Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2016, filière PSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- 1er problème, partie 1 : l'élément zinc et ses ions
- 1er problème, partie 2.1 : grillage de la blende
- 1er problème, partie 2.2 : lixiviation acide et élimination des ions fer (III)
- 1er problème, partie 2.3 : cémentation
- 1er problème, partie 2.4 : électrolyse
- 1er problème, partie 3 : utilisation du zinc, protection par anode sacrificielle
- 2ème problème, partie 1 : les molécules de linalol et d'acétate de linalyle
- 2ème problème, partie 2 : synthèse de l'acétate de linalyle
- 2ème problème, parties 3 et 4 : extraction et calcul du rendement, critère de pureté

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/psi/2016/chimie

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

المملكة المغربية
ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Enseignement Supérieur de la Recherche
Scientifique de la Formation des Cadres

Présidence du Concours National Commun
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Rabat

CONCOURS NATIONAL COMMUN

d'Admission dans les Établissements de Formation d'Ingénieurs et Établissements Assimilés

Session 2016

ÉPREUVE DE CHIMIE

Filière **PSI**

Durée **3** heures

Cette épreuve comporte 7 pages au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est *autorisé*

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.*

1er problème

Hydrométallurgie du zinc

Dans la nature, le zinc se trouve essentiellement sous forme de sulfure, ZnS , appelé blende : celle-ci est associée à des métaux et une gangue constituée par de la calcite $CaCO_3$ et de la dolomie $MgCO_3$. Dans ce minerai, le zinc est associé aussi à d'autres métaux (Pb, Fe,..) sous forme de sulfure et sous forme d'oxyde. L'abondance de l'élément zinc dans l'écorce terrestre est de 80 g par tonne d'écorce. Les minerais exploités renferme jusqu'à 20 % de zinc.

Pour récupérer le métal zinc, la blende subit des transformations physico-chimiques. Celle-ci est transformée en calcine (constituée principalement de ZnO) au moyen d'une opération appelée grillage. La calcine est ensuite traitée par hydrométallurgie ou pyrométallurgie pour obtenir le métal zinc quasiment pur.

La principale utilisation du zinc est l'élaboration de l'acier zingué (galvanisation). Il intervient aussi comme constituant essentiel des laitons et en petite quantité dans les bronzes et dans des alliages.

Ce problème propose d'étudier de manière simplifiée quelques étapes de l'hydrométallurgie du zinc. Il est composé de parties totalement indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

Données :

- Numéro atomique du zinc : Z=30 .
- Masses molaires atomiques en $g.mol^{-1}$: $M(O)=16,0$; $M(S)=32,1$; $M(Zn)=65,4$.
- Pression de référence : $P^0=1\ bar=1,0.10^5\ Pa$.
- Concentration de référence : $C^0=1\ mol.L^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R=8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

∞ Constante de Faraday : $1F = 96500\ C.mol^{-1}$.

∞ Constante de Nernst à 25 °C : $\frac{RT}{F}\ln(10) = 0{,}06\ V$.

∞ $T(K) = t(°C) + 273$.

∞ Les gaz seront considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.

∞ Le constituant A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(l)}$.

∞ Potentiels standards à 25 °C :

Couple	$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$	$H^+_{aq} / H_{2(g)}$	$Zn^{2+}_{aq} / Zn_{(s)}$	$Cu^{2+}_{(aq)} / Cu_{(s)}$	$Fe^{2+}_{aq} / Fe_{(s)}$
Potentiel standard	$E_1^\circ = 1{,}23\ V$	$E_2^\circ = 0{,}00\ V$	$E_3^\circ = -0{,}76\ V$	$E_4^0 = 0{,}34V$	$E_5^0 = -0{,}44V$

∞ Constantes d'acidité à 25 °C : $pK_a(Zn^{2+} / Zn(OH)^+) = 9{,}0$.

∞ Produit de solubilité à 25 °C : $pK_s(Zn(OH)_{2(s)}) = 17$.

∞ Produit ionique de l'eau à 25 °C : $pK_e = 14{,}0$.

∞ Constantes de formation globale β des complexes à 25 °C :

$\log(\beta_1(Zn(OH)^+)) = 4{,}4$; $\log(\beta_3(Zn(OH)_3^-)) = 14{,}4$; $\log(\beta_4(Zn(OH)_4^{2-})) = 15{,}5$.

1. L'élément zinc et ses ions

1.1. Donner, en le justifiant, la configuration électronique de l'atome de zinc dans son état fondamental et celle de son cation correspondant. Préciser la position de l'élément zinc dans le tableau des éléments ? A quel bloc de ces éléments appartient le zinc ?

1.2. Définir un élément de transition. Peut-on considérer le zinc comme un élément de transition ?

1.3. Déterminer les degrés d'oxydation du zinc présent dans les molécules et les ions suivants : Zn, Zn^{2+}, $Zn(OH)_4^{2-}$, $Zn(OH)_2$ et ZnS.

2. Hydrométallurgie du zinc

L'hydrométallurgie du zinc permet l'élaboration du métal à partir du minerai en faisant appel à des transformations s'opérant habituellement en milieu aqueux par procédé électrochimique à température inférieure à 100°C. Elle permet d'obtenir directement du métal à 99,995 %. Elle assure environ 80 % de la production mondiale de zinc.

2.1. Grillage de la blende

Après l'opération dite de *flottation* qui consiste à enrichir le minerai naturel renfermant environ 20 % de zinc en éliminant une partie de la gangue, on obtient un minerai contenant de 60 à 90 % de ZnS (concentré de ZnS). Le grillage est effectué en chauffant fortement le sulfure de zinc solide $ZnS_{(s)}$ en présence du dioxygène de l'air. Il fournit de l'oxyde de zinc solide $ZnO_{(s)}$ mélangé aux autres

oxydes métalliques, On étudie ici les conditions thermodynamiques de cette transformation d'équation bilan :

$$ZnS_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons ZnO_{(s)} + SO_{2(g)}$$

Les grandeurs thermodynamiques de cette réaction à $25\ ℃$ sont :
$\Delta_r H^0(298K) = -442 kJ.mol^{-1}$, $\Delta_r S^0(298K) = -73,23 J.mol^{-1}.K^{-1}$ et $\Delta_r C_p^0 = -6 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

2.1.1. Expliquer pourquoi le métal zinc n'existe pas pur dans la nature. Citer l'exemple d'un métal existant pur dans la nature.

2.1.2. La réaction est-elle favorisée à haute ou basse température ? Pourquoi est-on obligé de travailler à au moins $700\ ℃$?

2.1.3. Calculer la constante d'équilibre à $700\ ℃$. Commenter.

2.1.4. En fait, le grillage de la blende a lieu à haute température ($T > 1298\ K$). En supposant les capacités calorifiques des produits réagissant et formés indépendantes de la température, calculer l'enthalpie standard de la réaction à $1298\ K$.

2.1.5. Pourquoi la réaction est favorisée par une pression élevée ? Pourquoi n'est-il pas indispensable de travailler à pression élevée ?

2.1.6. Déterminer la masse $m(ZnS)$ de sulfure de zinc qu'il faut utiliser pour produire une masse $m(ZnO) = 1,0.10^3\ kg$ d'oxyde de zinc.

2.2. Lixiviation acide et élimination des ions fer (III)

La calcine issue du grillage de la blende subit une dissolution par une solution d'acide sulfurique. On obtient une solution aqueuse contenant les ions zinc (II). Au cours de ce traitement sulfurique, la plupart des impuretés du minerai, transformées en oxydes au cours du grillage sont également solubilisées sous forme cationique M^{n+}. Parmi les impuretés figurent les ions Fe^{3+} qu'on élimine par précipitation avec les ions hydroxyde OH^-. Le précipité est séparé par décantation puis filtration.

2.2.1. Pour une concentration molaire effective en ions zinc $\left[Zn^{2+}\right] = 2,3\ mol.L^{-1}$, calculer la valeur pH_1 pour laquelle $Zn(OH)_{2(s)}$ commence à précipiter.

2.2.2. Sachant que le domaine d'existence de l'hydroxyde de fer (III) est compris entre $pH_2 = 2,0$ et $pH_3 = 14,0$, dire dans quel intervalle de pH doit-on se placer industriellement pour faire seulement précipiter l'hydroxyde de fer (III) ?

2.3. Cémentation

La cémentation est une opération de purification. Elle permet d'éliminer les cations métalliques gênants tels que Cu^{2+} par réduction à l'aide d'une poudre de zinc métallique. Le métal cuivre ainsi obtenu se dépose sur le zinc.

2.3.1. Écrire l'équation bilan de la réaction associée à la cémentation dans le cas de l'ion Cu^{2+}. Cette réaction est-elle thermodynamiquement favorisée ?

2.3.2. Quelle technique de laboratoire utilise-t-on pour séparer la solution destinée à l'électrolyse des impuretés solides.

2.4. Électrolyse

La solution est désormais suffisamment épurée pour être électrolysée. Lors de cette étape, on considère que la solution aqueuse ne contient que les ions zinc (II) acidifiée à l'acide sulfurique.

Dans un bain électrolytique contenant cette solution aqueuse, on plonge une électrode en aluminium et une électrode en plomb recouverte d'oxyde de plomb. On considère que les ions sulfates n'interviennent pas aux réactions électrochimiques dans les conditions de l'électrolyse. On observe un dépôt métallique sur une électrode et un dégagement gazeux sur l'autre. Lorsque le dépôt de zinc est suffisamment épais, il est alors séparé de l'électrode, fondu et coulé en lingots.

2.4.1. Le flacon d'acide sulfurique comporte le pictogramme ci-contre. Quelle est la signification de ce dernier ? Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler ce produit ?



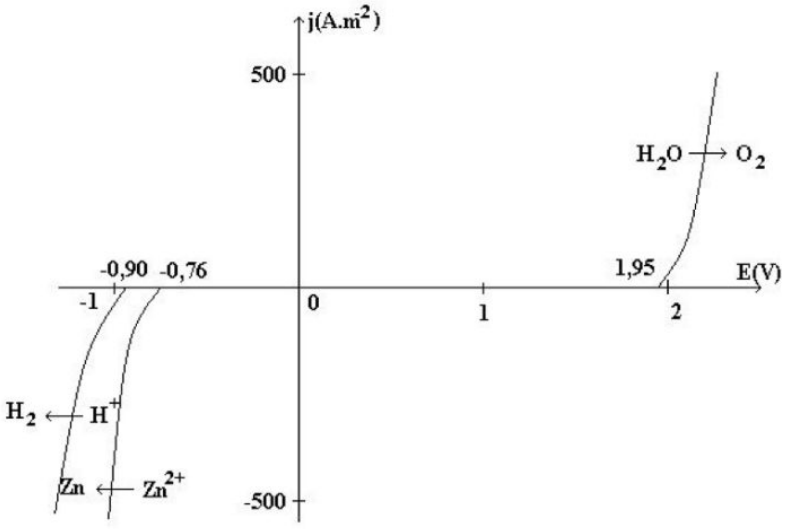
2.4.2. Faire un schéma légendé du montage de cette électrolyse, en précisant la polarité des électrodes et le déplacement des espèces chargées.

2.4.3. Écrire les réactions susceptibles d'avoir lieu sur chaque électrode lors de cette électrolyse sachant que c'est le solvant qui est oxydé en dioxygène. En justifiant le choix des couples, écrire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse.

2.4.4. S'agit-il d'une transformation spontanée ou forcée ? Pourquoi ? Proposer une vérification théorique.

2.4.5. La surtension de réduction de l'ion H^+ sur l'aluminium est de l'ordre de $-1\,V$. La surtension de réduction de l'ion zinc (II) est très faible. Justifier alors l'emploi du métal aluminium pour former la cathode.

2.4.6. La figure ci-dessous donne l'allure des courbes intensité-potentiel correspondant aux différentes réactions envisagées.



2.4.6.1. Quelle est la caractéristique d'une réaction d'oxydoréduction que l'on peut étudier par les courbes intensité-potentiel ? Quelles conclusions peut-on faire sur les réactions mises en jeu aux deux électrodes ?

2.4.6.2. Les courants anodiques et cathodiques peuvent-il présenter un palier de diffusion ? Justifier.

2.4.6.3. Pourquoi la tension appliquée ne doit pas être très importante. Que se passerait-il si on appliquait une tension de l'ordre de $5\ V$?

2.4.7. Sachant que le bain électrolytique est parcouru par un courant constant d'intensité $I = 115kA$, calculer la masse m_{Zn} de zinc produite après la durée $\Delta t = 24h$ de fonctionnement.

3. Utilisation du zinc : protection par anode sacrificielle

La corrosion est un fléau industriel. On estime en effet que 20% de la production mondiale d'acier sont perdus chaque année sous forme de rouille. L'oxydation du fer de cet alliage par le dioxygène est accentuée en milieu humide et salé. Ainsi, au contact de l'eau de mer, les coques de nombreux bateaux fabriquées en acier sont-ils attaquées par le dioxygène dissous à l'interface air-eau salée. Les deux couples oxydant/réducteur qui interviennent sont alors : $Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)}$ et $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$. Pour protéger l'acier de la coque de la corrosion, on fixe le zinc en différents endroits de celle-ci ou sur le gouvernail.

3.1. Justifer que c'est le zinc qui s'oxyde à la place du fer. Donner le schéma symbolique de la pile qui se forme.

3.2. L'oxydation de l'anode sacrificielle s'accompagne d'un courant de protection au niveau de la surface S de la coque immergée dans l'eau de mer. Sa densité de courant volumique moyenne est : $j = 0,1A.m^{-2}$. Calculer la masse totale d'anode sacrificielle en zinc qu'on doit répartir sur la coque pour la protéger pendant une année. On donne $S = 40m^2$. Commenter si l'anode sacrificielle sur une coque de bateau doit être remplacée quand elle a perdu 50 % de sa masse.

2ème problème

Synthèse de l'acétate de linalyle

Les esters sont des composés organiques, souvent à l'origine de l'arôme naturel des fruits. À côté de leur production naturelle, ils sont aussi synthétisés pour satisfaire les besoins de l'industrie agroalimentaire, de la parfumerie et d'autres secteurs industriels.

On se propose, dans ce problème d'étudier la synthèse au laboratoire de l'acétate de linalyle (ou éthanoate de linalyle) à partir de l'anhydride acétique sur le linalol. Cette substance se trouve à l'état naturel dans la lavande (de 35 à 55 %) et dans la bergamote (de 35 à 45 %).

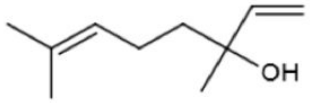
Données :

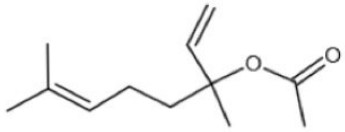
	Linalol	Anhydride acétique	Acétate de linalyle	Acide acétique
Densité	0,87	1,08	0,89	1,06
Température d'ébullition (1bar)	199°C	139°C	220°C	118°C
Masse molaire (g.mol-1)	154	102	196	60
Solubilité dans l'eau	Faible	Très grande	Très faible	Très grande

Masse volumique de l'eau : $\rho(eau) = 1,0 g.mL^{-1}$.

1. Les molécules de linalol et d'acétate de linalyle

Les formules topologiques du linalol (A) et de l'acétate de linalyle (B) sont données ci-dessous :

(A) : 

(B) : 

1.1. Donner les formules brutes et semi-développées de ces deux molécules.

1.2. Justifier, en précisant le raisonnement suivi, le nom systématique : 3,7-diméthylocta-1,6-dièn-3-ol, donné au linalol.

1.3. Le linalol et l'acétate de linalyle présentent-ils une stéréo-isomérie Z/E. Justifier votre réponse ?

1.4. La molécule de linalol existe sous la forme de deux énantiomères. Dessiner en représentation de Cram ces deux énantiomères et indiquer la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique. On justifiera la réponse en expliquant la démarche suivie.

1.5. Lors de la synthèse de l'acétate de linalyle à partir du linalol racémique, on obtient un mélange de plusieurs stéréo-isomères. Justifier que l'acétate de

linalyle est une molécule chirale. Donner le type de stéréo-isomérie présent dans le mélange obtenu lors de la synthèse.

2. Synthèse de l'acétate de linalyle

Pour synthétiser de l'acétate de linalyle dans un laboratoire, on réalise un montage à refux et on suit le protocole expérimental décrit ci-après.

On chauffe à reflux du linalol avec un excès d'anhydride acétique, en présence d'acide sulfurique. On introduit dans un ballon de 250 mL parfaitement sec, 10,0 mL de linalol, un excès d'anhydride acétique et 1 mL d'acide sulfurique , ainsi que quelques grains de pierre ponce. La synthèse de l'acétate de linalyle est modélisée par l'équation bilan :

$$A + C_4H_6O_3 \rightarrow B + C_2H_4O_2$$

2.1. Dessiner le schéma annoté du montage à reflux permettant de réaliser la synthèse de l'acétate de linalyle. Expliquer le rôle de chaque élément.

2.2. Quelle verrerie doit-on, utiliser pour mesurer le volume 10,0 mL de linalol ?

2.3. Préciser l'intérêt du chauffage à reflux (en expliquant bien le rôle du réfrigérant).

2.4. Pourquoi faut-il chauffer ?

2.5. Pourquoi le réfrigérant doit-il rester ouvert à son extrémité supérieure ?

2.6. Indiquer si cette réaction d'estérification est une réaction de substitution, d'addition ou d'élimination. Justifier.

2.7. Quel est le rôle des grains de pierre ponce ?

2.8. L'acide sulfurique ajouté joue le rôle de catalyseur. Quelle(s) caractéristique(s) de la transformation chimique est (sont) modifiée(s) par ajout d'un catalyseur ?

2.9. Nommer le produit formé $C_2H_4O_2$ avec l'acétate de linalyle (B).

3. Extraction et calcul du rendement

On obtient, après séparation, rinçage et séchage, 9,7 g d'acétate de linalyle.

3.1. Nommer la verrerie permettant de séparer les deux phases, aqueuse et organique ? Schématiser cette verrerie et justifier la position des phases.

3.2. À partir du mélange initial, déterminer la quantité maximale d'acétate de linalyle que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale.

3.3. Définir et calculer le rendement de cette synthèse.

3.4. L'anhydride acétique est corrosif et réagit violemment avec l'eau. Expliquer pourquoi l'on préfère utiliser l'anhydride acétique comme réactif pour obtenir l'acétate de linalyle plutôt que l'acide acétique moins dangereux.

4. Critère de pureté

Citer une méthode expérimentale permettant de vérifier que le produit formé est bien de l'acétate de linalyle.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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

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

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/cnc/psi