

Correction de l'épreuve de chimie filière TSI

Concours CNC session 2016

EL FILALI SAID

CPGE BENI MELLAL

MAROC

= elfilalisaid@yahoo.fr =

MÉTALLURGIE THERMIQUE DU ZINC

1 L'élément zinc et ses ions

1.1- Le numéro atomique du zinc :

$$Z = Z(\text{Ar}) + 2 + 10 \implies Z = 30$$

► La position :

- Période : 4 (valeur maximale du nombre quantique principal)
- Colonne : $2+10=12$
- Le zinc perd les deux électrons de la dernière couche (4s) d'où formation de l'ion Zn^{2+}

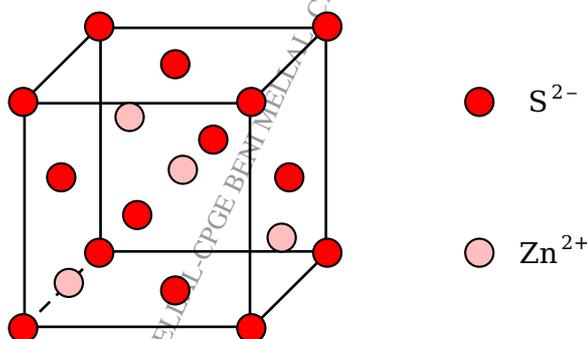
1.2- Zn n'est pas un élément de transition puisque l'orbitale d est complète.

1.3- Le nombre d'oxydation :

X	Zn	Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	ZnS
n.o	0	+II	+II	+II	+II

2 Structure cristalline de la blende

2.1- La maille conventionnelle de la blende



La coordinence est (4 :4) (occupation des sites tétraédriques)

2.2- Le paramètre de la maille :

Suivant la grande diagonale on a :

$$r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-) \xrightarrow{\text{A.N}} a = 595,8 \text{ pm}$$

2.3- La valeur numérique du paramètre a de la maille.

On a : $\rho = \frac{m}{a^3}$ avec $m = \frac{4}{N_A}(M(\text{ZN}) + M(\text{S}))$ donc

$$\rho = \frac{4(M(\text{ZN}) + M(\text{S}))}{N_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4(M(\text{ZN}) + M(\text{S}))}{N_A \rho}} \xrightarrow{\text{A.N}} a = 541,3 \text{ pm}$$

Conclusion : Valeur inférieure à celle établie dans la question précédente c'est à dire le modèle des sphères dures n'est pas respecté : il y a chevauchement des ions.

3 Métallurgie du zinc

3.1 Grillage de la blende

3-1-1- Puisque $\Delta_r H^\circ_1 < 0$ (la réaction est exothermique) alors une diminution de la température déplace l'équilibre dans le sens direct (Loi de Van't hoff) et par conséquent la réaction est favorisée en basse température .

- on travaille à 700°C afin d'augmenter la cinétique de la réaction.

3-1-2- Calcul de la constante d'équilibre K_1° à la température 700°C donc 973K

Sachant que

$$K_1^\circ(973K) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ_1(973K)}{RT(973K)}\right)$$

$$\text{Or } \Delta_r G^\circ_1(973K) = \Delta_r H^\circ_1(973K) - T(973K)\Delta_r S^\circ_1(973K)$$

Ainsi :

$$\blacktriangleright \Delta_r H^\circ_1(973K) = \Delta_r H^\circ_1(298K) + \int_{298}^{973} \Delta_r C_{p1}^\circ dT \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r H^\circ_1(973K) = -446,05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\blacktriangleright \Delta_r S^\circ_1(973K) = \Delta_r S^\circ_1(298K) + \int_{298}^{973} \frac{\Delta_r C_{p1}^\circ}{T} dT \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r S^\circ_1(973K) = -80,33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Il en résulte que

$$\Delta_r G^\circ_1(973K) = -445 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Et par conséquent

$$K_1^\circ(973K) = 10^{55} \gg 1$$

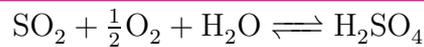
La réaction est totale dans le sens direct à cette température.

3-1-3- Calcul de l'enthalpie standard de la réaction à 1298K.

$$\Delta_r H^\circ_1(1298K) = \Delta_r H^\circ_1(298K) + \int_{298}^{1298} \Delta_r C_{p1}^\circ dT \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r H^\circ_1(1298K) = -448 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3-1-4- Il n'est pas indispensable de travailler à pression élevée puisque d'après la loi de Lechatelier, suite à une augmentation de pression l'équilibre se déplace dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses donc le sens direct.

3-1-5- On évite le rejet dioxyde de soufre dans l'atmosphère on le fait réagir avec l'oxygène afin de former SO_3 que l'on fait dissoudre dans l'eau pour former l'acide sulfurique



3.2 Réduction du zinc

3-2-1- Pour que la réduction soit possible, il faut que ZnO et Zn n'ont pas un domaine commun donc à partir de 1200 K la réaction bilan est



- la variance

$$V = N(4) - r(1) + 2(T, P) - \varphi(2) \implies V = 3$$

Système trivariant : on peut faire varier trois grandeurs intensives sans détruire l'équilibre.

3-2-2- Calcul du rapport minimal des pressions partielles :

On a : $\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^\circ - RT \ln Q \leq 0$ ainsi $Q = \frac{P_{(\text{CO}_2)} P_{\text{Zn}}}{P_{(\text{CO})}}$ ce qui donne

$$\frac{P_{(\text{CO})}}{P_{(\text{CO}_2)}} \geq P_{(\text{Zn})} e^{\frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT}} \xrightarrow{\text{A.N}} \frac{P_{(\text{CO})}}{P_{(\text{CO}_2)}} \geq 2,56 \times 10^{-3}$$

3-2-3- Vérifions que cette réaction permet de fixer le rapport $\frac{P_{(\text{CO})}}{P_{(\text{CO}_2)}}$ à une valeur

supérieure à celle désirée. On a : $K_3^\circ = \frac{P_{(\text{CO})}^2}{P_{(\text{CO}_2)}} e^{\frac{\Delta_r G_3^\circ}{RT}}$

D'autre part : $P_{(\text{CO})} + P_{(\text{CO}_2)} = P^\circ = 1$ ce qui donne après résolution de l'équation du deuxième degré :

$$P_{(\text{CO})} = 0,995 \text{ Bar} \quad \text{et} \quad P_{(\text{CO}_2)} = 0,005 \text{ Bar}$$

Il en résulte le rapport :

$$\frac{P_{(\text{CO})}}{P_{(\text{CO}_2)}} = 196,35 \gg 2,56 \times 10^{-3}$$

D'où la vérification :

4 Utilisation du zinc : protection par anode sacrificielle

4.1-

- Signification du pictogramme : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions

oculaires.

► Précaution :

- Travail en vase clos
- Captation des émissions à leur source
- Gants
- Écran facial anti-acide ou lunettes de protection
- Masques à cartouche filtrante pour des opérations ponctuelles
- Vêtements de protection

Remarque

Lésions chimiques dues à l'acide sulfurique
 Le contact de l'acide sulfurique concentré avec la peau ou l'œil, est immédiatement douloureux.

L'évolution cutanée à court terme conduit à une nécrose de coagulation (couleur vert noir/marron sombre).

Pour l'œil, on observe une opacification de la cornée. En cas d'inhalation, il y a un risque d'œdème aigu pulmonaire plus ou moins retardé.

A moyen et long terme, il existe pour la peau un risque de séquelles physiques plus ou moins invalidantes avec fibrose rétractile et/ou cicatrisation chéloïde.

Pour l'œil, le risque de perforation oculaire est important. Une brûlure oculaire par de l'acide sulfurique peut aboutir à la perte définitive de la fonction visuelle.

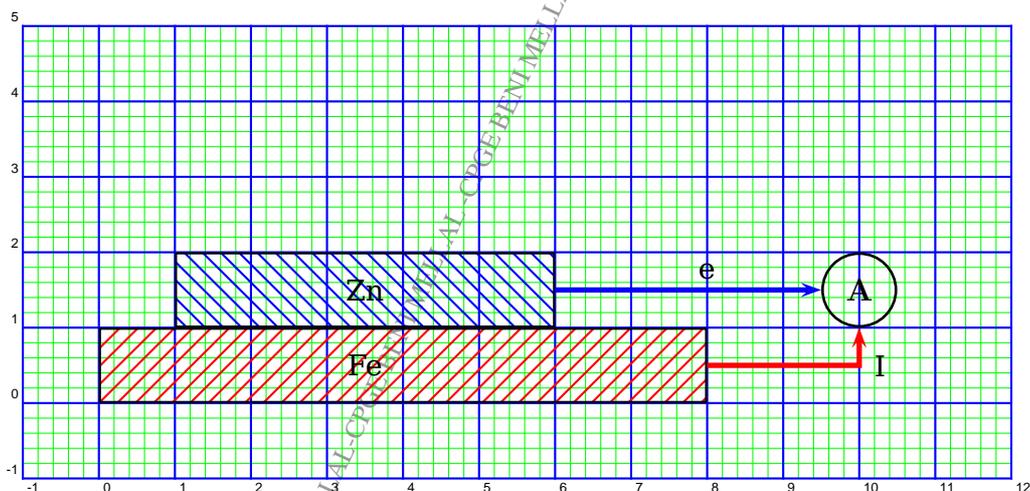
4.2- Les demi-équations électroniques :



L'équation bilan :



4.3- Le schéma de la pile :



4.4- Calcul de la masse totale d'anode sacrificielle en zinc :

On a : $\frac{n(e)}{2} = \frac{m(Zn)}{M(Zn)} \Rightarrow N = 2N_A \frac{m(Zn)}{M(Zn)}$

Or $q = Ne = I\Delta t \Rightarrow N = \frac{jS\Delta t}{e}$ ce qui donne en notant $\mathcal{F} = e\mathcal{N}_A$

$$m(\text{Zn}) = \frac{Sj\Delta t M(\text{Zn})}{2\mathcal{F}} \xrightarrow{\text{A.N}} m(\text{Zn}) = 42,77 \text{ kg}$$

► Une anode sacrificielle doit être remplacée quand elle a perdu 50% de sa masse. Il faut donc répartir sur la coque une anode de zinc d'une masse $m' = 2m = 2 \times 42,77 = 85,54 \text{ kg}$. Cette masse est importante. Toutefois, au regard de la masse totale d'un bateau de 40 m^2 de surface de coque (de plusieurs centaines de tonnes), elle semble raisonnable.

4.5- L'anode utilisée est qualifiée de « sacrificielle » par ce que on sacrifie le zinc au lieu du fer.

4.6- Un autre métal autre que le zinc susceptible de protéger la coque en acier d'un bateau : aluminium, le plomb (il faut que le potentiel standard doit être inférieur à celui du fer)

4.7- Autre méthode de la protection : La peinture de la coque.