



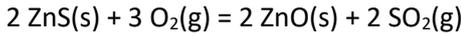
Les constantes d'équilibres

Correction

Sujet 1

Bac S --- Antilles 2008

1. Grillage de la blende



Quantité d'oxyde de zinc produite : $n_{\text{ZnO}} = \frac{m_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}} = \frac{1 \cdot 10^6}{81,4} = \mathbf{1,3 \cdot 10^4 \text{ mol}}$

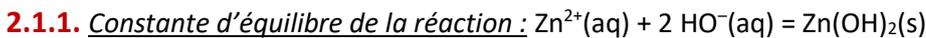
Quantité de sulfure de zinc nécessaire : D'après les coefficients de l'équation 2 mol de ZnS forment 2 mol de ZnO

$\hookrightarrow n_{\text{ZnO}} = n_{\text{ZnS}} = \mathbf{1,3 \cdot 10^4 \text{ mol}}$

Masse de sulfure de zinc nécessaire : $m_{\text{ZnS}} = n_{\text{ZnS}} \times M_{\text{ZnS}} = 1,3 \cdot 10^4 \times 97,5 = 1,3 \cdot 10^6 \text{ g} = \mathbf{1,3 \cdot 10^3 \text{ kg}}$

2. Obtention du zinc par hydrométallurgie de la calcine

2.1. Lixiviation et élimination des ions fer (III)



$$K = \frac{1}{[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}] \cdot [\text{HO}_{(\text{aq})}^{-}]^2}$$

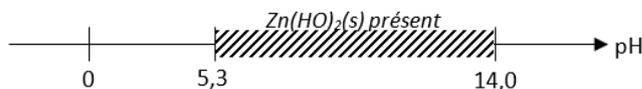
2.1.2. Concentration des ions hydroxyde :

$$[\text{HO}_{(\text{aq})}^{-}]^2 = \frac{1}{[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}] \cdot K} \hookrightarrow [\text{HO}_{(\text{aq})}^{-}] = \sqrt{\frac{1}{[\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}] \cdot K}} = \sqrt{\frac{1}{2,3 \times 10^{17}}} = \mathbf{2,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

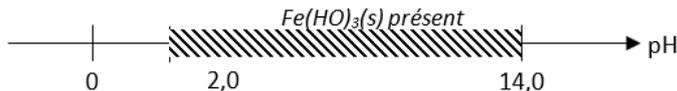
2.1.3. Concentration des ions hydronium : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{HO}^{-}]} = \frac{10^{-14}}{2,1 \cdot 10^{-9}} = \mathbf{4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

Valeur du pH du début de précipitation : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 4,8 \cdot 10^{-6} = \mathbf{5,3}$

2.1.4.



2.1.5.



Il faut une valeur du pH pour laquelle Zn(OH)_2 n'est pas encore présent, mais pour laquelle Fe(OH)_3 est présent. Ainsi par décantation, on élimine Fe(OH)_3 tandis que les ions Zn^{2+} restent en solution.

On peut choisir comme intervalle $2,0 < \text{pH} < 5,3$, mais il est préférable de choisir $2,5 < \text{pH} < 4,8$ pour être sûr que tout Fe(OH)_3 a précipité et que Zn(OH)_2 n'a pas du tout précipité.

2.2. Cémentation

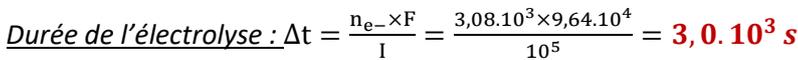
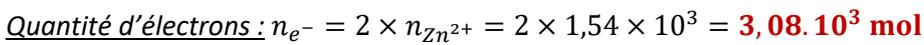
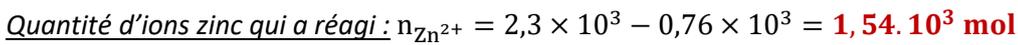
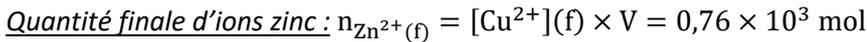
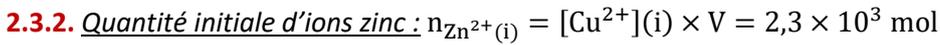


Couples oxydant/réducteur mis en jeu : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$

2.2.2. On procède à une filtration qui retient le métal cuivre déposé sur la poudre de zinc.

2.3. Électrolyse

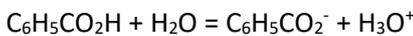
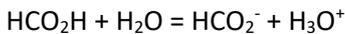
2.3.1. Dépôt de zinc : Les cations Zn^{2+} subissent une réduction, qui se produit à la cathode où se dépose le zinc métallique.



Sujet 2	Bac S --- Asie 2006
----------------	----------------------------

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

1.1. Equations de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau et de l'acide benzoïque avec l'eau.



1.2. Coefficients de dissociation de chacun des 2 acides

Pour l'acide méthanoïque : $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2,9}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{0,13 = 13 \%}$

Pour l'acide benzoïque : $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-3,1}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{0,079 = 7,9 \%}$

1.3. Les 2 acides sont des acides faibles car leur coefficient de dissociation est inférieur à 1 ; l'acide méthanoïque est plus fort que l'acide benzoïque car son coefficient de dissociation est le plus élevé.

1.4. Constantes d'acidité K_{a1}

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} ; K_{a2} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}$$

2. Évolution d'un système chimique.

2.1. Constante d'équilibre K : $K = \frac{[\text{HCO}_2^-] \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2\text{H}] \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]}$

2.2. Expression de la constante d'acidité K en fonction de Ka1 et de Ka2

$$K = \frac{[\text{HCO}_2^-] \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2\text{H}] \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]} = \frac{[\text{HCO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{HCO}_2\text{H}] \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HCO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_2\text{H}]} \times \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K = K_{a_1} \times \frac{1}{K_{a_2}} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{10^{-3,8}}{10^{-4,2}} = 10^{0,4} = \mathbf{2,5}$$

2.3.a. Concentrations $[\text{HCO}_2\text{H}]_i$, $[\text{HCO}_2^-]_i$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_i$, et $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_i$ des espèces juste après le mélange (mais avant réaction)

Les espèces subissent une dilution par 4 après le mélange

$$[\text{HCO}_2\text{H}]_i = [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_i = \frac{C}{4} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{4} = \mathbf{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{HCO}_2^-]_i = [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_i = \frac{C'}{4} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{4} = \mathbf{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

2.3.b. Quotient de réaction dans l'état initial

$$Q_i = \frac{[\text{HCO}_2^-]_i \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_i} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \times 1,25 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,25}$$

$Q_i < K \rightarrow$ le système chimique évolue dans le sens direct

$$2.3.c. Q_i = \frac{[\text{HCO}_2^-]_i \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_i}{[\text{HCO}_2\text{H}]_i \times [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_i} = \frac{\frac{C'}{4} \times \frac{C'}{4}}{\frac{C}{4} \times \frac{C}{4}} = \frac{C'^2}{C^2} = \left(\frac{C'}{C}\right)^2$$

2.3.d. Valeur qu'il faut donner à C' pour que le système soit à l'équilibre

Le système serait à l'équilibre si $Q_i = 2,5$

$$Q_i = \left(\frac{C'}{C}\right)^2 = 2,5 \rightarrow \frac{C'}{C} = \sqrt{2,5} \rightarrow C' = C \times \sqrt{2,5} = 1,0 \cdot 10^{-2} \times \sqrt{2,5} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Sujet 3

Bac S --- Nouvelle Calédonie 2007

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

$$1.1. \text{Quantité d'hémoglobine dans l'état initial: } n_{\text{Hb}} = \frac{m_{\text{Hb}}}{M_{\text{Hb}}} = \frac{15}{1,6 \cdot 10^4} = \mathbf{9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

Quantité d'oxyhémoglobine formé : $\text{Hb}_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{aq})} = \text{HbO}_{2(\text{aq})}$

La quantité initiale d'hémoglobine est de $9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et la quantité finale est de $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$; la quantité d'hémoglobine ayant réagi est donc de $9,4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-5} = \mathbf{9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$

D'après les coefficients de l'équation, lorsque 1 mol de Hb disparaît, il se forme 1 mol de HbO_2

↳ donc si il disparaît $9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de Hb, il apparaît $\mathbf{9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol de HbO}_2}$

1.2. Quantité correspondante d'oxyhémoglobine HbO₂ formées pendant une minute :

En une minute, le débit cardiaque moyen permet de traiter V_s = 5,0 L de sang au niveau des poumons.

Dans un volume de 100 mL, il se forme 9,1.10⁻⁴ mol d'oxyhémoglobine ; donc dans un volume 50 fois plus grand, il se formera une quantité :

$$9,1.10^{-4} \times 50 = 4,6.10^{-2} \text{ mol}$$

2. Libération du dioxygène au niveau des organes

2.1. Valeur du quotient de réaction Q_{r1} dans l'état 1 correspondant à l'équation (1).

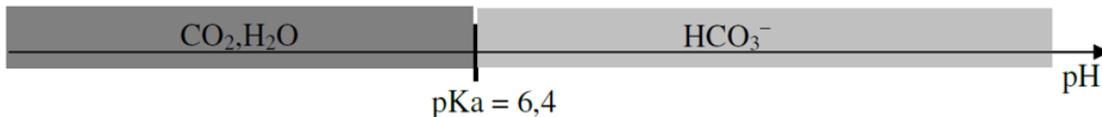
$$Q_i = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] \times [\text{O}_2]} = \frac{9,1.10^{-3}}{2,8.10^{-4} \times 3,6.10^{-5}} = 9,0.10^5$$

2.2. Evolution du système : La constante d'équilibre K₁ liée à l'équation (1) a pour valeur K₁ = 3,0 × 10⁵.

Le système chimique évolue dans le sens inverse de l'équation (1). Il y a libération de dioxygène au niveau des organes.

3. Et lors d'un effort musculaire ?

3.2. Diagramme de prédominance des espèces du couple CO₂,H₂O / HCO₃⁻



3.3. Pour pH = 7,4 > pKa la base HCO₃⁻ prédomine

3.4. La dissolution du dioxyde de carbone libère des ions oxonium H₃O⁺ (cf. réaction 2) dans le sang. [H₃O⁺] augmente, or pH = - log [H₃O⁺] donc le pH diminue.

3.5. L'apport d'ions H₃O⁺ dû à la réaction d'équation (2), favorise la réaction en sens direct d'équation (3). Ainsi, les ions oxonium sont consommés ce qui évite la diminution du pH sanguin évoquée en 3.4. et ce qui permet la libération de dioxygène nécessaire à l'effort musculaire.

4. Empoisonnement au monoxyde de carbone

4.1. Constante d'équilibre : $K_4 = \frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}] \times [\text{CO}]}$

$$K_4 = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}]_{\text{eq}}} \rightarrow \frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}}} = K_4 \times [\text{CO}]_{\text{eq}}$$

4.2. $\frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}}} = K_4 \times [\text{CO}]_{\text{eq}} = 7,5.10^7 \times 2,0.10^{-4} = 1,5.10^4$

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

Au regard du tableau, la personne ressent des maux de tête.

4.3.

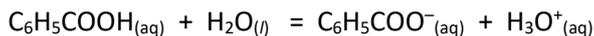
$$K_5 = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}} \times [\text{O}_2]_{\text{eq}}}{[\text{HbO}_2]_{\text{eq}} \times [\text{CO}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}} \times [\text{O}_2]_{\text{eq}} \times [\text{Hb}]_{\text{eq}}}{[\text{HbO}_2]_{\text{eq}} \times [\text{Hb}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}]_{\text{eq}}} \times \frac{[\text{O}_2]_{\text{eq}} \times [\text{Hb}]_{\text{eq}}}{[\text{HbO}_2]_{\text{eq}}} = K_4 \times \frac{1}{K_1}$$

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

1.1. Masse à peser : $m_{\text{soluté}} = C \times V \times M = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 0,1 \times 122 = \mathbf{0,12 \text{ g}}$

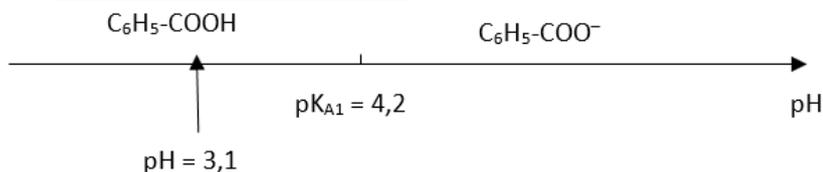
Concentration massique de la solution : $C_m = C \times M = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 122 = 1,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} < s$

La concentration massique de la solution est inférieure à la solubilité : la solution n'est pas saturée

1.2. Equation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau

1.3. Force de l'acide : coefficient de dissociation $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_0} = \frac{10^{-3,1}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 0,079 = \mathbf{7,9\% < 100\%}$

L'acide est donc un acide faible

1.4. Diagramme de prédominance

L'espèce prédominante à $\text{pH} = 3,1 < \text{pK}_{\text{A}1}$ est l'acide benzoïque.

1.5.

Quantité initiale d'acide benzoïque introduite dans le volume de 100 mL

$$n_{\text{ac benz}} = C_0 \times V = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 0,1 = \mathbf{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

concentration en ions H_3O^+ dans la solution à l'équilibre : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,1} = \mathbf{7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

Quantité d'ions H_3O^+ présente dans la solution à l'équilibre

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 7,9 \cdot 10^{-4} \times 0,1 = \mathbf{7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

Quantités d'acide benzoïque et d'ions benzoate présente dans l'état final à l'équilibre :

$$n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = \mathbf{7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$$

$$n_{\text{ac benz}}(\text{eq}) = 1,0 \cdot 10^{-3} - 7,9 \cdot 10^{-5} = \mathbf{9,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

pKa du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$

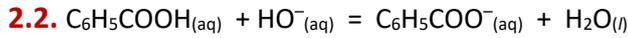
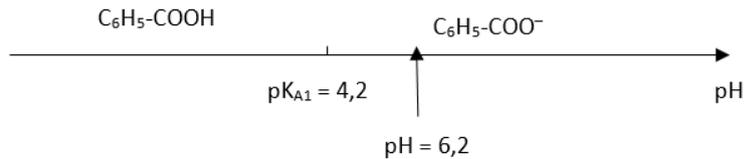
$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}}{V} = \frac{7,9 \cdot 10^{-5}}{0,1} = \mathbf{7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}}{V} = \frac{9,2 \cdot 10^{-4}}{0,1} = \mathbf{9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \rightarrow \text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = 3,1 - \log \frac{7,9 \cdot 10^{-4}}{9,2 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{4,2}$$

2. Réaction de l'acide benzoïque avec la soude

2.1.



$$K = \frac{[C_6H_5COO^-]_{\text{éq}}}{[C_6H_5COOH]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}} = \frac{Ka_1}{Ka_2} = \frac{10^{-pKa_1}}{10^{-pKa_2}} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-14}} = 6,3 \cdot 10^9$$

3. La synthèse du benzoate de méthyle

3.1. Le chauffage est un facteur cinétique (température), et on a utilisé un catalyseur (acide sulfurique concentré).

3.2. Le chauffage à reflux permet de chauffer sans pertes de matière.

3.3. Equation de la réaction de synthèse : $C_6H_5-COOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} = C_6H_5-COOCH_3_{(l)} + H_2O_{(l)}$

3.4. Quantité de matière d'acide benzoïque : $n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{12,2}{122} = 0,1 \text{ mol}$

Quantité de matière de méthanol : $n_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{méthanol}}}{M_{\text{méthanol}}} = \frac{\rho \times V}{M_{\text{méthanol}}} = \frac{0,80 \times 30}{32} = 0,75 \text{ mol}$

3.5. Quantité d'ester théorique : d'après les coefficients de l'équation, il faut autant d'acide que de méthanol ; Dans le cas présent l'acide benzoïque est en défaut.

Il se forme en théorie **0,1 mol d'ester**.

3.6. Masse théorique d'ester : $m_{\text{ester(thé)}} = n_{\text{ester(thé)}} \times M_{\text{ester}} = 0,1 \times 136 = 13,6 \text{ g}$

Rendement de la réaction : $\text{rend} = \frac{m_{\text{ester(exp)}}}{m_{\text{ester(thé)}}} = \frac{9,52}{13,6} = 0,7 = 70\%$