

Epreuve de Physique II-B

durée 4h

Répartition du temps conseillée : 2 heures chimie - 2 heures physique

Les sujets de thermodynamique et de chimie seront traités sur des copies séparées.

Chaque candidat doit disposer d'une feuille de papier millimétré.

Dans tout le problème, les gaz seront considérés comme parfaits.

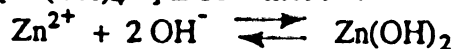
Les résultats numériques seront donnés avec trois chiffres significatifs.

CHIMIE

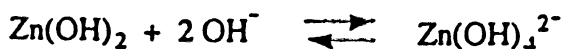
I) Le zinc en solution aqueuse

*Données thermodynamiques standard à 298 K et conventions adoptées dans le problème.*Lors du tracé du diagramme $E = f(\text{pH})$, on considérera les espèces chimiques : Zn , Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$; on confondra activité et concentration. La concentration totale du zinc sous forme d'espèces dissoutes est :

$$[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \leq 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}.$$



$$\text{p}K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 17.$$



$$\text{p}K_f(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}) = 1,65.$$

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V} ; P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}.$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} ; E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} ; E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}.$$

$$\left(\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} \right) = 0,06 \text{ Volt, à } 298 \text{ K} ; R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; F = 96500 \text{ C}.$$

Tournez la page S.V.P.

1) Tracé du diagramme potentiel-pH du zinc

- Déterminez les valeurs du pH délimitant le domaine d'existence de l'espèce $Zn(OH)_2$.
- Définir tous les couples rédox mis en jeu, et indiquez pour chaque espèce chimique le nombre d'oxydation de l'élément zinc.
- Ecrire les demi-équations des couples rédox.
- Qu'est-ce qu'un potentiel standard ? Est-il défini nécessairement à un pH particulier ?
 - Déterminez les potentiels standard des couples $Zn(OH)_2/Zn$ et $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$, à pH nul.
 - En déduire les potentiels des couples rédox définis précédemment.
- Tracez le diagramme potentiel-pH du zinc sur papier millimétré. On utilisera l'échelle : 1 cm par unité de pH en abscisse et 5 cm par unité de potentiel, en ordonnées.

2) Utilisation du diagramme $E = f(pH)$ du zinc

- Superposez le diagramme de l'eau à celui du zinc. Définissez, puis déterminez sur le diagramme tracé précédemment, les zones d'immunité, de corrosion et de passivation de l'élément zinc.
- Expliquez alors pourquoi de nombreux toits de Paris sont en zinc.
- On envisage de protéger, par revêtement, une pièce métallique en fer travaillant en milieu humide acide :
la galvanisation (dépôt d'un film de zinc sur la pièce à protéger) est-elle préférable à l'étamage (dépôt d'un film d'étain) ? Justifiez votre réponse.
On supposera que les seules espèces métalliques oxydées sont Fe^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} .

II) Etude thermodynamique de la métallurgie du zinc

Données thermodynamiques standard, à 298 K.

a) Enthalpies et entropies standard

Composé	$Zn_{(s)}$	$Zn_{(l)}$	$Zn_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$C_{(s)}$
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	41,63	51,25	160,99	205,15	5,69
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	6,67	130,40	0	0
Composé	$ZnO_{(s)}$	$ZnS_{(s)}$	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	43,51	57,74	197,90	213,63	248,53
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-350,46	-206,00	-110,54	-393,50	-296,90

On négligera les variations des enthalpie et entropie de réaction avec la température

b) Températures de fusion et d'ébullition

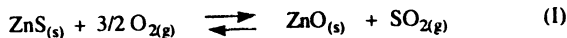
Composé	Zn	ZnS	ZnO
T _{fusion} (K)	692,50	1458	2248
T _{ébullition} (K)	1180		

Pour les calculs, on prendra les valeurs numériques suivantes :

1 bar = 760 mm Hg ; 1 bar = 10⁵ Pa.

1) Grillage de la blende

On considère la réaction suivante :



a) Calculez $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K})$, $\Delta_r G$ symbolisant l'enthalpie libre de la réaction.

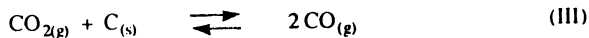
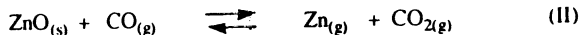
b) La loi de variation de la constante d'équilibre $K_1^0(T)$, avec la température, s'exprime sous la forme :

$$\text{Log}_{10}[K_1^0(T)] = A/T + B.$$

- Déterminez A et B, et concluez sur la position de l'équilibre en fonction de la température.
- Cette loi est-elle *a priori* valable quelle que soit T ? Justifiez votre réponse.

2) Réduction de l'oxyde de zinc

On admet que la réduction de l'oxyde de zinc, à haute température, résulte des deux réactions simultanées suivantes :



On peut y ajouter l'équilibre éventuel :



Dans un récipient vide placé à la température T , on dispose initialement un excès de carbone et d'oxyde de zinc.

a) Déterminez la variance du système. On distinguera deux cas. Concluez.

b) Déterminez les constantes $K_2''(T)$ et $K_3''(T)$ des réactions (II) et (III) à 1100 K et 1300 K.

Selon Barrow, la pression de vapeur saturante du zinc est donnée par l'expression :

$$\text{Log}_{10} P \text{ (mm Hg)} = 12,4480 - 1,2742 \cdot \text{Log}_{10} T - 6674,4 \cdot T^{-1}.$$

c) Exprimez les pressions partielles de CO et CO₂ dans le système en fonction de $K_2''(T)$, $K_3''(T)$ et P_{Zn} , pression partielle de zinc.

d) Déterminez les différentes pressions partielles (en bar) à l'équilibre, à 1100 K et 1300 K.

e) La température régnant au cœur d'un réacteur industriel vaut $T = 1150$ K. Les équilibres thermodynamiques y sont supposés établis.

- Montrez que cette donnée détermine l'état du système.

- Déterminez alors les différentes pressions partielles dans le réacteur. Sous quel état se trouve le zinc ?
