

Mines Chimie PSI 2006 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Sandrine Brice-Profeta (Professeur agrégé en école d'ingénieurs) ; il a été relu par Tiphaine Weber (Enseignant-chercheur à l'université) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Ce problème est constitué de quatre parties indépendantes dont le thème commun est l'élément zinc.

- Dans la première partie, on étudie les structures cristallographiques du zinc métallique et du sulfure de zinc, minéral sous forme duquel on trouve le zinc à l'état naturel.
- La deuxième partie est l'étude de l'extraction du zinc de ce minerai par un procédé pyrométallurgique. Le sulfure de zinc est transformé en oxyde, qui est alors réduit pour obtenir le zinc métallique. On étudie la thermodynamique de ces deux réactions ; une bonne compréhension des diagrammes d'Ellingham est nécessaire.
- La troisième partie aborde une autre méthode de production du zinc : l'hydrométallurgie. Une première sous-partie traite du diagramme potentiel-pH du zinc tandis qu'une deuxième, puis une troisième, détaillent le procédé de production par la préparation d'une solution de sulfate de zinc qui est ensuite électrolysée. De nombreux aspects des réactions d'oxydoréduction sont utilisés.
- La quatrième et dernière partie est constituée de deux exemples d'utilisation du zinc : une application à la corrosion ainsi qu'un rôle de réducteur en chimie organique dans le traitement des réactions d'ozonolyse.

La durée de cette épreuve est très courte et il est difficile de traiter l'intégralité du problème dans le temps imparti. Il est important de travailler rapidement et de bien maîtriser les différents aspects du programme, tous abordés dans ce sujet, qui constitue donc un très bon entraînement.

INDICATIONS

Première partie

- 2 Repérer quatre atomes de la maille formant un tétraèdre régulier de côté a et de hauteur $c/2$.

Deuxième partie

- 7 Identifier les domaines d'existence de ZnO et C et la température à partir de laquelle ils sont disjoints. Quel est l'état du zinc à cette température ?
- 8 Comme pour la question précédente, penser à utiliser le diagramme d'Ellingham de l'énoncé pour voir à quelles conditions la réaction est possible.

Troisième partie

- 9 Quelle est la concentration totale en espèces solubles du zinc pour laquelle le diagramme E – pH est tracé ?
- 12 Que se passe-t-il lorsque la vitesse de la réaction à l'électrode est très grande devant la vitesse d'arrivée des ions électroactifs à l'électrode ?
- 14 Comparer les pH de précipitation des différents hydroxydes qui peuvent se former. Quel pH choisir pour précipiter sélectivement les impuretés ?
- 15 Sous quelle forme se trouvent les impuretés après le traitement par la poudre de zinc ? Quel procédé de séparation physique est alors adapté pour les séparer ?
- 17 Évaluer la surtension liée à la réduction des ions H^+ sur la cathode en aluminium.

Quatrième partie

- 20 La tête et la pointe d'un clou sont des zones qui ont subi de fortes déformations comparativement au corps du clou. En conséquence, ces zones sont plus facilement oxydées.

I. L'ÉLÉMENT ZINC

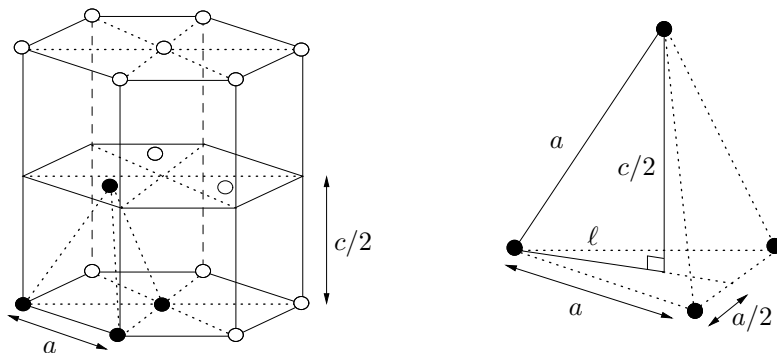
1 Le numéro atomique du zinc est $Z = 30$. Sa structure électronique à l'état fondamental est donnée en répartissant ses trente électrons sur les sous-couches selon les règles de remplissage de Klechkowski et le principe d'exclusion de Pauli :

- Le remplissage des sous-couches se fait par énergie croissante. On classe donc les niveaux par $n + \ell$ croissant, où n est le nombre quantique principal désignant la couche électronique ($n = 1, 2, 3, \dots$) et ℓ le nombre quantique secondaire désignant la sous-couche électronique ($\ell \leq n - 1$). Pour des valeurs identiques de $n + \ell$, c'est la sous-couche de n plus faible qui est remplie en premier.
- Une même orbitale atomique, définie par le nombre quantique magnétique m_ℓ (m_ℓ variant de $-\ell$ à ℓ par valeurs entières), est occupée par au plus deux électrons de spins opposés.

La structure électronique du zinc à l'état fondamental est donc :

$$\boxed{\text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}}$$

2 Représentons la maille conventionnelle qui permet de mettre en évidence la symétrie hexagonale du réseau cristallin (partie gauche de la figure) :



L'empilement hexagonal compact est de type AB, la direction d'empilement des couches compactes étant l'axe c de la maille. Ainsi, les plans $z = c/2$, $z = 0$ et $z = c$ sont compacts. Un atome du plan $z = c/2$ (plan de type B) est donc tangent à six atomes de ce plan ainsi qu'à trois atomes du plan $z = 0$ (plan de type A) et trois atomes du plan $z = c$ (plan de type A). Chaque atome de zinc est donc tangent à douze autres atomes de zinc, d'où une coordination

$$\boxed{\text{Zn|Zn} = [12]}$$

Pour calculer la relation entre les paramètres a et c , isolons un tétraèdre d'arête a formé par trois atomes du plan $z = 0$ et un atome du plan $z = c/2$. Par souci de clarté, ces atomes sont représentés en noir sur les figures ci-dessus. La distance ℓ est la distance d'un sommet d'un triangle équilatéral de côté a à son centre de gravité, où se projette la hauteur du tétraèdre. Ainsi, d'après le théorème de Pythagore,

$$\ell = \frac{2}{3} \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

En appliquant de nouveau le théorème de Pythagore dans le triangle rectangle formé par l'arête du tétraèdre et la hauteur de celui-ci,

$$a^2 = \left(\frac{c}{2}\right)^2 + \ell^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}$$

d'où

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

3 La masse volumique du zinc hexagonal compact est donnée par

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}}$$

où m_{maille} est la masse des atomes contenus dans la maille et V_{maille} le volume de cette dernière. La maille conventionnelle choisie contient :

- 12 atomes aux sommets partagés entre 6 mailles ;
- 2 atomes aux centres des faces $z = 0$ et $z = c$ partagés entre 2 mailles ;
- 3 atomes dans le plan $z = c/2$ appartenant en propre à la maille.

Le nombre \mathcal{Z} de motifs dans la maille vaut donc

$$\mathcal{Z} = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 \times 1 = 6$$

La masse des atomes de la maille vaut alors

$$m_{\text{maille}} = \frac{\mathcal{Z} \mathcal{M}_{\text{Zn}}}{\mathcal{N}_A}$$

Pour calculer le volume de la maille, on calcule l'aire des six triangles équilatéraux formant la base de la maille, qu'on multiplie par la hauteur c de celle-ci.

$$V_{\text{maille}} = \left[a \times a \cos \frac{\pi}{6} \times \frac{1}{2} \right] \times 6 \times c$$

soit

$$V_{\text{maille}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

d'où

$$V_{\text{maille}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \times 2\sqrt{\frac{2}{3}} a = 3\sqrt{2} a^3$$

La masse volumique du zinc hexagonal est ainsi donnée par

$$\rho = \frac{\sqrt{2} \mathcal{M}_{\text{Zn}}}{\mathcal{N}_A a^3}$$

4 La blende est un cristal ionique, dans lequel le zinc et le soufre sont sous forme d'ions. Dans ce cristal, le degré d'oxydation des ions correspond à une structure électronique présentant des couches fermées. Le zinc est donc au degré d'oxydation +II, sous forme d'ions Zn^{2+} . Le soufre est quant à lui au degré d'oxydation -II, sous forme d'ions sulfure S^{2-} .

La blende est constituée d'un réseau cubique à faces centrées d'anions S^{2-} qui définissent des sites tétraédriques, situés aux centres des huit cubes d'arête $a/2$ contenus dans la maille. Un site tétraédrique sur deux est occupé par un ion Zn^{2+} suivant les trois directions du réseau.