

Banque PT 2008 Chimie : Le tungstène

I Cristallographie

1.1. Masse molaire moyenne

$$M = \sum_i p_i M_i = 183,9 \text{ g/mol}$$

L'exigence "à une décimale près" doit sans doute être comprise comme : avec un chiffre après la virgule...

1.2. Configuration électronique

$$Z = 74 \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$$

obtenu en appliquant les règles classiques.

2 Réseau cubique centré (CC)

CC = 2 cubiques simples translétés de $a/2, a/2, a/2$ = 2 atomes par maille et coordinence de 8 : $a/2, a/2, a/2$ voisin des 8 atomes de coordonnées : (0 ou a , 0 ou a , 0 ou a)

Compacité = Volume des atomes sphériques (voisins tangents) / volume maille
 $C = (\sqrt{3})/8 = 0,68...$

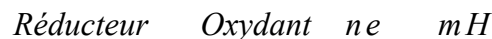
Masse volumique :

$$\left(2 \frac{M}{Na} \right) / a^3 = 19360 \text{ kg.m}^{-3}$$

II Comportement en solution aqueuse

Règles d'équilibrage d'un couple en solution aqueuse

- Equilibrer l'espèce "métallique" cad autre que O ou H
ici le tungstène W est automatiquement équilibré (un seul atome partout)
 - Equilibrer O avec H_2O puisque l'on est en solution aqueuse
 - Equilibrer H avec H^+ (surtout pas H_3O^+ , à la rigueur préciser H^+_{aq})
 - Equilibrer les charges (électroneutralité) avec des électrons e^-
- L'équation d'équilibre doit alors avoir cette allure (molécules d'eau omises...) :



avec m algébrique (0 en général) et n toujours 0 : l'oxydant = accepteur d'e-

Frontières et domaines de prédominance/existence dans le diagramme E-pH

- n = 0 ; m = 0 (m = 1 en général) **Réaction acide-base** $\text{Acide} + \text{Base} = mH$
frontière verticale ($pH = pH_f$) , forme acide à gauche ($pH < pH_f$) , forme basique à droite
L'acide est un donneur de H^+_{aq} : ion hydronium
- n = 0 ; m = 0 **Réaction rédox** $\text{Réducteur} + \text{Oxydant} + ne$
frontière horizontale $E = E_f$, oxydant au-dessus $E > E_f$, réducteur au-dessous
Degrés (ou nombre d'oxydation) : $DO_{oxydation} = DO_{réducteur} + n$
Le réducteur est un donneur d'électron(s)
- n = 0 ; m = 0 **Réaction mixte** $\text{Réducteur} + \text{Acide} + \text{Oxydant} + \text{Basique} + ne = mH$
frontière inclinée dans diagramme E-pH avec pente négative (si m positif, cad côté oxydant , cas le plus fréquent)

$$\text{pente en } V/pH : \quad \frac{RT}{F} \ln 10 = \frac{m}{n} \cdot 0,060 = \frac{m}{n}$$

Plus rarement $m = 0$ H côté réducteur (basique) pente positive dans diagr E-pH (Cu_2O/Cu^2)

N.B.: Nous avons écrit les équilibres systématiquement avec l'oxydant à droite (réaction Réd-Ox) , de même que l'on place généralement la base à droite dans un couple acide-base.

Avantage : Dans l'équation de Nernst donnant le potentiel du couple dans l'état non standard, le terme en log est du type "fonction quotient Q avec effectivement l'oxydant au numérateur"

Inconvénient : malgré ces bonnes raisons, cette convention n'est pas majoritairement adoptée. Dans ce cas, faire attention aux changements de signes des coeff n et m !

Combinaisons linéaires d'équilibres

Si un équilibre rédox s'écrit comme une combinaison linéaire d'autres équilibres, le potentiel E° est pondéré par le nombre d'électrons :

$$E^\circ_3 = \frac{n_1 E^\circ_1 + n_2 E^\circ_2}{n_3} \text{ avec } n_3 = n_1 + n_2$$

Cette règle s'applique également à l'équation des frontières

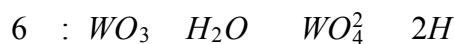
Nous donnons maintenant sans autres explications l'application de ces règles aux couples du tungstène

Nombre d'oxydation du tungstène

Espèces	N.O.
$WO_3; WO_4^2$	6
W_2O_5	5
WO_2	4
W	0

1.2 à 1.6 Couple $WO_3; WO_4^2$ Même N.O. pas de e échangé , NON rédox (NON électronique)

Au vu du graphe, la frontière verticale (6) est au voisinage de $pH = 4$, il faut donc écrire l'équilibre avec WO_3 côté réactif (coeff stoechio -1 algébriquement)



$$K_6 = \frac{[WO_4^2][H^+]^2}{[WO_3]} = 10^{14.05} \text{ A la frontière } [WO_4^2] = C_o = 10^{-6} \text{ mo/L } pH_o = 4,025$$

Il ne faut évidemment pas confondre ce C_o avec $C_o = 1 \text{ mo/L}$ référence de l'état standard ! WO_3 forme acide, prédomine pour $pH < pH_o$

1				$W_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 2WO_3 + 2e^- + 2H^+$	E_1	0,029	0,06	pH
2				$2WO_2 + H_2O \rightleftharpoons W_2O_5 + 2e^- + 2H^+$	E_2	0,031	0,06	pH
3				$W + 2H_2O \rightleftharpoons WO_2 + 4e^- + 4H^+$	E_3	0,119	0,06	pH
7	1	2	/2	$WO_2 + H_2O \rightleftharpoons WO_3 + 2e^- + 2H^+$	E_7	0,030	0,06	pH
4				$WO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons WO_4^2 + 2e^- + 4H^+$	E_4	0,2115	0,12	pH
5	3	4		$W + 4H_2O \rightleftharpoons WO_4^2 + 6e^- + 8H^+$	E_5	0,0088	0,08	pH

(7) On a utilisé $E_7 = E_1 = E_2 / 2$: W_2O_5 : négligeable

(4) On a utilisé le point I $pH_o = 4,025$; $E = 0,2715$ commun aux frontières 6 , 7 , 4 pour déterminer $E_4^\circ = 0,2115 \text{ V}$

(5) Les frontières 3 , 4 se rejoignent au point J $pH_J = 5,508$; $E = 0,4495$ pour $pH = pH_J$, WO_2 se dismute, on construit alors la frontière 5 $W \rightleftharpoons WO_4^2$ dont on connaît a priori la pente et un point (le point J) E_5° calculable.

Remarque : Les E_i° calculés ainsi de façon pragmatique, ne sont pas à proprement parler les potentiels "standards" puisque l'on a travaillé explicitement avec $C_o = 10^{-6} \text{ mo/L}$ et non 1 mo/L En

pratique, on gagne énormément de temps ainsi et l'on obtient les frontières demandées. Vu la longueur du sujet (à traiter en 2 h !!) on ne peut que recommander ce pragmatisme !

Le diagramme demandé est constitué des frontières 3, 4, 5, 6 et 7

Les frontières associées au solvant sont bien connues.

La seule qui joue un rôle notable ici est la frontière H_2, H du couple de référence, avec $E = 0,06 pH$, quasiment confondue avec E_7

Pour $pH = pH_1 = 4$ le métal est oxydé en WO_4^{2-} espèce soluble : **zone de corrosion**

Pour $pH = pH_1 = 4$ le métal est oxydé en WO_3 espèce insoluble : **zone de passivation**.

Signalons que W étant un métal assez faiblement réducteur, ces oxydations doivent être assez lentes.

Il n'existe pas de zone d'immunité (tungstène non attaqué par l'eau)

III Métallurgie préparative

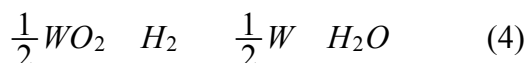
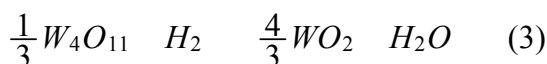
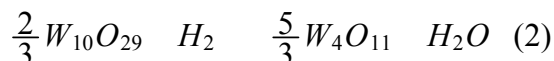
Réduction des oxydes de tungstène par l'hydrogène : rédox en phase sèche

Remarques préliminaires (Voir Erratum) :

a) On nous propose une variante des **diagrammes d'Ellingham**.

Dans le cours correspondant, il a été précisé que pour pouvoir prévoir les réactions entre différents couples rédox, il était **indispensable** de travailler pour le même nombre de moles gazeuses (O_2). La même conditions s'impose ici pour H_2 et H_2O , l'écriture correcte des divers équilibres est donc :

oxydant_s H_{2g} réducteur_s H_2O_g soit respectivement :



Nous savons que K et donc $\log K$ dépend de la stoechiométrie utilisée. Plus précisément, $\log K$ (comme rG°) est proportionnel à la stoechiométrie.

Nous admettons que les expressions numériques données sont bien correctes avec la stoechiométrie corrigée : les graphes sont donc exploitables !

b) Précisons les degrés d'oxydation (assez exotiques) du tungstène dans ses différents oxydes :

espèce	WO_3	$W_{10}O_{29}$	W_4O_{11}	WO_2	W		
D.O.	2 3	6 2	29/10	5,8 2	11/4	5,5 2 2	4 0

1) On nous propose des expressions de la constante d'équilibre de la forme :

$$\log_{10} K = \frac{\overline{rG}}{RT}$$

Montrons qu'elles impliquent l'**approximation d'Ellingham** :

$$rC_p = 0 \quad rH = \text{Cste}; \quad rS = \text{Cste}$$

On pourrait se contenter d'utiliser :

$$\ln K = \frac{rG}{RT} = \frac{rH}{RT} - \frac{rS}{RT}$$

puis d'identifier terme à terme :

$$\frac{rS}{R \ln 10}; \quad \frac{rH}{R \ln 10}$$

En fait, ce n'est pas vraiment rigoureux. On a plutôt prouvé la réciproque : l'approximation d'Ellingham **impose** cette forme de $\log(K)$!

Puisqu'on nous demande de "justifier précisément la réponse" on peut utiliser la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \quad \Delta_r H = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = \frac{RT^2}{T^2} \ln 10 \quad R \ln 10 \quad \text{Cste}$$

$\Delta_r H$ constant entraîne automatiquement $\Delta_r S$ constant :

$$\frac{d \Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p = 0 \quad \frac{d \Delta_r S}{dT} = -\frac{\Delta_r C_p}{T} = 0 \quad \Delta_r S = \text{Cste}$$

On peut calculer (pas vraiment demandé) les différents $\Delta_r H_i$ en kJ.mol^{-1}

i	1	2	3	4
$\Delta_r H_i$	62,54	86,3	17,31	44,51

On pourrait même calculer les différents $\Delta_r S_i$ et exploiter les diagramme d'Ellingham classiques ...
 2 A l'équilibre $K_i = Q_i$ l'activité des **solides présents** valant 1, et pour une forme normalisée des équilibres on a :

$$Q_i = \left[\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right]_{\text{équilibre}} \quad \text{pour tous les équilibres } i = 1, 2, 3, 4$$

Cette condition impose une relation stricte entre la température d'une part, et le rapport des pressions de vapeur d'eau et d'hydrogène d'autre part pour que les deux formes (oxydant et réducteurs solides) soient présentes.

D'un point de vue pratique, il est à craindre que l'examineur (et le candidat obéissant) n'introduise un exposant 2 ou un exposant 3 selon l'écriture (fautive) proposée. On va voir que cela rend la suite du raisonnement fort problématique...

3, 4 Par définition :

$$\Delta_r G = \Delta_r G(T) = RT \ln Q$$

$$RT \ln \left[\frac{K(T)}{Q} a_i \right] = RT \ln \left[K(T) \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right]$$

$$\Delta_r G = RT \ln 10 \left[\log K - \log \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \right] = RT \ln 10 \log K - y$$

$y = \log \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)$ ordonnée d'un point dans le diagramme

On a tenu compte de la conversion (pas vraiment essentielle voire même un peu lancinante) entre \ln et \log .

y représentant l'ordonnée d'un point sur le diagramme d'après l'énoncé.

Si $y = \log K$ alors l'affinité est négative et le système évolue dans le sens de formation de l'oxydant. Si l'on maintient les conditions de pressions des gaz, le système évoluera jusqu'à consommation complète de l'espèce réductrice : **domaine d'existence** de la forme oxydante solide. Réciproquement, les points en-dessous de la droite d'équilibre constituent le domaine d'existence de la forme réductrice.

Ces résultats sont analogues à ceux établis dans les diagrammes d'Ellingham classiques.

5) On peut reporter les domaines d'existence des différents oxydes sur le graphe donné. On remarque qu'à droite de l'intersection des droites (2) et (3) l'oxyde W_4O_{11} devient instable et se dismute. Il est facile de trouver les coordonnées du point I d'intersection :

$$K_2 = K_3 \quad T_I = 857K; \quad K_2 = K_3 \quad 0,71$$

La dismutation est donnée par la combinaison des réactions $d = \frac{3}{2} \text{WO}_2 \rightarrow \frac{1}{3} \text{W}_{10}\text{O}_{29} + \frac{2}{3} \text{WO}_3$

La combinaison linéaire des "réactions" entraîne la même combinaison des coefficients stochiométriques algébriques et des $\log(K)$ ainsi que des rG_i (dans les diagrammes d'Ellingham classiques).

Dismutation du W_4O_{11} :

$$\text{W}_4\text{O}_{11} = \frac{1}{3} \text{W}_{10}\text{O}_{29} + \frac{2}{3} \text{WO}_3 \quad (d)$$

$$\log K_d = \frac{1}{2} \log K_3 - \log K_2 = \frac{1802}{T} - 2,1016$$

Nous voyons que $T_I = 857 \text{ K}$ ($x_I = 1000/T_I = 1,166$) correspond bien à la température d'inversion de cet équilibre : $K_d = 1$

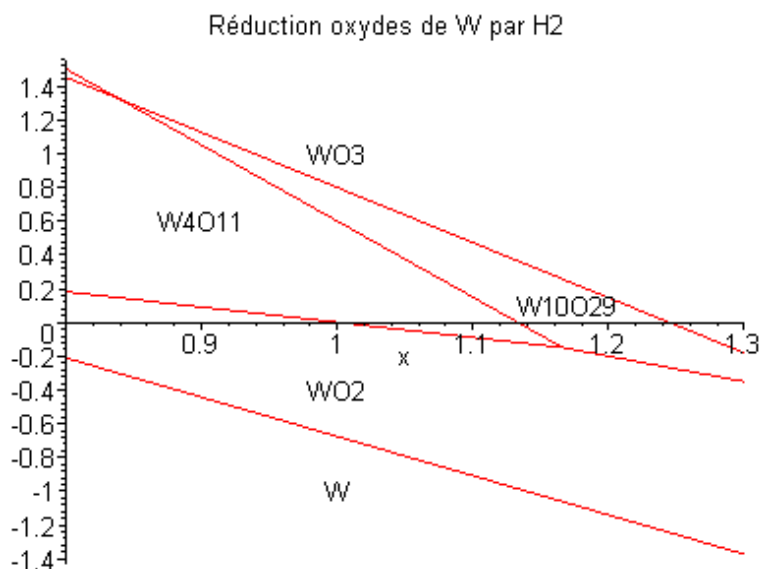
Pour une température **inférieure** à T_I soit à droite sur le graphe (abscisse $x = 1000/T < x_I$) on a $K_d < 1$: dismutation

On peut, quoique cela ne soit pas demandé explicitement, écrire la réaction (5) d'équilibre entre $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$ et WO_2 significative dans cette région. Pour éliminer W_4O_{11} il faut faire la pondération :

$$5 \left(\frac{1}{6} \text{W}_{10}\text{O}_{29} + \frac{5}{6} \text{WO}_3 \right) \text{ soit : } \frac{1}{9} \text{W}_{10}\text{O}_{29} + \frac{5}{9} \text{WO}_3 = \frac{10}{9} \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\log K_5 = \frac{1}{6} \log K_2 - 5 \log K_3 = \frac{1505,7}{T} - 1,606$$

Diagramme complet incluant la frontière correspondant à l'équilibre (5)



6, 7) : A $T = 900 \text{ K}$ ($x = 1000/T = 1,11..$) on voit clairement sur le diagramme que l'apport d'hydrogène peut réduire successivement cet oxyde jusqu'à l'obtention du tungstène métal. Nous pouvons facilement préciser sur le diagramme les intersections y_i de la droite verticale d'équation : $x = 1000/900 = 1,111...$ avec les différentes droites d'équilibre notées (1), (2), (3) et (4), données par :

$$y_i = \log \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)_i = \log K_i$$

i	1	2	3	4
$y_i = \log \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)$	0,47	0,10	0,10	0,933
apparition de :	$\text{W}_{10}\text{O}_{29}$	W_4O_{11}	WO_2	W

On en conclut que, pour que l'apparition du tungstène métal soit thermodynamiquement possible

dans ces conditions, il faut : $y = y_4$ soit :

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 10^{y^4} = 10^{0,933} = 0,117$$

Un corrigé "officiel" essayant de conserver les erreurs signalées en début de corrigé, doit introduire un facteur 2, soit finalement :

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 10^{y^{4/2}} = 10^{0,933/2} = 0,341$$

8) A cette température, le tungstène est solide : $900 K < T_{fusion} = 3695 K$

Le tungstène est très difficilement fusible : utilisé dans les ampoules électriques à incandescence (espèce en voie de disparition...)

Exercice annexe

On peut imaginer une variante de la question 6 assez formatrice sur l'utilisation de l'avancement de réactions successives.

On introduit dans un réacteur initialement vide d'un volume $V_0 = 100\text{ L}$, placé à la température $T = 900\text{ K}$ maintenue constante dans toute la suite, une mole de WO_3 solide et du dihydrogène gazeux. Indiquez les nombres de moles de H_2 entraînant l'apparition successive des espèces de plus en plus réductrices jusqu'à l'apparition du tungstène métallique.

Indication : On remarque que la variable importante $P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$ à l'équilibre est simplement égale au rapport correspondant $n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{H}_2}$. Un calcul d'avancement doit alors donner les réponses. D'après la question 7) on a :

i		1	2	3	4
$P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}$	10^{y_i}	2,734	1,258	0,796	0,117
apparition de :		$\text{W}_{10}\text{O}_{29}$	W_4O_{11}	WO_2	W

Vous devriez trouver (sauf erreur de ma part...) :

i		1	2	3	4
n_{H_2} apportées		0,137	0,449	2,256	28,6
apparition de :		$\text{W}_{10}\text{O}_{29}$	W_4O_{11}	WO_2	W

Précisons le dernier calcul : réduction d'une mole de WO_3 en une mole de tungstène métallique par apport de n_4 moles de H_2

	WO_3	3H_2	W	$3\text{H}_2\text{O}$
<i>initial</i>	1	n_4	0	0
<i>final</i>	0	$n_4 - 3$	1	3

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}} \right)_{\text{final}} = 0,117 = \frac{3}{n_4 - 3} \quad n_4 = 28,6$$

$$n_{\text{H}_2} \text{ équil} = 25,6; \quad n_{\text{H}_2\text{O}} \text{ équil} = 3$$

Noter que le volume du récipient n'a pas d'influence sur le calcul. Il influe sur la pression totale (qui n'est pas ici un facteur d'équilibre). On trouve à l'état final (28,6 moles gazeuses) : $P_t = 21,4\text{ bars}$

IV Lampes à incandescence

1 Utilisation d'un gaz inerte

- Evite l'oxydation du tungstène par O_2 de l'air, tout en évitant le recours à un vide poussé (contraintes mécaniques, danger d'implosion)

2 Sublimation du tungstène

$$\log P = 7,98 - \frac{46000}{T}$$

$$P \text{ 2600 } = 1,92 \cdot 10^{-10} \text{ bar}; P \text{ 3100 } = 1,37 \cdot 10^{-7} \text{ bar (très faibles pressions)}$$

Q annexe : Montrer que cette expression découle de l'approximation d'Ellingham

3 Vitesse d'évaporation du tungstène

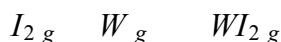
D'après la dimension de la vitesse d'évaporation, elle doit sans doute être comprise ainsi :

$$\frac{dm}{dt} = V_s S$$

$$\frac{d}{dt} r^2 = V_s 2 r$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{V_s}{T} = \frac{R_o}{V_s} \quad 52j$$

4 Lampes à iode



-Déplacement d'équilibre puisque absence de phase condensée

- Réaction exothermique - déplacée vers la gauche, défavorisée, si T augmente (Van't Hoff ou plus simplement Le Châtelier)

C'est évidemment le cas près du filament. Donc le W, sublimé et combiné à l'iode loin du filament (plus froid) peut être régénéré près du filament et donc se redéposer sur le filament, entraînant une augmentation de la durée de vie.