

Epreuve de Physique C : Chimie

Durée 2 h

AVERTISSEMENT

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée.

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 les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Le sujet comporte 6 pages plus deux feuilles annexes à rendre avec la copie

Le monoxyde de carbone : ami ou ennemi ?

Ce sujet a pour but d'étudier quelques généralités sur la molécule de monoxyde de carbone (partie 1), l'utilité qu'elle présente pour des applications industrielles, plus particulièrement la pyroméallurgie du zinc (partie 2), tout en réfléchissant à la nocivité qu'elle peut représenter pour l'organisme humain (partie 3).

Ces trois parties sont largement indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre de son choix.

L'ensemble des données nécessaires se situent à la fin de l'énoncé.

Tous les résultats numériques finaux de ce sujet seront donnés avec 3 chiffres significatifs.

La calculatrice n'est pas autorisée.

Partie 1 : Généralités sur la molécule de monoxyde de carbone

La molécule de monoxyde de carbone est constituée d'un atome d'oxygène ($Z = 8$) et d'un atome de carbone ($Z = 6$).

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène puis de l'atome de carbone dans leur état fondamental.
2. Indiquer le nom des règles utiles à l'établissement de ces configurations électroniques.
3. Expliquer pourquoi le carbone est tétravalent.
4. Quels sont les deux isotopes du carbone les plus répandus sur Terre ? Ecrire leur représentation symbolique.
5. Où se situe l'oxygène dans la classification périodique (ligne, colonne) ?
6. Citer un élément situé dans la même colonne que l'oxygène.
7. Proposer une représentation possible de Lewis pour la molécule de monoxyde de carbone.
8. Comment évolue l'électronégativité d'un élément au sein d'une ligne du tableau périodique ?
9. La formule de Lewis proposée par vos soins est-elle alors en accord avec les électronégativités du carbone et de l'oxygène ?

Partie 2 : Pyroméallurgie du zinc

Structures cristallines

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif.

Du point de vue cristallographique, ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure Würtzite, stable dans les conditions usuelles ; la seconde est la structure cubique, qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées ; la troisième est la structure Rocksalt qui apparaît sous des pressions très élevées.

Ces différentes structures sont formées des ions Zn^{2+} et O^{2-} , de rayons respectifs $r_{Zn^{2+}}$ et $r_{O^{2-}}$.

Pour la structure cubique, les atomes d'oxygène sont aux sommets du cube et un atome de zinc occupe le centre du cube.

Pour la structure Rocksalt, les atomes d'oxygène occupent les sommets du cube et le milieu de chaque face ; les atomes de zinc occupent tous les sites octaédriques de cette structure.

10. Dessiner sur l'annexe fournie (et à rendre avec la copie) les deux structures cubique et Rocksalt décrites précédemment.
11. Pour chaque maille, calculer le nombre d'atomes en propre de zinc et d'oxygène (c'est à dire le nombre d'atomes de zinc et d'oxygène réellement contenu dans la maille).
12. L'électronéutralité à l'intérieur de ces mailles conventionnelles est-elle respectée ?
13. Pour la structure cubique, préciser suivant quel axe s'effectue le contact entre atomes (arête, )

diagonale d'une face, diagonale du cube ?). En déduire l'expression littérale puis la valeur du paramètre de maille a correspondant.

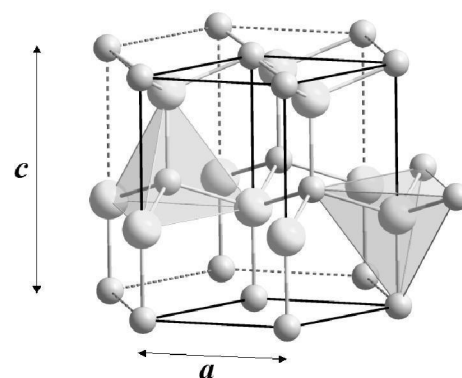
14. Mêmes questions pour la structure Rocksalt.

15. Exprimer puis calculer la masse volumique de ces édifices.

La structure Würtzite (la plus stable) est caractérisée par des atomes d'oxygène disposés suivant une structure hexagonale compact et des atomes de zinc occupant la moitié des sites tétraédriques de ce réseau hexagonal compact. Pour les questions 16 à 18, on considèrera la maille conventionnelle de cette structure (surlignée en noir sur le schéma).

16. Calculer le nombre d'atomes en propre d'oxygène.

17. L'électroneutralité est-elle respectée sachant que l'on a dans cette maille conventionnelle 2 atomes de zinc en propre ?



Structure Würtzite

18. Exprimer puis calculer la masse volumique de ce cristal.

Diagramme d'Ellingham

Pour réaliser industriellement la pyroméallurgie du zinc, il est nécessaire de dresser le diagramme d'Ellingham des espèces intervenant dans les processus réactionnels.

19. Expliquer en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

20. Sur le document annexe, les courbes (en traits pleins sur le graphique) relatives aux couples $CO_{(g)}/C_{(s)}$ (couple n°1), $CO_{2(g)}/C_{(s)}$ (couple n°2) et $CO_{2(g)}/CO_{(g)}$ (couple n°3) ont été représentées ; le diagramme d'Ellingham des oxydes a été rapporté à une mole de dioxygène. Ecrire les réactions correspondant à chaque couple.

21. En expliquant votre méthode, attribuer chaque courbe aux couples présents.

22. Etablir le diagramme d'Ellingham final du carbone et de ses oxydes en ne gardant que les segments de droite ayant physiquement un sens.

23. Attribuer une espèce à chaque domaine.

24. En exploitant le graphique de l'annexe, identifier parmi les propositions suivantes, les valeurs,

exprimées en kJ.mol^{-1} , des $\Delta_r G^\circ$ à 1000°C pour les couples $CO_{(g)}/C_{(s)}$ et $CO_{2(g)}/CO_{(g)}$ (on notera $\Delta_r G^\circ_1(1000^\circ\text{C})$ la valeur du premier couple et $\Delta_r G^\circ_3(1000^\circ\text{C})$ la valeur du second) : -345, -410, -450, -490.

25. L'équilibre chimique de Boudouard consiste en la réaction : $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$.

Donner l'expression littérale de l'enthalpie libre standard à 1000°C , notée $\Delta_r G^\circ_{\text{Boud}}(1000^\circ\text{C})$, de cette réaction puis montrer que l'on obtient $\Delta_r G^\circ_{\text{Boud}}(1000^\circ\text{C}) = -52,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

26. En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ_{\text{Boud}}(1000^\circ\text{C})$.

27. La courbe représentée en pointillé sur le diagramme d'Ellingham de l'annexe correspond au diagramme d'Ellingham du couple ZnO/Zn pour des températures comprises entre 300 et 2200 K . Expliquer pourquoi le diagramme d'Ellingham de ce couple ZnO/Zn n'est pas une simple droite.

28. Toujours en exploitant le graphique, identifier, parmi les propositions suivantes, la valeur exprimée

en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de $\Delta_r G^\circ_{\text{ZnO/Zn}}(1000^\circ\text{C})$, l'enthalpie libre standard à 1000°C pour le couple ZnO / Zn : – 345 ; – 390 ; – 405 ; – 410 ; – 450 ; – 490.

29. On considère la réaction de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone à 1000°C :

$\text{ZnO}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} = \text{Zn}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$. Calculer l'enthalpie libre standard ($\Delta_r G^\circ_4(1000^\circ\text{C})$) et un ordre de grandeur de la constante d'équilibre ($K^\circ_4(1000^\circ\text{C})$) de cette réaction à 1000°C .

30. En présence d'un excès de carbone, la réaction globale de réduction de l'oxyde de zinc est :

$\text{ZnO}_{(s)} + \text{C}_{(s)} = \text{Zn}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$. Déduire sa constante d'équilibre ($K^\circ_5(1000^\circ\text{C})$) des questions

26 et 29.

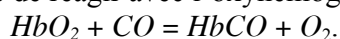
31. Bilan : Pour obtenir du zinc à partir de l'oxyde de zinc, quelle réaction doit-on exploiter industriellement ? A quelle température travaillera-t-on ?

32. Votre résultat est-il en accord avec l'exploitation de votre diagramme d'Ellingham ?

Partie 3 : Nocivité du CO pour l'organisme

Dans le corps humain, au niveau des poumons, le dioxygène gazeux se fixe par complexation sur l'hémoglobine (notée *Hb*) du sang et forme de l'oxyhémoglobine : HbO_2 . Cette molécule permet ensuite de véhiculer le dioxygène jusqu'aux organes.

Le monoxyde de carbone a la propriété de réagir avec l'oxyhémoglobine suivant la réaction :



La constante de réaction vaut $K = 210$ à 25°C . Ainsi lors de l'inhalation d'un air contenant un mélange de dioxygène et de monoxyde de carbone, ce dernier sera fixé à l'hémoglobine de façon privilégiée. Les organes du corps ne sont alors plus alimentés en dioxygène : c'est l'intoxication.

Les signes cliniques d'une intoxication vont du malaise jusqu'à la mort selon le pourcentage de monoxyde de carbone gazeux présent dans l'air :

% de $\text{CO}_{(g)}$ dans l'air	Effets sur l'organisme
0,0035%	Maux de tête et étourdissement dans un délai de six à huit heures après le début d'une exposition prolongée
0,01% à 0,02%	Légers maux de tête au bout de deux à trois heures
0,04%	Céphalées frontales survenant dans un délai d'une à deux heures
0,08%	Etourdissements, nausées, convulsions apparaissant dans un délai de 45 minutes
0,16%	Maux de tête, vertiges, nausées apparaissant dans un délai de 20 minutes. Issue mortelle en moins de deux heures
0,32%	Maux de tête, étourdissements et nausées au bout de cinq à dix minutes. Décès survenant dans les 30 minutes
0,64%	Maux de tête et vertiges apparaissant en une à deux minutes. La mort survient en moins de 20 minutes
1,28%	Perte de connaissance après 2 à 3 respirations. La mort survient en moins de 3 minutes

Lors de la pyrometallurgie du zinc, nous avons constaté dans la partie précédente que le monoxyde de carbone était présent dans les processus réactionnels. Les professionnels de l'industrie métallurgique se trouvent ainsi potentiellement au contact du monoxyde de carbone : ils constituent une population à risque particulièrement exposée. Dès lors qu'une intoxication est suspectée, il devient nécessaire de connaître le pourcentage de CO présent dans le sang pour fournir au patient le traitement médical le plus approprié, ou bien vérifier, le cas échéant, la cause du décès.

Deux techniques principales sont exploitées :

- une méthode colorimétrique (méthode par microdiffusion associée à la méthode de Truhaut Boudène)
- une méthode spectroscopique permettant une évaluation directe du pourcentage de $HbCO$.

Méthode par microdiffusion

Principe de la manipulation :

Le sang à analyser est imprégné d'un réactif dénaturant la $HbCO$ (méthode de Truhaut Boudène) afin de libérer l'intégralité du monoxyde de carbone préalablement capté par l'hémoglobine.

On fait ensuite réagir le $CO_{(g)}$ libéré avec une solution de chlorure de palladium ($Pd^{2+} + 2Cl^-$).

Les produits obtenus sont du dioxyde de carbone gazeux et du palladium métallique (sous forme solide).

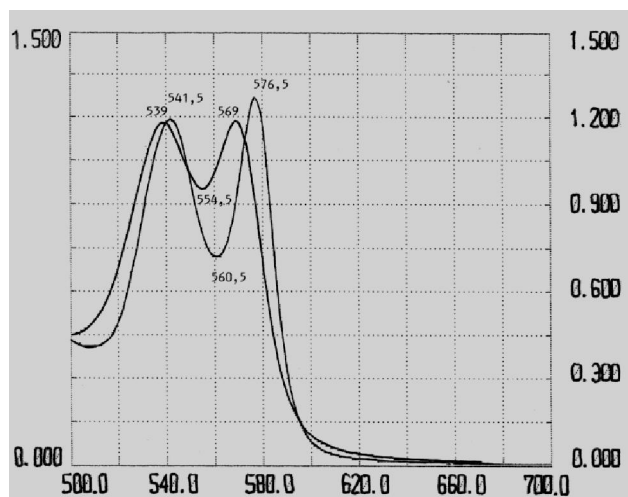
Enfin, le palladium est titré par une méthode colorimétrique (non détaillée dans ce sujet).

33. Ecrire les demi-réactions des couples impliquant $CO_{(g)}$ et $Pd^{2+}_{(aq)}$. En déduire l'équation bilan de la réaction.
34. Ecrire l'expression du quotient de réaction à l'équilibre de la réaction précédente.
35. En utilisant les expressions de Nernst des couples impliqués, déterminer l'expression de la constante de réaction en fonction des potentiels standards. Calculer l'ordre de grandeur de sa valeur numérique.
36. Que peut-on conclure à la vue de vos résultats précédents ?
37. Expliquer qualitativement, mais de façon suffisamment détaillée, comment le titrage du palladium formé permet de connaître le pourcentage de CO fixé à l'hémoglobine du sang.

Méthode spectroscopique

Le principe de cette méthode repose sur la dissociation des caractéristiques spectrales des différentes hémoglobines.

L'oxyhémoglobine (HbO_2) présente deux bandes d'absorption dans le visible $\lambda_1 = 576,5 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 541,5 \text{ nm}$ et un minimum relatif de $\lambda_3 = 560,5 \text{ nm}$ alors que la carboxyhémoglobine ($HbCO$) présente également deux bandes d'absorption mais dont les extrema sont légèrement décalés à $\lambda'_1 = 569 \text{ nm}$ $\lambda'_2 = 539 \text{ nm}$ et $\lambda'_3 = 554,5 \text{ nm}$ (voir spectre n°1). En outre, le rapport des absorbances prises à $\lambda_1 = 576,5 \text{ nm}$ et à $\lambda_3 = 560,5 \text{ nm}$ sont modifiées en fonction du



pourcentage de CO fixé sur l'hémoglobine.

Spectre n°1 : 100% d'oxyhémoglobine et 100% de carboxyhémoglobine

38. Sur quelle loi physique repose la méthode spectrométrique ?
39. Pourquoi est-il important que l'absorbance ne soit pas trop élevée ?

Pour exploiter des résultats de mesures spectroscopiques, il faut au préalable tracer la courbe d'étalonnage.

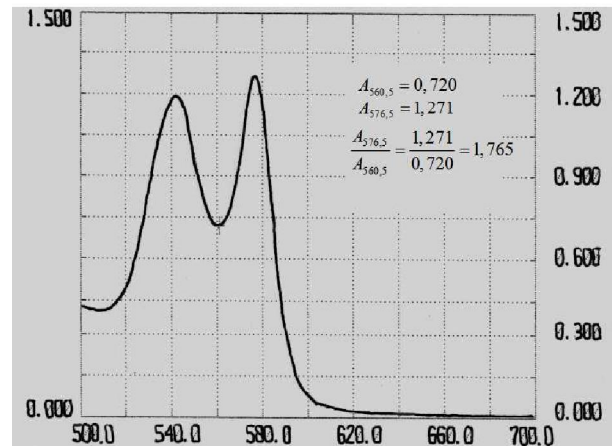
On effectue ainsi le spectre d'une solution contenant 100% d'oxyhémoglobine (HbO_2), donc pas de CO fixé sur l'hémoglobine. Les valeurs des absorbances lues sont :

$A_{560,5} = 0,720$ et $A_{576,5} = 1,271$. Le rapport de ces valeurs nous fournit le rapport :

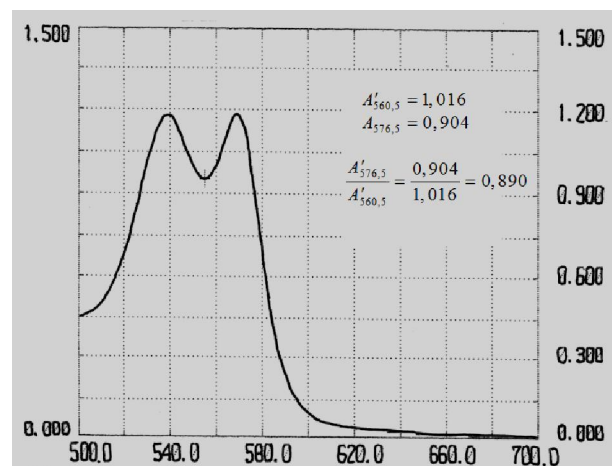
$$r_{0\%CO} = \frac{A_{576,5}}{A_{560,5}} = \frac{1,271}{0,720} = 1,765$$

On effectue ensuite le spectre d'une solution contenant 100% de carboxyhémoglobine ($HbCO$), c'est à 100% de l'hémoglobine est complexée avec du CO . Les valeurs des absorbances lues sont : $A_{560,5} = 1,016$ et $A_{576,5} = 0,904$. Le rapport de ces valeurs nous fournit le résultat :

$$r_{100\%CO} = \frac{A_{576,5}}{A_{560,5}} = \frac{0,904}{1,016} = 0,890$$



Spectre n°2 : 100% d'oxyhémoglobine (0% de carboxyhémoglobine)

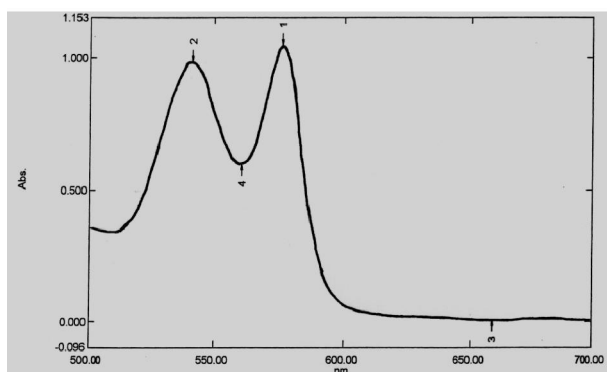


Spectre n°3 : 100% de carboxyhémoglobine

40. Sachant que l'évolution du rapport r des absorbances à 576,5 nm et 560,5 nm en fonction du pourcentage de CO fixé sur l'hémoglobine du sang, suit une loi affine, compléter le graphe fourni en annexe pour représenter la courbe $r = f(\%CO)$.

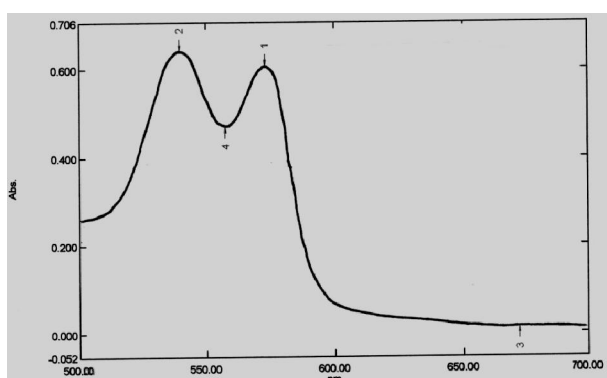
Deux personnes sont retrouvées mortes sur deux sites industriels différents. Dans chaque cas, des échantillons de sang ont été prélevés sur les corps. La police a transmis ces échantillons au laboratoire de Pharmaco-Toxicologie de l'hôpital le plus proche afin de vérifier si ces personnes sont mortes intoxiquées par la monoxyde de carbone : il s'agirait alors d'un accident. Dans le cas contraire, vues les circonstances, il y aurait suspicion d'homicide volontaire.

Les spectres des échantillons sanguins sont tracés (spectres n°4 et 5).



spectre n°4

N°	Longueur d'onde (nm)	Absorbance
1	576,5	1,049
2	541,0	0,986
3	700,0	0,008
4	560,5	0,598



spectre n°5

N°	Longueur d'onde (nm)	Absorbance
1	576,5	0,583
2	541,0	0,640
3	700,0	0,011
4	560,5	0,477

41. En exploitant les informations automatisées de ces spectres ainsi que votre courbe d'étalonnage précédemment tracée, déterminer le pourcentage de CO contenu dans le sang de chaque personne.
42. Quelles sont vos conclusions : pour chaque situation, indiquer si le tribunal, dont relève la commune du site industriel, doit ouvrir une enquête pour homicide volontaire ou involontaire. Dans le cadre de la détermination du pourcentage de monoxyde de carbone dans le sang, on notera que le taux normal pour une personne non fumeuse doit être inférieur à 5%, alors que les fumeurs présentent des niveaux qui peuvent atteindre 9%. Une toxicité grave est souvent associée à des niveaux de carboxyhémoglobine supérieurs à 25%, et le risque de mortalité devient élevé à des niveaux dépassant 60%.

Données

$$r_{\text{Zn}^{2+}} = 72 \text{ pm} \quad r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm} \quad \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06$$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire : $M(\text{ZnO}) = 81,38 \text{ g.mol}^{-1}$

$T_{\text{fus}}(\text{ZnO}) = 2248 \text{ K}$

$T_{\text{fus}}(\text{Zn}) = 693 \text{ K}$

$T_{\text{eb}}(\text{Zn}) = 1180 \text{ K}$

Structure Wurtzite : $a = 325 \text{ pm}$

$c = 521 \text{ pm}$

Potentiels standard : $E^\circ(\text{Pd}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Pd}_{(\text{s})}) = 0,951 \text{ V}$

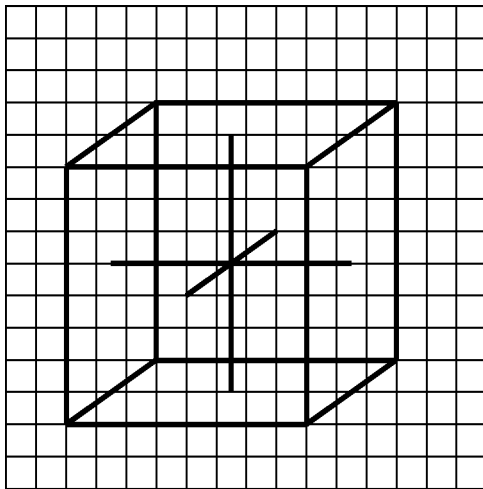
$E^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{CO}_{(\text{g})}) = -0,520 \text{ V}$

Aides numériques

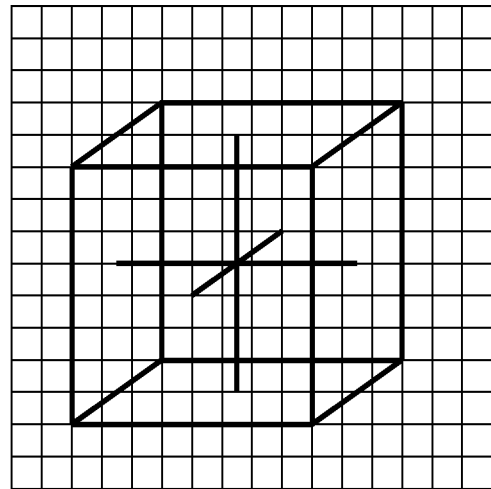
$$\begin{aligned}
& \frac{81,38 \cdot 10^7}{6,02 \times (245)^3} \approx 9,192 ; \quad \frac{81,38 \cdot 10^7}{6,02 \times (424)^3} \approx 1,773 ; \quad \frac{424}{\sqrt{3}} \approx 245 ; \quad \frac{\sqrt{3}}{2} \times (325)^2 \times 521 \cdot 10^{-7} \approx 4,77 ; \\
& \frac{143}{4,64 \cdot 10^{-2}} \approx 3,08 \cdot 10^2 ; \quad 143 \times 4,64 \cdot 10^{-2} \approx 6,64 ; \quad \frac{4,64 \cdot 10^{-2}}{143} \approx 3,24 \cdot 10^{-4} ; \quad 1,773 \times 4 \approx 7,094 ; \\
& \frac{1,773}{4} \approx 0,443 ; \quad \frac{2 \times 81,38}{6,02 \times 4,77} \approx 5,67 ; \quad \frac{52,5 \cdot 10^3}{8,314 \times 1273} \approx 4,96 ; \quad \frac{32,5 \cdot 10^3}{8,314 \times 1273} \approx 3,07 ; \quad e^{3,07} \approx 21,5 ; \\
& e^{-3,07} \approx 4,64 \cdot 10^{-2} ; \quad e^{4,96} \approx 143 ; \quad e^{-4,96} \approx 7,01 \cdot 10^{-3} ; \quad \frac{1,049}{0,598} \approx 1,754 ; \quad \frac{0,583}{0,477} \approx 1,222 .
\end{aligned}$$

ANNEXE à rendre avec la copie

Cristallographie

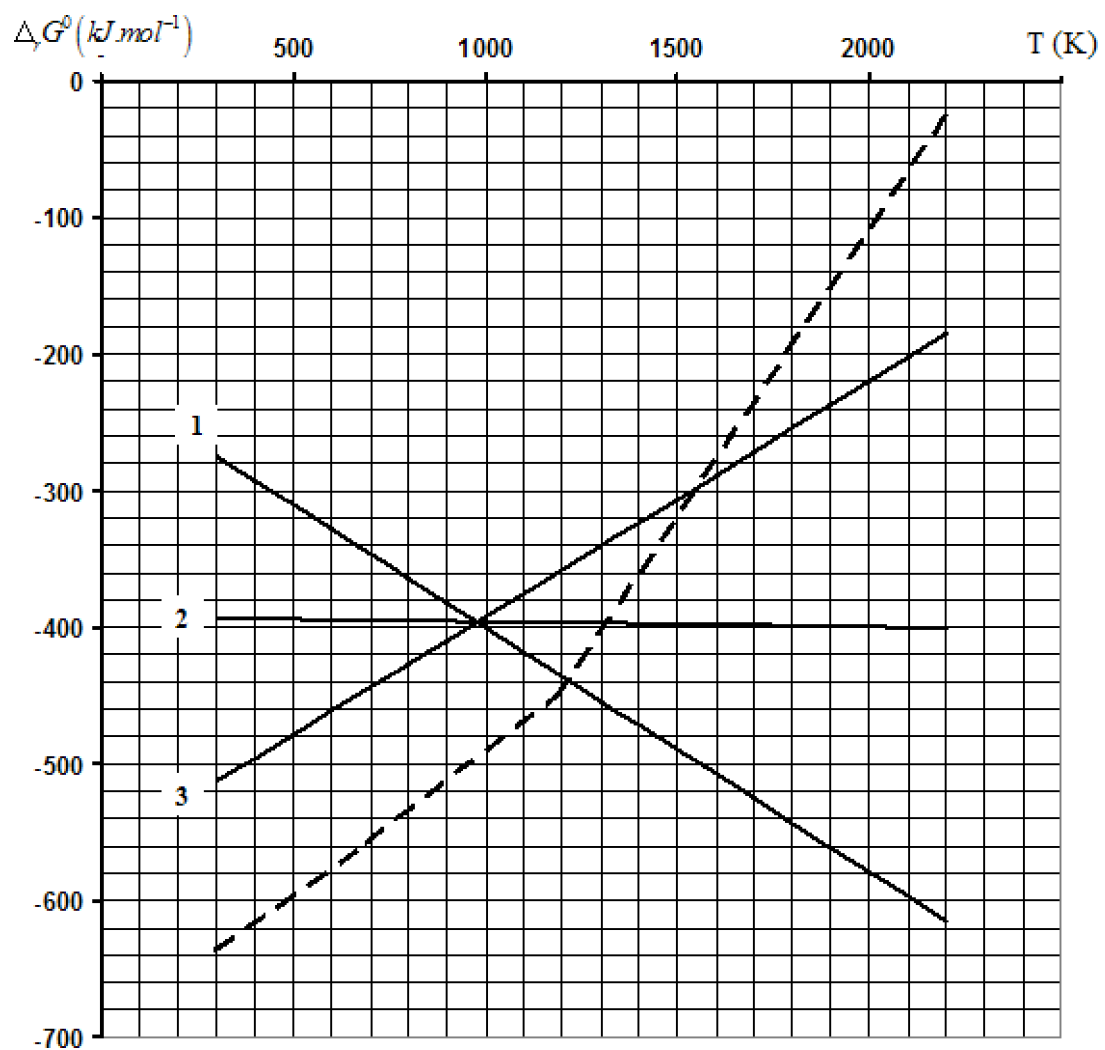


Structure cubique



Structure Rocksalt

Diagramme d'Ellingham (rapporté à une mole de dioxygène) : $O_2, G^\circ = f(T)$



courbe étalonnage : $r = f(\%CO)$ où $r = \frac{A_{576,5}}{A_{560,5}}$ à rendre avec la copie

