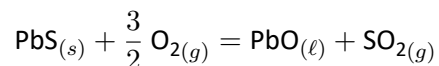


## Grillage du sulfure de plomb

Le plomb métallique peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb, appelé galène. La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb. On s'intéresse dans cet exercice à l'étape de grillage où le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation se produit :



Dans tout l'exercice, on se place dans le domaine  $1161 \text{ K} < T < 1387 \text{ K}$ .

Les données sont en fin d'énoncé.

- 1) Justifier pourquoi l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction sont différentes pour  $T$  supérieure ou inférieure à 1161 K. Les calculer.
- 2) La réaction est-elle endothermique ou exothermique? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
- 3) Justifier comment évolue l'équilibre si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.
- 4) Donner l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction en fonction de la température  $T$ .
- 5) Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction à 1273 K. Conclure.
- 6) Exprimer le quotient réactionnel  $Q_r$  en fonction de la pression  $P$  et des quantités de matière  $n_1 = n_{\text{O}_2}$ ,  $n_2 = n_{\text{SO}_2}$  et  $N = \sum n_{\text{gaz}}$  pour la totalité des gaz.
- 7) Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?
- 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 utilisent de l'air plutôt que du dioxygène pur ?  
Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air, sont portés à 1273 K pour réagir entre eux. Le caractère rapide et total de la réaction permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.
- 9) 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 ?
- 10) 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 1114 °C. Pourquoi se positionne-t-on plutôt du côté bas du domaine ?

Données :

- Températures de fusion sous 1 bar :

$$T_{\text{Pb}} = 596 \text{ K} \quad T_{\text{PbO}} = 1161 \text{ K} \quad T_{\text{PbS}} = 1387 \text{ K}$$

- Enthalpie standard de formation en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 298 K ;
- Entropie molaire standard en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 298 K :

Entité	$\text{Pb}_{(s)}$	$\text{PbO}_{(s)}$	$\text{PbS}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{C}_{(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
$S_m^\circ$	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2

- Enthalpie standard de fusion de à leur température de fusion respective :

$$\Delta_{fus} H_{\text{Pb}}^\circ = 4,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta_{fus} H_{\text{PbO}}^\circ = 11,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- Capacité thermique molaire à pression constante en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 1273 K :

Entité	$\text{PbS}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{PbO}_{(\ell)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
$C_p^\circ$	49,5	29,4	45,8	39,9	29,1

On supposera que dans le domaine de température étudié  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont indépendants de la température.

Les phases solides sont non miscibles.



Correction

## Correction

1) La température de 1161 K correspond à la température de fusion de l'oxyde de plomb PbO, ce qui modifie légèrement ses grandeurs standard de formation. D'après la loi de Hess,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \underbrace{\Delta_f H_{\text{PbO}(s)}^\circ + \Delta_{fus} H_{\text{PbO}}^\circ}_{= \Delta_f H_{\text{PbO}(\ell)}^\circ} + \Delta_f H_{\text{SO}_2(g)}^\circ - \Delta_f H_{\text{PbS}(s)}^\circ - \frac{3}{2} \Delta_f H_{\text{O}_2(g)}^\circ \\ &= -383,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

De même,

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \underbrace{S_{m,\text{PbO}(s)}^\circ + \frac{\Delta_{fus} H_{\text{PbO}}^\circ}{T_{fus,\text{PbO}}}}_{= S_{m,\text{PbO}(\ell)}^\circ} + S_{m,\text{SO}_2(g)}^\circ - S_{m,\text{PbS}(s)}^\circ - \frac{3}{2} S_{m,\text{O}_2(g)}^\circ \\ &= -74,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2) On a  $\Delta_r H^\circ < 0$  donc la transformation est exothermique. Par ailleurs, il y a consommation de gaz au cours de la transformation ( $\sum \nu_{gaz} = -1/2 < 0$ ), il est donc logique d'obtenir  $\Delta_r S^\circ < 0$ .

3) D'après le principe de modération de Le Châtelier, le système réagit en évoluant dans le sens endothermique, qui est ici le sens inverse, conduisant à la formation de PbS et à la consommation de PbO.

C'est confirmé par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

donc  $K^\circ$  est une fonction décroissante de la température. Ainsi, partant d'un état d'équilibre, et juste après l'élévation de température, le quotient de réaction est inchangé alors que la constante d'équilibre a diminué. Le système évolue donc en sens inverse pour retrouver l'équilibre.

4) Par définition,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

5) Par définition,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = 7,5 \cdot 10^{11} \gg 1$$

La transformation est donc quasi-totale, ce qui est favorable.

6) L'activité d'un gaz s'exprime par :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{n_i P}{N P^\circ}$$

Ainsi :

$$Q_r = \frac{n_2}{n_1^{3/2}} \sqrt{\frac{N P^\circ}{P}}$$

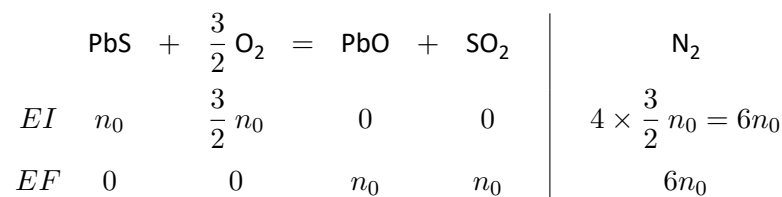
7) On raisonne à température fixée, donc  $K^\circ$  n'est pas modifiée. D'après la question précédente,  $Q_r$  diminue si  $P$  augmente, donc pour retrouver l'équilibre  $Q_r$  doit ré-augmenter : le système évolue en sens direct.

8) La présence du diazote augmente  $N$  sans autre impact : elle tend donc à augmenter  $Q_r$  et ainsi à favoriser un déplacement de l'équilibre en sens inverse, ce qui est défavorable à la réaction. On utilise de l'air pour des raisons économiques : purifier du dioxygène coûte cher.

9) On décompose la transformation thermodynamique réelle en une suite de deux transformations : d'abord la transformation chimique isotherme puis l'échauffement des produits. Comme l'enthalpie est une fonction d'état,

$$\Delta H = 0 = n_0 \Delta_r H^\circ + C_{p,\text{prod}}^\circ (T_f - T_i)$$

Exprimons maintenant la capacité thermique des produits  $C_{p,\text{prod}}^\circ$ , en s'appuyant sur un bilan de matière.



Ainsi,

$$\frac{C_{p,\text{prod}}^\circ}{n_0} = C_{p,\text{PbO}}^\circ + C_{p,\text{SO}_2}^\circ + 6 C_{p,\text{N}_2}^\circ = 260,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Finalement,

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p,\text{prod}}^\circ/n_0} = 2747 \text{ K}$$

Il s'agit d'une température très élevée, donc très défavorable à la réaction d'après la question 3.

10) Même argument que précédemment : on ne veut pas que la température augmente trop car c'est défavorable, on a donc tout intérêt à partir d'une température initiale elle-même déjà basse.