



Sujet 1

Bac S --- Antilles 2008

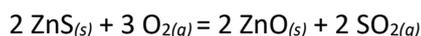
Dans la nature, le zinc (Zn) se rencontre dans la blende, minéral constitué essentiellement de sulfure de zinc solide $ZnS(s)$. Pour récupérer le métal zinc $Zn(s)$, dont la principale utilisation est l'élaboration de l'acier zingué, la blende subit des transformations physico-chimiques.

La blende est transformée en calcine (constituée principalement de $ZnO(s)$) au moyen d'une opération appelée grillage. La calcine est alors traitée par hydrométallurgie pour obtenir le métal zinc quasiment pur.

Les différentes parties de cet exercice sont indépendantes.

1. Grillage de la blende

Le principe du grillage consiste à transformer le sulfure de zinc solide $ZnS(s)$ (constituant principal de la blende) en oxyde de zinc solide $ZnO(s)$ (constituant principal de la calcine). Le grillage est effectué en chauffant fortement le sulfure de zinc en présence du dioxygène de l'air. L'équation de la réaction associée à la transformation s'écrit :



- Déterminer la masse m_{ZnS} de sulfure de zinc qu'il faut utiliser pour produire une masse $m_{ZnO} = 1,0 \times 10^3$ kg d'oxyde de zinc. On pourra éventuellement utiliser un tableau descriptif de l'évolution du système chimique.

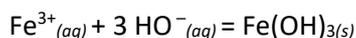
Données : masses molaires atomiques en $g \cdot mol^{-1}$: $M(O) = 16,0$; $M(S) = 32,1$ et $M(Zn) = 65,4$.

2. Obtention du zinc par hydrométallurgie de la calcine

L'obtention du zinc par hydrométallurgie se déroule en plusieurs étapes : lixiviation, élimination des ions fer (III), cémentation et enfin électrolyse.

2.1. Lixiviation et élimination des ions fer (III)

Au cours de l'étape appelée lixiviation, la calcine issue du grillage est attaquée par une solution d'acide sulfurique. La solution obtenue contient des ions Zn^{2+} mais également un grand nombre d'impuretés. Parmi ces impuretés figurent les ions fer (III) Fe^{3+} qu'on élimine par précipitation avec les ions hydroxyde HO^- . L'équation de la réaction est :

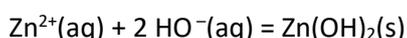


Une décantation permet de séparer la solution des résidus insolubles tel que l'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_{3(s)}$.

L'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_{3(s)}$ commence à précipiter dès que le pH est supérieur à 2,0. Le domaine d'existence de l'espèce $Fe(OH)_{3(s)}$ en fonction du pH est hachuré sur le diagramme ci-dessous :



En présence d'ions hydroxyde, les ions zinc peuvent également précipiter selon l'équation :



La valeur de la constante d'équilibre associée à cette équation est : $K = 10^{17}$ à $25^{\circ}C$.

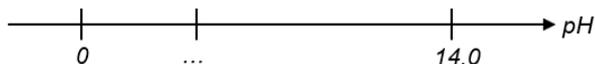
2.1.1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation précédente.

2.1.2. Pour une concentration molaire effective en ions zinc $[Zn^{2+}_{(aq)}] = 2,3 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer la concentration molaire effective en ions hydroxyde $[HO^{-}_{(aq)}]$ lorsque l'hydroxyde de zinc (II) $Zn(OH)_2(s)$ commence à précipiter.

2.1.3. En déduire la valeur du pH pour laquelle l'hydroxyde de zinc (II) commence à précipiter.

Donnée : produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

2.1.4. Sur le diagramme ci-dessous indiquer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de zinc (II) et hachurer le domaine d'existence de l'espèce $Zn(OH)_2(s)$.



2.1.5. Dans quel intervalle de pH se place-t-on industriellement pour faire seulement précipiter l'hydroxyde de fer (III) ? Justifier la réponse.

2.2. Cémentation

La cémentation est une opération de purification qui vise à débarrasser la solution contenant les ions Zn^{2+} , destinée à l'électrolyse, de cations métalliques gênants tels que Cu^{2+} . Ces derniers sont réduits à l'aide d'une poudre de zinc métallique. Le métal cuivre ainsi obtenu se dépose sur le zinc.

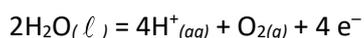
2.2.1. A l'aide du texte ci-dessus, écrire l'équation de la réaction associée à la transformation entre les ions $Cu^{2+}(aq)$ et le métal zinc $Zn(s)$. On précisera les couples oxydant / réducteur mis en jeu.

2.2.2. Nommer une technique de laboratoire simple permettant de séparer la solution destinée à l'électrolyse des impuretés solides.

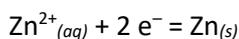
2.3. Électrolyse

Industriellement, l'électrolyse est réalisée dans de grandes cuves. Le zinc métallique obtenu est très pur. L'intensité du courant électrique dans le circuit atteint $1,0 \times 10^5 \text{ A}$. La solution électrolytique est recyclée lorsque sa teneur en ions Zn^{2+} a atteint le tiers de sa valeur initiale.

Les électrodes en alliage de plomb sont le siège d'une réaction dont l'équation est :



Les électrodes en aluminium sont le siège d'une réaction dont l'équation est :



2.3.1. Le zinc métallique se dépose-t-il aux électrodes appelées anode ou cathode ? Justifier la réponse.

2.3.2. On considère une solution de concentration molaire effective initiale en ions Zn^{2+} $[Zn^{2+}_{(aq)}] = 2,3 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V = 1,0 \times 10^3 \text{ L}$.

- Déterminer la durée d'électrolyse Δt nécessaire pour atteindre une concentration molaire effective finale en ions Zn^{2+} telle que $[Zn^{2+}_{(aq)}] = 0,76 \text{ mol.L}^{-1}$, sachant que l'intensité I du courant électrique traversant le circuit est supposée constante et égale à $1,0 \times 10^5 \text{ A}$.

Données : Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;

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

Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$.

Acide méthanoïque $\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ / ion méthanoate $\text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}$: $\text{pK}_{\text{a}1} = 3,8$

Acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ / ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$: $\text{pK}_{\text{a}2} = 4,2$

1. Étude de solutions aqueuses d'acide méthanoïque et d'acide benzoïque de même concentration.

On dispose de solutions aqueuses d'acide méthanoïque et d'acide benzoïque de même concentration molaire en soluté apporté $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure du pH d'un volume $V = 10 \text{ mL}$ de chaque solution fournit les résultats suivants :

- solution aqueuse d'acide méthanoïque : $\text{pH} = 2,9$

- solution aqueuse d'acide benzoïque : $\text{pH} = 3,1$.

1.1. Écrire les équations de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau et de l'acide benzoïque avec l'eau.

1.2. Calculer les coefficients de dissociation de chacun des 2 acides

1.3. Les acides méthanoïque et benzoïque sont-ils des acides forts ou faibles ? Justifier la réponse. Quel est l'acide le plus fort ? Pourquoi ?

1.4. Donner l'expression de la constante d'acidité $K_{\text{a}1}$ du couple $\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}$ puis celle de $K_{\text{a}2}$, constante d'acidité du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$

2. Évolution d'un système chimique.

Soit la réaction chimique suivante : $\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(\text{aq})} = \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$

2.1. Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des concentrations des espèces intervenant dans la réaction chimique

2.2. Montrer que la constante d'acidité K peut s'exprimer en fonction de $K_{\text{a}1}$ et de $K_{\text{a}2}$, puis calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction

2.3. On dispose de 4 solutions aqueuses

S_1 : solution aqueuse d'acide méthanoïque dans laquelle $[\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_{S1} = C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

S_2 : solution aqueuse de méthanoate de sodium dans laquelle $[\text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}]_{S2} = C' = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

S_3 : solution aqueuse de benzoate de sodium dans laquelle $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}]_{S3} = C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

S_4 : solution aqueuse d'acide benzoïque dans laquelle $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_{S4} = C' = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On mélange des volumes $V = 10,0 \text{ mL}$ égaux des quatre solutions ci-dessus.

(a) Calculer les concentrations $[\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_i$, $[\text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}]_i$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}]_i$, et $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_i$ des espèces juste après le mélange (mais avant réaction)

(b) Calculer le quotient de réaction dans l'état initial dans ce cas précis. Dans quel sens va évoluer le système chimique ?

(c) Montrer que l'on peut écrire $Q_i = \left(\frac{C'}{C}\right)^2$

(d) En maintenant $V = 10,0 \text{ mL}$ et $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, quelle valeur faudrait-il donner à C' pour que le système soit à l'équilibre ?

Le but de cet exercice est d'étudier, de manière simplifiée, le transport du dioxygène par l'hémoglobine du sang des poumons vers les organes.

Une molécule d'hémoglobine est une molécule complexe constituée de plusieurs parties, nommées sous-unités. **On ne considèrera dans tout l'exercice qu'une sous-unité d'hémoglobine notée $\text{Hb}_{(aq)}$.**

$$M(\text{Hb}) = 1,6 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le dioxygène est transporté de deux façons dans l'organisme :

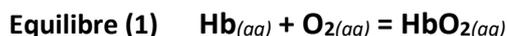
- sous forme de dioxygène dissous dans le sang que l'on note $\text{O}_{2(aq)}$
- sous forme d'oxyhémoglobine que l'on notera $\text{HbO}_{2(aq)}$

Le sang est assimilé à une solution aqueuse.

1. Transport du dioxygène dans l'organisme par l'hémoglobine du sang

Au niveau des poumons, l'hémoglobine fixe une molécule de dioxygène pour donner l'oxyhémoglobine.

L'équation de la réaction associée à la transformation chimique est :



1.1. À l'état initial, on suppose qu'un volume $V = 100 \text{ mL}$ de sang contient une masse $m = 15 \text{ g}$ d'hémoglobine Hb, un excès de dioxygène et ne contient pas de sous-unités d'oxyhémoglobine.

- calculer $n_{\text{Hb}(i)}$, la quantité d'hémoglobine Hb, présente dans l'état initial
- Lorsque l'équilibre est atteint, il reste $n_{\text{Hb}(f)} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ d'hémoglobine Hb ; En déduire la quantité d'oxyhémoglobine HbO_2 formée

1.2. En une minute, le débit cardiaque moyen permet de traiter $V_s = 5,0 \text{ L}$ de sang au niveau des poumons. En déduire la quantité correspondante d'oxyhémoglobine HbO_2 formées pendant une minute.

2. Libération du dioxygène au niveau des organes

Le volume V de sang étudié dans la partie 1 arrive au niveau des tissus des organes. À ce stade une partie du dioxygène dissous est absorbée par les tissus faisant ainsi chuter la concentration en dioxygène dans le sang.

Le système chimique étudié dans la partie 1 se trouve alors dans un nouvel état initial, tel que :

$$[\text{O}_2]_{(i)} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{Hb}]_{(i)} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; [\text{HbO}_2]_{(i)} = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.1. Calculer la valeur du quotient de réaction Q_{ri} dans l'état initial correspondant à l'équilibre (1).

2.2. La constante d'équilibre K_1 liée à l'équilibre (1) a pour valeur $K_1 = 3,0 \cdot 10^5$. Dans quel sens évolue le système ?

3. Et lors d'un effort musculaire ?

Au cours d'un effort, du dioxyde de carbone est formé au niveau des muscles. Il se dissout dans le sang. Le couple acide-base mis en jeu est $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ de $\text{pKa} = 6,4$.

3.1. Écrire l'équation notée (2) de la réaction associée à la transformation entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau.

3.2. Représenter sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$

3.3. En déduire, en le justifiant, l'espèce prédominante de ce couple dans le sang au niveau des tissus pour un pH du sang égal à 7,4.

3.4. Pourquoi la dissolution du dioxyde de carbone provoque-t-elle une diminution du pH sanguin en l'absence d'autres réactions ?

3.5. Chez l'homme, le pH du sang est compris dans des limites très étroites : 7,36 à 7,42. D'autre part, l'oxyhémoglobine peut réagir avec les ions oxonium selon l'équation :

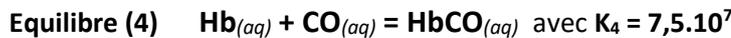


Montrer (qualitativement) que les ions H_3O^+ produit par la réaction d'équation (2) permettent la libération du dioxygène nécessaire à l'effort musculaire tout en limitant la variation de pH, vue à la question 3.4.

4. Empoisonnement au monoxyde de carbone

La combustion d'une substance contenant du carbone produit du monoxyde de carbone dans certaines conditions, par exemple dans les poêles ou fourneaux mal aérés, ou dans la fumée de cigarettes.

L'équation associée à la réaction entre le monoxyde de carbone et une sous-unité d'hémoglobine s'écrit :



4.1. Exprimer le rapport $\frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}}}$ en fonction de la constante d'équilibre K_4 et de $[\text{CO}]_{\text{eq}}$

4.2. Le tableau suivant donne les effets sur l'organisme associés aux valeurs du rapport des concentrations

$\frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}}}$ à l'équilibre

$\frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}}}$	de $1,1 \times 10^4$ à $2,6 \times 10^4$	de $2,6 \times 10^4$ à $2,6 \times 10^5$	Supérieur à $2,6 \times 10^5$
Effets	Maux de tête	Intoxication grave	Mort rapide

L'analyse du sang d'une personne ayant respiré de l'air pollué par du monoxyde de carbone a révélé une concentration en monoxyde de carbone dissous dans le sang égale à $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Quels sont les effets ressentis par la personne ?

4.3. Au sein de l'organisme il y a donc compétition entre le dioxygène et le monoxyde de carbone pour se fixer sur l'hémoglobine (équations 1 et 4). On atteint un état d'équilibre correspondant à l'équilibre (5) :



(a) Donner l'expression de la constante d'équilibre K_5 associée à l'équilibre (5)

(b) Montrer que la constante K_5 peut s'exprimer en fonction de K_1 et K_4 ; calculer sa valeur

Les conservateurs sont des substances qui prolongent la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations dues aux micro-organismes. La présence d'un conservateur dans les aliments et les boissons est repérée par un code européen (E200 à E297)

L'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$ (E210) et le benzoate de sodium $C_6H_5CO_2Na$ (E211) sont utilisés dans l'industrie comme conservateurs alimentaires pour leurs propriétés fongicides et antibactériennes. Ils sont présents en particulier dans de nombreuses boissons « light ».

Données :

Masse molaire : $M(C_6H_5CO_2H) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$

Solubilité dans l'eau (masse maximale que l'on peut dissoudre dans un litre de solution) : $2,4 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C

Couples acide-base à 25°C : $C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$ de $pK_a = 4,2$; H_2O/HO^- de $pK_a = 14,0$

1. Réaction de l'acide benzoïque avec l'eau

On introduit une masse m_0 d'acide benzoïque dans de l'eau distillée afin d'obtenir un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution. Après dissolution totale, on obtient une solution aqueuse d'acide benzoïque notée S_0 de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH-mètre indique **3,1** pour le pH de la solution S_0 .

1.1. Quelle masse m_0 faut-il peser pour préparer la solution S_0 ? La solution est-elle saturée ?

1.2. Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

1.3. L'acide benzoïque est-il un acide fort ou faible ? Justifier la réponse

1.4. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide benzoïque / ion benzoate. En déduire l'espèce prédominante dans la solution S_0 .

1.5.

(a) Quelle est la quantité initiale $n_{C_6H_5CO_2H(i)}$ d'acide benzoïque introduite dans le volume de 100 mL ?

(b) Quelle est la concentration en ions H_3O^+ dans la solution à l'équilibre ? En déduire la quantité d'ions H_3O^+ présente dans la solution à l'équilibre

(c) A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer les quantités d'acide benzoïque $n_{C_6H_5CO_2H(eq)}$ et d'ions benzoate $n_{C_6H_5CO_2^-(eq)}$ présente dans l'état final à l'équilibre

(d) A l'aide de la relation de Henderson-Hasselbalch : $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}$, déterminer le pK_a du

couple $C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-$

2. Réaction de l'acide benzoïque avec la soude

On ajoute à la solution S_0 quelques gouttes d'une solution concentrée de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$; $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$).

Le pH-mètre indique alors 6,2.

2.1. Indiquer, sans calcul, quelle est l'espèce du couple acide benzoïque / ion benzoate qui prédomine dans la solution obtenue.

2.2. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide benzoïque et les ions hydroxyde. Exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction. Calculer K .

3. La synthèse du benzoate de méthyle

Les esters font partie de notre vie : le monde des parfums, les arômes en cuisine...

Ils peuvent être extraits de végétaux, mais il est parfois plus facile et moins onéreux de synthétiser ces molécules en laboratoire. Le benzoate de méthyle, ester utilisé en parfumerie, est un des constituants de diverses huiles essentielles (essence de Niobé, d'œillet ou d'Ylang Ylang).

On prépare le benzoate de méthyle par réaction entre de l'acide benzoïque de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ avec le méthanol de formule CH_3OH .

Pour réaliser cette réaction, on mélange une masse $m_1 = 12,2$ g d'acide benzoïque avec un volume $V_2 = 30$ mL de méthanol, quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide sulfurique et quelques grains de pierre ponce.

On chauffe à reflux pendant 60 minutes. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant de l'eau glacée. On obtient alors deux phases bien distinctes. Après traitement de la phase contenant l'ester, on isole une masse égale à 9,52 g de benzoate de méthyle.

Données :

Composés	Formule	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Solubilité dans l'eau
Acide benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122	1,3	Faible
Méthanol	CH_3OH	32	0,80	Forte
Benzoate de méthyle		136	1,1	Nulle

3.1. Au vu du mode opératoire, identifier les facteurs cinétiques sur lesquels on joue pour réaliser le plus rapidement cette synthèse.

3.2. On a effectué un chauffage à reflux du mélange réactionnel. Quelle en est l'utilité ?

3.3. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du benzoate de méthyle.

3.4. Déterminer les quantités de matière n_1 d'acide benzoïque et n_2 de méthanol introduites.

3.5. En déduire la quantité de matière théorique d'ester que l'on pourrait obtenir si la transformation était totale.

3.6. Définir et calculer le rendement expérimental de cette synthèse