Concours Commun Marocain		Session : 1997
MP et TSI [1]	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 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

$\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06$ 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 :

	$Zn_{(s)}$	$O_{2\,(g)}$	$ZnO_{(s)}$
$\Delta_r H_f°(kJ.mol^{-1})$			–351
$S°(J.K^{-1}.mol^{-1})$	41,6	205	43,6

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

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

Couple Oxydant/Réducteur	Zn^{2+}/Zn	Fe^{3+}/Fe^{2+}	O_2/H_2O	H_2O/H_2
E°(V)	–0,76	0,77	1,23	–0,84

→ Produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$: pKs=16

→ Constante globale de formation du complexe $[Zn(OH)_4]^{2-}$: $\log \beta_4$=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 4e ligne et la 12e colonne de la classification périodique des éléments.

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

[1] La partie 3.3. ne fait pas partie du sujet de chimie du concours TSI.

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5577 - Wadifa Info - page 1/5

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 :

$$2\,Zn + O_2 \rightleftarrows 2\,ZnO \qquad (1)$$

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 $\Delta_rG°_1(T)$ 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 $\Delta_rG°_{1a}(T)$ de $\Delta_rG°_1(T)$ dans ce domaine de température.
2.2. On se propose maintenant de déterminer l'expression $\Delta_rG°_{1b}(T)$ de $\Delta_rG°_1(T)$ 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 $\Delta_rH°_{1b}$ de la réaction (1) lorsque le zinc est à l'état liquide.
  2.2.3. Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_rS°_{1b}$ de la réaction (1) lorsque le zinc est à l'état liquide.
  2.2.4. En déduire l'expression de $\Delta_rG°_{1b}(T)$.
2.3. Déterminer de même l'expression $\Delta_rG°_{1c}(T)$ de $\Delta_rG°_1(T)$ 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.

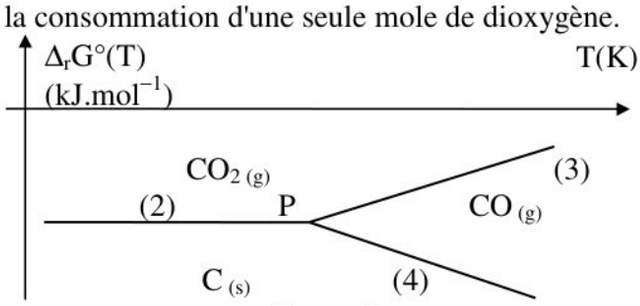

Figure 1

La droite (2) est horizontale.

La droite (3) a pour équation :
$\Delta_rG°(T) = -566 + 0{,}17\,T$ $(kJ.mol^{-1})$.

La droite (4) a pour équation :
$\Delta_rG°(T) = -221 - 0{,}18\,T$ $(kJ.mol^{-1})$.

  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 $\Delta_rG°_1(T)$.
  2.4.3. Indiquer sur ce diagramme l'espèce prédominante dans chaque domaine du diagramme du zinc.

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

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5577 - Wadifa Info - page 2/5

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 :

$$ZnO_{(s)} + C_{(s)} \rightleftarrows Zn + CO_{(g)} \qquad (5)$$

$$ZnO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftarrows Zn + CO_{2(g)} \qquad (6)$$

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 $K°_5$ et $K°_6$ des équilibres (5) et (6). Commenter.

2.6.4. Dans une installation industrielle l a composition approximative du système à la sortie du haut fourneau est : 7 % Zn, 12 % CO_2, 25 % CO, 56 % 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, Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}$. La concentration totale des ions du zinc sera prise égale à 10^{-2} mol.L^{-1}.

3.1.1. Frontières non rédox

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

3.1.1.1. Déterminer le pH (noté pH_1) de début de précipitation de $Zn(OH)_2$ à partir de Zn^{2+}.

3.1.1.2. Déterminer le pH (noté pH_2) de fin de dissolution de $Zn(OH)_2$ en $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

3.1.1.3. En déduire le diagramme de prédominance des espèces Zn^{2+}, $Zn(OH)_2$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}$. 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^{-1} en ions Zn^{2+}. On distinguera différents domaines de pH.

3.1.3. Tracé du diagramme E-pH

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5577 - Wadifa Info - page 3/5

Tracer le diagramme E-pH du zinc pour une concentration totale de 10^{-2} 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 H^+/H_2 et O_2/H_2O ; pour chaque gaz, la pression partielle sera prise égale à 10^5 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 (Fe^{3+},3 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 Zn^{2+} par les ions 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 Fe^{3+} dans les conditions de l'expérience réalisée à 298 K :

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

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

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/5577 - Wadifa Info - page 4/5

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

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