

Correction proposée par Eddie Saudrais [e.saudrais@wanadoo.fr](mailto:e.saudrais@wanadoo.fr) & Julien Lalande

## I L'élément zinc

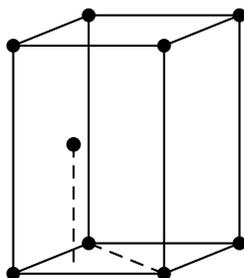
1 – La structure électronique du zinc est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ .

La règle de KLECHKOWSKI permet de classer les orbitales atomiques par ordre croissant d'énergie; le principe de PAULI donne le nombre maximal d'électrons par orbital atomique.

La règle de HUND n'est d'aucune utilité ici.

2 – La maille est constituée d'un atome à chaque sommet du prisme à base losange, et d'un atome à mi-hauteur, à l'aplomb du centre d'un petit triangle.

Représentation de la maille conventionnelle :



La coordinence des atomes dans cette structure est de **12** (trois voisins au dessous, trois au dessus, et six dans le même plan).

Considérons l'atome intérieur au prisme, et le triangle qu'il surplombe :



Signalons qu'il est possible de décrire le cristal de zinc à l'aide d'une maille unitaire (le prisme précédent) et d'un motif composé de deux atomes, le premier aux coordonnées (0,0,0) et le second aux coordonnées (1/3,1/3,1/2). Ainsi le cristal est associé à une maille de BRAVAIS (il n'y a pas de « réseau hexagonal compact » dans la classification de BRAVAIS).

Considérons le triangle  $AGD$  rectangle en  $G$ . Les sphères de rayon  $a/2$  étant en contact, on a  $AD = a$ . L'atome en  $D$  étant à mi-hauteur de la maille, on a  $GD = c/2$ .

$G$  étant le centre de gravité du triangle isocèle  $ABC$  de côté  $a$ , on a  $AG = \frac{2}{3}a \cos(30^\circ) = \frac{2}{3}a \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ .

La relation  $AD^2 = AG^2 + GD^2$  s'écrit alors

$$a^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3},$$

soit  $c^2 = 8a^2/3$ , d'où

$$c = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} a.$$

3 – Le volume de la maille est le produit de la surface  $S$  du losange par la hauteur  $c$ . La surface du triangle  $ABC$  valant  $S' = \frac{a}{2} \times \frac{\sqrt{3}}{2} a = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2$ , on a  $S = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$ . Le volume de la maille vaut donc

$$V_m = Sh = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} a = \sqrt{2} a^3.$$

Un volume  $V$  de zinc a une masse  $m = \rho V$ . Une maille comporte deux atomes de zinc. Si  $V_m$  est le volume d'une maille, l'échantillon considéré contient  $V/V_m$  mailles, soit  $2V/V_m$  atomes de zinc; exprimée en moles, la quantité d'atomes de zinc contenus dans un volume  $V$  est

$$n = \frac{2V}{N_A V_m}.$$

La masse de l'échantillon vaut alors

$$m = nM_{Zn} = \rho V,$$

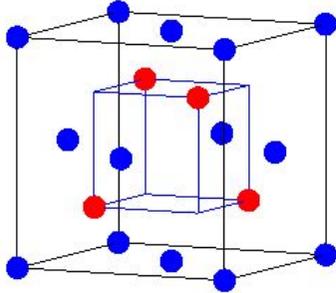
d'où

$$\rho = \frac{nM_{Zn}}{V} = \frac{2M_{Zn}}{N_A V_m},$$

soit

$$\rho = \sqrt{2} \frac{M_{Zn}}{N_A a^3}.$$

4 – Maille conventionnelle de la blende. Le zinc est représenté en bleu (gris foncé sur le schéma), le soufre en rouge (gris plus clair...).



Les atomes de zinc occupent les nœuds d'un réseau cubique faces centrées ; les atomes de soufre occupent 4 sites tétraédriques.

Le zinc se trouve sous la forme de cation  $Zn^{2+}$  ; le soufre sous la forme d'anion  $S^{2-}$ .

La coordinence du zinc est 4, celle du soufre est 4.

## II Production du zinc par pyrométallurgie

5 – L'enthalpie standard de la réaction est donnée par

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{ZnO(s)}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{ZnS(s)}).$$

Le dioxygène étant l'état standard de référence de l'élément oxygène, on a, par définition des grandeurs de formation  $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 0$ . On calcule  $\Delta_r H^\circ = -438 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

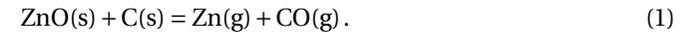
On a  $\Delta_r H^\circ < 0$  : **la réaction est exothermique.**

Après avoir amorcé la réaction, il n'est plus nécessaire de poursuivre le chauffage : l'énergie thermique dégagée par cette réaction suffit à maintenir la température du milieu réactionnel à la température de travail.

6 – L'approximation d'Ellingham consiste à dire  $\Delta_r C_p^\circ = 0$ , ce qui revient à considérer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indépendants de la température.

Les courbes dans le diagramme d'Ellingham sont donc des **segments de droite**.

7 – La réduction de l'oxyde de carbone par le zinc a pour équation de réaction :



Cette réaction est thermodynamiquement favorisée<sup>1</sup> si la courbe du couple CO/C est située sous la courbe du couple ZnO/Zn (règle d'ELLINGHAM), soit pour  $T > T_1 \approx 1\,200 \text{ K}$ .

À cette température, le zinc obtenu est gazeux (nous sommes sur le troisième segment de la courbe du couple ZnO/Zn ; le premier petit trait vertical correspond à la fusion du zinc, le second à son ébullition).

L'intersection des deux droites est donnée par  $\Delta_r G_1^\circ(T_1) = \Delta_r G_6^\circ(T_1)$ , soit  $T_1 = \frac{940 - 220}{0,42 + 0,18} = 1\,200 \text{ K}$ .

Il faut travailler en présence d'un léger excès de carbone pour réduire la totalité de l'oxyde de zinc, sinon le réactif limitant serait l'oxyde de zinc.

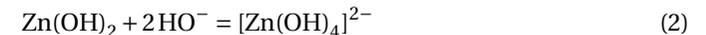
8 – On peut utiliser le monoxyde de carbone, réducteur du couple  $\text{CO}_2(\text{g})/\text{CO}(\text{g})$  à une température  $T > T_2 \approx 1\,500 \text{ K}$  d'après la figure.

Le monoxyde de carbone est thermodynamiquement un moins bon réducteur que le carbone, mais il est cinétiquement plus avantageux, car la réaction entre un solide et un gaz se fait plus rapidement qu'entre deux solides. On utilise d'ailleurs le monoxyde de carbone dans la pratique.

## III Production du zinc par hydrométallurgie

### III-1 Étude préliminaire

9 – L'équation de réaction relative au couple  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  s'écrit



Son enthalpie libre standard de réaction est liée à sa constante d'équilibre par

$$\Delta_r G_7^\circ = -RT \ln K^\circ$$

On donne



dont l'enthalpie libre standard de réaction vaut

$$\Delta_r G_8^\circ = -RT \ln K_s$$

<sup>1</sup> On dit bien « favorisée » et non « possible » car l'affinité de la réaction n'est pas égale à son affinité standard en raison de la présence de constituants gazeux du même côté de l'équation.

et



d'enthalpie libre standard

$$\Delta_r G_9^\circ = -RT \ln \beta_4$$

De la combinaison linéaire des équations de réaction (2) = (3) + (4) on déduit la relation

$$\Delta_r G_7^\circ = \Delta_r G_8^\circ + \Delta_r G_9^\circ$$

soit  $\ln K^\circ = \ln K_s + \ln \beta_4$ . On a donc  $K^\circ = K_s \cdot \beta_4 = 10^{-17} \times 10^{+15}$ , soit  $K^\circ = 10^{-2}$ .À l'équilibre chimique établi, on a  $K^\circ = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{HO}^-]^2}$ . Sur la frontière verticale, on a  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]_F = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . On en déduit

$$[\text{HO}^-]_F = \sqrt{\frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]_F}{K^\circ}} = \sqrt{\frac{10^{-2}}{10^{-2}}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

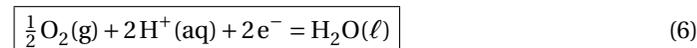
On en déduit  $\text{pH}_F = 14 - \text{pOH}_F = 14$ La frontière verticale  $\text{pH} = 14$  sépare :— le **domaine d'existence** de l'hydroxyde  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ;— le **domaine de prédominance** du complexe  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

**10** – Le degré d'oxydation du fer augmente quand on se déplace vers le haut dans le diagramme ; l'espèce ③ correspond donc au plus bas degré d'oxydation, soit à l'espèce Fe (degré 0). Les espèces ② et ⑤ correspondent au degré d'oxydation II, soit aux espèces  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . L'hydroxyde métallique existant en milieu basique, l'espèce ② représente le cation  $\text{Fe}^{2+}$  et ⑤ l'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . De la même façon, ① représente  $\text{Fe}^{3+}$  et ④ représente  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Résumons :

①	②	③	④	⑤
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$
domaine de prédominance	domaine de prédominance	domaine d'existence	domaine d'existence	domaine d'existence

**11** – Les demi-équations d'oxydoréduction relatives aux couples de l'eau s'écrivent :<sup>2</sup>Frontière entre une espèce solide et une espèce dissoute.<sup>3</sup>Les systèmes en jeu étant rapides, cette conclusion thermodynamique aurait pu être tirée de l'examen de la figure 5.

et

La relation de NERNST relative à l'équation (5) s'écrit, avec  $\alpha = 2,3RT/\mathcal{F} = 0,060 \text{ V}$  :

$$E = E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2) + \alpha \log \frac{[\text{H}^+(\text{aq})] \sqrt{P^\circ}}{\sqrt{P(\text{H}_2)} c^\circ},$$

soit en prenant  $P(\text{H}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$ ,  $E = -\alpha \text{ pH}$ .

La relation de NERNST relative à l'équation (6) s'écrit

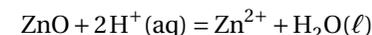
$$E = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)) + \frac{\alpha}{2} \log \frac{\sqrt{P(\text{O}_2)} [\text{H}^+(\text{aq})]^2}{\sqrt{P^\circ} c^\circ}$$

soit en prenant  $P(\text{O}_2) = P^\circ = 1 \text{ bar}$ ,  $E/V = 1,23 - 0,060 \times \text{pH}$ .

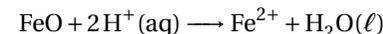
**12** – Le segment AB s'appelle un **palier de diffusion**. La cinétique *globale* de la réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  est alors limitée par la diffusion ; ce palier est le signe d'une vitesse très élevée pour la réduction électrochimique proprement dite des ions  $\text{Zn}^{2+}$ .

### III-2 Préparation d'une solution de sulfate de zinc acidifiée

**13** – La lixiviation acide conduit aux transformations schématisées par les équations suivantes :

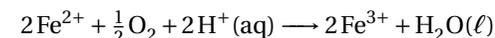


et



Le zinc et le fer se trouvent en solution sous forme de cations métalliques. Leur degré d'oxydation est inchangé, égal à II.

**14** – Les ions fer II sont oxydés en ions fer III par le dioxygène selon l'équation :



À un pH proche de 5, le fer au degré III est sous la forme d'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (cf. figure 3 de l'énoncé et question 10), espèce solide qui précipite et peut donc « facilement » être éliminée par filtration (ce qui, en fait, pose d'énormes problèmes de colmatage des filtres...).

15 – La réduction des ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  est d'une part thermodynamiquement possible, le zinc étant le réducteur le plus fort (cf. les valeurs des potentiels standard données<sup>3</sup>), d'autre part cinétiquement, les systèmes étant rapides. Les équations de réaction correspondantes sont



et



Les impuretés métalliques sont alors sous forme solide ; on peut facilement les éliminer par filtration.

### III-3 Électrolyse de la solution de sulfate de zinc acidifiée

16 – À la **cathode**, on peut observer :

— une réduction du solvant selon  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$

— une réduction des ions zinc selon  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$

À l'anode, on peut observer :

— une oxydation du solvant selon  $\text{H}_2\text{O}(\ell) = \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Calculons les potentiels nernstiens des couples en présence dans les conditions expérimentales ( $\text{pH} = 1$ ,  $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) :

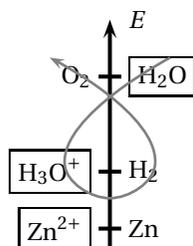
$$E(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2) = -0,06 \text{ V},$$

$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})/\text{V} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})/\text{V} + 0,03 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} = -0,75$$

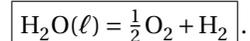
et

$$E(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell))/\text{V} = 1,23 - 0,06 = 1,17$$

On a donc

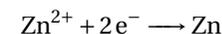


La transformation thermodynamiquement attendue a donc pour équation :



Il s'agit de l'électrolyse de l'eau. Il faudrait appliquer une différence de potentiel supérieure à 1,23 V.

17 – Le couple  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$  sur une électrode de plomb est un système lent, caractérisé par une forte surtension anodique ; l'oxydation réellement observée à l'anode sera celle correspondant à la première courbe rencontrée en se déplaçant vers les potentiels décroissants, soit



Si on impose une densité de courant de  $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , on lit sur la figure 6 une différence de potentiel entre les bornes  $U = 3,3 \text{ V}$ .

18 – La différence de potentiel à appliquer est supérieure à celle calculée d'après les courbes intensité-potential, en raison de la chute de tension ohmique due à la résistance de l'ensemble solution-électrodes.

## IV Utilisations du zinc

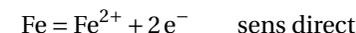
19 – Des zones différentes d'une même pièce métallique peuvent avoir un comportement électrochimique différent :

— si la composition du milieu varie entre les deux points considérés (corrosion par pile de concentration) ;

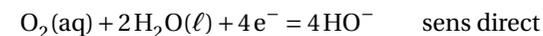
— lorsque la teneur en dioxygène du milieu diffère entre les deux points considérés (corrosion par aération différentielle) ;

— lorsque la pièce métallique a subi des contraintes l'ayant déformé (écrouissage).

20 – La corrosion du fer se produit autour de la tête et de la pointe du clou ; la demi-équation électrochimique traduisant cette oxydation est

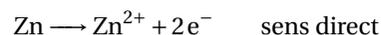


La coloration rose autour de la partie centrale du clou traduit la réduction du dioxygène dissous selon



La corrosion se produit à l'endroit où le clou a subi des contraintes mécaniques importantes (effet d'écrouissage).

**21** – Le zinc étant plus réducteur que le fer, c'est lui qui est oxydé préférentiellement ; il se produit donc l'oxydation



On utilise le zinc pour la galvanisation de l'acier, qui consiste à recouvrir la pièce d'acier à protéger d'une couche de zinc. Si une rayure laisse apparaître le fer, c'est le zinc, plus réducteur, qui sera corrodé (protection électrochimique).

On utilise aussi le zinc pour protéger le fer selon le principe de l'*anode sacrificielle* : la pièce à protéger est reliée électriquement à une pièce de zinc. Le zinc se fait préférentiellement oxyder et la pièce en fer est protégée tant qu'il reste du zinc.

**22** – Dans le cas du stéréoisomère Z, les deux substituants prioritaires de la double liaison sont situés « du même côté » de la double liaison [figure 1].

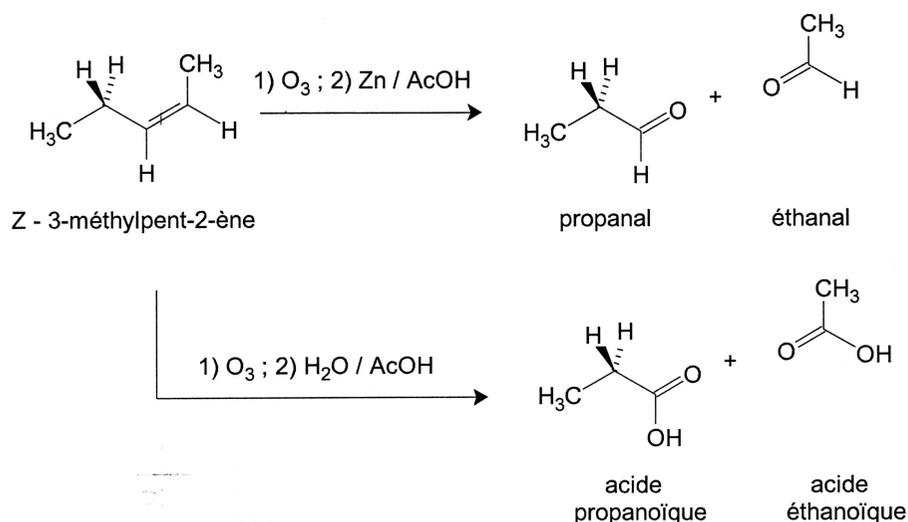


Fig. 1 — Structures de A et des produits d'ozonolyses

**23** – REMARQUE : en toute rigueur, l'énoncé devait être formulé comme suit : on effectue une ozonation de l'alcène A, suivie d'un traitement réducteur à l'aide de zinc en présence d'acide éthanoïque. En effet, l'expression « ozonolyse réductrice » n'a guère de sens puisque l'ozonolyse est une oxydation !

En présence de zinc et d'acide éthanoïque conduit au **propanal** et à l'**éthanal** [figure 1].

**24** – En l'absence de zinc et lors d'une hydrolyse de l'ozonide intermédiaire, les aldéhydes sont oxydés en acides carboxyliques par le peroxyde d'hydrogène formé *in situ* (1).

**25** – Une cétone chirale à 6 atomes de carbone doit comporter au moins un atome de carbone asymétrique et un groupe C-C(=O)-C. La seule solution, compte tenu du nombre limité d'atomes, est représentée sur la figure 2.

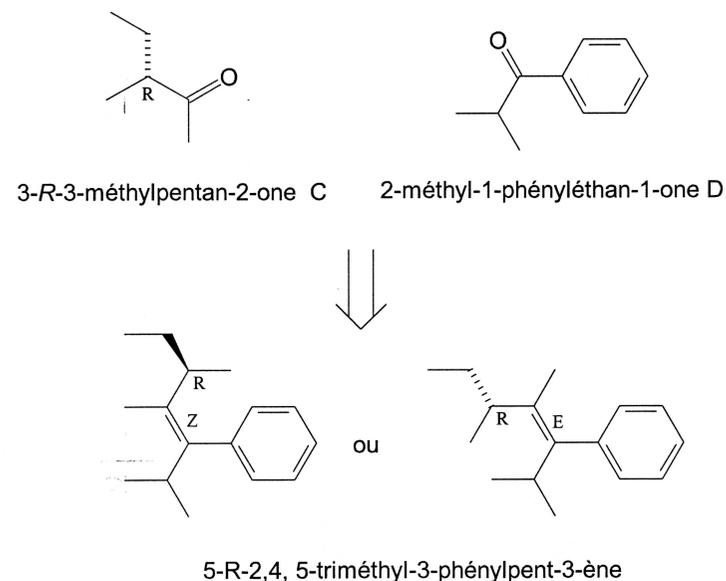


Fig. 1 — Structures de C et du composé B

Autour de l'atome de carbone asymétrique, l'ordre de priorité, basé sur les règles de Cahn, Ingold et Prelog, est indiqué sur la figure. Le stéréoisomère de descripteur stéréochimique R est représenté sur le même schéma.

**26** – L'alcène dont l'ozonolyse conduit aux deux cétones C et D est représenté sur la figure 2. Il suffit pour en obtenir la structure, de « recoller » les deux atomes de carbone portant les atomes d'oxygène doublement liés.

Bien entendu, la structure géométrique autour de la double liaison n'est pas définie.