

Quelques éléments de la chimie du tungstène [CEN TSI 2003]

Le sujet comprend 4 pages d'énoncé et 1 annexe à rendre avec la copie.

Le symbole chimique du tungstène est W, initiale de « wolfram », mot qui désigne cet élément en allemand. L'indice (s) désigne une espèce solide. L'indice (g) désigne un gaz. L'absence d'indice indique que l'espèce est dissoute en solution aqueuse. L'activité d'une espèce dissoute est toujours confondue avec le rapport de sa concentration à la concentration standard.

La constante des gaz parfaits est $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Partie I - La configuration électronique du tungstène

Le tungstène a pour numéro atomique $Z = 74$; son nombre de masse est $A = 184$.

I.A - Quelle est la composition de l'atome de tungstène ?

I.B - Donner le nom des nombres quantiques n , l , m_l et m_s et préciser les grandeurs physiques qu'ils quantifient.

I.C - Les orbitales atomiques (ou sous-couches) sont désignées par les lettres s , p , d et f . À quoi correspondent ces lettres ?

I.D - Rappeler la règle de Klechkowski.

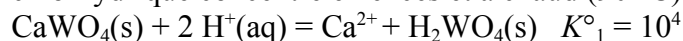
I.E - Celle-ci s'applique sans anomalie au tungstène : écrire la configuration électronique du tungstène dans son état fondamental. À quel groupe appartient-il ?

Partie II - Hydrométallurgie

Le minerai de tungstène exploitable est constitué de wolframite (tungstate de fer FeWO_4 et tungstate de manganèse MnWO_4) ou de scheelite (tungstate de calcium CaWO_4). Nous aborderons ici le traitement de la scheelite.

II.A - Lixiviation acide pour les minerais riches en tungstène (> 30 % en masse)

Cette opération consiste à dissoudre la scheelite finement broyée dans une solution d'acide chlorhydrique concentré en excès et à chaud (90°C) ; la réaction est effectuée sous vive agitation.



L'acide tungstique H_2WO_4 est solide.

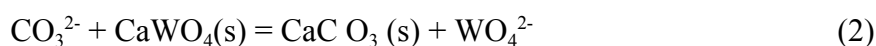
II.A.1) Justifier qualitativement les conditions opératoires.

II.A.2) Exprimer la relation de Guldberg et Waage (relation à l'équilibre) pour la réaction (1).

II.A.3) Calculer la quantité de tungstate de calcium qui peut se dissoudre dans un litre d'une solution d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

II.B - Traitement des minerais pauvres par le carbonate de sodium, en autoclave

Ce traitement repose sur la réaction suivante :



La constante de cet équilibre est donnée à trois températures

$\theta/^\circ\text{C}$	175	200	250
K°_2	1,21	1,45	1,85

II.B.1) Déterminer l'enthalpie libre standard de la réaction (2) aux trois températures.

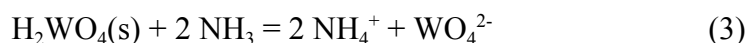
II.B.2) Calculer les valeurs des enthalpies et entropies standard de la réaction (2), supposées indépendantes de la température.

II.B.3) Par la suite, on ajoute du chlorure de calcium CaCl_2 et le tungstate de calcium $\text{CaWO}_4(\text{s})$ se reforme. Quel est l'intérêt de cette opération ?

Le tungstate de calcium subit ensuite la lixiviation décrite en II.A.

II.C - Obtention du trioxyde de tungstène 3

L'acide tungstique est ensuite dissous dans une solution d'ammoniac. Celle-ci est évaporée et le tungstate d'ammonium est filtré, séché puis calciné.



La dernière étape (5) ou calcination est effectuée entre 500 et 700 °C sous la pression atmosphérique dans un four rotatif.

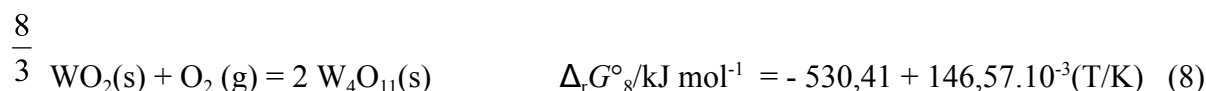
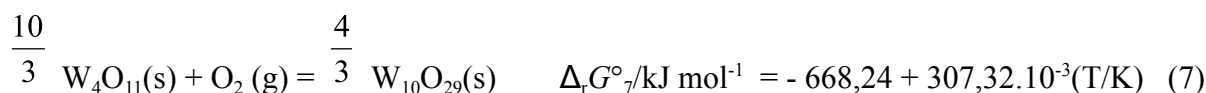
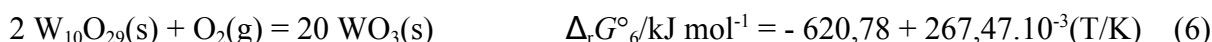
II.C.1) Exprimer l'affinité chimique du système vis-à-vis de la réaction (5) en fonction des pressions partielles des gaz et de la constante K°_5 .

II.C.2) Quel effet aurait un abaissement de la pression totale sur l'équilibre ?

II.C.3) Montrer que le même résultat est obtenu en insufflant de l'air dans le four sous la pression totale de une atmosphère.

Partie III - La réduction du trioxyde de tungstène par le dihydrogène.

Le diagramme d'Ellingham du tungstène et de ses oxydes (figure 1) fait intervenir les équilibres suivants :



III.A - Généralités sur les diagrammes d'Ellingham

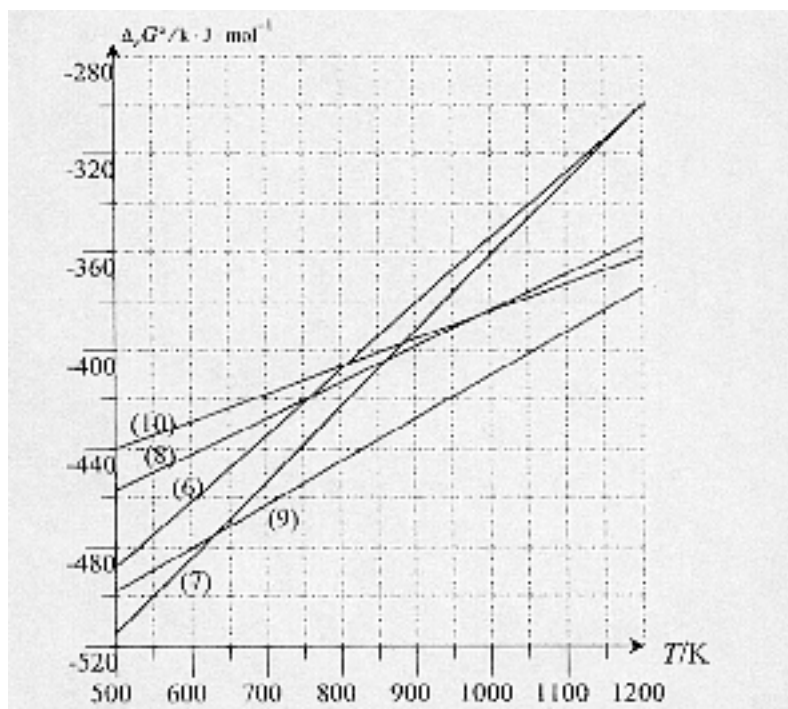
III.A.1) Quelle condition doivent respecter les équations stœchiométriques des réactions étudiées ?

III.A.2) En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ?

III.B – L'équilibre : $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ est régi par la relation suivante

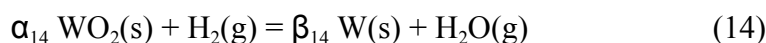
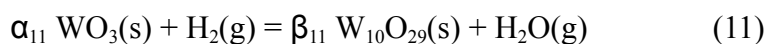
$$\Delta_r G^\circ_6 / \text{kJ mol}^{-1} = -495,84 + 111,94 \cdot 10^{-3}(\text{T/K}) .$$

La droite correspondante est tracée sur le diagramme de la figure 1.



III.B.1) Dans quelles conditions de pression et de température est-il a priori possible de réduire les oxydes du tungstène par le dihydrogène ?

III.B.2) Dans les équations des réductions successives des oxydes de tungstène par le dihydrogène écrites avec le même nombre stoechiométrique égal à 1 devant H_2 et H_2O , déterminer les nombres stoechiométriques α et β des oxydes de tungstène :



III.B.3) Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (12) $\Delta_r G^\circ_{12}$ en fonction de la température.

III.C - La variance

III.C.1) Définir la variance d'un système en équilibre et la calculer lorsqu'un seul des équilibres précédents (11) à (14) est établi.

III.C.2) Ces équilibres sont-ils sensibles à une modification de la pression totale p ? Conclure.

III.C.3) À température fixée, ces équilibres peuvent-ils être simultanés ? Combien de phases solides peuvent-elles coexister ?

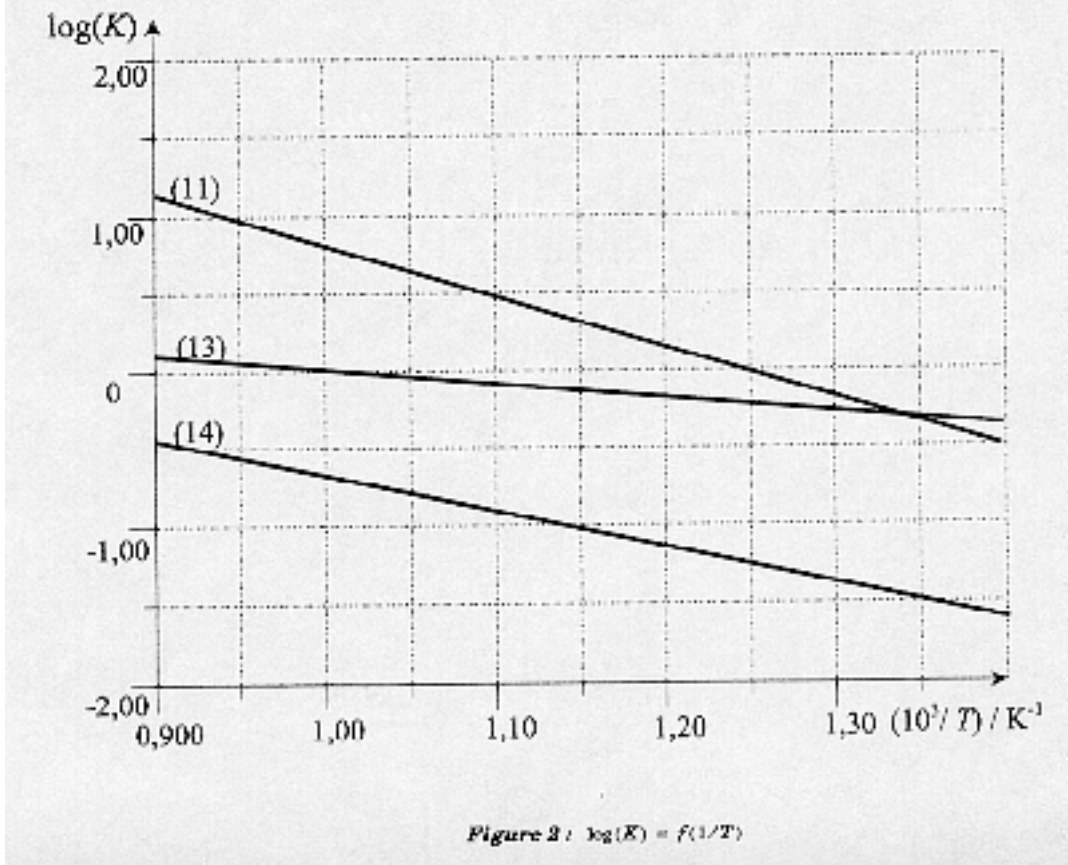
III.D - Les droites $\log(K^\circ) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont tracées pour les équilibres (11), (13) et (14). Donner l'expression numérique correspondant à l'équilibre (12) et tracer la droite sur le diagramme joint à l'énoncé (annexe à rendre avec la copie, figure 2).

III.E - Si on introduit dans un réacteur initialement vide, les oxydes $WO_3(s)$ et $W_{10}O_{29}(s)$, de la vapeur d'eau et du dihydrogène de telle sorte que le quotient de réaction $Q = \frac{p(H_2O)}{p(H_2)}$ ait

constamment une valeur supérieure à celle qu'il doit avoir si l'équilibre (11) est réalisé à la température T , quel est le signe de l'affinité chimique du système vis-à-vis de la réaction (11) ? Que se passe-t-il alors ? Quel est l'oxyde stable ?

III.F -Attribuer une espèce stable à chacun des domaines délimités par les droites sur la figure 2 de l'annexe jointe. Montrer qu'un des oxydes se dismute. Lequel ? Écrire l'équation de la réaction de dismutation. Sans calcul, corriger le diagramme dans cette partie en traçant approximativement une demi-droite supplémentaire et en rayant les parties devenues inutiles.

Fig. 2. $\log K(T) = f(\frac{1}{T})$). Cette figure est à rendre avec la copie.



III.G - La réduction d'un minerais contenant l'oxyde $\text{WO}_3(\text{s})$ par le dihydrogène s'opère généralement vers 750 K. Décrire les différentes étapes du processus. Comment varie le rapport $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)}$ au fur-et-à-mesure de l'introduction du dihydrogène (seule une étude qualitative est demandée) ?

Partie IV - Le diagramme potentiel-pH du tungstène

Tous les solides sont considérés comme non miscibles les uns aux autres; ils peuvent constituer une couche étanche à la surface du métal. On considère les espèces $\text{W}(\text{s})$, $\text{WO}_2(\text{s})$, $\text{W}_2\text{O}_5(\text{s})$, $\text{WO}_3(\text{s})$, et WO_4^{2-} .

On donne les potentiels standard des couples suivants à 298 K

couple	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	$\text{WO}_2(\text{s})/\text{W}(\text{s})$	$\text{W}_2\text{O}_5(\text{s})/\text{WO}_2(\text{s})$	$\text{WO}_3(\text{s})/\text{W}_2\text{O}_5(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
E°/V	- 0, 119	- 0,031	- 0, 029	1,230	0,77	1,33

$$\frac{RT}{F}$$

$$\alpha = 2,3. \quad \frac{F}{RT} = 0,059 \text{ V} ; \quad M(W) = 183,9 \text{ g mol}^{-1}.$$

La constante de l'équilibre (4) $\text{WO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} = \text{WO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+(\text{aq})$ est $K^\circ_4 = 10^{-14,05}$

IV.A - Déterminer les nombres (degrés) d'oxydation du tungstène dans chacun de ses composés engagés dans l'équilibre (4).

IV.B - Écrire les demi-équations électroniques des trois couples Ox/Red (1), (2) et (3) et les expressions des formules de Nernst correspondantes.

IV.C - Exprimer la relation imposée par l'équilibre (4) (relation de Guldberg et Waage).

On considère que le tungstène est oxydé dès que sa concentration en solution atteint la valeur de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

IV.D - Déterminer le domaine de pH où existe l'oxyde $\text{WO}_3(\text{s})$ en équilibre avec une solution à $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ au moins d'ions tungstate WO_4^{2-} .

IV.E - Sur le diagramme inachevé de l'annexe à rendre avec la copie (figure 3) les domaines sont numérotés de (I) à (V). Attribuer chacun de ces domaines à une espèce (le domaine III est compris entre deux droites parallèles très proches l'une de l'autre).

IV.F - Écrire les demi-équations correspondant aux couples (8) $\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_2(\text{s})$ et (9) $\text{WO}_4^{2-}/\text{W}(\text{s})$,

IV.G - Donner l'expression littérale du potentiel de Nernst associé à chacun de ces couples E_8 et E_9 ; en déduire la valeur du coefficient directeur de la frontière correspondante et la tracer sur le diagramme. Que peut-on en conclure quant au comportement du dioxyde de tungstène en milieu neutre ou faiblement acide ?

(une frontière correspondant au couple $\text{WO}_4^{2-}/\text{W}$ a un domaine très restreint).

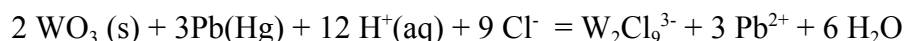
IV.H - Identifier les domaines d'immunité, de passivation et de corrosion du tungstène.

IV.1 - Selon des critères purement thermodynamiques, quel est le comportement prévisible du tungstène au contact d'une solution acide, neutre ou basique ? Ce comportement est-il *a priori* modifié si l'on aère vigoureusement la solution (en pratique, ces réactions sont très difficiles : le tungstène est à peu près inoxydable en milieu aqueux et en l'absence d'oxydants très puissants) ?

Partie V - Dosage du tungstène au degré d'oxydation VI

Le principe de ce dosage en retour est le suivant : le tungstène au degré d'oxydation (VI), pris sous la forme WO_3 , est réduit par le plomb amalgamé au mercure, noté $\text{Pb}(\text{Hg})$, en milieu acide chlorhydrique.

Il se trouve alors sous la forme d'ions complexes $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$. L'équation de la réaction, supposée totale, est la suivante :



Après filtration de l'amalgame excédentaire, on ajoute une solution d'alun ferrique contenant des ions Fe^{3+} en excès par rapport aux ions $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ qu'ils réoxydent à l'état WO_3 . Les ions Fe^{3+} sont réduits à l'état d'ions Fe^{2+} . 9

VA - Écrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction qui est également totale.

V.B - Par la suite, les ions Fe^{2+} formés sont dosés par une solution de dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de potassium en milieu acide. Écrire l'équation de la réaction de dosage et calculer un ordre de grandeur de la constante de l'équilibre correspondant. Conclure.

V.C - Quelle est la masse de tungstène contenu dans une prise d'essai d'oxyde(VI) si l'équivalence est obtenue pour un volume de 1,00 mL de solution de dichromate de potassium à $1/60 \text{ mol L}^{-1}$.

Donnée: $M(W) = 183,9 \text{ g mol L}^{-1}$.