relation de Nernst pour écrire l'équation de la frontière puis faire une détermination graphique.
- C.I.19.b Cette réaction est l'inverse d'une dismutation.
- C.II.21.b Il faut supposer que la concentration en acide sulfurique est nettement supérieure à la concentration initiale en Pb^{2+} .
- C.II.22.d Il faut former le sulfate de plomb et non les ions Pb^{2+} .
- C.II.23.a Il faut forcer les réactions à se faire dans l'autre sens.
- C.II.23.b Attention aux dégagements gazeux.

A. ÉLABORATION DU PLOMB PAR PYROMÉTALLURGIE

I. Le minerai

A.I.1 La galène PbS possède une structure cristalline de type chlorure de sodium. Les anions S^{2-} forment un réseau cubique faces centrées de paramètre de maille a dans lequel les cations Pb^{2+} occupent les sites octaédriques, c'est-à-dire les milieux des arêtes et le centre du cube.



Les ions Pb^{2+} forment eux aussi une structure cubique faces centrées décalée par rapport à celle du réseau hôte.

A.I.2 Par définition, la coordinence d'un atome ou d'un ion dans une structure cristalline est le nombre de ses premiers voisins. Ici, chaque ion est entouré par quatre voisins dans le plan horizontal ainsi que deux sur l'axe vertical (un au-dessus et un au-dessous). Ceci fait donc un total de six voisins à la distance $a/2$ chacun. La coordinence x est donc :

$$x = 6$$

A.I.3 Pour connaître la masse volumique du cristal, il faut connaître la multiplicité des deux ions dans la maille.

- S^{2-} : il y a huit ions S^{2-} aux sommets du cube, chacun appartenant à huit mailles différentes donc comptant pour $1/8$. Plus six ions au centre des faces, chacun appartenant à deux mailles différentes donc comptant pour $1/2$. Soit au total

$$n_{S^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

- Pb^{2+} : il y a douze ions Pb^{2+} aux milieux des arêtes du cube chacun appartenant à quatre mailles différentes et un ion au centre du cube. Soit au total

$$n_{Pb^{2+}} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$$

La masse volumique ρ est donc :

$$\rho = \frac{4 (m_{S^{2-}} + m_{Pb^{2+}})}{a^3}$$

avec m_i les masses des ions.

Ces masses étant connues, la connaissance de la masse volumique ρ permet la détermination du paramètre de maille a .

A.I.4 Dans un cristal ionique, les ions les plus petits (de rayon r) occupent les sites interstitiels du réseau constitué des ions les plus gros (de rayon R). De plus, il doit y avoir contact entre les ions de charges opposées. Il y a trois types de sites interstitiels différents : cubique, octaédrique et tétraédrique. C'est la valeur du rapport r/R qui détermine dans quel type de site les petits ions peuvent s'insérer. Ici on a

$$\sqrt{2} - 1 < \frac{r(\text{Pb}^{2+})}{R(\text{S}^{2-})} < \sqrt{3} - 1$$

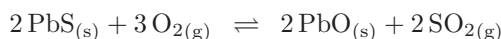
ce qui signifie que les ions Pb^{2+} occupent les sites octaédriques. Le réseau est donc du type chlorure de sodium.

Voici un tableau récapitulatif des types de sites occupés par les ions les plus petits ainsi que le réseau formé selon la valeur du rapport r/R .

$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 < \frac{r}{R} < \sqrt{2} - 1$	site tétraédrique	ZnS type blende
$\sqrt{2} - 1 < \frac{r}{R} < \sqrt{3} - 1$	site octaédrique	type NaCl
$\sqrt{3} - 1 < \frac{r}{R} < 1$	site cubique	type CsCl

II. Le grillage de la galène

A.II.5 Considérons l'équilibre



La variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs, caractérisant l'état d'équilibre, qu'il est possible de fixer indépendamment les uns des autres.

D'après la règle de Gibbs (ou règle des phases), on a

$$v = (n - r) + 2 - \phi$$

- n est le nombre de constituants physico-chimiques de l'équilibre, ici $n = 4$;
- r est le nombre de relations, ici $r = 1$ (l'équilibre) ;
- 2 représente les paramètres intensifs de température et de pression ;
- ϕ est le nombre de phases présentes, ici $\phi = 3$ car les solides ne sont pas miscibles.

On a donc

$$v = 2$$

Le système est divariant. Si l'on fixe deux paramètres intensifs (par exemple la température et la pression), alors tous les autres paramètres intensifs caractérisant l'équilibre sont aussi fixés.