DS2 de Chimie du 22/11/25

Durée 2h

Calculatrice autorisée

Rappel des consignes :

Présentation de la copie :

- *Laisser une marge à gauche pour la notation.*
- *Encadrer ou souligner les résultats.*
- *Donner le numéro complet de la question à laquelle vous répondez.*

Rédaction :

- *Répondre précisément aux questions posées*
- *Respecter les notations de l'énoncé.*
- *Ne pas utiliser d'abréviations (sauf si elles ont été définies)*
- *Justifier tous les résultats.*
- *Rédiger de façon claire, précise et concise.*
- *Citer le nom des lois utilisées.*
- *Toujours donner un résultat littéral (avant de faire éventuellement l'application numérique), sans application numérique intermédiaire, sans mélanger littéral et numérique.*
- *Contrôler l'homogénéité du résultat.*

Applications numériques :

- *Donner un nombre raisonnable de chiffres significatifs.*
- *Arrondir correctement la valeur donnée par la calculatrice.*
- *Ne jamais oublier les unités.*
- *Contrôler que l'ordre de grandeur est raisonnable.*
- *Ne jamais réutiliser le résultat arrondi d'une application numérique précédente (pour éviter les erreurs d'arrondis)*

La notation prendra en compte le respect de ces consignes (aucun point pour un résultat non homogène, des points de rédaction…)

Problème 1 : La chasse au plomb

Ce sujet s'intéresse à un usage particulier du métal plomb très répandu dans le monde.
Les différentes parties sont indépendantes. La partie I s'intéresse à un procédé chimique de fabrication du plomb à partir du minerai. Le caractère toxique sera évoqué dans la partie II.
Les données utiles sont placées en en tête de chaque partie.

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 J.mol^{-1}K^{-1}
Masse volumique du plomb solide : $\rho = 11\,350$ kg. m^{-3}
Températures de fusion sous une pression de 1 bar :
T_f (Pb) = 596 K
T_f (PbO) = 1 161 K
T_f (PbS) = 1 387 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, $\Delta_{fus} H^0$ = 4,8 kJ.mol^{-1}
Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à 1 161 K, $\Delta_{fus} H^0$ = 11,7 kJ.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

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 :

$$PbS_{(s\ ou\ l)} + 3/2\ O_{2(g)} = PbO + SO_{2(g)} \quad (1)$$

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 K et T < 1 161 K.
On se place à 1161 K < T < 1387 K.
Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ\left(PbO_{(l)}\right)$ et l'entropie standard $S^\circ\left(PbO_{(l)}\right)$ de $PbO_{(l)}$.
Exprimer alors l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S_1^\circ$ de la réaction (1) dans cet intervalle de température.
Vérifier que leurs valeurs numériques sont : $-383{,}7\ kJ.mol^{-1}$ et $-74{,}2\ \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

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 K .

Q28. Calculer la constante d'équilibre $K_1{}^0$ de la réaction à 1 273 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 1 273 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 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 ?

Equilibre entre le plomb solide et le plomb liquide : $Pb_{(s)} = Pb_{(l)}$

Q33. Quelle relation existe-t-il entre les potentiels chimiques standard du plomb solide et liquide à la température T_f(Pb) = 596 K ? En déduire l'entropie standard de fusion du plomb. La calculer numériquement.

Partie II – Toxicité

En France, après plusieurs reports d'interdiction, la grenaille de plomb est théoriquement interdite depuis l'arrêté du 21 mars 2002 sur les zones humides ou pour des tirs portant vers des zones humides. Il s'agit d'une mesure de protection des espèces animales et de l'homme car le plomb est un produit hautement toxique, mutagène, potentiellement cancérigène et inutile à l'organisme.
La maladie consécutive à l'ingestion de plomb s'appelle le saturnisme. Elle engendre de graves troubles et est mortelle pour le gibier et les jeunes enfants. Dans l'organisme le plomb, sous la forme de l'ion plombeux Pb^{2+}, après passage par le sang se fixe sur les os dans lesquels il remplace l'ion calcium Ca^{2+}. Sa période (temps de demi-vie) vaut 30 jours dans les tissus mous et 20 ans dans les os et les dents. Il s'agit donc d'un grave problème de santé publique à endiguer. La législation française considère qu'une eau potable ne doit pas contenir plus de 10 µg d'élément Pb par litre.

Les réactions de mise en solution sont liées aux équilibres :

$Pb(OH)_{2,\,solide} = Pb^{2+} + 2\,HO^-$ avec $pK_{s1} = 14{,}4$
et $PbO + H_2O = HPbO_2^- + H^+$ avec $pK_{s2} = 15{,}4$

Q36. Établir que la solubilité s du plomb dans l'eau est la somme de deux termes qui dépendent du pH. Montrer que la solubilité passe par un extremum pour un pH dont vous établirez l'expression.

Calculer le minimum de solubilité en $\mu g.L^{-1}$ sachant que la masse molaire du plomb vaut $M(Pb) = 207{,}2\ g.mol^{-1}$.

Indication : Les seules espèces du plomb présentes en solution sont les ions Pb^{2+} et $HPbO_2^-$.

Problème 2 : Survivre sur Mars

L'histoire du film The Martian (Seul sur Mars) de Ridley Scott, montre comment un homme, Mark Watney, survit seul sur Mars grâce à ses connaissances scientifiques. L'environnement hostile de la planète représente une contrainte de taille pour les ingénieurs et les scientifiques qui travaillent pour que des hommes puissent un jour poser le pied sur la planète rouge. La NASA annonce un vol habité pour Mars dans les années 2030, l'hypothèse du film n'est donc pas irréaliste. Même si cette histoire repose sur des travaux scientifiques et des techniques aérospatiales actuelles, on peut se demander si l'histoire est bien réaliste.

Mark Watney est bien conscient que l'eau est l'une des clefs de sa survie sur Mars. Il n'en manque pas grâce à l'ingéniosité des procédés développés dans le domaine spatial mais il a besoin d'énormes quantités d'eau pour arroser ses plants de pomme de terre et assurer son alimentation en attendant l'aide hypothétique de la Terre. Heureusement, outre sa qualité de botaniste, il a des notions élémentaires de mécanique, de physique et de chimie. Mark Watney estime avoir besoin de 600 L d'eau, qu'il décide d'obtenir par combustion de dihydrogène par le dioxygène. Il peut obtenir le dihydrogène par décomposition de l'hydrazine et le dioxygène par réduction du CO_2 en CO à haute température (800 °C) selon la réaction $2CO_2 \rightarrow O_2 + 2CO$ en phase gazeuse.

L'hydrazine dont il souhaite tirer le dihydrogène avant de le « brûler » pour former l'eau est un carburant notamment utilisé dans la conquête spatiale. Les réactions chimiques de décomposition de l'hydrazine en molécules de N_2 et H_2, en présence d'iridium comme catalyseur, sont les suivantes (en phase gazeuse) :

$$3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$$
$$N_2H_4 = N_2 + 2H_2$$
$$4NH_3 + N_2H_4 = 3N_2 + 8H_2$$

Elles se résument à :
$N_2H_4 = N_2 + 2H_2$

Obtention du dihydrogène :

Q 1. Proposer des formules de Lewis pour l'hydrazine N_2H_4 , l'ammoniac NH_3 et le diazote N_2 .

Q 2. Déterminer le volume d'hydrazine (densité 1,02) nécessaire pour obtenir les 600 L d'eau liquide voulus par Mark Watney.

Q 3. La présence du catalyseur d'iridium modifie-t-elle l'état d'équilibre ?

Q 4. L'iridium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées avec une densité de 22,5. Représenter cette maille cristalline. Estimer le rayon atomique de l'iridium.

Obtention du dioxygène :

Q 5. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction $2CO_2 = O_2 + 2CO$ à 800 °C en phase gazeuse. Commenter.

Q 6. A l'équilibre, exprimer la constante d'équilibre en fonction du taux de conversion (noté x) du dioxyde de carbone CO_2, de la pression P et de P°. Compte tenu des ordres de grandeur, donner une valeur numérique approchée de x (le taux de conversion de CO_2 à l'équilibre) à 800°c sous la pression P = P° = 1 bar.

Obtention de l'eau :

Q 7. Ecrire la réaction de combustion du dihydrogène. La température initiale est de 300 K. Calculer la température maximale atteinte si on part d'un mélange stœchiométrique

- **a.** sans composé inactifs.
- **b.** avec les composés inactifs issus des réactions précédentes (seulement CO et N_2, on suppose avoir piégé tout le CO_2 restant).

Données

Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}314\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$
Masses molaires (g·mol^{-1})	H = 1, C = 12, N = 14, O = 16 Ir = 192

Grandeurs thermodynamiques entre 0 °C et 1000 °C (approximation d'Ellingham)

	$CO_{2\,(g)}$	$O_{2\,(g)}$	$CO_{(g)}$	$H_{2\,(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$N_{2\,(g)}$
Enthalpie standard de formation (kJ·mol^{-1})	−394		−111		−242	
Entropie standard molaire ($\text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$)	214	237	198	130	189	192
Capacité thermique molaire ($\text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$)	49,0	34,0	32,0	30,0	37,0	29,1