- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.*

Métallurgie thermique du zinc

Dans la nature, le zinc se trouve essentiellement sous forme de sulfure, ZnS , appelé *blende* : celle-ci est associée à des métaux et une gangue constituée par de la calcite $CaCO_3$ et de la dolomie $MgCO_3$. Dans ce minerai, le zinc est associé aussi à d'autres métaux (Pb, Fe,..) sous forme de sulfure et sous forme d'oxyde. L'abondance de l'élément zinc dans l'écorce terrestre est de 80 g par tonne d'écorce. Les minerais exploités renferme jusqu'à 20 % de zinc.

Pour récupérer le métal zinc, la blende subit des transformations physico-chimiques. Celle-ci est transformée en calcine (constituée principalement de ZnO) au moyen d'une opération appelée grillage. La calcine est ensuite traitée par hydrométallurgie ou pyrométallurgie pour obtenir le métal zinc quasiment pur.

La principale utilisation du zinc est l'élaboration de l'acier zingué (galvanisation). Il intervient aussi comme constituant essentiel des laitons et en petite quantité dans les bronzes et dans des alliages.

Ce problème propose d'étudier de manière simplifiée quelques étapes de la pyrométallurgie du zinc. Il est composé de parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

Données :

- Rayons ioniques : $r_- = r(S^{2-}) = 184\ pm$ et $r_+ = r(Zn^{2+}) = 74\ pm$.
- Masse molaire atomique du soufre : $M(S) = 32{,}1 g.mol^{-1}$.
- Masse molaire atomique du zinc : $M(Zn) = 65{,}4 g.mol^{-1}$.
- Masse volumique du zinc : $\rho(Zn) = 7140 kg.L^{-1}$.
- Pression de référence : $P^0 = 1\ bar = 1{,}0.10^5\ Pa$.
- Concentration de référence : $C^0 = 1\ mol.L^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1765 - Wadifa Info - page 1/6

- Constante de Faraday : $1F = 96500\ C.mol^{-1}$.
- Constante de Nernst à $25\ ^\circ C$: $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0,06\ V$.
- $T(K) = t(^\circ C) + 273$.
- Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.
- Le constituant A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(l)}$.
- Potentiels standard à $25\ ^\circ C$:

Couple	$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$	$H^+_{aq} / H_{2(g)}$	$Zn^{2+}_{aq} / Zn_{(s)}$	$Fe^{2+}_{aq} / Fe_{(s)}$
Potentiel standard	$E_1^\circ = 1,23\ V$	$E_2^\circ = 0,00\ V$	$E_3^\circ = -0,76\ V$	$E_4^0 = -0,44V$

- Température de fusion du zinc : $T_f(Zn) = 693K$;
- Température de vaporisation du zinc : $T_v(Zn) = 1180K$.

1. L'élément zinc et ses ions

1.1. La configuration électronique de l'atome de zinc dans son état fondamental est $[Ar]4s^2 3d^{10}$, où Ar est l'élément argon. Déterminer le numéro atomique du zinc et donner la position (période et colonne) de cet atome dans la classification périodique des éléments. Justifier la formation l'ion Zn^{2+}.

1.2. Peut-on considérer le zinc comme un élément de transition ? Expliquer.

1.3. Déterminer les nombres d'oxydation du zinc présent dans les molécules et les ions suivants : Zn, Zn^{2+}, $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)_2$ et ZnS.

2. Structure cristalline de la blende

La blende ZnS, principal minerai de zinc, est la variété allotropique qui cristallise dans le système cubique. Sa structure peut être décrite par un réseau cubique à faces centrées constitué par les anions S^{2-} de rayon $r_- = r(S^{2-})$ et les cations Zn^{2+} de rayon $r_+ = r(Zn^{2+})$. Les cations occupent, alternativement, la moitié des sites tétraédriques du réseau.

2.1. Dessiner la maille conventionnelle et donner la coordinence des ions S^{2-} et Zn^{2+}.

2.2. Dans le modèle de cristal parfait de type ionique, les ions constitutifs du cristal ionique sont assimilés à des sphères dures et les ions de signes contraires sont en contact. Exprimer la condition de tangence entre les ions S^{2-} et Zn^{2+} en fonction du paramètre a de la maille, r_- et r_+ et déduire la valeur numérique de a.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1765 - Wadifa Info - page 2/6

2.3. Exprimer la masse volumique $\rho(ZnS)$ de la blende. Sa valeur est $\rho(ZnS) = 4084\ kg.m^{-3}$. En déduire la valeur numérique du paramètre a de la maille. Conclure.

3. Métallurgie du zinc

La métallurgie thermique du zinc permet l'élaboration du métal à partir du minerai en faisant appel à des transformations s'opérant habituellement dans les hauts fourneaux. On étudie dans cette partie deux étapes principales de la métallurgie du zinc; le grillage et la réduction.

3.1. Grillage de la blende

Après l'opération dite de *flottation* qui consiste à enrichir le minerai naturel renfermant environ 20 % de zinc en éliminant une partie de la gangue, on obtient un minerai contenant de 60 à 90 % de ZnS (concentré de ZnS).

Le principe du grillage consiste à transformer le sulfure de zinc solide $ZnS_{(s)}$ en oxyde de zinc solide $ZnO_{(s)}$. Le grillage est effectué en chauffant fortement le sulfure de zinc en présence du dioxygène de l'air.

On étudie ici les conditions thermodynamiques de cette transformation. L'équation bilan de la réaction de grillage est :

$$ZnS_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons ZnO_{(s)} + SO_{2(g)} \quad (1)$$

Les grandeurs thermodynamiques de cette réaction à $25\ °C$ sont :
$\Delta_r H_1^0(298K) = -442kJ.mol^{-1}$, $\Delta_r S_1^0(298K) = -73,23J.mol^{-1}.K^{-1}$ et $\Delta_r C_{p1}^0 = -6J.mol^{-1}.K^{-1}$.

3.1.1. La réaction est-elle favorisée à haute ou basse température ? Pourquoi est-on obligé de travailler à au moins $700\ °C$?

3.1.2. Calculer la constante d'équilibre K_1^0 à $700\ °C$. Commenter.

3.1.3. En fait, le grillage de la blende a lieu à haute température ($T > 1298\ K$). En supposant les capacités calorifiques des produits réagissant et formés indépendantes de la température, calculer l'enthalpie standard de la réaction à $1298\ K$.

3.1.4. Pourquoi la réaction est favorisée par une pression élevée ? Pourquoi n'est-il pas indispensable de travailler à pression élevée ?

3.1.5. Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz toxique. Expliquer comment peut-on l'exploiter afin d'éviter de le rejeter dans l'atmosphère.

3.2. Réduction du zinc

Le diagramme d'Ellingham du couple ZnO/Zn pour $300\ K < T < 2000\ K$ est représenté dans le document en annexe. On y a superposé celui des couples $CO_{2(g)}/C_{(s)}$, $CO_{2(g)}/CO_{(g)}$ et $CO_{(g)}/C_{(s)}$.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1765 - Wadifa Info - page 3/6

3.2.1. À partir de quelle température la réduction de ZnO par le monoxyde de carbone est-elle possible dans les conditions standard ? Écrire l'équation bilan de la réaction (2) de réduction du ZnO dans ces conditions. On indiquera l'état physique des espèces en présence. Calculer la variance du système. Conclure.

3.2.2. La réduction de ZnO par le monoxyde de carbone est réalisée industriellement dans un haut-fourneau à $1300\,K$, sous une pression totale de $1bar$. À cette température, l'enthalpie libre standard de la réaction correspondante est : $\Delta_r G_2^0(1300K) = 29,2kJ.mol^{-1}$. Calculer à cette température le rapport minimal des pressions partielles $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ nécessaire pour déplacer la réaction de production du zinc dans le sens direct si on désire une pression de vapeur de zinc $P_{Zn} = 0,5bar$.

3.2.3. Le monoxyde de carbone nécessaire à la réduction de ZnO est produit à l'aide de la réaction (3), dite de Boudouard : $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)}$. Cette réaction a lieu dans les conditions de température et de pressions établies dans la question précédente. Son enthalpie libre standard est : $\Delta_r G_3^0(1300K) = -57,0kJ.mol^{-1}$. Vérifier que cette réaction permet de fixer le rapport $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ à une valeur supérieure à celle désirée dans la question précédente.

4. Utilisation du zinc : protection par anode sacrificielle

La corrosion est un fléau industriel. On estime en effet que 20% de la production mondiale d'acier sont perdus chaque année sous forme de rouille. L'oxydation du fer de cet alliage par le dioxygène est accentuée en milieu humide et salé.

Ainsi, au contact de l'eau de mer, les coques de nombreux bateaux fabriquées en acier sont-ils attaquées par le dioxygène dissous à l'interface air-eau salée. Les deux couples oxydant/réducteur qui interviennent sont alors : $Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$ et $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$.

4.1. Le flacon d'acide sulfurique comporte le pictogramme ci-contre. Quelle est la signification de ce dernier ? Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler ce produit ?



4.2. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent, en supposant que le milieu est acide. Écrire l'équation bilan de la réaction de corrosion.

Pour protéger l'acier de la coque de la corrosion, on fixe le zinc en différents endroits de celle-ci ou sur le gouvernail.

4.3. Dessiner le schéma de la pile qui se forme. On indiquera la polarité des électrodes et le déplacement des espèces chargées.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

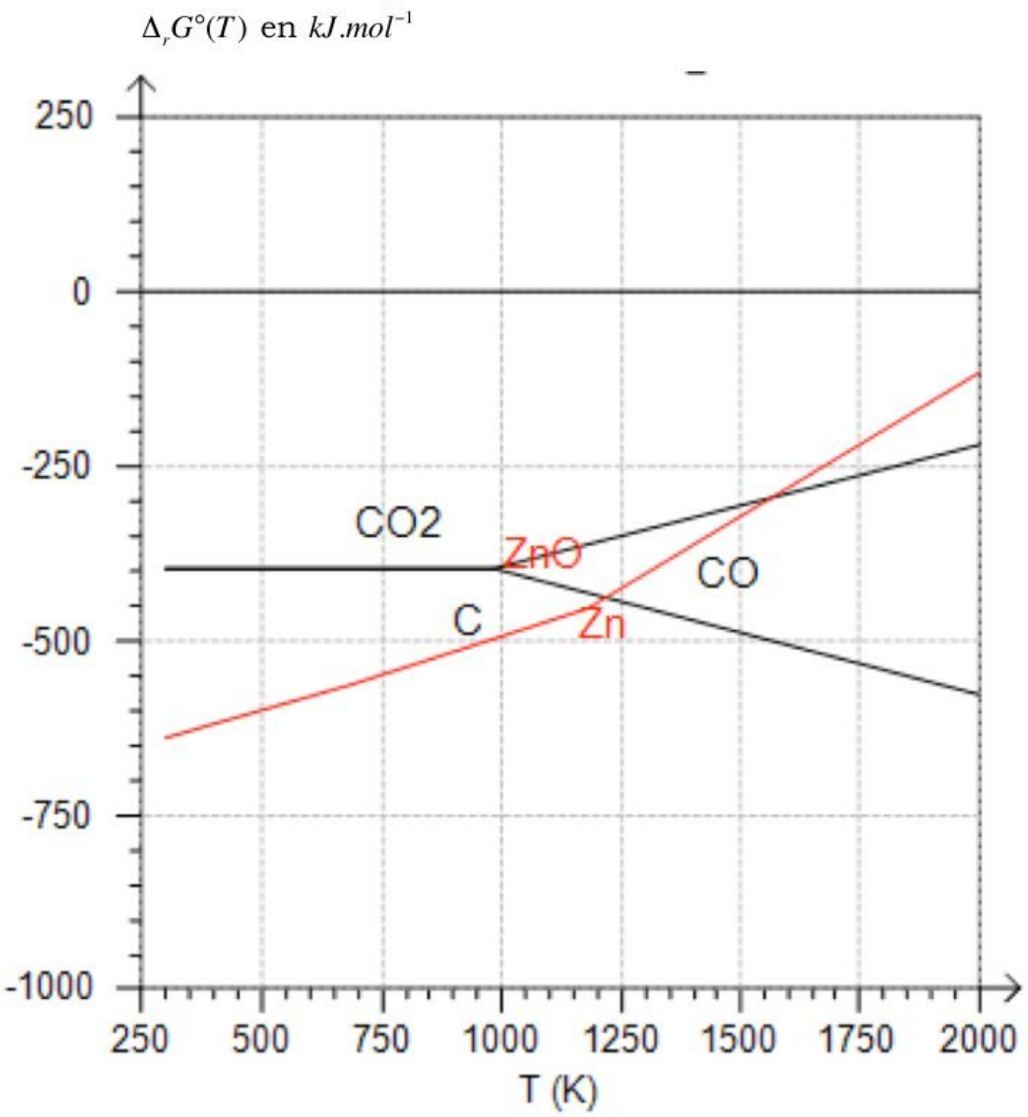
Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1765 - Wadifa Info - page 4/6

4.4. L'oxydation de l'anode sacrificielle s'accompagne d'un courant de protection au niveau de la surface S de la coque immergée dans l'eau de mer. Sa densité de courant volumique moyenne est : $j = 0{,}1 A.m^{-2}$. Calculer la masse totale d'anode sacrificielle en zinc qu'on doit répartir sur la coque pour la protéger pendant une année. On donne $S = 40 m^2$. Commenter si l'anode sacrificielle sur une coque de bateau doit être remplacée quand elle a perdu 50 % de sa masse.

4.5. Expliquer pourquoi l'anode utilisée est qualifiée de « sacrificielle ».

4.6. Citer en le justifiant, un autre métal autre que le zinc susceptible de protéger la coque en acier d'un bateau.

4.7. Citer une autre méthode de protection du fer.



Annexe : diagramme d'Ellingham du zinc et du carbone

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/1765 - Wadifa Info - page 5/6

Le sujet suivant à préparer — النموذج التالي للتحضير

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — قناة واتساب

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — قناة يوتيوب

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — أرسل النموذج لصديق

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me