Banque PT, France

Session 2021, filière PT

Physique B, chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- A. Propriétés atomistiques et cristallographiques du zinc
- B. Diagrammes du zinc en solution aqueuse et en solution de sulfure
- C. Thermodynamique de la dissolution du sulfure de zinc
- D. Cinétique de la synthèse du sulfure de zinc

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/banque-pt/pt/2021/physique-b-chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

Epreuve de Physique B - Chimie

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 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 renseignée, 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

A. Propriétés atomistiques et cristallographique 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 assimilée à un cube de côté *a* dont les sommets et les centres de chaque face sont occupés par un anion. Les cations occupent la moitié des sites tétraédriques de ce cube.

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 $\sqrt{3/2} \cong 1{,}22$

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 $[Zn(OH)_4^{2-}]$ égale à $10^{-2}\, mol.L^{-1}$ en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : $Zn^{2+}, Zn(OH)_4^{2-}, Zn(OH)_{2(s)}, Zn_{(s)}$. 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 $10^{-2}\, mol.L^{-1}$.

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 $[S^{2-}], [HS^{-}]\ et\ [H_2S]$ égales à $10^{-6} mol.L^{-1}$. 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 $10^{-1}\ mol.L^{-1}$ pour fixer le pH.

$$ZnS_{(s)} + 3OH^{-}_{(aq)} + H_2O = Zn(OH)^{2-}_{4\,aq} + HS^{-}_{aq} \qquad (1)$$

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

Tournez la page S.V.P.

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 298K. $\Delta_r G^\circ = -321{,}5\ kJ.mol^{-1}$.

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 $10^{-1}mol.L^{-1}$, $Na_2CO_{3(s)}$, Ce sel est soluble et se dissocie totalement pour donner $2Na^+ \ et \ CO_3^{2-}$.

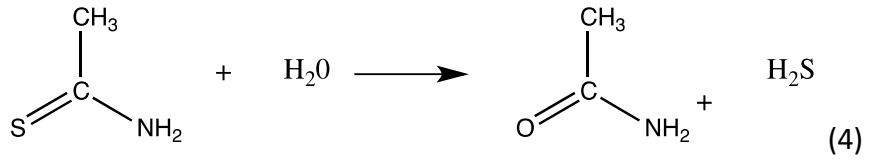
27. Ecrire l'équation correspondant à la réaction acido-basique de l'eau sur les ions bicarbonate CO_3^{2-} notée (2) en ne tenant compte que de la première basicité des ions bicarbonate. Calculer la concentration en ions hydroxyde $[\ OH^-]$ dans cette solution de bicarbonate de sodium

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

D. Cinétique de la synthèse de sulfure de Zinc

Afin de mieux contrôler la taille et la morphologie des particules de $ZnS_{(s)}$, on utilise une précipitation dite « homogène » où l'on génère H_2S in situ par décomposition à chaud de thioacétamine TAA en milieu acide selon la réaction globale suivante :



TAA (4)

On suppose que la cinétique de décomposition du TAA (réaction 4) suit une loi de type premier ordre selon chacun des réactifs H_3O^+ et TAA avec une constante cinétique notée k.

A la date $t = 0\ s$, le milieu est chauffé suffisamment rapidement pour qu'on puisse négliger le temps de chauffe jusqu'à la température de travail T_0 qui reste constante pendant toute l'expérience.
La réaction est effectuée dans une solution tampon. On suppose que la concentration en H_3O^+ est constante.
Dans les conditions où $[TAA]_0 = 0{,}2\ mol.L^{-1}$ et $pH = 1$, on obtient selon le modèle cinétique précédent la concentration $[S^{2-}]$ en fonction du temps (Figure 3).

29. Quel est l'intérêt d'utiliser une solution tampon pour étudier la cinétique de cette réaction ?

30. Donner la loi de vitesse de la réaction 4 en fonction de la concentration $[TAA]\ et\ [H_30^+]$

31. A partir de cette loi de vitesse, calculer l'expression de la concentration $[TAA]$ en fonction du temps et de $[TAA]_0$ et de la concentration $[H_30^+]$

32. En déduire l'expression de la concentration $[H_2S]$ en fonction du temps t, de la concentration $[H_30^+]$ et de la concentration initiale en TAA notée $[TAA]_0$.

33. Exprimer la concentration en S^{2-} en fonction de $[H_2S]$, des constantes d'équilibres K_{a1} et K_{a2} et $[H_30^+]$.

34. En déduire l'expression de la concentration en $[S^{2-}]$:

$$[S^{2-}] = K_{a1}.K_{a2}.\frac{[TAA]_0}{[H_30^+]^2}(1 - e^{-k[H_30^+]t})$$

35. Sachant que la courbe tend vers $[S^{2-}]_\infty = 1{,}5\ 10^{-17}\ mol.L^{-1}$ pour un temps supposé infini, déterminer la valeur de k en prenant le point de la courbe dont les coordonnées sont $t_1 = 11\ \text{min}\ et\ [S^{2-}] = 6.10^{-18} mol.L^{-1}$ (Figure 3). On prendra $\ln(0{,}6) \cong -0{,}5$.

On suppose que le milieu contient du nitrate de zinc à $10^{-1} mol.L^{-1}$. Un précipité commence à être détecté à $t_2 = 3\ min$.

36. Calculer le quotient de la réaction de précipitation du sulfure de zinc $ZnS_{(s)}$ juste avant la précipitation et comparer cette valeur au K_s. La solution est-elle saturée en sulfure de zinc ?

37. A partir des propriétés acido-basiques de H_2S, écrire l'équation (5) pour la réaction de l'eau avec H_2S qui permet d'expliquer la présence des ions S^{2-} nécessaire à la précipitation de $ZnS_{(s)}$.

38. Proposer une équation pour la réaction des ions Zn^{2+} avec H_2S.

39. Estimer le temps nécessaire pour précipiter tout le zinc sous forme de sulfure de zinc $ZnS_{(s)}$ dans les conditions de l'expérience.

Tournez la page S.V.P.

Données

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

Rayons ioniques :
$R_{(S^{2-})} = 184\ pm;\ R_{(Zn^{2+})} = 74{,}0\ pm$

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

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02\ 10^{23}\ mol^{-1}$

Données électrochimiques :
$E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\ V$
$E^{\circ}_{H^+/H_2} = 0\ V;\ E^{\circ}_{O_2/H_2O} = 1{,}23\ V$
$\frac{2{,}3RT}{\mathcal{F}} = 0{,}06\ V$

Données thermodynamiques à 298K :

	$\Delta_f H^{\circ}(kJ.mol^{-1})$	$S^{\circ}_m(J.K^{-1}.mol^{-1})$
$S_{(s)}$		$+32$
$Zn_{(s)}$		$+42$
$Zn(OH)^{2-}_{4,aq}$	-1500	-30
$ZnS_{(s)}$	-203	$+58$
$HS^-_{(aq)}$	-18	$+63$
$H_2O_{(l)}$	-285	$+70$
$OH^-_{(aq)}$	-230	-11

Constantes d'acidités :

- Sulfure de dihydrogène H_2S :

$pK_{a1}(H_2S/HS^-) = 7$; $pK_{a1}(HS^-/S^{2-}) = 13$

- Dioxyde de carbone CO_2 :

$pK_{a3}(CO_{2\,(aq)}/HCO_3^-) = 6{,}3$; $pK_{a4}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10{,}3$

Constantes de solubilité :

- $pK_{s1}\left(Zn(OH)_{2(s)}\right) = 17$
- $pK_{s2}\left(ZnS_{(s)}\right) = 20$

Constante d'équilibre K_c correspondant à la formation de l'espèce $(Zn(OH)_4^{2-})$:
$Zn^{2+} + 4\ OH^- = Zn(OH)_4^{2-} \quad K_c = 10^{+16}$

Figures

Figure 1

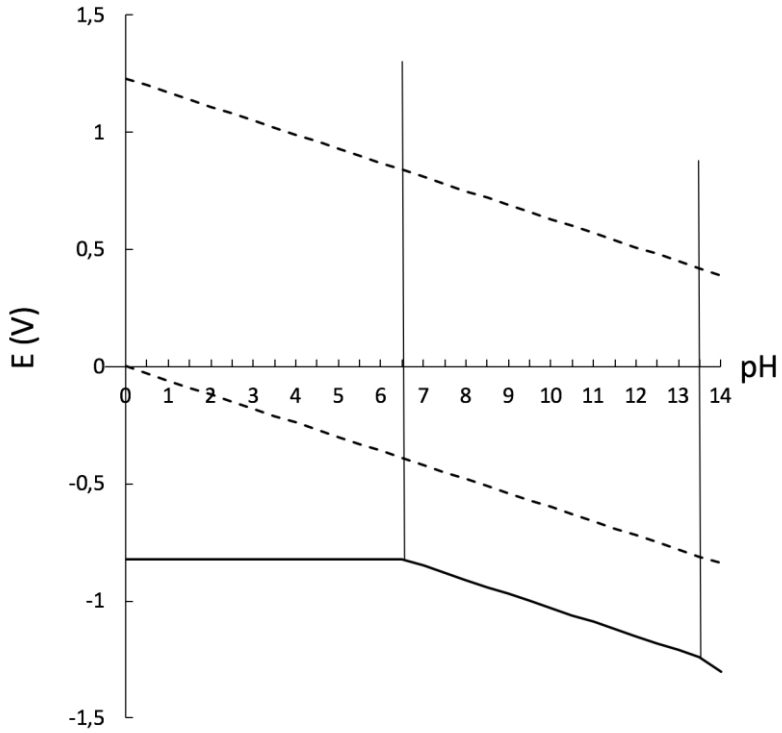


Figure 1 : Superposition du Diagramme potentiel E–pH du zinc dans l'eau pure (trait plein) et du diagramme de l'eau (trait pointillé). Le potentiel est donné en V. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute $[Zn(OH)_4^{2-}]$ égale à $10^{-2} mol.L^{-1}$ en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : $Zn_{(aq)}^{2+}, Zn(OH)_{4(aq)}^{2-}, Zn(OH)_{2(s)}, Zn_{(s)}$

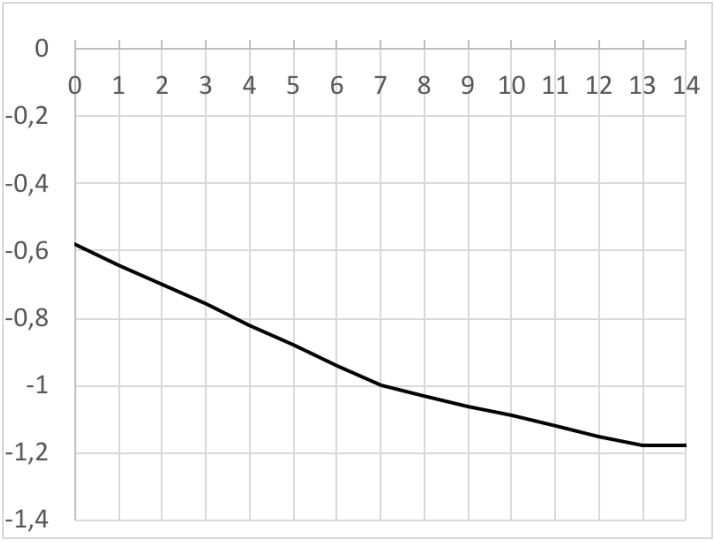


Figure 2 : Le diagramme potentiel-pH du zinc dans une solution de sulfure est donné en Figure 3. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous égale à $10^{-6} mol.L^{-1}$. Les espèces du zinc prises en compte sont $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$.

Tournez la page S.V.P.

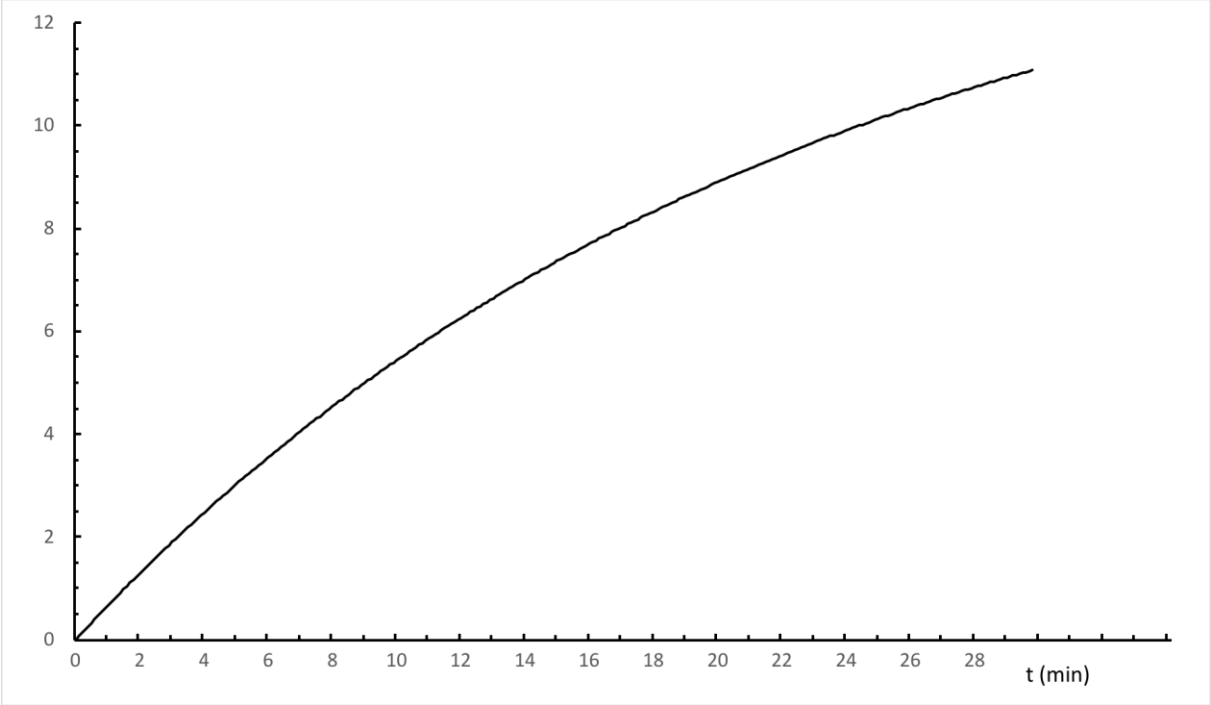


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions disulfure $[\mathbf{S^{2-}}]\,.\,\mathbf{10^{18}}\ (\mathrm{mol.\,L^{-1}})$ en fonction du temps lors de la décomposition de la thioacétamide.

Fin de l'épreuve

IMPRIMERIE NATIONALE – 21 1058 – D'après documents fournis

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PT chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Diagrammes potentiel-pH
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Réactions acide-base
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/banque-pt/pt