

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 $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en l'absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : Zn^{2+} , $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)_{2(s)}$, $Zn_{(s)}$. 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 ?
on précisera les espèces formées en fonction du pH.

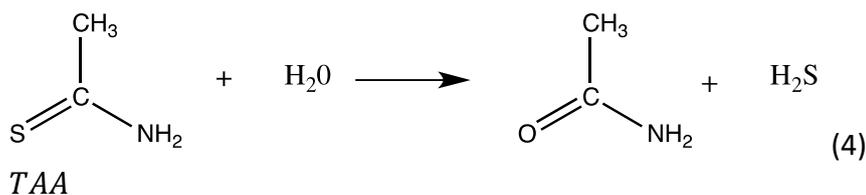
Le diagramme potentiel-pH du zinc dans une solution de sulfure est donné en Figure 2. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous $[S^{2-}]$, $[HS^-]$ et $[H_2S]$ égales à $10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$. Les espèces du zinc prises en compte sont $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$.

remarque: il y a un "s" en trop à la phrase au dessus, c'est la concentration totale en soufre dissous qui vaut la valeur indiquée.

13. A partir de quelles espèces solubles du zinc et du soufre, ce précipité se forme-t-il ?
Quel est le degré d'oxydation de l'élément Zinc dans l'espèce $ZnS_{(s)}$?
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 $ZnS_{(s)}$.
(on se placera dans la zone de prédominance de l'ion S^{2-})
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.

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 :



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 .
(on supposera donc H_3O^+ comme un réactif de la réaction ci-dessus, à la place de l'eau)

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 $[TAA]_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $[H_3O^+]$

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 $[H_3O^+]$

32. En déduire l'expression de la concentration $[H_2S]$ en fonction du temps t , de la concentration $[H_3O^+]$ 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 $[H_3O^+]$.

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

$$[S^{2-}] = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \frac{[TAA]_0}{[H_3O^+]^2} (1 - e^{-k[H_3O^+]t})$$

35. Sachant que la courbe tend vers $[S^{2-}]_{\infty} = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $[S^{2-}] = 6 \cdot 10^{-18} \text{ mol.l}^{-1}$ (fig 3)

rem: la valeur proposée de $[S^{2-}]$ à l'infini est incohérente avec la valeur déterminée à Q34 (on trouve $2 \cdot 10^{-19}$). On conservera la valeur proposée par le sujet.

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

36. Montrer qu'à cet instant la solution est saturée en $ZnS_{(s)}$ et que le précipité détecté peut bien être $ZnS_{(s)}$

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.

Expliquer pourquoi cette question est incohérente!!!

Données

Masses molaires :

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

Rayons ioniques :

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

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

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

Données électrochimiques :

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

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ V} ; E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,23 \text{ V}$$

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

Données thermodynamiques à 298K : (inutiles, la partie C a été supprimée du DM)

	$\Delta_f H^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S_m^{\circ} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$S_{(s)}$		+32
$\text{Zn}_{(s)}$		+42
$\text{Zn}(\text{OH})_{4,aq}^{2-}$	-1500	-30
$\text{ZnS}_{(s)}$	-203	+58
$\text{HS}^{-}_{(aq)}$	-18	+63
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285	+70
$\text{OH}^{-}_{(aq)}$	-230	-11

Constantes d'acidités :

- Sulfure de dihydrogène H_2S :

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^{-}) = 7 ; pK_{a2}(\text{HS}^{-}/\text{S}^{2-}) = 13$$

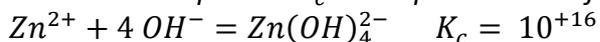
- Dioxyde de carbone CO_2 :

$$pK_{a3}(\text{CO}_2_{(aq)}/\text{HCO}_3^{-}) = 6,3 ; pK_{a4}(\text{HCO}_3^{-}/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

Constantes de solubilité :

- $pK_{s1}(\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}) = 17$
- $pK_{s2}(\text{ZnS}_{(s)}) = 20$

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



Figures

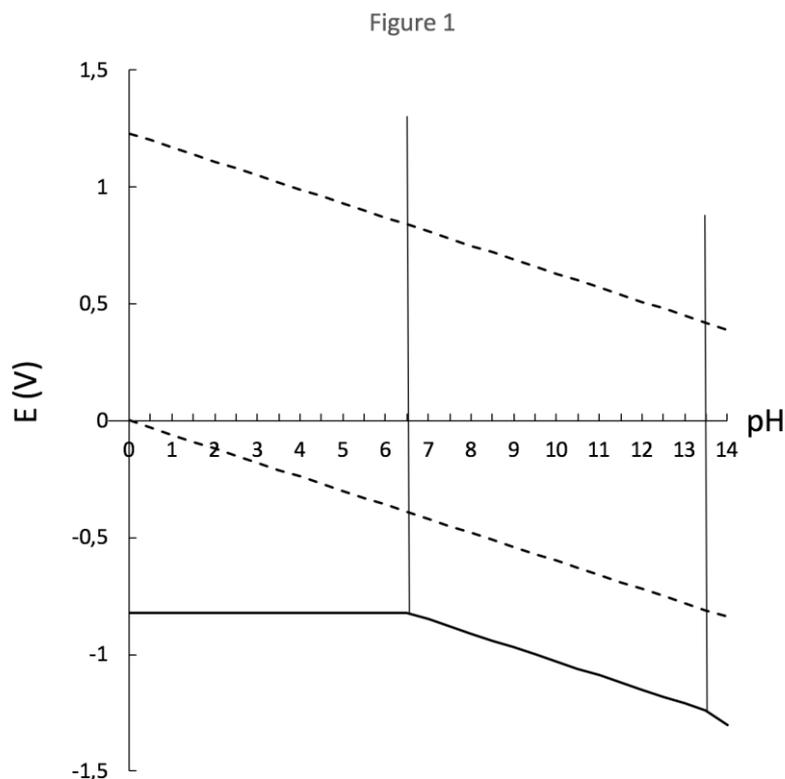


Figure 1 : Superposition du Diagramme potentiel E–pH du zinc dans l’eau pure (trait plein) et du diagramme de l’eau (trait pointillé). Le potentiel est donné en V. Le tracé a été fait pour une concentration de zinc dissoute $[Zn(OH)_4^{2-}]$ égale à $10^{-2} mol.L^{-1}$ en l’absence de phase solide. On prend en compte les espèces suivantes du zinc : $Zn_{(aq)}^{2+}$, $Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$, $Zn(OH)_2_{(s)}$, $Zn_{(s)}$

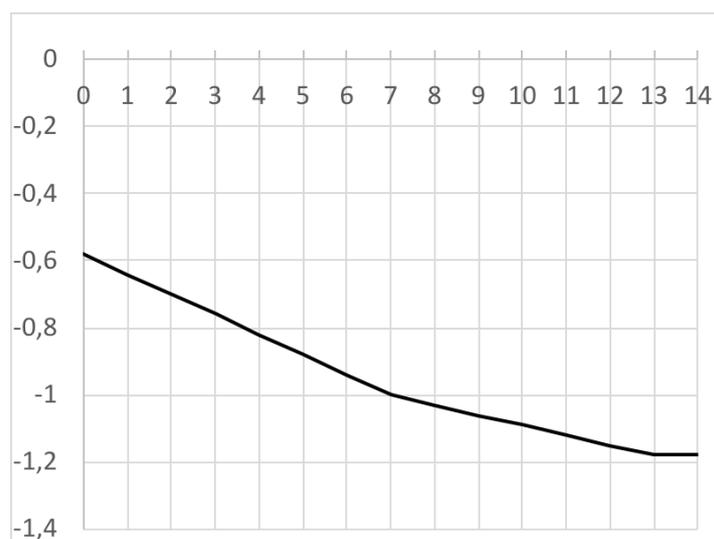


Figure 2 : Le diagramme potentiel-pH du zinc dans une solution de sulfure est donné en Figure 3. Il a été tracé avec une concentration en soufre dissous égale à $10^{-6} mol.L^{-1}$. Les espèces du zinc prises en compte sont $Zn_{(s)}$ et $ZnS_{(s)}$.

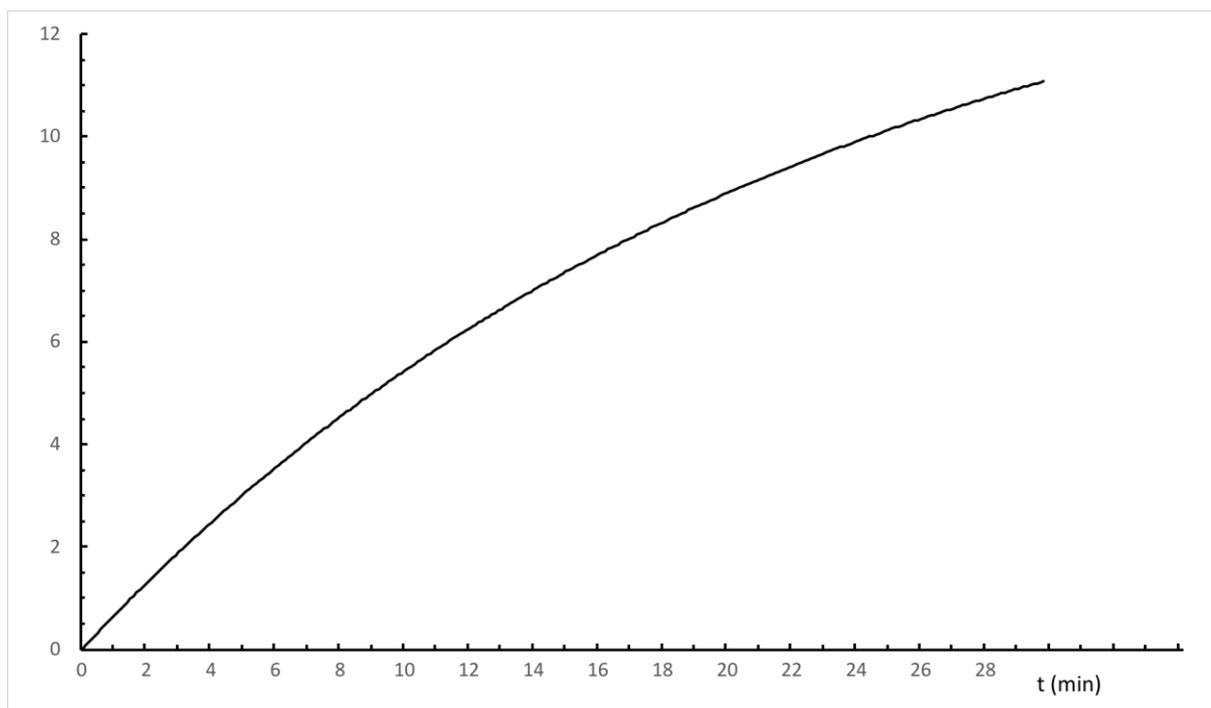


Figure 3 : Evolution de la concentration en ions disulfure $[S^{2-}] \cdot 10^{18}$ (mol. L⁻¹) en fonction du temps lors de la décomposition de la thioacétamide.

Fin de l'épreuve