

## **CONCOURS BLANC DE CHIMIE**

**PSI-MP\* 2022-2023**

**Durée : 1 heures 30 minutes**

**Calculatrice autorisée**

### **Consignes à respecter :**

Le candidat devra composer à l'encre bleue foncée ou noire non effaçable. Ne pas utiliser de correcteur (tipex par exemple). Pas de stylo plume ni de stylos «friction». Le candidat pourra réaliser des schémas ou mettre des résultats en évidence, en utilisant des couleurs, sauf le vert et le turquoise. Il est également possible d'utiliser des feutres ou des surligneurs.

# Problème 1 : Chasse au plomb (CCINP MP 2017)

## Partie I – Obtention du plomb à partir du minerai

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

Données

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Masse volumique du plomb solide :  $\rho = 11\,350 \text{ kg.m}^{-3}$

Températures de fusion sous une pression de 1 bar :

$T_f(\text{Pb}) = 596 \text{ K}$

$T_f(\text{PbO}) = 1\,161 \text{ K}$

$T_f(\text{PbS}) = 1\,387 \text{ K}$

Données thermodynamiques à 298 K :

Composé	Pb(s)	PbO(s)	PbS(s)	O <sub>2</sub> (g)	C(s)	CO <sub>2</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)
Enthalpie standard de formation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	- 219,0	- 120,4	0	0	- 393,5	- 296,8
Entropie molaire standard (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2

Enthalpie standard de fusion du plomb : à 596 K,  $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à 1 161 K,  $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 11,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 1 273 K : capacités thermiques molaires isobares en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

Composé	PbS (s)	O <sub>2</sub> (g)	PbO (l)	SO <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)
C <sub>p</sub> <sup>0</sup>	49,5	29,4	45,8	39 ,9	29,1

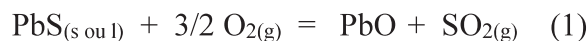
On supposera que, dans le domaine de température étudié,  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  sont indépendants de la température pour toutes les réactions chimiques envisagées.

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 :



**Q1** . 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.

**Q2** . La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

**Q3** . Justifier comment évolue l'équilibre (1) si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.

**Q4** . 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  $T > 1\,161 \text{ K}$ .

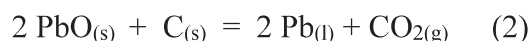
- Q 5 .** Calculer la constante d'équilibre  $K_1^0$  de la réaction à 1 273 K. Conclure.
- Q 6 .** Exprimer le quotient de réaction  $Q$  en fonction de la pression  $P$  exprimée en bar et des quantités de matière  $n$  pour  $O_2$ ,  $n'$  pour  $SO_2$  et  $N$  pour la totalité des gaz.
- Q 7 .** Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?
- Q 8 .** 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 1 273 K pour réagir entre eux. Le caractère rapide de la réaction totale permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

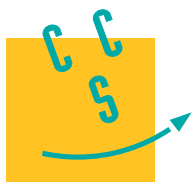
- Q 9 .** En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à 1 273 K ? Pourrait-on réaliser le grillage ?  
On ne peut pas baisser la température de réaction en dessous de 950 °C sinon le phosphate de plomb, qui se forme simultanément, ne serait pas décomposé. On ne peut donc travailler qu'entre 950 °C et 1 114 °C. Pourquoi se positionne-t-on plutôt du côté bas du domaine ?

### **Réduction du monoxyde de plomb**

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



- Q10.** 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.



## Les bouées houlographes Waverider

Depuis la fin des années 1960, la société néerlandaise Datawell développe des bouées houlographes commercialisées sous le nom de Waverider. Flottant à la surface de la mer, une telle bouée se déplace au gré des vagues de sorte qu'en enregistrant son mouvement, on accède aux caractéristiques de la houle. Le fonctionnement du Waverider repose sur une ingénieuse combinaison de principes physiques que ce problème aborde au travers de modèles simples.

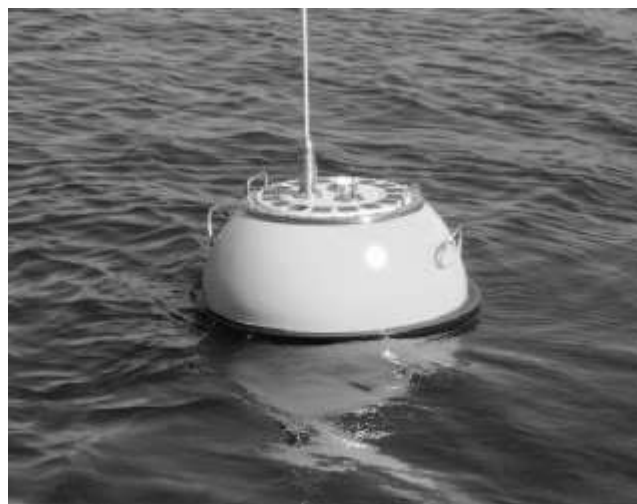


Figure 1 Photographies d'une bouée houlographe Waverider

Cet énoncé, formé de quatre parties largement indépendantes, est accompagné d'un document réponse à utiliser à plusieurs reprises et à rendre avec la copie. Diverses valeurs numériques et un formulaire d'analyse vectorielle sont regroupés à la fin du texte.

### I Prévention de la corrosion

La coque des bouées Waverider est faite d'acier AISI 316, un alliage de fer, de carbone (moins de 1 %) et de chrome. L'oxydation du chrome permet la formation d'une couche superficielle de passivation et rend en principe l'acier « inoxydable », donc apte à demeurer longtemps en milieu marin. Cependant, la présence d'ions chlorures entraîne une dégradation locale de la couche de passivation, déclenchant irrémédiablement la corrosion du fer. Dans cette partie, on étudie la corrosion de l'acier en milieu marin et le moyen choisi par Datawell pour s'en prémunir.

#### I.A – Thermodynamique de la corrosion du fer

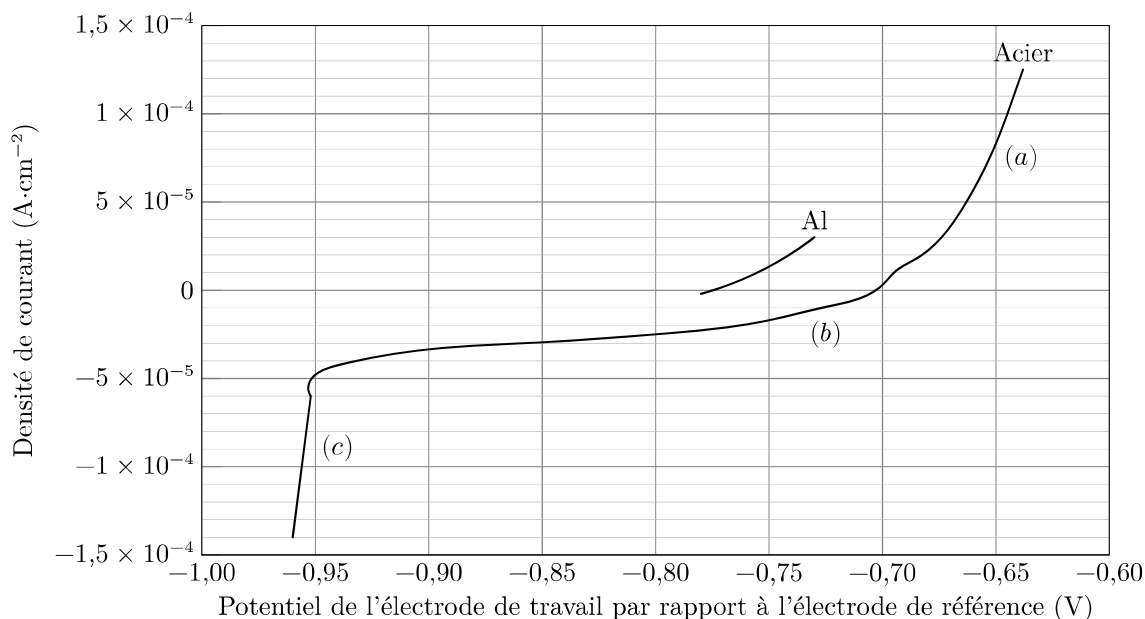
La figure A du document réponse est un diagramme potentiel-pH du fer tracé pour la concentration en espèces dissoutes  $C_{\text{tra}} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les espèces prises en compte sont  $\text{Fe}_{(\text{s})}$ ,  $\text{FeOOH}_{(\text{s})}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ ,  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$  et  $\text{HFeO}_2^{-}(\text{aq})$ . Les frontières associées aux couples d'oxydoréduction de l'eau ont été superposées en pointillés gris.

- Q 1. Compléter ce diagramme potentiel-pH en attribuant à chaque domaine une espèce contenant Fe.
- Q 2. À partir du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$  et le  $\text{p}K_s$  de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ .
- Q 3. Sans utiliser le diagramme, déterminer la pente de la frontière séparant  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{FeOOH}_{(\text{s})}$ .
- Q 4. À partir du diagramme, écrire la réaction se produisant quand une pièce de fer est laissée à l'abandon dans une solution aqueuse saturée en dioxygène et dont le pH vaut 7.

#### I.B – Cinétique de la corrosion de l'acier

Dans une étude publiée en 2016 dans la revue *Ocean Engineering*, Kim *et al.* analysent la corrosion de l'acier dans une solution aqueuse de chlorure de sodium modélisant l'eau de mer, saturée en dioxygène et de pH égal à 8,2. Afin de relever la courbe courant-potentiel d'une pièce d'acier, ils utilisent une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé, de potentiel  $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$ .

- Q 5.** Donner précisément le schéma du dispositif permettant d'enregistrer la courbe courant-potentiel.
- Q 6.** La courbe obtenue, en raisonnant en densité de courant, est représentée sur la figure 2. Quelles sont les réactions électrochimiques se produisant sur les portions repérées par les lettres (a), (b) et (c) ?



**Figure 2** Courbe densité de courant-potentiel d'une pièce d'acier plongeant dans une solution modélisant le milieu marin et courbe densité de courant-potentiel anodique pour l'aluminium

- Q 7.** Estimer numériquement la surtension cathodique associée au couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Dans leur étude, Kim *et al.* publient différentes courbes courant-potentiel obtenues pour le même système modèle, en modifiant la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour des électrodes (figure B du document réponse). En les exploitant, ils montrent que la densité de courant de corrosion  $j_{\text{corr}}$  dépend de la vitesse d'écoulement de l'eau salée autour de l'électrode. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 où seule la vitesse d'écoulement change entre les différentes mesures effectuées.

vitesse d'écoulement ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0	2	5
densité de courant de corrosion ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$1,79 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$8,49 \times 10^{-4}$

**Tableau 1** Valeurs des densités de courant de corrosion en fonction de la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode

- Q 8.** Pour chacune des courbes représentées sur la figure B, entourer la partie correspondant à un phénomène de limitation du courant lié à la cinétique de transport du dioxygène dissout dans l'eau.
- Q 9.** Proposer une interprétation qualitative à l'augmentation de la densité de courant de corrosion avec la vitesse d'écoulement du fluide autour de l'électrode.

### I.C – Protection par anode sacrificielle

Pour protéger de la corrosion la coque en acier inoxydable du Waverider, on lui associe une anode sacrificielle en aluminium. L'aluminium s'oxyde en  $\text{Al}^{3+}$ .

Pour comprendre le rôle de la pièce d'aluminium, on s'appuie sur la figure 2 sur laquelle la courbe densité de courant-potentiel anodique d'une pièce d'aluminium a été juxtaposée à celle de l'acier.

- Q 10.** Afin de décrire les phénomènes se produisant lorsque l'acier en contact avec l'aluminium est laissé à l'abandon dans un milieu marin, compléter le schéma de la figure C du document réponse en portant dans chaque cadre rectangulaire le nom d'une espèce physico-chimique.

On suppose que les pièces d'acier et d'aluminium présentent la même surface active et que les réactions électrochimiques s'y répartissent uniformément.

- Q 11.** Estimer numériquement la densité de courant de corrosion  $j_{\text{corr}}$  associée à cette situation, en  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Dans ces conditions, une certaine épaisseur  $\Delta e_{\text{Al}}$  d'aluminium est consommée pendant une durée  $\Delta t$ .

- Q 12.** Déterminer l'expression de  $\Delta e_{\text{Al}}/\Delta t$  en fonction de  $j_{\text{corr}}$ ,  $\mathcal{F}$ ,  $\rho_{\text{Al}}$ ,  $M_{\text{Al}}$ , puis calculer numériquement l'épaisseur d'aluminium consommée en une année.

- Q 13.** La sphère d'acier inoxydable présente un diamètre de 70 cm et les anodes d'aluminium une surface de l'ordre de  $30 \text{ cm}^2$  et une épaisseur de 3 cm. Le constructeur recommande de renouveler ces anodes tous les trois ans. Confronter ces données aux résultats de la question précédente et proposer une explication aux éventuelles divergences.

## Données numériques

Masse molaire de l'aluminium	$M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse volumique de l'aluminium	$\rho_{\text{Al}} = 2,72 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Produit ionique de l'eau	$K_e = 1 \times 10^{-14}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$
Accélération de la pesanteur	$g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$	

Potentiels standards

Couple	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$
$E^\circ$	1,23 V	0 V

---

• • • FIN • • •

---