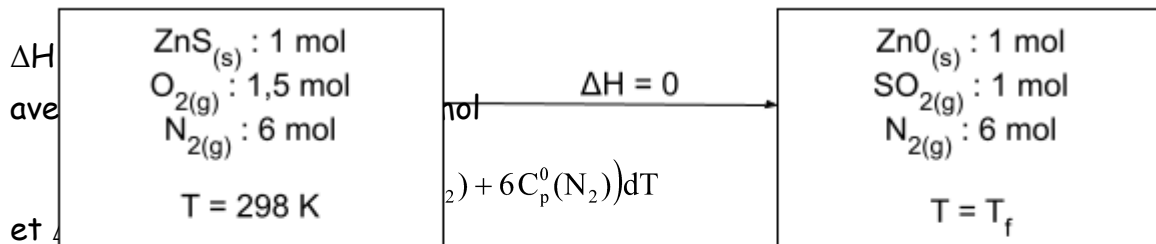


Partie I - Métallurgie du zinc par voie sèche

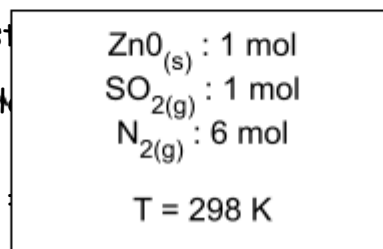
I.A.1) $\Delta_r H^\circ = -442 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 298 K. C'est une réaction exothermique.

I.A.2) La transformation étant adiabatique et isobare, la quantité de chaleur à pression constante Q_p est nulle, donc $\Delta H = 0$. L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut choisir un chemin différent pour arriver au même état final :



On en déduit $T_f = 1840 \text{ K} > 1350 \text{ K}$: la réaction est donc auto-entretenue car l'énergie libérée permet d'atteindre largement 1350 K.

I.A.3) a) Le calcul est $n C_p^0(\text{SiO}_2)$ » dans l'intégrale est prise égale à 1350 K. On en déduit $n = 1,656 \text{ mol}$:



ajout du terme «
ture finale qui cette fois-ci

$$b) \omega = \frac{n_{\text{ZnS}}}{n_{\text{ZnS}} + n_{\text{SiO}_2}} \approx 37,7 \%$$

I.B.1) a) L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont des constantes, donc que $\Delta_r C_p^0$ est nul pour une réaction en dehors de tout changement d'état. Dans le cadre de cette approximation, le graphe $\Delta_r G^\circ = f(T)$ est une droite par morceaux, chaque changement de pente correspondant à un changement d'état.

$$b) \Delta_r G_1^0(T) = -566,0 + 173,6 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$c) \text{ Pour } T < T_f, \Delta_r G_2^0(T) = -696,0 + 201,2 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{ Pour } T_f < T < T_{eb}, \Delta_r G_2^0(T) = -798,5 + 220,5 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{ Pour } T > T_{eb}, \Delta_r G_2^0(T) = -938,8 + 415,0 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

Remarque : On vérifie la continuité de $\Delta_r G_2^0(T)$ aux températures T_f et T_{eb} .

I.B.2)

I.B.3) D'après le diagramme précédent, ZnO et CO ont des domaines disjoints et peuvent donc réagir ensemble à partir de $T = 1544$ K. A cette température, le zinc est sous forme gazeuse puisque $T_{eb} = 1180$ K.

I.B.4) a) $\text{ZnO}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} = \text{Zn}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$

$$\Delta_r G^0 = \frac{\Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0}{2} = 186,4 - 120,7 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

A 1300 K, $\Delta_r G^0 = 2,950 \text{ kJ.mol}^{-1}$.b) Il faut une affinité chimique positive, soit $-\Delta_r G^0 - RT \ln Q > 0$

$$\text{donc } \Delta_r G^0 < -RT \ln Q = -RT \ln \frac{P_{\text{Zn}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = -RT \ln P_{\text{Zn}} - RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$$

qui mène, avec

$$P_{\text{Zn}} = 0,5 \text{ bar à } \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} > 7,66 \text{ à } 1300 \text{ K.}$$

I.B.5) La question n'est pas très claire et on ne sait pas trop si la réaction de Boudouard est réalisée avec le zinc ou sans.

On a pour la réaction $\text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)}$:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 = -RT \ln \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$$

$$\text{D'autre part, } \Delta_r G^0 = 172,5 - 176,5 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (en kJ.mol}^{-1}\text{)} = -56,96 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$\text{On en déduit } \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = 194,5.$$

→ Si on réalise cet équilibre sans zinc, on a de plus $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$

$$\text{On en déduit alors } P_{\text{CO}} = 0,995 \text{ bar et } P_{\text{CO}_2} = 5,09 \cdot 10^{-3} \text{ bar soit } \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = 195.$$

→ En présence de zinc à la pression partielle de 0,5 bar,

on a alors $P_{\text{Zn}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$ et on en déduit $P_{\text{CO}} = 4,987 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$ et

$$P_{\text{CO}_2} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ bar soit } \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = 375.$$

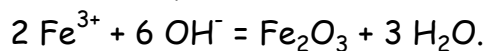
Dans les deux cas, le rapport $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ est supérieur à celui déterminé à la question I.B.4-b).

Partie II - Protection de l'acier

II.A.1) Lors de l'étude de la corrosion, les ions du fer sont en très faible quantité dans l'eau, d'où cette valeur de $C_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

II.A.2) Les degrés d'oxydation les plus grands sont en haut.

Le domaine 1 correspond donc au degré 0, le Fer solide Fe, le domaine 2 au degré II, l'ion ferreux Fe^{2+} , le domaine 3 au degré III, l'ion ferrique Fe^{3+} . A droite se situe le solide Fe_2O_3 qui est aussi au degré III et qui est donc séparé de Fe^{3+} par une demi-droite verticale. Cette espèce est à droite car elle n'existe qu'en milieu basique (elle a besoin d'ions OH^- pour se former) :



II.A.3) • En considérant le point A ou tout point situé à sa gauche, on a pour

l'équilibre $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$; $E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$
 D'où $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

• Pour l'équilibre $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2 \text{Fe}^{3+} + 6\text{OH}^-$,

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{OH}^-]^6$$

En utilisant le point A, $\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} = 14 - 1,67 = 12,33$

donc $[\text{OH}^-] = 10^{-12,33}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = C_0 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, donc $K_s = 1,05 \cdot 10^{-86} \approx 10^{-86}$!

• La pente entre les domaines 2 et 4 fait intervenir $1 e^-$ et 3H^+ du

côté de l'oxydant ($\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 + e^- + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$)

d'où une pente égale à $-0,06 \cdot 3 = -0,18$.

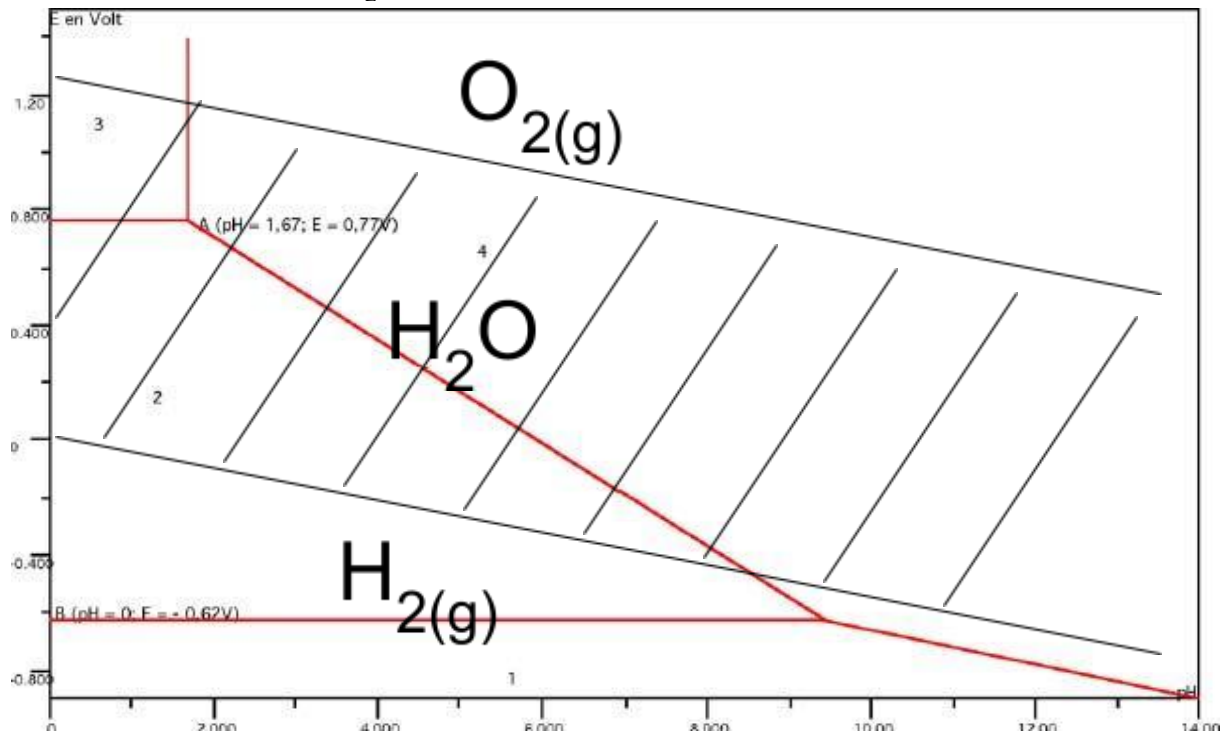
II.A.4) • Pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} + 2e^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$.

Cf. cours : $E = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ pour $P_{\text{O}_2} = P^\circ$.

• Pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

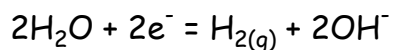
Cf. cours : $E = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} = 0,00 - 0,06 \text{ pH}$ pour $P_{\text{H}_2} = P^\circ$.

Le fer n'est pas attaqué par une eau désaérée (sauf en milieu acide) car il a un domaine commun avec H_2O mais l'est par une eau aérée puisqu'il n'a pas de domaine commun avec O_2 .

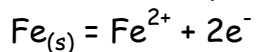


II.B.1) a) Le bleu de bromothymol convient : il est jaune en milieu acide et devient bleu en milieu basique.

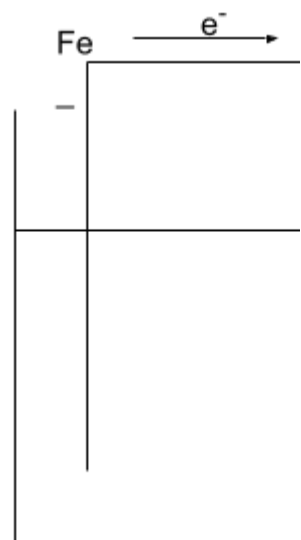
b) Sur le platine Pt, il y a réduction de l'eau c) suivant la réaction suivante (c'est le pôle positif):



Sur le Fer, il y a oxydation du fer (c'est le pôle négatif) :

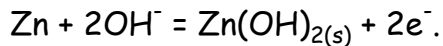


La réaction globale est : $2H_2O + Fe_{(s)} = H_{2(g)} + Fe^{2+} + 2OH^-$.



II.B2) Sur le fer, il y a réduction de l'eau (c'est le pôle positif) ; la réaction est la suivante : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$.

Sur le zinc, il a oxydation du zinc (c'est le pôle négatif) ; la réaction est alors :



Les électrons vont du pôle négatif vers le pôle positif à l'extérieur de la pile et la réaction globale est : $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})} + \text{H}_{2(\text{g})}$.

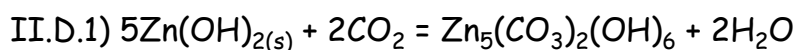
Conclusion : le fer est passé de l'état de pôle négatif à celui de pôle positif, il y a donc une réduction sur cette électrode et non plus une oxydation, ce qui fait que dans la deuxième pile, il ne s'oxyde pas à l'inverse de la première.

Par contre, dans la deuxième pile, le zinc est oxydé ; c'est ce que l'on appelle la protection du fer par anode sacrificielle (exemple, protéger la coque des bateaux en acier ou les hélices de moteurs).

II.C.1) L'intensité I est égale à la charge divisée par la durée : $I = \frac{Q}{t} = \frac{n_{\text{e}^-} \cdot F}{t}$
La quantité d'électrons mise en jeu est 2 fois plus grande que celle des atomes

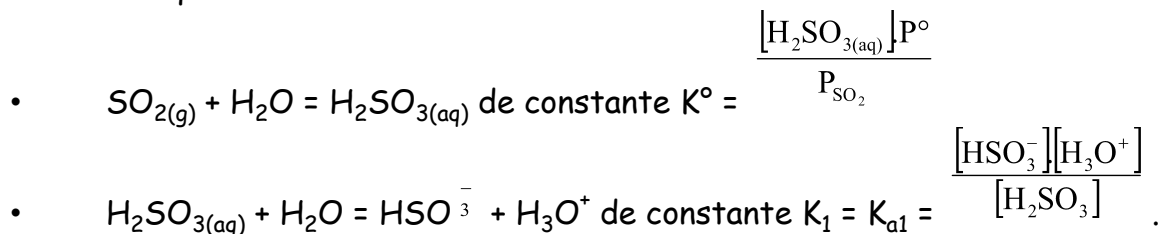
de Zinc, donc $n_{\text{e}^-} = 2 n_{\text{Zn}} = 2 \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = 2 \frac{m}{M}$, d'où $t = \frac{Q}{I} = \frac{2mF}{MI}$

II.C2) Application numérique : $t = 4,9 \cdot 10^8 \text{ s}$ soit environ 15 ans et demi. C'est une protection durable !



II.D.2) A pH = 4,6, l'espèce prédominante est HSO_3^- .

Les deux équilibres suivants sont réalisés :



En négligeant l'autoprotolyse de l'eau puisque le pH est inférieur à 6,5, on a :

$$[\text{HSO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } K_{\text{a1}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot \text{P}^\circ}{K^\circ \cdot \text{P}_{\text{SO}_2}}.$$

On en déduit $P_{\text{SO}_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot P^\circ}{K^\circ \cdot K_{\text{al}}} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ bar} : \text{c'est faible !}$