

Concours Commun Marocain	Session : 1997
MP et TSI <sup>(1)</sup>	Épreuve de Chimie
	Durée : 2 h

Cette épreuve propose d'étudier quelques propriétés du zinc. Elle ne demande que quelques connaissances élémentaires de la chimie de cet élément. Elle se compose de 3 parties largement indépendantes entre elles et pouvant être traitées dans un ordre quelconque. Dans la partie 3, la question 3.3 est indépendante des questions 3.1 et 3.2.

**On veillera à une présentation claire et soignée des copies ; en particulier, il convient de rappeler avec précision les références des questions abordées.**

### Données numériques

→ Données générales :

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

$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à 298 K où F est la constante de Faraday.

→ Enthalpies standard de formation et entropies standard absolues supposées être indépendantes de la température :

	Zn <sub>(s)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	ZnO <sub>(s)</sub>
$\Delta_f H_f^\circ (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$			-351
$S^\circ (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	41,6	205	43,6

→ Changements d'état du zinc :  
 - Température de fusion  $T_f^\circ=693 \text{ K}$ ,  
 - Chaleur latente de fusion  $L_f=6,7 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ ,  
 - Température d'ébullition  $T_e=1180 \text{ K}$ ,  
 - Chaleur latente de vaporisation  $L_v=115 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ .

→ Potentiels standard d'oxydoréduction (solution aqueuse à 298 K) :

Couple Oxydant/Réducteur	Zn <sup>2+</sup> /Zn	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub>
$E^\circ (\text{V})$	-0,76	0,77	1,23	-0,84

→ Produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)<sub>2</sub> : pK<sub>s</sub>=16

→ Constante globale de formation du complexe [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> : log β<sub>4</sub>=15,5.

→ Tous les gaz rencontrés dans le problème seront considérés comme parfaits.

## 1. L'élément Zinc

Le zinc (Zn) est situé à l'intersection de la 4<sup>e</sup> ligne et la 12<sup>e</sup> colonne de la classification périodique des éléments.

1.1. Quelle est la configuration électronique du zinc ? Expliquer brièvement.

<sup>1</sup> La partie 3.3. ne fait pas partie du sujet de chimie du concours TSI.

1.2. Quel est son numéro atomique Z ?

1.3. Le zinc possède un état d'oxydation (+II) très stable. Déterminer la configuration électronique de l'ion  $Zn^{2+}$ .

## 2. Métallurgie thermique du Zinc

On considère la réaction d'oxydation du zinc par le dioxygène :



Suivant le domaine de température auquel on s'intéresse, le zinc peut être dans l'état solide (s), liquide (l) ou gazeux (g).

Dans toute la suite du problème on supposera le dioxygène  $O_2$  gazeux et l'oxyde de zinc ZnO solide dans l'intervalle de température considéré.

On note  $\Delta_r G^\circ_1(T)$  l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à la température T.

2.1. On s'intéresse tout d'abord au domaine des températures inférieures à 693 K.

2.1.1. Dans quel état physique se trouve le zinc dans ce domaine de température ?

2.1.2. Donner l'expression  $\Delta_r G^\circ_{1a}(T)$  de  $\Delta_r G^\circ_1(T)$  dans ce domaine de température.

2.2. On se propose maintenant de déterminer l'expression  $\Delta_r G^\circ_{1b}(T)$  de  $\Delta_r G^\circ_1(T)$  dans le domaine des températures comprises entre 693 K et 1180 K.

2.2.1. Dans quel état physique se trouve le zinc dans ce domaine de température ?

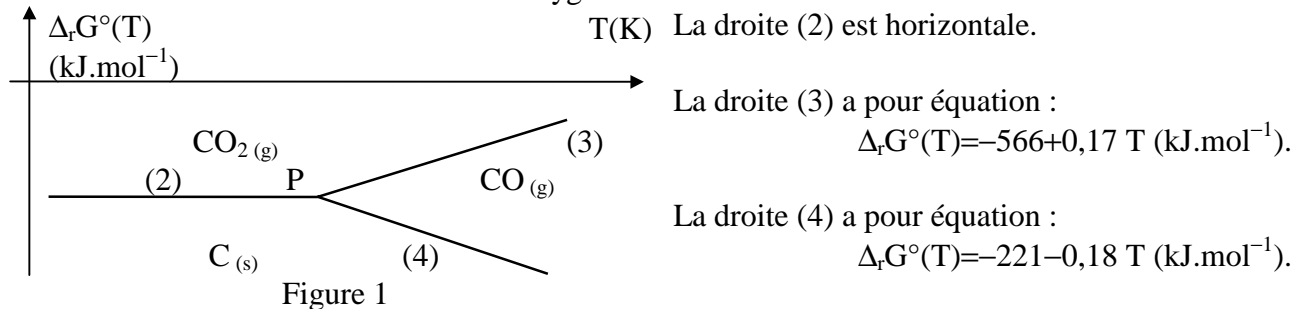
2.2.2. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ_{1b}$  de la réaction (1) lorsque le zinc est à l'état liquide.

2.2.3. Calculer l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ_{1b}$  de la réaction (1) lorsque le zinc est à l'état liquide.

2.2.4. En déduire l'expression de  $\Delta_r G^\circ_{1b}(T)$ .

2.3. Déterminer de même l'expression  $\Delta_r G^\circ_{1c}(T)$  de  $\Delta_r G^\circ_1(T)$  dans le domaine des températures supérieures à 1180 K.

2.4. La figure 1 représente le diagramme d'Ellingham pour le système du carbone ( $C_{(s)}$ ,  $CO_{(g)}$ ,  $CO_{2(g)}$ ), et indique l'espèce prédominante dans chaque zone. Toute les réactions d'oxydation ont été rapportées à la consommation d'une seule mole de dioxygène.



2.4.1. Que se passe-t-il en dessous de la température  $T_P$  abscisse du point P.

2.4.2. Sur ce même diagramme, tracer la courbe donnant les variations de  $\Delta_r G^\circ_1(T)$ .

2.4.3. Indiquer sur ce diagramme l'espèce prédominante dans chaque domaine du diagramme du zinc.

2.5. La courbe représentative de  $\Delta_r G^\circ(T)$  intercepte les courbes (3) et (4) du diagramme du carbone en deux points A (température  $T_A$ ) et B (température  $T_B$ ).

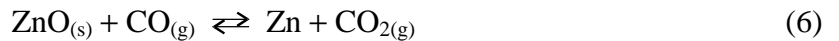
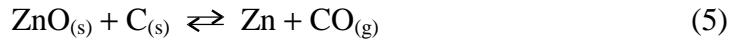
2.5.1. Donner les valeurs de  $T_A$  et  $T_B$ .

2.5.2. Ecrire la réaction de réduction de l'oxyde zinc par le carbone. Quelle est sa température d'inversion ? Dans quel domaine de température le carbone peut-il réduire le zinc ?

2.5.3. Ecrire la réaction de réduction de l'oxyde zinc par le monoxyde de carbone. Quelle est sa température d'inversion ? Dans quel domaine de température le monoxyde de carbone peut-il réduire le zinc ?

2.6. Dans l'industrie du zinc, la métallurgie thermique utilise le carbone et le monoxyde de carbone pour réduire le zinc.

Lorsqu'on mélange, dans un haut fourneau, à une température de 1000 °C de l'oxyde de zinc et du carbone, on peut envisager les deux équilibres chimiques suivants :



2.6.1. Dans quel état physique (solide, liquide ou gaz) le zinc est-il obtenu ? On justifiera la réponse en utilisant ce qui précède.

2.6.2. Quelle est la variance du système siège des deux équilibres (5) et (6) lorsqu'ils sont atteints ? Donner une interprétation du résultat obtenu.

2.6.3. Calculer à 1000 °C les constantes d'équilibre  $K^{\circ}_5$  et  $K^{\circ}_6$  des équilibres (5) et (6). Commenter.

2.6.4. Dans une installation industrielle la composition approximative du système à la sortie du haut fourneau est : 7 % Zn, 12 %  $\text{CO}_2$ , 25 % CO, 56 %  $\text{N}_2$  en quantité de matière.

Le système est-il à l'équilibre à la sortie du haut fourneau ? On pourra calculer les quotients de réaction  $Q_5$  et  $Q_6$  des équilibres (5) et (6). La pression totale est  $p=10^5$  Pa.

### **3. Le Zinc en solution aqueuse**

#### **3.1. Diagramme rédox du zinc**

On se propose dans cette partie de tracer le diagramme potentiel-pH du zinc limité aux espèces Zn,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . La concentration totale des ions du zinc sera prise égale à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

##### **3.1.1. Frontières non rédox**

On considère une solution d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  de concentration  $c=10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

3.1.1.1. Déterminer le pH (noté  $\text{pH}_1$ ) de début de précipitation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  à partir de  $\text{Zn}^{2+}$ .

3.1.1.2. Déterminer le pH (noté  $\text{pH}_2$ ) de fin de dissolution de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

3.1.1.3. En déduire le diagramme de prédominance des espèces  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

Dans quel domaine de pH la solution est-elle homogène ? hétérogène ?

##### **3.1.2. Frontières rédox**

Etablir les expressions donnant les variations, en fonction du pH, du potentiel rédox du couple Zn(II)/Zn(0) en partant d'une solution acide à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> en ions  $\text{Zn}^{2+}$ . On distinguera différents domaines de pH.

##### **3.1.3. Tracé du diagramme E-pH**

Tracer le diagramme E-pH du zinc pour une concentration totale de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et préciser les espèces prédominantes dans chacun des domaines du diagramme.

### 3.2. Diagramme de l'eau et application

3.2.1. Représenter, sur le même graphique, les variations des potentiels rédox des couples de l'eau  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ; pour chaque gaz, la pression partielle sera prise égale à  $10^5 \text{ Pa}$  sur la frontière correspondante.

3.2.2. Qu'appelle-t-on domaine de stabilité de l'eau ? Le représenter sur le diagramme ?

3.2.3. Le zinc est-il stable dans l'eau ? Justifier et écrire le cas échéant la réaction qui a lieu.

### 3.3. Cinétique d'une réaction rédox

A 298 K, on met en contact une solution de chlorure ferrique ( $\text{Fe}^{3+}, 3 \text{ Cl}^-$ ) avec un excès de poudre de zinc finement divisé.

3.3.1. Ecrire la réaction d'oxydation, en milieu acide, du zinc métallique en ions  $\text{Zn}^{2+}$  par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et calculer sa constante d'équilibre. Commenter.

3.3.2. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction écrite en 3.3.1. Le tableau ci-dessous donne l'évolution en fonction du temps  $t$  de la concentration en ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans les conditions de l'expérience réalisée à 298 K :

t en s	20	40	60	80	100
$[\text{Fe}^{3+}]$ en $\text{mol.L}^{-1}$	$9,25 \cdot 10^{-5}$	$8,63 \cdot 10^{-5}$	$8,05 \cdot 10^{-5}$	$7,60 \cdot 10^{-5}$	$7,14 \cdot 10^{-5}$

t en s	120	140	160	180	200
$[\text{Fe}^{3+}]$ en $\text{mol.L}^{-1}$	$6,75 \cdot 10^{-5}$	$6,42 \cdot 10^{-5}$	$6,08 \cdot 10^{-5}$	$5,82 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-5}$

3.3.2.1. En utilisant une méthode graphique, montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 2 par rapport aux ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

3.3.2.2. En déduire la constante de vitesse de cette réaction et préciser son unité.

3.3.2.3. Définir et calculer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

3.3.2.4. On refait la même expérience à 353 K et on remarque que le rapport des deux constantes de vitesse (aux deux températures considérées) vaut pratiquement 2.

Après avoir énoncé clairement la loi d'Arrhénius, déterminer l'énergie d'activation de la réaction étudiée en supposant qu'elle obéit à cette loi. On justifiera soigneusement la réponse.