

PSI 2020 - 2021*
TD Chimie N°6
Chimie du plomb - CCP MP 2017

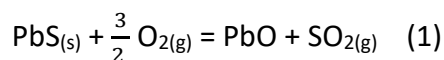
Le plomb peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb appelé galène.

Données							
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$							
Masse volumique du plomb solide : $\rho = 11\,350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$							
Températures de fusion sous une pression de 1 bar :							
$T_f(\text{Pb}) = 596 \text{ K}$							
$T_f(\text{PbO}) = 1\,161 \text{ K}$							
Données thermodynamiques à 298 K :							
Composé	Pb(s)	PbO(s)	PbS(s)	O ₂ (g)	C(s)	CO ₂ (g)	SO ₂ (g)
Enthalpie standard de formation (kJ.mol ⁻¹)	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
Entropie molaire standard (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2
Enthalpie standard de fusion du plomb : à 596 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							
Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à 1 161 K, $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 11,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$							
Données thermodynamiques à 1 273 K : capacités thermiques molaires isobares en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹							
Composé	PbS (s)	O ₂ (g)	PbO (l)	SO ₂ (g)	N ₂ (g)		
C_p^0	49,5	29,4	45,8	39,9	29,1		
L'hypothèse d'Ellingham sera supposée vérifiée dans toute cette partie							
Les phases solides sont non miscibles.							

La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb.

Grillage du sulfure de plomb

Le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation (1) se produit :



Q24. Justifier pourquoi l'enthalpie standard $\Delta_r H^0_1$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0_1$ de la réaction (1) sont différentes pour $T > 1\,161 \text{ K}$ et $T < 1\,161 \text{ K}$.

Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0_1$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0_1$ de la réaction (1) à une température supérieure à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO.

Q25. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

Q26. Justifier comment évolue l'équilibre (1) si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.

Q27. Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0_1(T)$ de la réaction en fonction de la température T pour le domaine $T > 1\,161 \text{ K}$.

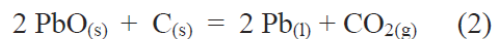
- Q28.** Calculer la constante d'équilibre K_1^0 de la réaction à 1273 K. Conclure.
- Q29.** Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la pression P exprimée en bar et des quantités de matière n pour O_2 , n' pour SO_2 et N pour la totalité des gaz.
- Q30.** Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?
- Q31.** On utilise de l'air pour effectuer la réaction. La présence de diazote favorise-t-elle la réaction à température et pression fixées ? Pourquoi pensez-vous que les industriels prennent de l'air plutôt que du dioxygène pur ?

Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air (proportion molaire : 20 % de dioxygène O_2 et 80 % de diazote N_2), sont portés à 1273 K pour réagir entre eux. Le caractère rapide de la réaction totale permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

- Q32.** En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à 1273 K ? Pourrait-on réaliser le grillage ?

Réduction du monoxyde de plomb

Elle est réalisée par du carbone à 873 K, selon la réaction (2)



- Q33.** D'après les tables thermodynamiques, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0_2(T)$ de la réaction (2) en fonction de la température, pour une température supérieure à la température de fusion du plomb liquide, vaut $\Delta_r G^0_2(T) = 54,1 - 0,221 T$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer la constante d'équilibre K^0_2 de la réaction à 873 K. Conclure.