

--	--

I) L'obtention de zinc à l'état pur : (30 points)**(page / 13)**

Texte extrait d'un livre : « Thermodynamique-Matériaux PC » Par Jacques Mesplède

Le zinc, obtenu par électrolyse, est pur à 99,99 %. On utilise une solution aqueuse qui contient 150 g /L d'acide sulfurique pur (de formule brute H₂SO₄) et des ions Zn²⁺ de concentration (ou titre) massique t (Zn²⁺_(aq)) = 50 g/L.

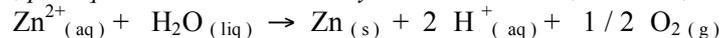
L'électrode où a lieu la réduction (reliée à la borne négative du générateur) est en aluminium, l'électrode où a lieu l'oxydation (reliée à la borne positive du générateur) est en plomb.

L'électrolyse industrielle, conduisant au zinc, a lieu dans les conditions suivantes :

Surface des électrodes : S = 3,0 m², intensité du courant électrique : I = 2100 A, durée du passage du courant Δt = 48h,

production de zinc par jour m (Zn) = 35 kg, tension appliquée aux bornes des électrodes U = 3,5 V.

La tension minimale à appliquer, pour que la réaction d'électrolyse suivante ait lieu, est E = 3,1 V :

**A) Concentration des ions, tableau d'avancement et prédiction du volume de dioxygène obtenu.**

1) La solution aqueuse d'acide sulfurique contient des ions hydrogène et des ions sulfate à l'état aqueux.

Compléter l'équation de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau :

(1)

2) Sachant que la masse molaire de l'acide sulfurique est M(H₂SO₄) = 98,0 g/mol, déterminer la concentration molaire des ions hydrogène et sulfate présents en solution aqueuse, dans le cas de la solution décrite dans le texte.

(4)

3) Compléter la 2^{ème} ligne du tableau d'avancement suivant, en utilisant seulement les symboles : n₁, n₂, x, x_{max}, sans aucune valeur chiffrée :

Equation chimique		$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 1/2 \text{O}_2_{(\text{g})}$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	0	n ₁	n ₂	0	0	0
Etat en cours de transformation	x	/0,25	/0,25	/0,25	/0,25	/0,25
Etat final	x (max)	Ne pas remplir	Ne pas remplir	/0,25	Ne pas remplir	/0,5

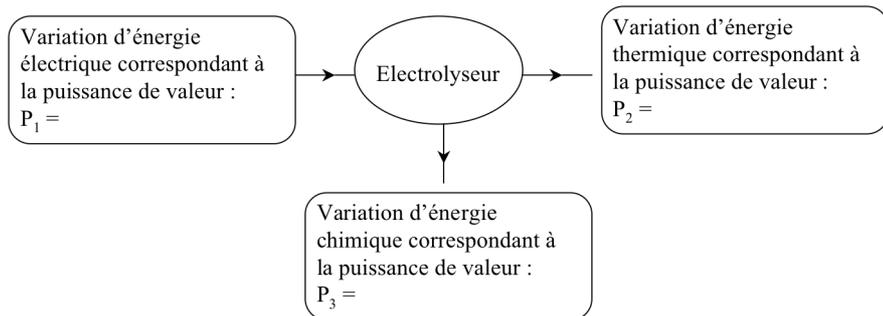
4) Sachant qu'il est formé, en une journée, une masse de zinc : m (Zn) = 35 kg, déterminer la quantité de matière de dioxygène obtenue à la fin de l'électrolyse en une journée. Dans un premier temps, on remplira les cases concernées de la 3^{ème} ligne du tableau d'avancement puis on réalisera le calcul de l'avancement maximal :

(4)

5) Sachant que, à 1013 hPa, le volume molaire (d'une mole) de dioxygène, à l'état gazeux, est V_m (O₂) = 24 L/mol quel est le volume de dioxygène V(O₂)_{fin} obtenu à la fin de l'électrolyse?

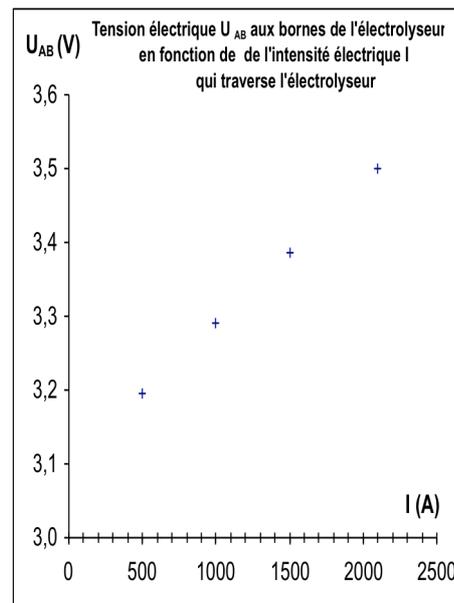
(2)

Le but de cette partie est de déterminer certaines valeurs d'énergies ou de puissances mises en jeu (voir rectangles du Doc 1 ci-dessous) lors de l'électrolyse (voir texte initial).



1) Déterminer les différentes valeurs des puissances P_1 , P_2 et P_3 , mises en jeu lors de cette électrolyse (On pourra, si on le désire, en plus du texte initial, s'aider du document Doc 2, courbe réalisée par un élève à partir des données du texte).

(/3)



Doc 2 (Courbe)

2) Déterminer le rendement Rdt en puissance de cette électrolyse sachant que le rendement est défini par :

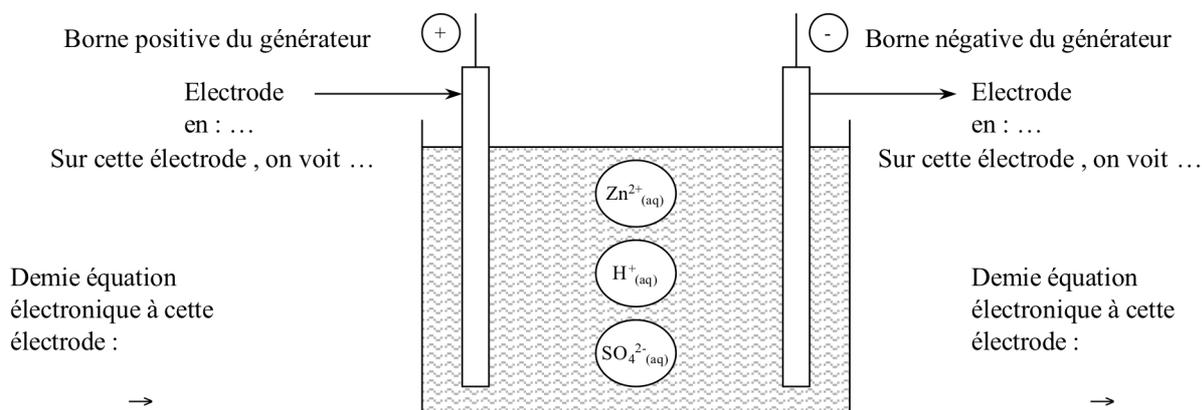
$$Rdt = P_3 / P_1 = \quad (1)$$

3) Déterminer la valeur, exprimée dans l'unité du système internationale, avec le multiple le plus proche, de la variation d'«énergie» électrique ΔE_1 consommée au cours de cette électrolyse.

(/1,5)

C) Réaction aux électrodes et rôles des ions :

1) Compléter le schéma (ci dessous) de l'électrolyseur en indiquant : le métal constituant chaque électrode, le sens de déplacement des ions dans la solution, la demie équation électronique au niveau de chaque électrode, le sens de déplacement des électrons au niveau de chaque électrode, le phénomène visible au niveau de chaque électrode. (/5,5)



2) Quel est le rôle de chaque ion présent en solution ?

(/4)

3) Pourquoi l'électrolyse est, d'après vous, arrêter au bout de 48 h ?

(/2)

--	--

I) L'obtention de zinc à l'état pur : (30 points)**(page / 13)**

Texte extrait d'un livre : « Thermodynamique-Matériaux PC » Par Jacques Mesplède

Le zinc, obtenu par électrolyse, est pur à 99,99 %. On utilise une solution aqueuse qui contient 150 g /L d'acide sulfurique pur (de formule brute H₂SO₄) et des ions Zn²⁺ de concentration (ou titre) massique t (Zn²⁺_(aq)) = 50 g/L.

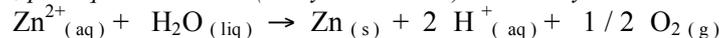
L'électrode où a lieu la réduction (reliée à la borne négative du générateur) est en aluminium, l'électrode où a lieu l'oxydation (reliée à la borne positive du générateur) est en plomb.

L'électrolyse industrielle, conduisant au zinc, a lieu dans les conditions suivantes :

Surface des électrodes : S = 3,0 m², intensité du courant électrique : I = 1500 A, durée du passage du courant Δt = 48h,

production de zinc par jour m (Zn) = 35 kg, tension appliquée aux bornes des électrodes U = 3,4 V.

La tension minimale à appliquer, pour que la réaction (d'oxydoréduction) d'électrolyse suivante ait lieu, est E = 3,1 V :

**A) Concentration des ions, tableau d'avancement et prédiction du volume de dioxygène obtenu.**

1) La solution aqueuse d'acide sulfurique contient des ions hydrogène et des ions sulfate à l'état aqueux.

Compléter l'équation de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau :

(/1)

2) Sachant que la masse molaire de l'acide sulfurique est M(H₂SO₄) = 98,0 g/mol, déterminer la concentration molaire des ions hydrogène et sulfate présents en solution aqueuse, dans le cas de la solution décrite dans le texte.

(/4)

3) Compléter la 2^{ème} ligne du tableau d'avancement suivant, en utilisant seulement les symboles : n₁, n₂, x, x_{max}, sans aucune valeur chiffrée :

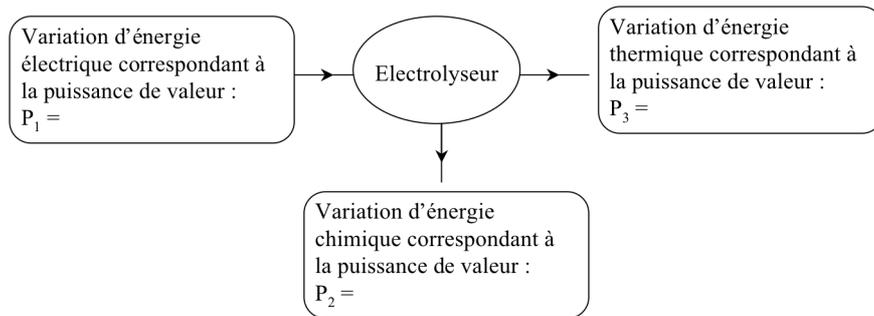
Equation chimique		$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})} + 2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})} + 1/2 \text{O}_2_{(\text{g})}$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	0	n ₁	n ₂	0	0	0
Etat en cours de transformation	x	/0,25	/0,25	/0,25	/0,25	/0,25
Etat final	x (max)	Ne pas remplir	Ne pas remplir	/0,25	Ne pas remplir	/0,5

4) Sachant qu'il est formé, au cours de l'électrolyse, une masse de zinc : m (Zn) = 70 kg, déterminer la quantité de matière de dioxygène obtenue à la fin de l'électrolyse. Dans un premier temps, on remplira les cases concernées de la 3^{ème} ligne du tableau d'avancement puis on réalisera le calcul de l'avancement maximal :

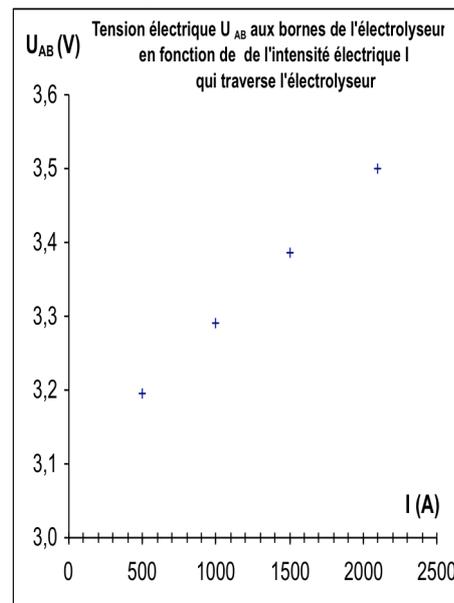
(/4)

5) Sachant que, à 1013 hPa, le volume molaire (d'une mole) de dioxygène, à l'état gazeux, est V_m (O₂) = 24 L/mol quel est le volume de dioxygène V(O₂)_{fin} obtenu à la fin de l'électrolyse?

(/2)



Le but de cette partie est de déterminer



Doc 2 (Courbe)

certaines valeurs d'énergies ou de puissances mises en jeu (voir rectangles du Doc 1 ci-dessous) lors de l'électrolyse (voir texte initial).

- 1) Déterminer les différentes valeurs des puissances P_1 , P_2 et P_3 , mises en jeu lors de cette électrolyse (On pourra, si on le désire, en plus du texte initial, s'aider du document Doc 2, courbe réalisée par un élève à partir des données du texte).

(/3)

- 2) Déterminer le rendement Rdt en puissance de cette électrolyse sachant que le rendement est défini par :

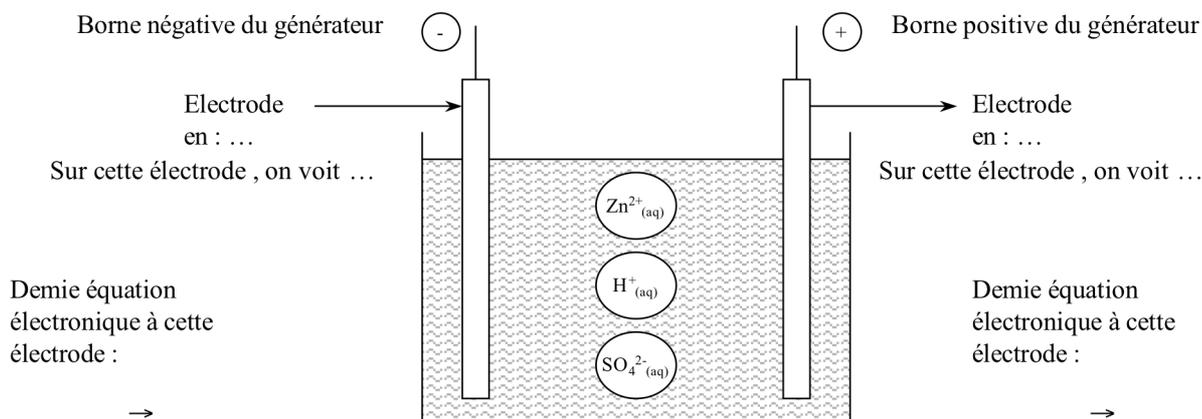
$$Rdt = P_2 / P_1 = \quad (1)$$

- 3) Déterminer la valeur, exprimée dans l'unité du système internationale, avec le multiple le plus proche, de la variation d'«énergie» électrique ΔE_1 consommée au cours de cette électrolyse.

(/1,5)

C) Réaction aux électrodes et rôles des ions :

- 1) Compléter le schéma (ci dessous) de l'électrolyseur en indiquant : le métal constituant chaque électrode, le sens de déplacement des ions dans la solution, la demie équation électronique au niveau de chaque électrode, le sens de déplacement des électrons au niveau de chaque électrode, le phénomène visible au niveau de chaque électrode. (/5,4)



- 2) Quel est le rôle de chaque ion présent en solution ?

(/4)

- 3) Pourquoi l'électrolyse est, d'après vous, arrêté au bout de 48 h ?

(/2)

$\Delta t = 48h$, production de zinc par jour $m(Zn) = 35 kg$, tension aux bornes des électrodes $U = 3,5 V$. $E = 3,1 V$

A) Concentration des ions, tableau d'avancement et prédiction du volume de dioxygène obtenu.

- 1) Compléter l'équat° de dissolut° de l'acide sulfurique dans l'eau : $H_2SO_4(l_{liq}) \rightarrow 2 H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ (1)
 2) $M(H_2SO_4) = 98,0 g/mol$, concentration molaire des ions hydrogène et sulfate présents en solution aqueuse. (4)

On utilise une solution aqueuse qui contient 150 g /L d'acide sulfurique pur (H_2SO_4)

$n(H_2SO_4) = m(H_2SO_4) / M(H_2SO_4) = 150 / 98,0 = 1,53 mol$ (1 = 4*0,25)

$C_0 = C(H_2SO_4) = n(H_2SO_4) / V_s = 1,53 / 1,0 = 1,53 mol/L$ (0,5) alors $H^+(aq) = 2 C_0 = 3,06 mol/L$ (1,5 = nb stochio 0,5 + notation entre crochet 0,5 + relation 0,25 + valeur 0,25) et $SO_4^{2-}(aq) = C_0 = 1,53 mol/L$ (1 = 0,5 + 0,25 + 0,25)

- 3) Compléter la 2 ème ligne du tableau, en utilisant les symboles : n_1, n_2, x, x_{max} , sans valeur chiffrée :

Equation chimique		$Zn^{2+}(aq) + H_2O(l_{liq}) \rightarrow Zn(s) + 2 H^+(aq) + 1/2 O_2(g)$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat initial	0	n_1	n_2	0	0	0
Etat en cours de transformation	x	$n_1 - x$ /0,25	$n_2 - x$ /0,25	x /0,25	2x /0,25	x/2 /0,25
Etat final	x (max)	Ne pas remplir	Ne pas remplir	x (max) /0,25	Ne pas remplir	x (max) /2 /0,5

- 4) Sachant qu'il est formé, une masse de zinc : $m(Zn)$, déterminer la quantité de matière de O_2 obtenue à la fin de l'électrolyse. Remplir les cases concernées de la 3 ème ligne puis réalisera le calcul de $x(max)$: (4)

énoncé 35 kg : $x(max) = n(Zn(s))_{fin} = m(Zn(s))_{fin} / M(Zn)$ (1) $x(max) = 35 * 10^3 / 65,4 = 535 mol$ (1,5 pas unité pas de pt)

$n(O_2)_{fin} = x(max) / 2 = 535 / 2 = 267 mol$ (1,5 = 0,25 + 0,5 + 0,25 + 0,5)

- 5) Sachant que, à 1013 hPa, $V_m(O_2) = 24 L/mol$, volume de dioxygène $V(O_2)_{fin}$ obtenu à la fin de l'électrolyse? (2)

énoncé 35 kg : $V(O_2)_{min} = n(O_2)_{fin} * V_m(O_2)$ (1) = $267 * 24 = 6408 L = 6,41 m^3$ (1)

B) Conversion des énergies dans l'électrolyseur utilisé :

- 1) Déterminer les différentes valeurs des puissances P_1, P_2 et P_3 , mises en jeu lors de cette électrolyse

énoncé 35 kg : (On remarque que la courbe Doc 2, ne fait que reprendre des données du texte). (3)

$P_1 = U * I = 3,5 * 2100 = 7,3 * 10^3 W$, $P_3 = E * I = 3,1 * 2100 = 6,5 * 10^3 W$ et $P_2 = P_1 - P_3 = (7,3 - 6,5) * 10^3 = 8,0 * 10^2 W$ (1*3)

- 2) Déterminer le rendement Rdt en puissance de cette électrolyse sachant que le rendement est défini par : (1)

énoncé 35 kg : $Rdt = P_3 / P_1 = (6,5 * 10^3) / (7,3 * 10^3) = 89 \%$ (0,5*2)

- 3) Valeur, exprimée en USI, avec le multiple le plus proche, de ΔE_1 consommée au cours de cette électrolyse. (1,5)

énoncé 35 kg : $\Delta E_1 = P_1 * \Delta t = 7,3 * 10^3 * 48 * 3600 = 1,26 * 10^9 J = 1,26 GJ$ (1,5 = 0,25 + 0,25 + 0,5 + 0,5 + 0,25)

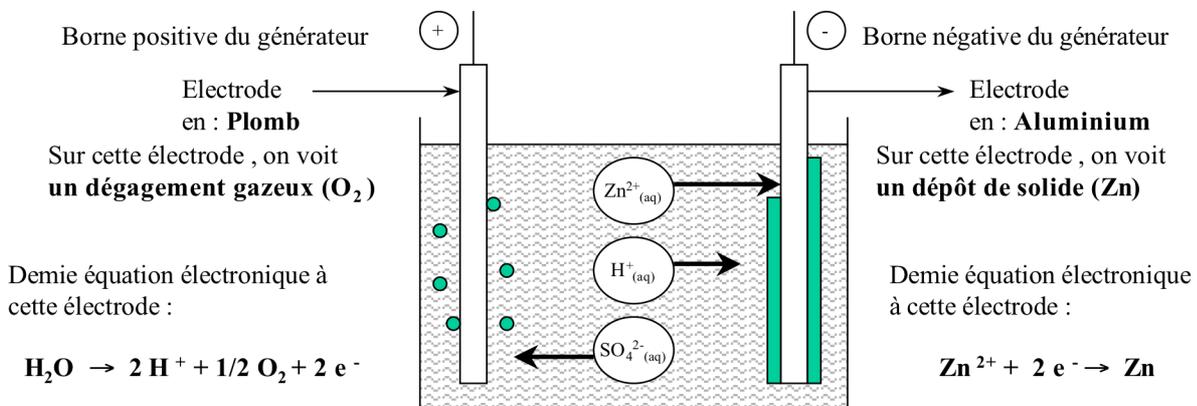
C) Réaction aux électrodes et rôles des ions :

- 1) Compléter le schéma (ci dessous) de l'électrolyseur : (/5,5) (0,5*11)

L'électrode où a lieu la réduction (reliée à la borne négative du générateur) est en aluminium, l'électrode lieu d'oxydation (reliée à l'autre borne) est en plomb. L'équation de réaction est : $Zn^{2+}(aq) + H_2O(l_{liq}) \rightarrow Zn(s) + 2 H^+(aq) + 1/2 O_2(g)$

Attention pour l'autre énoncé, les bornes du générateur + et - ne sont pas sur les mêmes électrodes

Attendu : générateur, sens déplacement I et électrons



- 2) Quel est le rôle de chaque ion présent en solution ? (4) D'après le texte (éq de réact°), $Zn^{2+}(aq)$ est un ion réactif (à l'électrode négative, après attraction) (1) Les ions $H^+(aq)$ et $SO_4^{2-}(aq)$ n'interviennent pas dans éq de réact°: ce sont des ions spectrateurs (1) mais d'un grand intérêt car ils augmentent la conductivité de la solution (1) et diminuent ainsi la résistance interne de l'électrolyseur, diminuant ainsi les pertes d'énergies thermiques (par effet Joule) (1) $H^+(aq)$ produit

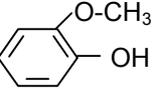
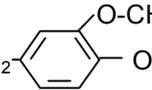
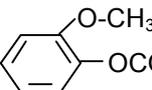
- 3) Pourquoi l'électrolyse est, d'après vous, arrêter au bout de 48 h ? (2) Par manque d'ions réactif $Zn^{2+}(aq)$ présent en quantité insuffisante (2) (concentration trop faible pour obtenir un bon rendement).

II) L'extraction de l'eugénole du clou de girofle : (26 points)

(page / 10,5)

Le clou de girofle est un bouton floral séché qui contient une grande quantité d'huile essentielle très riche en eugénole et en acétyl'eugénole.

Données :

Nom	Formule	Solubilité			Réaction acido basique avec l'ion hydroxyde
		Dans l'eau	Dans l'eau salée	Dans l'éther	
Eugénole	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 	Peu soluble	Insoluble	Très soluble	Oui
Ion eugénate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 	Très soluble	Très soluble	insoluble	Non
Acétyl'eugénole	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ 	Peu soluble	Insoluble	Très soluble	Non
Chlorure de sodium	NaCl	Très soluble	-----	insoluble	Non

L'eugénole est un liquide moins dense que l'eau et l'acétyl'eugénole à l'état solide à 20°C, à 1013 hPa.

Densité de l'eau : $d_{\text{eau}} = 1,0$. L'éther est un solvant organique, non miscible à l'eau, de densité $d_E = 0,71$.

L'extraction de l'eugénole du clou de girofle nécessite plusieurs étapes : la première étape est une hydrodistillation où on récupère l'huile essentielle de clou de girofle qui est constituée d'eugénole et d'acétyl'eugénole.

Dans une deuxième étape, ces 2 espèces chimiques ont été dissoutes dans un solvant organique : l'éther.

Nous allons nous intéresser ici à la 3^{ème} étape : la séparation de l'eugénole et de l'acétyl'eugénole.

La solution organique obtenue lors de la 2^{ème} étape est mise dans une ampoule à décanter, avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 2,0 mol.L⁻¹. On agite, on laisse décanter.

1) Donner la formule brute des ions présents dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, obtenue par dissolution du solide ionique de formule NaOH : (2)

2) En considérant les données physico-chimiques de l'acétyl'eugénole, indiquer si l'acétyl'eugénole se trouve dans la phase aqueuse ou (/et) la phase organique. Justifier. (4)

3) Compléter le tableau ci-dessous : (2,5)

	Eugénole	ion eugénate
Formule topologique		Ne pas remplir
Formule brute		

4) Si on n'a pu déterminer la formule brute de l'eugénole et de l'ion eugénate, on pourra utiliser la simplification suivante pour le couple acide/base : R-OH / R-O⁻. Écrire l'équation chimique modélisant la transformation de l'eugénole en ion eugénate lors de l'ajout de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium : (2)

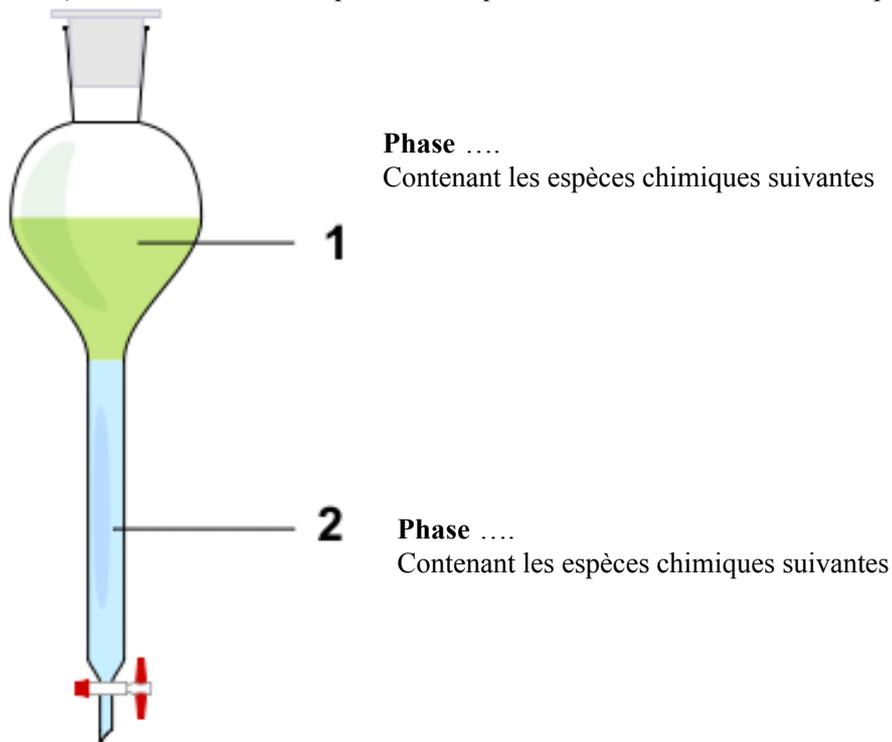
- 5) Sur le schéma (joint ci dessous) de l'ampoule à décanter :
- Indiquer la position des phases organique et aqueuse.
 - Justifier la position des deux phases à partir des données.

(page / 15,5)

(/1)

(/3)

- c) Donner la liste des espèces chimiques contenues dans chacune des phases après agitation. (3)



On récupère la phase aqueuse. La phase organique restante est lavée encore deux fois par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Les phases aqueuses sont rassemblées dans un bécher propre. Dans la phase aqueuse recueillie, on introduit une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir un $\text{pH} = 1$. La solution aqueuse d'acide chlorhydrique contient les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

- 6) Écrire l'équation chimique modélisant la transformation qui a lieu dans le bécher, après ajout de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. (3)

- 7) Quel est le rôle de chacun des ions contenus dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique ? (3)

- 8) Que va-t-on, d'après vous, observer après avoir introduit la solution aqueuse d'acide chlorhydrique ? Argumenter. (2,5)

CORRECTION

II) L'extraction de l'eugénol du clou de girofle : (26 points)

(page / 10,5)

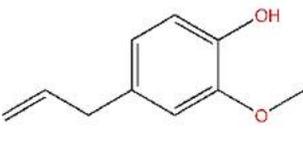
Le clou de girofle contient une grande quantité d'huile essentielle très riche en eugénol et en acétyl'eugénol

1) Donner la formule brute des ions présents dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, obtenue par dissolution du solide ionique de formule NaOH : (/2) $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ (0,75 + état physique 0,25) *2

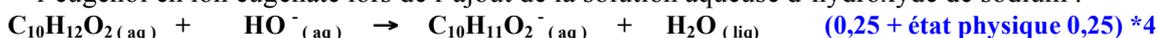
2) En considérant les données physico-chimiques de l'acétyl'eugénol, indiquer si l'acétyl'eugénol se trouve dans la phase aqueuse ou (/et) la phase organique. Justifier. (/4)

D'après les données, l'acétyl'eugénol n'a pas réagi avec les ions hydroxyde (1), est peu soluble dans l'eau (1) et très soluble dans l'éther (1). Donc l'acétyl'eugénol se trouve dans la phase organique (solvant = ether ou chloroforme) (1)

3) Compléter le tableau ci-dessous : (/2,5)

	Eugénol	ion eugénate
Formule topologique	 (1)	Ne pas remplir
Formule brute	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (1)	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2^-$ (0,5)

4) Si on n'a pu déterminer la formule brute de l'eugénol et de l'ion eugénate, on pourra utiliser la simplification suivante pour le couple acide/base : R-OH / R-O⁻. Écrire l'équation chimique modélisant la transformation de l'eugénol en ion eugénate lors de l'ajout de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium : (/2)



Ou $\text{ROH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{RO}_2^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ enlever 0,25 si cette notation est utilisée

5) Sur le schéma (joint ci dessous) de l'ampoule à décanter :

(page / 15,5)

a) Indiquer la position des phases organique et aqueuse. (/1)

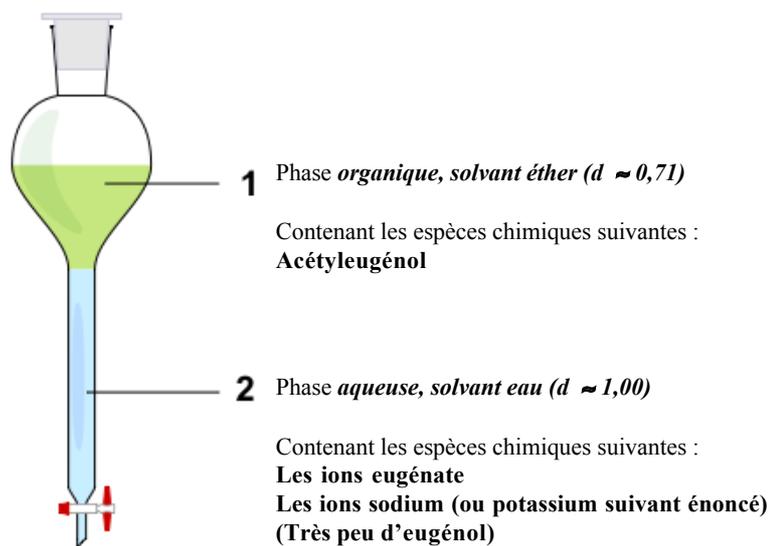
Si solvant = éther alors Phase aqueuse de densité supérieure à la phase organique, phase orga en haut

Autre énoncé Si solvant = chloroforme alors Phase aqueuse de densité inférieure à la phase organique, phase orga en bas

b) Justifier la position des deux phases à partir des données. (/3)

Phase aqueuse (solvant l'eau, (0,5) de densité voisine de l'eau : $d_{\text{eau}} = 1,0$ (1)

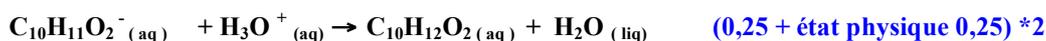
Phase organique (solvant organique l'éther (0,5), non miscible à l'eau, densité voisine $d_E = 0,71$ (1)



c) Liste des espèces chimiques contenues dans chacune des phases après agitation. (/3)

On récupère la phase aqueuse. La phase organique restante est lavée encore deux fois par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Les phases aqueuses sont rassemblées dans un bécher propre. Dans la phase aqueuse recueillie, on introduit une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir un pH = 1. La solution aqueuse d'acide chlorhydrique contient les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

6) Écrire l'équation chimique modélisant la transformation qui a lieu dans le bécher, après ajout de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. (/3)



7) Rôle de chacun des ions contenus dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique ? (/3) $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ est une espèce chimique (ou ion) acide (1,5), $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ est une espèce chimique spectatrice (1,5) pour les réactions acidobasiques (exemple une solution aqueuse de NaCl ne réagit pas avec une solution contenant les ions hydroxyde)

8) Que va-t-on, observer après avoir introduit la solution aqueuse d'acide chlorhydrique ? Argumenter. (/2,5)

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2_{(\text{liq})}$ L'eugénol formé (lors de la réaction acido-basique) est peu soluble dans l'eau (0,5), on le verra apparaître sous son état physique (à l'état pur, non dissout) donc à l'état liquide (1) au dessus de l'eau (1) (car il est moins dense que l'eau), en fait probablement une émulsion d'eugénol dans l'eau.