

Problème 1 : La chasse au plomb (CCP MP 2017)**PARTIE I - Obtention du plomb à partir du minerai****Grillage du sulfure de plomb**

- 1) L'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction de la réaction (1) sont différentes selon que la température est inférieure ou supérieure à 1161 K, car l'oxyde de plomb PbO est solide avant cette température et liquide après.

La loi de Hess appliquée à la réaction (1) donne :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(\text{PbO}_{(l)}) + \Delta_f H^0(\text{SO}_{2(g)}) - \Delta_f H^0(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^0(\text{O}_{2(g)})$$

et $\Delta_f H^0(\text{PbO}_{(l)})$ se calcule grâce à :

$$\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{PbO}) = \Delta_f H^0(\text{PbO}_{(l)}) - \Delta_f H^0(\text{PbO}_{(s)})$$

$$\text{D'où } \Delta_r H_1^0 = -219,0 + 11,7 - 296,8 + 120,4$$

$$\Delta_r H_1^0 = -383,7 \text{ kJ/mol}$$

De même :

$$\Delta_r S_1^0 = S^0(\text{PbO}_{(l)}) + S^0(\text{SO}_{2(g)}) - S^0(\text{PbS}_{(s)}) - \frac{3}{2} S^0(\text{O}_{2(g)})$$

et $S^0(\text{PbO}_{(l)})$ se calcule grâce à :

$$\Delta_{\text{fus}} S^0(\text{PbO}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{PbO})}{T_f(\text{PbO})} = S^0(\text{PbO}_{(l)}) - S^0(\text{PbO}_{(s)})$$

D'où

$$\Delta_r S_1^0 = 66,5 + \frac{11,7 \cdot 10^3}{1161} + 248,2 - 91,2 - \frac{3}{2} \times 205,2$$

$$\Delta_r S_1^0 = -74,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Rem : On a supposé le sulfure de plomb PbS étant solide, on s'est placé à une température inférieure à 1387 K.

- 2) $\Delta_r H_1^0 < 0$: la réaction est exothermique.

$\Delta_r S_1^0 < 0$: la réaction dans le sens 1 se fait avec diminution du nombre de moles gazeuses (le désordre diminue).

- 3) Loi de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K_1^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^0}{RT^2} < 0$ donc K_1^0 diminue quand T augmente.

\Rightarrow Une augmentation de la température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens endothermique) (loi de Van't Hoff).

- 4) $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \Delta_r S_1^0 \Rightarrow \Delta_r G_1^0 = -383,7 \cdot 10^3 - 74,2 \times T \text{ en J/mol}$

- 5) $K_1^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^0}{RT}\right) = 7,5 \cdot 10^{11} \gg 1$

\Rightarrow La réaction (1) est totale ou quantitative.

- 6) $Q = \prod_i a_i^{v_i} = \frac{P(\text{SO}_2)}{P^0} = \frac{\frac{n'P}{NP^0}}{\left(\frac{P(\text{O}_2)}{P^0}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{\frac{n'P}{NP^0}}{\left(\frac{nP}{NP^0}\right)^{\frac{3}{2}}}$

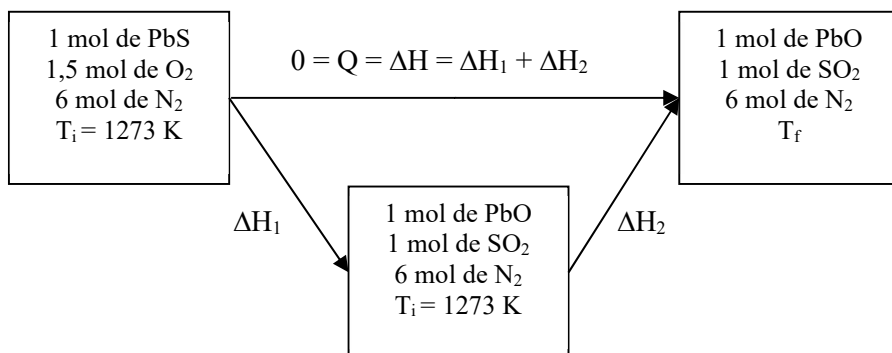
$$\Rightarrow Q = \frac{n'}{n^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{NP^0}{P}}$$

- 7) Si on augmente la pression totale P, alors Q diminue (les autres paramètres ne changent pas) ; donc pour réatteindre l'équilibre Q doit augmenter (à l'équilibre $Q = K^0$ et K^0 ne varie pas, car K^0 ne dépend que de T), donc l'équilibre se déplace dans le sens 1.

- 8) La présence de diazote augmente N, les autres paramètres restants constants, alors Q augmente ; donc pour réatteindre l'équilibre Q doit diminuer, donc l'équilibre se déplace dans le sens 2 \Rightarrow La réaction est défavorisée par l'utilisation de diazote.

Cependant, l'air étant gratuit et à portée de main, les industriels utilisent de l'air au lieu du dioxygène pur.

- 9) On suppose que la réaction se faisant rapidement, elle s'effectue à température $T_i = 1273 \text{ K}$, puis que la chaleur dégagée par cette réaction serve à échauffer le système final. On suppose donc que la transformation est adiabatique. On part de 1 mol de PbS et d'air en proportions stœchiométriques. D'où le schéma suivant :



Avec :

$$\begin{cases} \Delta H_1 = \Delta_r H_1^0 \times \xi_{\max} \\ \Delta H_2 = \sum_i n_i C_{pi}^0 (T_f - T_i) = C_{ptot}^0 (T_f - T_i) \end{cases}$$

Or : $\xi_{\max} = 1 \text{ mol}$ et

$$C_{ptot}^0 = C_{p(PbO(l))}^0 + C_{p(SO_2(g))}^0 + 6C_{p(N_2(g))}^0 = 260,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'où :

$$T_f = T_i - \frac{\xi_{\max} \Delta_r H_1^0}{C_{ptot}^0} = 2747 \text{ K}$$

Cette température est très grande, ce qui signifie que la réaction ne va pas se faire à 1273 K ; en réalité, la température du système va augmenter rapidement lors de la réaction et comme, plus la température est élevée, plus la réaction est défavorisée, la réaction de grillage ne va pas se faire. Il faut donc travailler avec une température initiale la plus faible possible, c'est pourquoi on se place dans le côté bas du domaine proposé.

Réduction du monoxyde de plomb

10) Pour la réaction (2), comme $\Delta_r G_2^0$ est donnée, on obtient directement K_2^0

grâce à :

$$K_2^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^0}{RT}\right) = 2,05 \cdot 10^8 \gg 1.$$

⇒ La réaction (2) est totale ou quantitative.

Problème 2 : Les bouées houlographes Waverider (Centrale 2 MP 2022)

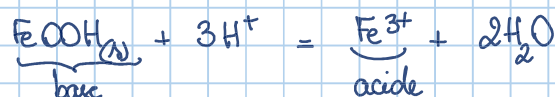
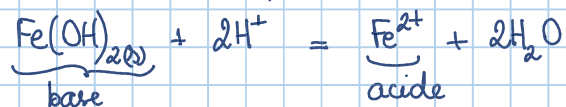
I. Prévention de la corrosion

I.A. Thermodynamique de la corrosion du fer

Q1)

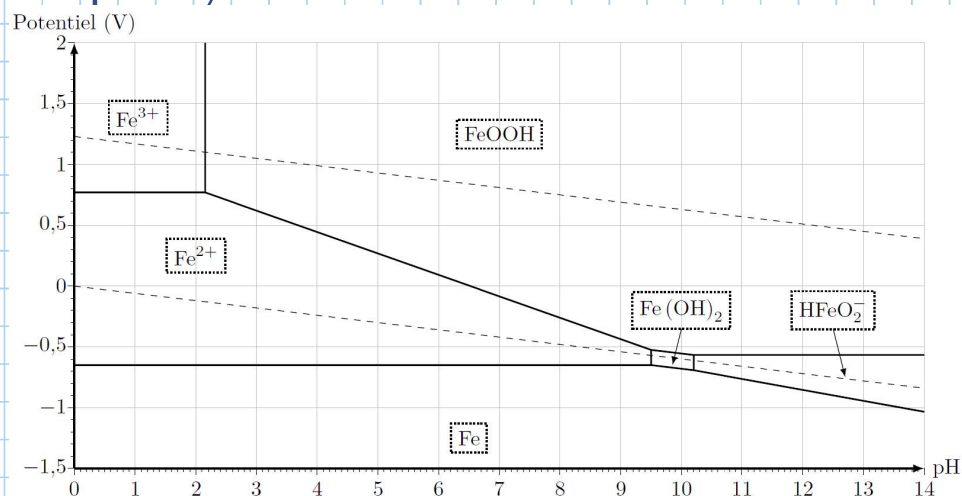
Espèce	$\text{Fe}_{(s)}$	$\text{FeOOH}_{(s)}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$
n.o(Fe)	0	+III	+II	+II	+III

Caractère acido-basique :



Règles d'attribution des domaines :

- * Plus le n.o du fer est faible, plus l'espèce sera dans un domaine de potentiel faible
- * les acides sont à gauche (pH faible), les bases à droite (pH élevé)



Formule de Nernst : $E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0,03 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ}\right)$

Sur la frontière, on a $[\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{tra}}$ et $E = -0,65 \text{ V}$ (lu sur le diagramme)

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,47 \text{ V}$$



$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Frontière $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} / \text{Fe}^{2+}$: $[\text{Fe}^{2+}] = c_{\text{tra}}$ et $\text{pH} = 9,5$

$$\Rightarrow K_s = c_{\text{tra}} (10^{-14+\text{pH}})^2 = 10^{-15} \Rightarrow \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$$

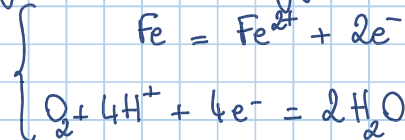


Formule de Nernst : $E = E^\circ(\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]c^\circ}\right)$

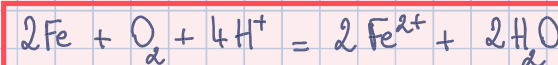
$$\Rightarrow E = E^\circ(\text{FeOOH}/\text{Fe}^{2+}) - 0,18 \text{ pH} + 0,06 \log\left(\frac{c^\circ}{c_{\text{tra}}}\right)$$

$$\text{pente : } -0,18 \text{ V/unité de pH}$$

Q4) O_2 et $\text{Fe}_{(s)}$ ont des domaines disjoints, le fer va être oxydé par le dioxygène en Fe^{2+} à $\text{pH} = 7$

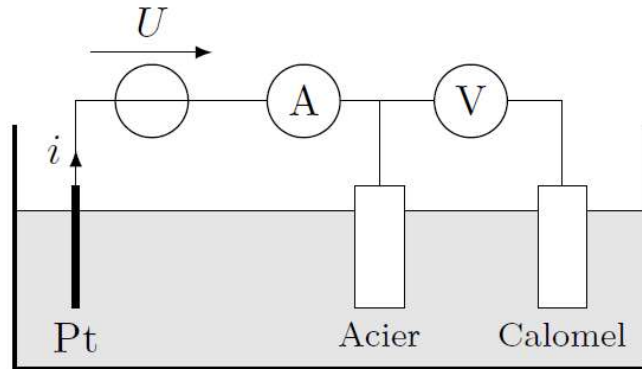


Bilan :

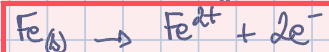


I.B - Cinétique de la corrosion de l'acier

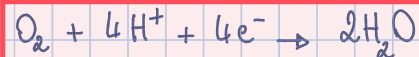
Q5) Montage à 3 électrodes : tension imposée entre les électrodes de platine et d'acier avec circulation d'un courant (mesuré par l'ampèremètre) ; tension mesurée entre les électrodes d'acier et de calomel saturé.



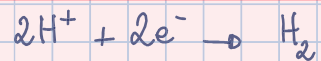
Q6) * zone (a) : $i > 0$ oxydation du fer solide en Fe^{2+} (pH=8,2)



* zone (b) : $i < 0$ réduction de O_2 en H_2O . On observe, le palier de diffusion du dioxygène dissout dans l'eau



* zone (c) : $i < 0$ (i important). On observe le mur du solvant



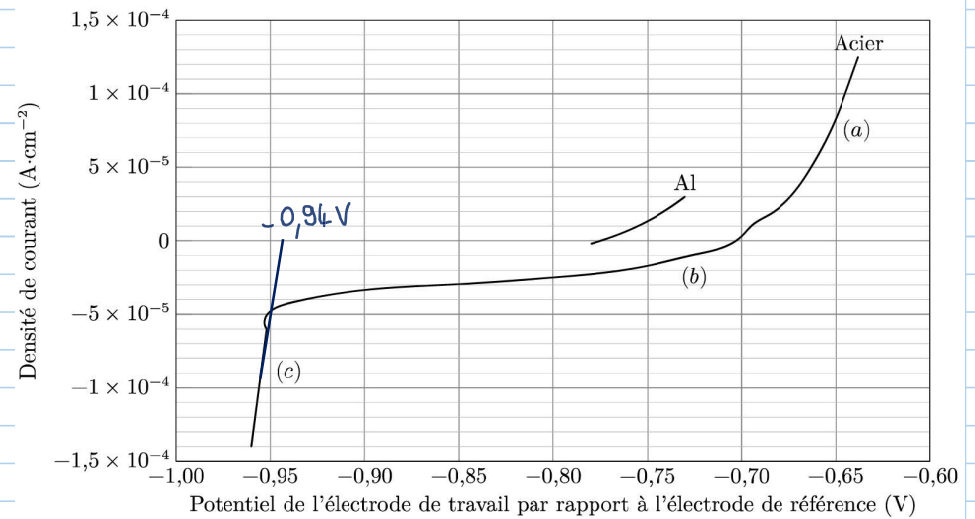
Q7) Couple H^+/H_2 (loi de Nernst) :

$$E = E^0(H^+/H_2) + 0,03 \log \left(\frac{[H^+]^2 P^0}{P_{H_2} c^2} \right)$$

$$\Rightarrow E = \underbrace{E^0(H^+/H_2)}_0 - 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = 8,2 \Rightarrow E = -0,49 \text{ V}$$

On prend $P_{H_2} = P^0$
(non donné dans l'énoncé)



On lit sur la courbe (pour $i = 0$) en prolongeant le mur du solvant

$$E_{\text{acier}} - E_{\text{calomel}} = -0,94 \text{ V} \Rightarrow E_{\text{acier}} = -0,69 \text{ V}$$

Sur tension cathodique : $\eta_c = E_{\text{acier}} - E = -0,20 \text{ V}$

Q8)

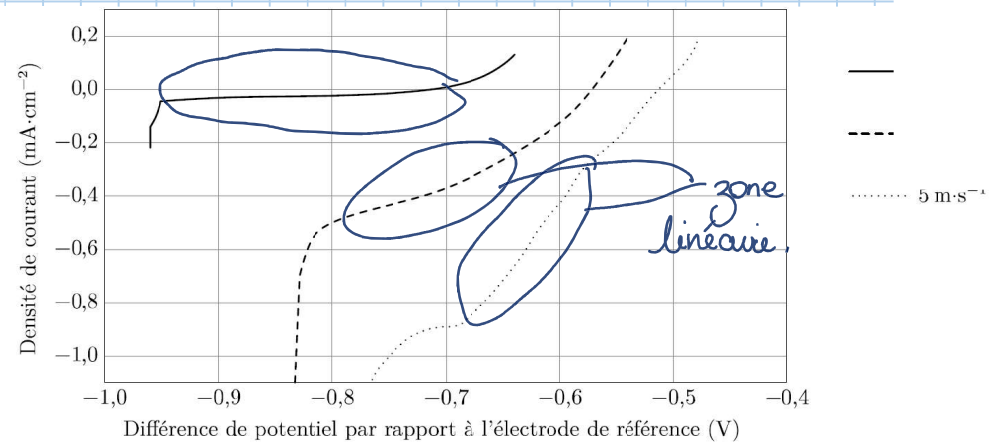
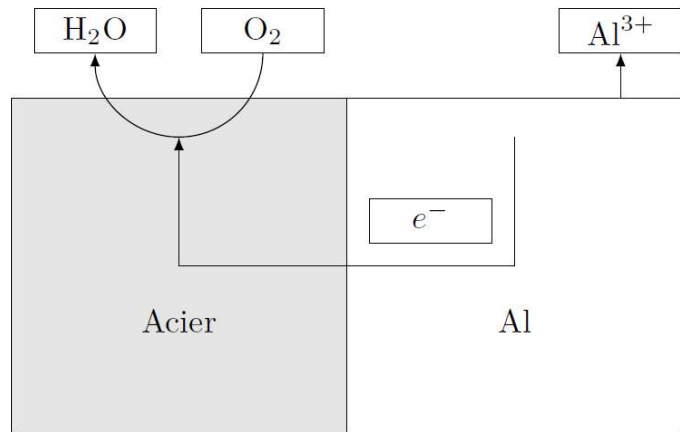


Figure B Courbes densité de courant-potentiel d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et s'écoulant à différentes vitesses

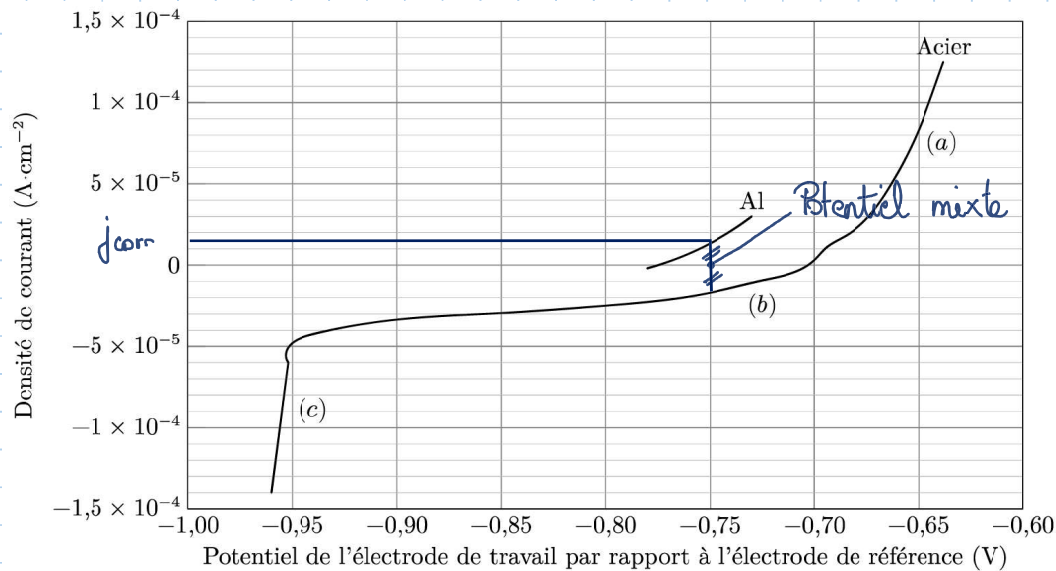
Q9) Plus la vitesse du fluide augmente, plus rapidement le dioxygène dissout est renouvelé, la limitation du courant liée à la cinétique de transport de O_2 est de moins en moins présente.

I.C. Protection par anode sacrificielle

Q10)



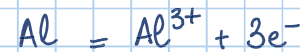
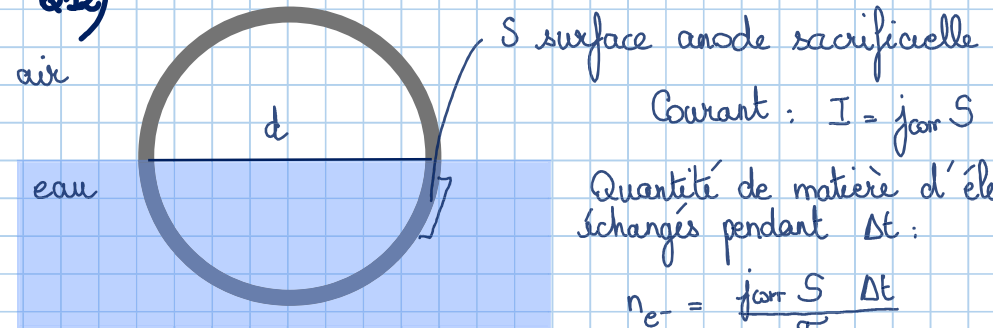
Q11)



On lit j_{corr} pour le potentiel mixte $E_{Al} - E_{cathod} \sim -0,75 V$

$$j_{corr} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$$

Q12)



Quantité de matière d'aluminium consommée: $n_{Al} = \frac{n_e}{3}$

Masse consommée $m_{Al} = n_{Al} M_{Al} = S \Delta e_{Al} \rho_{Al}$

$$\Rightarrow \frac{\Delta e_{Al}}{\Delta t} = \frac{j_{corr} M_{Al}}{3F \rho_{Al}} = 5,14 \times 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$$

Épaisseur consommée en une année:

$$\Delta e_{Al} = 0,162 \text{ mm}$$

Q13) Épaisseur consommée en 3 ans: $0,486 \text{ mm}$ (bateau immobile)

En tenant compte du mouvement du bateau: ($v = 5 \text{ m.s}^{-1}$)

$$\Delta e_{Al} = 2,3 \text{ cm en 3 ans } (j_{corr} = 8,49 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2})$$

Il faut bien changer l'anode tous les 3 ans.