

CHIMIE

Calculatrices autorisées.

Ce problème étudie les conditions d'obtention thermodynamique du zinc et son utilisation électrochimique dans la lutte contre la corrosion.

Partie I - Métallurgie du zinc par voie sèche

Les données nécessaires à la résolution de cette partie sont regroupées à la fin de l'énoncé.

L'obtention du zinc par métallurgie se fait en deux étapes : transformation du sulfure de zinc (ou « blende ») ZnS en oxyde de zinc ZnO , puis réduction de cet oxyde. On étudie les aspects thermodynamiques de chacune de ces deux étapes.

I.A - Le « grillage » de la blende consiste à la transformer en présence d'air, à une température de 1350 K, selon le bilan : $ZnS_{(s)} + 3/2O_{2(g)} = ZnO_{(s)} + SO_{2(g)}$.

I.A.1) À l'aide des données thermodynamiques, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de cette réaction à $T = 298$ K. La réaction est-elle endo ou exothermique ?

I.A.2) On cherche à déterminer si cette réaction peut être auto-entretenu, c'est-à-dire si la chaleur de réaction produite est suffisante pour porter le mélange réactionnel de 298 K à 1350 K. On suppose dans un premier temps que la blende utilisée est pure. On fait réagir 1 mole de blende avec la quantité d'air (assimilé à un mélange de fraction molaire 0,2 en $O_{2(g)}$ et 0,8 en $N_{2(g)}$) appropriée pour que $ZnS_{(s)}$ et $O_{2(g)}$ soient en proportions stoechiométriques ; on considère que la transformation impliquée est isobare, à la pression $P^0 = 1$ bar, et adiabatique.

Calculer, dans ces conditions, la température atteinte par le mélange réactionnel (on pourra utiliser un cycle thermodynamique que l'on explicitera). Que peut-on en conclure sur le caractère auto-entretenu de la réaction de grillage ?

I.A.3) En fait la blende utilisée n'est pas pure ; le minerai contient d'autres constituants, notamment de la silice $SiO_{2(s)}$, que l'on considère comme seule impureté présente.

a) Calculer, pour 1 mole de $ZnS_{(s)}$, le nombre de moles maximal n de $SiO_{2(s)}$ dans le minerai pour que la réaction de grillage soit auto-entretenu.

b) En déduire la fraction massique minimale w du minerai en $ZnS_{(s)}$ pour que la réaction de grillage soit auto-entretenu.

Filière TSI

I.B - L'oxyde de zinc obtenu est réduit par le monoxyde de carbone selon le bilan : $ZnO_{(s)} + CO_{(g)} = Zn + CO_{2(g)}$. Selon la température, le zinc obtenu peut être solide, liquide ou gazeux.

I.B.1) Pour les calculs qui suivent, on choisit de se placer dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

a) Expliquer en quoi consiste cette approximation.

b) On considère la réaction (1) :



Exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0(T)$ de cette réaction. On l'exprimera sous la forme $\Delta_r G_1^0 = a + bT$ (a et b étant des coefficients numériques à déterminer).

c) On considère la réaction (2) :



Déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^0(T)$ de cette réaction, en distinguant trois cas selon l'état physique du zinc. On l'exprimera, pour chaque cas, sous la forme $\Delta_r G_2^0 = c + dT$ (c et d étant des coefficients numériques à déterminer).

I.B.2) Tracer sur un même graphique les courbes $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$, à l'aide de la feuille de papier millimétrée (voir document annexe à remettre avec la copie). On fera varier T de 300 à 2000 K et $\Delta_r G^0$ de -50 à $-700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Échelle : 1 cm pour 100 K en abscisse et 1 cm pour $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ en ordonnée.

I.B.3) D'après le diagramme précédent, dans quel domaine de température la réduction de $ZnO_{(s)}$ par le monoxyde de carbone est-elle possible, à la pression P^0 ? Dans quel état physique se trouve alors le zinc ?

I.B.4) Dans l'industrie, la réduction de $ZnO_{(s)}$ se fait à une température de 1300 K, à la pression totale $P^0 = 1 \text{ bar}$.

a) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de réduction de $ZnO_{(s)}$ par $CO_{(g)}$ à 1300 K.

b) En déduire la valeur minimale du rapport des pressions partielles à l'équilibre P_{CO}/P_{CO_2} nécessaire pour obtenir une pression partielle $P_{Zn} = 0,5 \text{ bar}$.

I.B.5) Dans l'industrie, le monoxyde de carbone nécessaire est fabriqué à l'aide de la réaction de Boudouard : $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$.

Vérifier que cette réaction, à la température de 1300 K et à la pression totale $P^0 = 1 \text{ bar}$, permet de fixer le rapport P_{CO}/P_{CO_2} à une valeur supérieure à celle déterminée à la question I.B.4-b).

Données numériques :

- Enthalpies standard de formation et entropies standard à 298 K :

| Composé | $Zn_{(s)}$ | $Zn_{(l)}$ | $Zn_{(g)}$ | $O_{2(g)}$ | $C_{(s)}$ |
|--|------------|------------|------------|------------|-----------|
| $\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 0 | 6, 670 | 121, 4 | 0 | 0 |
| $S^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 41, 63 | 51, 25 | 148, 5 | 205, 0 | 5, 690 |

| Composé | $ZnO_{(s)}$ | $ZnS_{(s)}$ | $CO_{(g)}$ | $CO_{2(g)}$ | $SO_{2(g)}$ |
|--|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| $\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -348, 0 | -202, 9 | -110, 5 | -393, 5 | -296, 9 |
| $S^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 43, 51 | 57, 74 | 197, 9 | 213, 6 | 248, 5 |

- Capacités thermiques molaires standard à pression constante (supposées indépendantes de la température) :

| Composé | $ZnS_{(s)}$ | $ZnO_{(s)}$ | $SO_{2(g)}$ | $N_{2(g)}$ | $SiO_{2(g)}$ |
|--|-------------|-------------|-------------|------------|--------------|
| $C_p^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 58, 05 | 51, 64 | 51, 10 | 30, 65 | 72, 50 |

- Température de fusion sous $P = 1 \text{ bar}$: $T_f(Zn) = 692, 7 \text{ K}$
- Température d'ébullition sous $P = 1 \text{ bar}$: $T_{eb}(Zn) = 1180 \text{ K}$
- Masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M(SiO_2) = 60, 1$ $M(ZnS) = 97, 5$
- Constantes des gaz parfaits : $R = 8, 314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Partie II - Protection de l'acier

On s'intéresse dans cette partie à l'emploi du zinc contre la corrosion de l'acier et plus particulièrement du fer.

II.A - Utilisation des diagrammes potentiel-pH

Le document fourni en annexe (à rendre avec la copie) représente le diagramme potentiel-pH du fer à 25° C obtenu en considérant les espèces suivantes :

- solides : le fer Fe , l'oxyde de fer Fe_2O_3 ;
- en solution : Fe^{2+} , Fe^{3+} .

La concentration c_0 pour les espèces en solution est prise égale à $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

II.A.1) Justifier qualitativement le choix de cette valeur pour c_0 .

II.A.2) Indiquer, pour chacun des domaines numérotés de 1 à 4 sur le diagramme, à quelle espèce chimique il correspond. On justifiera avec soin la réponse.

II.A.3) Dédurre du diagramme :

- le potentiel standard, à 25°C , du couple $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$;
- le produit de solubilité de Fe_2O_3 ;
- la pente du segment délimitant les domaines 2 et 4.

II.A.4) Tracer sur le diagramme précédent le diagramme potentiel-pH de l'eau pour des pressions gazeuses égales à 1 bar.

On donne : à $\text{pH} = 0$, $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ à 25°C .

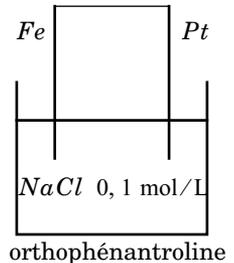
Le fer est-il attaqué par une eau désaérée ? Par une eau aérée ?

II.B - Le zinc dans la lutte anti-corrosion

On donne $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

II.B.1) On réalise la pile suivante dans laquelle les deux électrodes sont court-circuitées :

On ajoute dans la solution de l'orthophénantroline qui donne un complexe de couleur rose en présence d'ions Fe^{2+} . Au bout de trente minutes, on observe une coloration rose de la solution et on constate que la solution est devenue basique au voisinage de l'électrode de platine ; il se produit de plus un dégagement gazeux au contact de cette même électrode.

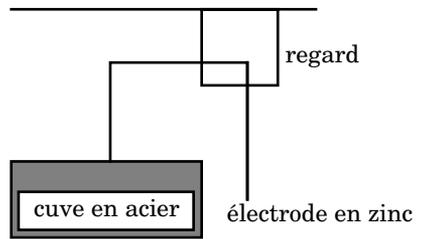


- Proposer un indicateur coloré permettant de prouver que la solution est devenue basique.
- Indiquer les réactions se produisant aux électrodes ainsi que la réaction globale.
- Compléter le schéma de la pile en précisant les polarités ainsi que le sens de circulation des électrons.

II.B.2) On recommence l'expérience précédente en remplaçant l'électrode de platine par une électrode de zinc, le reste étant inchangé par ailleurs. On n'observe plus de coloration rose de la solution, on constate que la solution devient basique au niveau de l'électrode de fer et on obtient une coloration blanchâtre au voisinage du zinc due à la formation d'un précipité d'hydroxyde de zinc.

Préciser les pôles de la pile ainsi constituée, le sens de circulation des électrons ainsi que les réactions se produisant à chacune des électrodes. Conclure.

II.C - On utilise les résultats précédents pour protéger de la corrosion une cuve en acier enterrée. Pour cela on la relie à une électrode en zinc elle aussi enterrée et à laquelle on peut accéder au moyen d'un regard.



II.C.1) Déterminer au bout de combien de temps il est nécessaire de changer l'électrode. On exprimera le résultat en fonction de la masse m de l'électrode, de la masse molaire M du zinc, de l'intensité du courant de protection I ainsi que de la constante de Faraday \mathcal{F} .

II.C.2) Faire l'application numérique pour : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m = 0,5 \text{ kg}$ et $I = 0,3 \text{ mA}$. Conclure.

II.D - Le zinc étant plus réducteur que le fer, il devrait a priori être plus sensible à la corrosion que le fer, mais l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ réagit avec le dioxyde de carbone atmosphérique en donnant des hydroxycarbonates de zinc. Le composé qui se forme principalement est l'hexahydroxydicarbonate de pentazinc $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ qui recouvre uniformément la surface du zinc, la vitesse moyenne de corrosion du zinc étant alors de $1 \mu\text{m}/\text{an}$.

II.D.1) Écrire l'équation de formation de l'hexahydroxydicarbonate de pentazinc à partir de l'hydroxyde de zinc et du dioxyde de carbone sachant que l'on obtient également de l'eau.

II.D.2) Le polluant principal est le dioxyde de soufre à l'origine du phénomène des pluies acides. Le zinc se transforme alors en sulfate de zinc soluble $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Le pH d'une pluie acide étant de 4,6, déterminer la pression en dioxyde de soufre contenu dans l'atmosphère.

Données :

- $\text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)}$, $K^0 = 1,25$
- H_2SO_3 est un diacide dont les pK_a ont pour valeur :
 $\text{pK}_{a1} = 1,8$ et $\text{pK}_{a2} = 7,2$

••• FIN •••