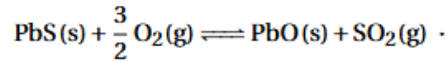


Données On considère que les enthalpies standard de formation et les capacités thermiques molaires à pression constante ne varient pas dans les intervalles de température considérés.

Espèce	PbS(s)	PbO(s)	O ₂ (g)	SO ₂ (g)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ à 298 K	-100,4	-217,4	0	-296,8	0
$C_{p,m}^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	49,5	45,8	29,4	39,9	29,1

Le minerai de plomb contient essentiellement de la galène PbS(s). Afin d'éliminer le soufre, il faut d'abord effectuer une opération que l'on appelle grillage. La réaction correspondante a pour équation :



Afin de décomposer le sulfate de plomb PbSO₄(s) qui peut se former au cours du grillage, la température doit être au moins égale à 1223 K.

1. A l'aide des données, exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction de grillage à 298 K. Commenter le signe de la valeur numérique obtenue.

On admet pour la suite de l'exercice que l'enthalpie standard de la réaction de grillage ne varie pas avec la température :

$$\Delta_r H^\circ (1223 \text{ K}) \approx \Delta_r H^\circ (298 \text{ K})$$

2. Les réactifs considérés sont le minerai et de l'air, sachant que la composition molaire de l'air est de 80 % de diazote et 20 % de dioxygène. On introduit les réactifs dans les proportions stœchiométriques de la réaction. Ils entrent à la température de 298 K et la réaction a lieu à 1223 K. Schématiquement, on pourra considérer que la chaleur dégagée à pression constante sert à échauffer uniquement les réactifs entrants.
 - (a) En supposant la transformation totale et adiabatique, déterminer la température à laquelle sont portés les réactifs grâce au transfert thermique dégagé par la réaction à 1223 K.
 - (b) La réaction peut-elle alors être auto-entretenu (dans ce cas, il faudrait prévoir un système de refroidissement) ou doit-on apporter de l'énergie pour porter les réactifs entrants jusqu'à la température de 1223 K?
3. En réalité, le minerai n'est pas de la galène pure et contient un mélange de PbS(s) et de gangue dont la capacité thermique molaire vaut $48 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déterminer la fraction molaire du minerai en galène PbS(s) qui permet d'obtenir une élévation de température des réactifs limitée à 1223 K.

Réponse :

- 1) Enthalpie standard de réaction à 298 K :

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{PbO}_{(s)}) + \Delta H_f^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - \Delta H_f^\circ(\text{PbS}_{(s)}) - 1,5 \Delta H_f^\circ(\text{O}_{2(g)}) \\ &= -217,4 - 296,8 + 100,4 = -413,8 \text{ kJ mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

La réaction est exothermique, elle libère de la chaleur.

- 2) a) Raisonnons pour un avancement $x_f = 1 \text{ mol}$, les espèces chauffées de 298 K à la température T avec la chaleur libérée par la réaction sont :

$$\text{PbS}_{(s)} : 1 \text{ mol}, \quad \text{O}_{2(g)} : 1,5 \text{ mol}, \quad \text{N}_{2(g)} : 6,0 \text{ mol}$$

La capacité thermique totale de ces espèces est :

$$C_p^\circ = C_{p,m}^\circ(PbS_{(s)}) + 1,5 C_{p,m}^\circ(O_{2(g)}) + 6,0 C_{p,m}^\circ(N_{2(g)}) = 49,5 + 1,5 \times 29,4 + 6,0 \times 29,1 \\ = 268,2 \text{ J K}^{-1}$$

La chaleur nécessaire pour chauffer ces espèces est :

$$Q = C_p^\circ (T - 298)$$

Par ailleurs :

$$Q = -x_f \Delta H_r^\circ(298 \text{ K}) = 413,8 \times 10^3 \text{ J}$$

Donc :

$$T = 298 + \frac{413,8 \times 10^3}{C_p^\circ} = 298 + \frac{413,8 \times 10^3}{268,2} = 1841 \text{ K}$$

b) Cette température étant supérieure à 1223 K, il faut donc prévoir un système de refroidissement.

3) Raisonnons toujours pour un avancement $x_f = 1 \text{ mol}$, les espèces chauffées de 298 K à la température T avec la chaleur libérée par la réaction sont :

$$PbS_{(s)} : 1 \text{ mol}, \quad \text{gangue} : n \text{ mol} \quad O_{2(g)} : 1,5 \text{ mol}, \quad N_{2(g)} : 6,0 \text{ mol}$$

La capacité thermique totale de ces espèces est :

$$C_p^\circ = C_{p,m}^\circ(PbS_{(s)}) + n C_{p,m}^\circ(\text{gangue}) + 1,5 C_{p,m}^\circ(O_{2(g)}) + 6,0 C_{p,m}^\circ(N_{2(g)}) \\ = 268,2 + 48 n \text{ J K}^{-1}$$

La chaleur nécessaire pour chauffer ces espèces est :

$$Q = C_p^\circ (1223 - 298) = 925 (268,2 + 48 n)$$

Ainsi

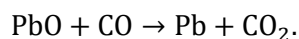
$$925 (268,2 + 48 n) = 413,8 \times 10^3 \\ n = \left(\frac{413,8 \times 10^3}{925} - 268,2 \right) : 48 = 3,7 \text{ mol}$$

La fraction molaire du minerai en galène est alors :

$$x = \frac{1}{n + 1} = \frac{1}{4,7} = 0,21 = 21 \%$$

Remarques :

Le monoxyde de carbone ne permet pas de réduire efficacement le sulfure de plomb dans les conditions usuelles, alors qu'il permet plus facilement de réduire l'oxyde de plomb :



Le grillage constitue donc une étape préalable qui transforme la galène PbS en PbO, le soufre étant éliminé sous forme de SO₂. On rend ainsi possible la réduction ultérieure de l'oxyde de plomb en plomb métallique.