Université de Bourgogne 2024-2025

Licence 3 Chimie

# Contrôle terminal de Réactivités des solides inorganiques (UE 63) (2h00)

**Calculatrice autorisée**
**Il sera tenu compte de la rédaction et de la présentation**

---

## LE PLOMB

**Ce problème comporte trois parties (A, B et C) totalement indépendantes. Toute réponse non justifiée ne sera pas prise en compte.**

*Le plomb constitue 0,014 % en masse de la croûte terrestre, ce qui le place parmi les métaux industriels. Sa métallurgie, très ancienne, est importante du fait de la grande variété d'utilisation de ce métal ou de ses dérivés : alliages (par exemple pour la soudure), accumulateurs, protection contre les radiations ionisantes.*

### A. Réduction de l'oxyde de plomb (7,5 pts)

L'oxyde de plomb PbO est réduit dans un haut-fourneau en présence de coke. Deux réducteurs peuvent intervenir : le carbone et le monoxyde de carbone. L'étude des réactions correspondantes est réalisée à l'aide du diagramme d'Ellingham donné en annexe (figure 1).

**A-1.** Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham et justifier le fait que le diagramme comporte un ensemble de segments de droite.

Sur la figure 1 sont représentées les droites d'Ellingham relatives aux couples CO(g) / C(s) [courbe (a)], $CO_2$(g) / C(s) [courbe (b)] et $CO_2$(g) / CO(g) [courbe (c)].

**A-2.** Que peut-on dire de la stabilité du monoxyde de carbone ? Montrer que le diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes peut se simplifier. Le diagramme simplifié sera utilisé dans la suite du problème.

**A-3.** Déterminer, en exploitant le diagramme d'Ellingham, la température à partir de laquelle la réduction de l'oxyde de plomb par le carbone est possible dans les conditions standard.

**A-4.** Ecrire l'équation bilan de la réaction correspondante pour $T < 600$ K.

**A-5.** Donner l'expression de l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température.

**A-6.** Que se passe-t-il pour $T > 980$ K si on met en présence de l'oxyde de plomb et du carbone ? Ecrire la(es) réaction(s).

**A-7.** Si le système décrit par la(es) réaction(s) de la question **6-** se trouve en défaut de carbone, la réduction de l'oxyde de plomb est-elle toujours possible ? Si oui, écrire la(es) réaction(s).

## B. Les accumulateurs au plomb (7,5 pts)

On supposera dans toute cette partie que l'on peut assimiler activité et concentration et que la température est fixée à 25°C. Un accumulateur au plomb, tel que ceux utilisés pour les voitures à moteur thermique, est constitué :
- d'une lame de plomb,
- d'une couche (poreuse) de dioxyde de plomb $PbO_2$ déposée sur une lame de plomb.

Les deux électrodes plongent dans un même électrolyte constitué d'une solution concentrée d'acide sulfurique de pH inférieur à 0,5. On s'intéressera ici à quelques points relatifs à la réactivité des électrodes. La figure 2 **en annexe** (à rendre avec la copie) représente le diagramme E - pH simplifié du plomb pour une concentration $C_0$ en plomb égale à 1 $mol.L^{-1}$.

**B-1.** Faire un schéma *soigné* de l'accumulateur, en mode « cellule galvanique », en précisant le sens de circulation des électrons, la polarité et le nom de chaque électrode, ainsi que les réactions s'y produisant.

**B-2.** Indiquer sur ce diagramme, en justifiant votre raisonnement, les domaines de prédominance ou d'existence des espèces suivantes : $Pb^{2+}$, Pb, PbO, $PbO_2$, $Pb_3O_4$.

**B-3.** Retrouver l'équation de la droite séparant les domaines de $PbO_2$ et $Pb^{2+}$. Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $PbO_2$/ $Pb^{2+}$ d'après le diagramme potentiel-pH.

**B-4.** Tracer, sur le même graphe, en justifiant votre raisonnement, le diagramme potentiel-pH relatif aux couples de l'eau. On considérera que la pression partielle des espèces gazeuses est égale à 1 bar.

**B-5.** **a)** Que peut-on dire, en fonction du pH, de la stabilité du plomb en milieu aqueux ? Ecrire l'équation bilan de la (ou des) réaction(s) susceptible(s) de se produire.

**b)** Ecrire l'équation bilan de la réaction spontanée entre Pb et $PbO_2$ au pH d'un accumulateur. Comment nomme-t-on une telle réaction (et/ou la réaction inverse) ?

**c)** Que peut-on dire a priori de la cinétique des réactions étudiées aux questions **B-5.a)** et **B-5.b)** dans le contexte d'un accumulateur au plomb (surtout lorsque le véhicule est à l'arrêt!) ?

**B-6.** A pH=0,5, et pour une concentration en $Pb^{2+}$ égale à 1 $mol.L^{-1}$, montrer qu'une lecture graphique permet de déterminer la *fem* d'un accumulateur au plomb.

**B-7.** En fait en milieu sulfate l'ion $Pb^{2+}$ forme un composé peu soluble $PbSO_4$ qui se dépose en surface de l'anode. Sachant que la concentration en $SO_4^{2-}$ dans une solution d'acide sulfurique à pH=0,5 vaut $1,3.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$, montrer que la concentration en $Pb^{2+}$ dans la solution est de l'ordre de $10^{-6}$ $mol.L^{-1}$.

**B-8.** Dans ces conditions de concentration comment sont modifiées les frontières $Pb^{2+}$/Pb et $PbO_2$/$Pb^{2+}$ ? Reporter ces frontières sur le diagramme E-pH pour la concentration en $Pb^{2+}$ calculée précédemment, et déterminer la nouvelle valeur de *fem* à pH=0,5.

*Cette partie ne porte pas sur le Plomb car ce n'est pas un métal de transition.*

**C. Les complexes (5 pts)**

Les complexes octaédriques formés à partir d'un métal appartenant à la première série des métaux de transition existent, selon la nature des ligands soit à l'état haut spin soit à l'état bas spin.

**C-1.** Cette propriété est-elle vraie pour toutes les configurations électroniques ?

**C-2.** Pourquoi n'observe-t-on que des complexes tétraédriques haut spin ?

**C-3.** Avec les métaux de transition des 2e et 3e série, pourquoi n'observe-t-on que des complexes octaédriques bas spin ?

$Fe_3O_4$ est un oxyde qui adopte une structure spinelle.

**C-4.** Rappeler ce qu'est une structure spinelle.

**C-5.** Montrer que $Fe_3O_4$ est un spinelle inverse, sachant que la configuration électronique du fer est [Ar] $4s^2$ $3d^6$.

**C-6.** Quelle propriété, le spinelle inverse, confère-t-il à $Fe_3O_4$ ?

## Données

Dans tous les calculs, les gaz seront assimilés à des gaz parfaits et les phases solides seront considérées comme non miscibles. Les indices (s) et (g) désignent respectivement les espèces en phase solide et en phase gazeuse.

♦ **Enthalpies libres standard de réaction :**

$C\ (s) + O_2\ (g) = CO_2\ (g)$ $\quad\quad$ $\Delta_r G°_1 = -\ 393 - 0{,}003T$ (kJ.mol$^{-1}$)

$2\ Pb\ (s) + O_2\ (g) = 2\ PbO\ (s)$ $\quad\quad$ $\Delta_r G°_2 = -\ 438 + 0{,}202T$ (kJ.mol$^{-1}$) pour $T \in [0, 600\ K]$

♦ **Produit de solubilité (à 25°C) :**

$pK_s(PbSO_4) = 7{,}8$

♦ **Potentiels redox standard (à pH = 0 et 25°C) :**

| Couple redox | $Pb^{2+}/Pb$ | $O_2/H_2O$ | $H^+/H_2$ |
|---|---|---|---|
| E° (V/ENH) | - 0,13 | 1,23 | 0,00 |

On considérera que $\frac{RT\ln(10)}{F} = 0{,}06$ à 25°C.

# ANNEXES

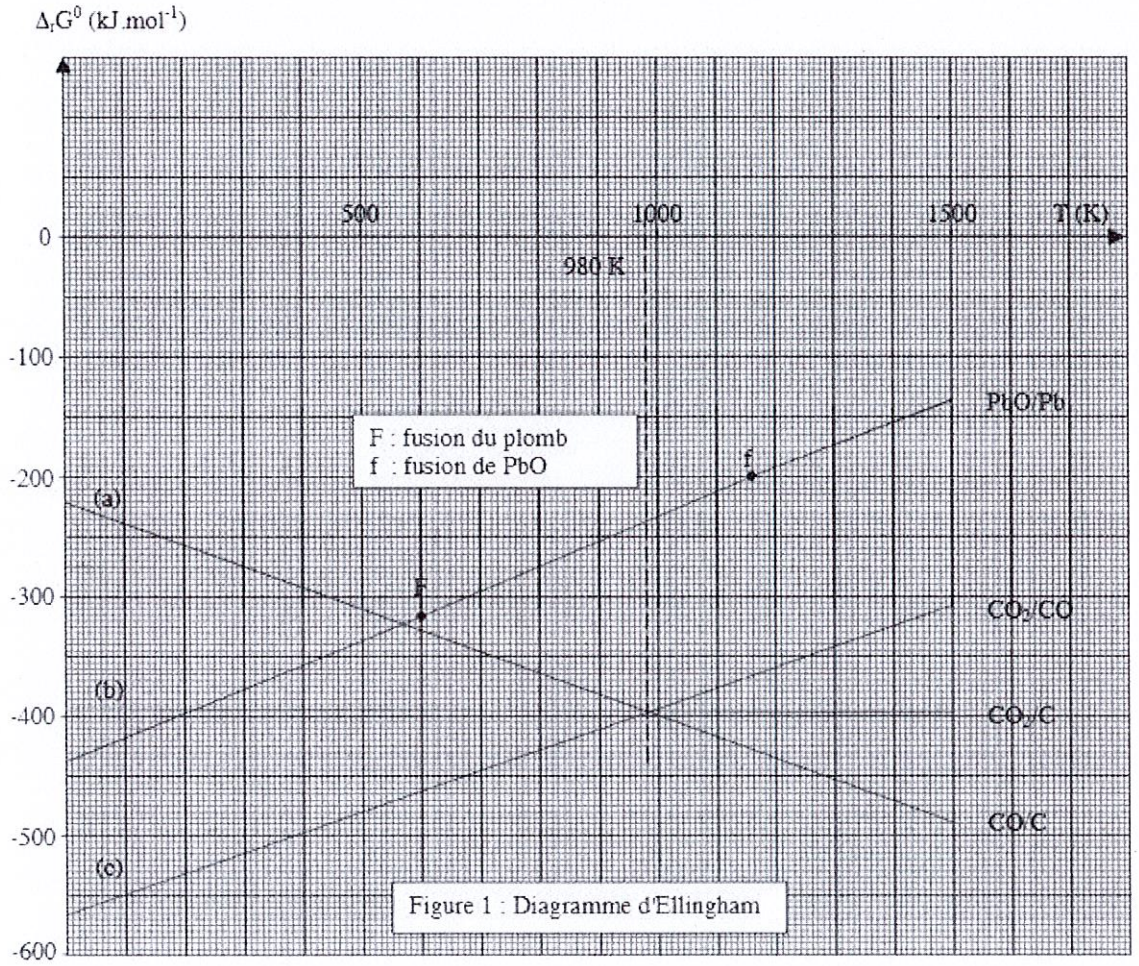


Figure 1 : Diagramme d'Ellingham

**Figure 1**

Nom/prénom : Date :

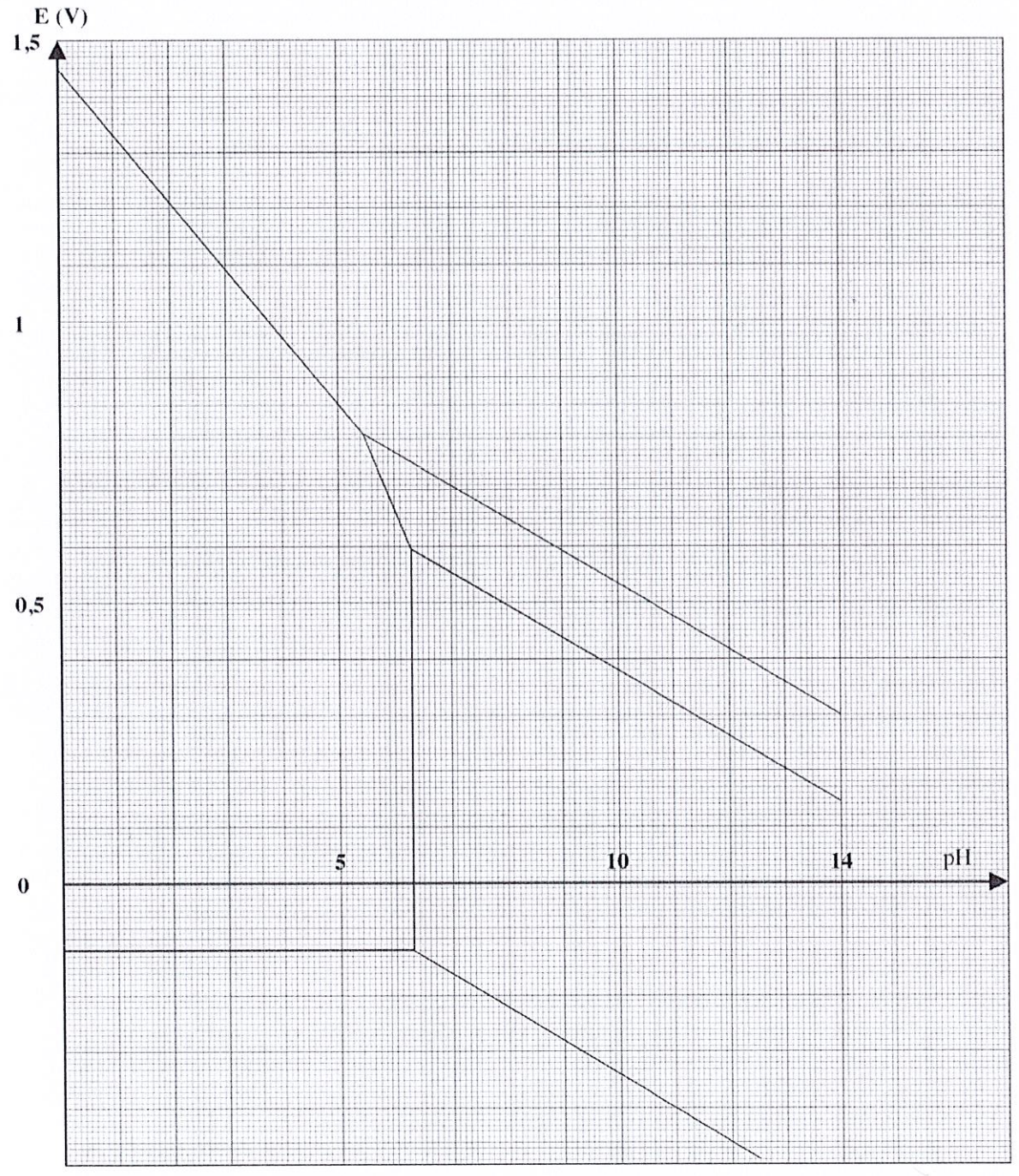


Figure 2