

Durée : 2 h

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est interdit.

AVERTISSEMENT

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté** et la **précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

CONSIGNES :

- Composer lisiblement sur les copies avec un stylo à bille à encre foncée : bleue ou noire.
- L'usage de stylo à friction, stylo plume, stylo feutre, liquide de correction et dérouleur de ruban correcteur est interdit.
- Remplir sur chaque copie en MAJUSCULES toutes vos informations d'identification : nom, prénom, numéro d'inscription, date de naissance, le libellé du concours, le libellé de l'épreuve et la session.
- Une feuille dont l'entête n'a pas été intégralement renseigné, ne sera pas prise en compte.
- Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

Les données numériques et figures utiles se trouvent à la fin de la partie sur le zinc (page

A) Propriétés atomistiques et cristallographiques du zinc :

Le sulfure de zinc $ZnS_{(s)}$ cristallise dans la blende selon un système cubique faces centrées d'ions S^{2-} dans lequel les cations Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques de ce cube. La maille de ce réseau est un cube de côté a .

- 1) Dessiner la maille du cristal.
- 2) Calculer le nombre de plus proches voisins pour les anions et pour les cations.
- 3) Etablir la condition de tangence entre les anions et les cations. En déduire la distance cation-anion en fonction du paramètre de maille.
Etablir l'inégalité concernant le rapport des rayons ioniques dans l'hypothèse de la question précédente.
- 4) Calculer à partir des valeurs le rapport des rayons. On pourra calculer une valeur approchée. Commenter.
On prendra $\sqrt{\frac{3}{2}} \cong 1,22$.
- 5) Exprimer la masse volumique ρ de $ZnS_{(s)}$ en fonction du paramètre de maille. Donner un ordre de grandeur de sa valeur.

B) Diagrammes du zinc en solution aqueuse et en solution de sulfure :

Le diagramme potentiel-pH du zinc dans l'eau pure est donné en figure 1. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : Zn^{2+} , $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)_{2(s)}$ et $Zn_{(s)}$. Les espèces solubles sont Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$.

- 6) Ecrire l'équation de dissolution du précipité en ions Zn^{2+} . Ecrire l'équation de dissolution du précipité en ions $Zn(OH)_4^{2-}$ d'autre part. En déduire les différents domaines de prédominance ou d'existence sur le diagramme de la figure 1. On tracera l'allure du diagramme sur la copie et on précisera l'espèce dans les différentes zones ainsi définies.
- 7) Déterminer le pH de précipitation de $Zn(OH)_{2(s)}$ à partir d'une solution d'ions Zn^{2+} à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 8) Ecrire l'équation de formation de l'espèce $Zn(OH)_4^{2-}$ à partir de $Zn(OH)_{2(s)}$.
- 9) Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction puis la calculer.
- 10) En déduire la valeur du pH à la deuxième frontière verticale sur le diagramme.

On cherche à connaître la stabilité du zinc dans l'eau.

11) Tracer sur la copie l'allure de la figure 1 correspondante aux domaines de prédominance de l'eau représentés en pointillé en précisant les demi-réactions redox de l'eau et attribuer aux espèces.

12) Quelle est la stabilité du zinc métallique dans l'eau en fonction du pH ?

Le diagramme potentiel-pH du zinc dans une solution de sulfure est donné en Figure 2. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous $[S^{2-}]$, $[HS^-]$ et $[H_2S]$ égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces du zinc prises en compte sont $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$.

13) Quel est le degré d'oxydation de l'élément zinc dans l'espèce $ZnS_{(s)}$? A partir de quelles espèces solubles du zinc et du soufre, ce précipité se forme-t-il ?

14) Tracer un diagramme de prédominance des espèces acido-basiques relatives au sulfure S^{2-} en fonction du pH.

15) Exprimer la concentration en ions S^{2-} en fonction du pH.

16) Ecrire la demi-équation redox du couple $Zn(II)/Zn(0)$ en présence de $ZnS_{(s)}$.

17) Expliquer qualitativement les ruptures de pente dans la zone frontière des domaines de $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$. On ne cherchera pas à calculer l'équation complète des droites.

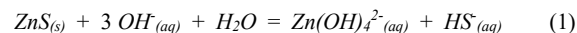
18) Retrouver la valeur du potentiel de la zone frontière du couple $ZnS_{(s)}/Zn_{(s)}$ pour un pH supérieur à 13.

19) Retrouver par le calcul la pente de la zone frontière de $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$ pour un pH compris entre 7 et 13.

20) A partir du diagramme de la figure 2, interpréter l'oxydation du zinc par le dioxygène de l'atmosphère sous forme de sulfure de zinc et écrire la réaction d'oxydoréduction correspondante pour un pH de l'ordre de 8.

C) Thermodynamique de la dissolution du sulfure de zinc en solution aqueuse :

On propose de dissoudre le sulfure de zinc, $ZnS_{(s)}$, dans une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 contenant des ions CO_3^{2-} à la concentration de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ pour fixer le pH.



21) Indiquer si la solution est basique ou acide. Justifier. On ne cherchera pas à calculer le pH précisément.

22) On considère les grandeurs thermodynamiques de formation des espèces mises en jeu dans l'équilibre (1). Rappeler la définition de l'état standard de référence d'un constituant physicochimique. A quelle réaction correspond l'enthalpie standard de formation de $ZnS_{(s)}$?

23) En utilisant les données thermodynamiques, exprimer et calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1). La réaction est-elle endo ou exothermique ? On justifiera la réponse.

24) Comment peut-on calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.
 $\Delta_r G^\circ = -321,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

25) Donner l'expression de la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (1) en fonction de l'enthalpie libre standard de la réaction.

26) Du point de vue thermodynamique, cette réaction est-elle favorisée par une température plus élevée ?

On dispose d'un volume de 100 mL d'une solution de bicarbonate de sodium de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, $Na_2CO_{3(s)}$. Ce sel est soluble et se dissocie totalement pour donner $2 Na^+$ et CO_3^{2-} .

27) Ecrire l'équation correspondant à la réaction acido-basique de l'eau sur les ions bicarbonate CO_3^{2-} notée (2) en ne tenant compte que de la première basicité des ions bicarbonate. Calculer la concentration en ions hydroxyde $[OH^-]$ dans cette solution de bicarbonate de sodium.

On introduit dans cette solution une masse m_{ZnS} de sulfure de zinc $ZnS_{(s)}$.

28) En combinant les réactions (1) et (2), proposer une équation-bilan (3) pour la réaction des ions bicarbonate CO_3^{2-} avec le sulfure de zinc $ZnS_{(s)}$. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction (3). Que peut-on en conclure ?

Données :

Masses molaires :

$$M(S) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1} ; M(Zn) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

Rayons ioniques :

$$R(S^{2-}) = 184 \text{ pm} ; R(Zn^{2+}) = 74,0 \text{ pm}$$

Paramètre de maille du cristal de type blende ZnS : $a = 541 \text{ pm}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Données électrochimiques :

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

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V} ; E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$$

$$\frac{2,3RT}{F} = 0,06 \text{ V}$$

Données thermodynamiques à 298 K :

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^\circ_m (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$S_{(s)}$		+32
$Zn_{(s)}$		+42
$Zn(OH)_4^{2-}(\text{aq})$	-1500	-30
$ZnS_{(s)}$	-203	+58
$HS^-(\text{aq})$	-18	+63
$H_2O_{(l)}$	-285	+70
$OH^-(\text{aq})$	-230	-11

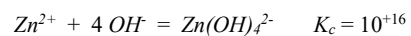
Constantes d'acidité :

- Sulfure de dihydrogène H_2S :
 $pK_{a1}(H_2S/HS^-) = 7$; $pK_{a2}(HS^-/S^{2-}) = 13$
- Dioxyde de carbone CO_2 :
 $pK_{a3}(CO_2(\text{aq})/HCO_3^-) = 6,3$; $pK_{a4}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$

Constantes de solubilité :

- $pK_{s1}(Zn(OH)_2(s)) = 17$
- $pK_{s2}(ZnS(s)) = 20$

Constante d'équilibre K_c correspondant à la formation de l'espèce $Zn(OH)_4^{2-}$:



Figures :

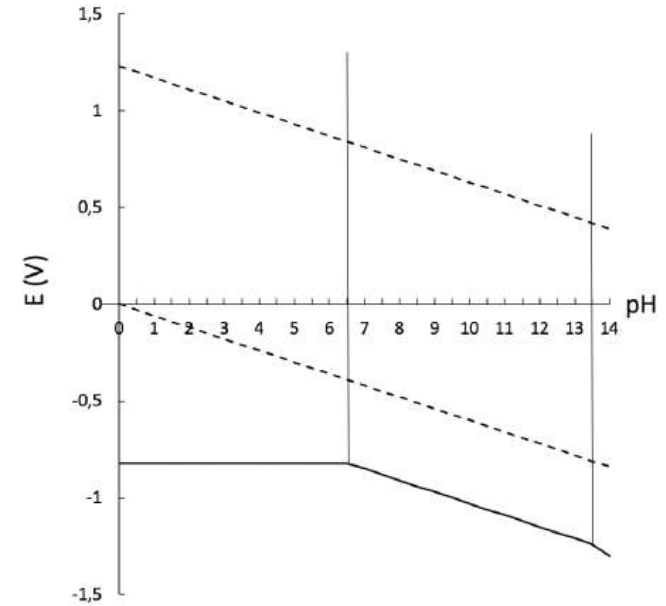


Figure 1 : Superposition du diagramme potentiel E-pH du zinc dans l'eau pure (trait plein) et du diagramme de l'eau (trait pointillé). Le potentiel est donné en V. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : $Zn^{2+}(\text{aq})$, $Zn(OH)_4^{2-}(\text{aq})$, $Zn(OH)_2(s)$ et $Zn_{(s)}$.

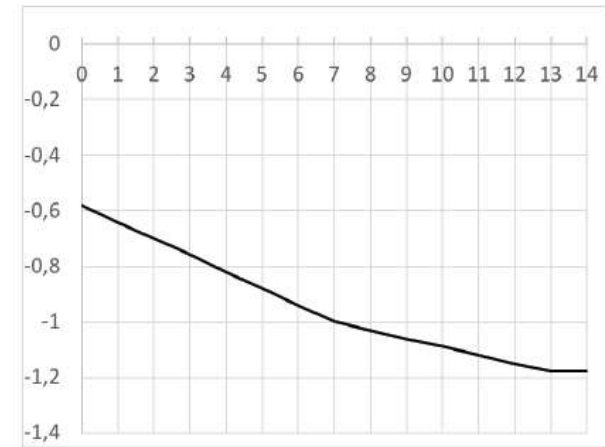


Figure 2 : Le diagramme potentiel-pH du zinc dans une solution de sulfure est donné en Figure 2. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous égale à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces du zinc prises en compte sont $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$.

D : Dosage du cuivre dans un laiton simple :

Les laitons simples (binaires) ne contiennent que du cuivre et du zinc. L'ajout de zinc abaisse la température de fusion de l'alliage ainsi que sa conductivité électrique. Cela permet également d'augmenter la dureté ainsi que la résistance mécanique de l'alliage.

Données :

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}) = -0,76 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V} \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = +0,09 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})} / \text{NO}_{(\text{g})}) = +0,96 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^{-}_{(\text{aq})}) = +0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = +0,34 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^{+}_{(\text{aq})}) = +0,16 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Cu}^{+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}) = +0,52 \text{ V}$$

$$\alpha = \frac{\ln(10) \times RT}{F} \approx 0,06 \text{ V} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

D-1 : Dissolution d'un échantillon de laiton :

On effectue les opérations suivantes sous une hotte :

On place une masse **m** (0,500 g) de laiton dans un erlenmeyer contenant 5 mL d'une solution d'acide nitrique concentré (60 %). On observe un dégagement gazeux brun-rougeâtre caractéristique du dioxyde d'azote et une coloration progressive de la solution en bleu.

Au bout de 5 minutes environ, l'échantillon est totalement dissous.

On verse ensuite la solution dans une fiole jaugée de volume **V_f** égal à 200 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient une solution **S₁**.

29) Pourquoi utilise-t-on un acide à anion oxydant pour dissoudre l'échantillon ?

30) Ecrire l'équation de la réaction des ions nitrates sur le cuivre sachant qu'il se forme du monoxyde d'azote NO qui est ensuite oxydé en dioxyde d'azote au contact de l'air.

D-2 : Stabilité du cuivre (I) en solution aqueuse :

31) Exprimer à l'aide d'une approche thermodynamique le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$ en fonction de ceux des couples $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^{+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Cu}^{+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$.
Vérifier la cohérence des données.

32) Quel sont le(s) ion(s) stable(s) du cuivre à pH = 0 ?

33) L'oxydation des ions iodures I⁻ par les ions Cu²⁺ est-elle *a priori* possible ?

En fait, les ions iodures I⁻ forment avec les ions cuivreux Cu⁺ un précipité CuI_(s).

pK_s (CuI) = 12. La température est égale à 298 K.

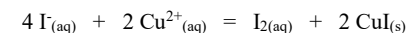
34) Exprimer et calculer les potentiels standard des couples $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{CuI}_{(\text{s})}$ et $\text{CuI}_{(\text{s})} / \text{Cu}_{(\text{s})}$.
Montrer que le cuivre au nombre d'oxydation (+I) est stable en présence d'ions iodures.

35) Etablir une équation pour la réaction des ions iodures avec les ions Cu²⁺.

D-3 : Dosage indirect des ions Cu²⁺ par iodométrie :

Mode opératoire :

Réduction des ions Cu²⁺ par les ions iodures :



- On verse un volume **v₁** (10 mL) de solution **S₁** dans un erlenmeyer.
- On ajoute de la soude à 1 mol.L⁻¹ jusqu'à la persistance d'un léger précipité bleu d'oxyde de cuivre II : CuO_(s). L'ajout de soude permet de minimiser la réaction d'oxydation des ions I⁻ en I₂ par les ions NO₃⁻ car elle ne se produit qu'en milieu acide.
- On verse ensuite une goutte d'acide nitrique dilué pour dissoudre ce précipité.
- On ajoute un volume **v₂** (10 mL) d'iodure de potassium de concentration molaire **c₂** = 0,50 mol.L⁻¹ : la solution prend une couleur jaune-orangée.
- On dose le diiode formé avec une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) de concentration **c₃** = 2,50.10⁻² mol.L⁻¹.
- On ajoute de l'empois d'amidon quand la solution commence à se décolorer, la solution prend une couleur bleue.
- La solution se décolore pour un volume **v₃** de solution de thiosulfate de sodium.
- On appelle **S₂** la solution obtenue.
- On conserve cette solution **S₂** afin de doser ensuite les ions Zn²⁺.

36) Calculer le pH de la solution d'hydroxyde de sodium à 1,00.10⁻² mol.L⁻¹.

37) Proposer une équation pour la réaction des ions thiosulfates S₂O₃²⁻ avec le diiode.

38) Exprimer en fonction des données la constante de la réaction. Commenter.

39) Etablir l'expression littérale de la quantité de matière de diiode formé.

40) Etablir l'expression littérale de la quantité de matière n_{Cu} de Cu^{2+} dans le volume V_f de la solution S_1 .

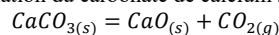
41) Exprimer le pourcentage massique du cuivre dans l'échantillon de laiton.

On relève un volume v_3 égal à 11,1 mL.
Le pourcentage massique obtenu est environ égal à 70 %.

PARTIE E : Calcination du carbonate de calcium

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) $\text{CaO}_{(s)}$ et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$.

La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium selon la réaction :



42) Calculer, à l'aide des grandeurs fournies ci-après l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1000K.

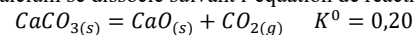
Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^0$ et entropies molaires standards S_m^0 à 1 000 K :

Composé	$\Delta_f H^0$ (en kJ.mol ⁻¹)	S_m^0 (en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
$\text{CaO}_{(s)}$	- 600	105
$\text{CaCO}_{3(s)}$	- 1 100	225
$\text{CO}_{2(g)}$	- 350	270
$\text{O}_{2(g)}$	0	205

43) Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.

44) Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenu à 1 000 K ?

A 1100 K, on introduit $n = 0,10$ mol de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume V . Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction :



45) Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone entre autre.

46) Dans un récipient indéformable de volume 10,0L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 1100 K, on introduit 0,10 mole de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra $\frac{1}{RT} \approx 1,1 \times 10^{-4} \text{ J}^{-1} \cdot \text{mol}$

47) On réitère l'expérience avec un récipient de volume 100,0 L. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra $RT \approx 9,1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

48) Donner l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le réacteur en fonction de son volume variable.

Fin de l'épreuve