

# DEVOIR SURVEILLÉ N°6 - CHIMIE

MERCREDI 13 MARS

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

## Informations

Le sujet comporte 5 pages, et comporte trois parties indépendantes :

- Première partie : Transport du dioxygène dans le sang
- Deuxième partie : Titration pH-métrique d'une amine
- Troisième partie : Cinétique de la synthèse du sulfure de zinc

L'usage de calculatrices est interdit.

## Avertissement

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 justifiés ne seront pas pris en compte. Les candidats sont invités à encadrer les résultats de leurs calculs.

\* \* \*

### • Données :

- ▷ Masse molaire de l'hémoglobine  $M_{\text{Hb}} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- ▷ Masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- ▷ Zone de virage de la phénolphtaléine : 8,2 à 10,0.
- ▷ Zone de virage du bleu de bromothymol : 6,0 à 7,6.
- ▷ Zone de virage du vert malachite : 0,2 à 1,8.
- ▷ Constantes d'acidité du sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{p}K_{\text{A1}}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$ ;  $\text{p}K_{\text{A2}}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$ .
- ▷ Produit de solubilité de  $\text{ZnS}$  :  $\text{p}K_{\text{s}}(\text{ZnS}_{(\text{s})}) = 20$ .

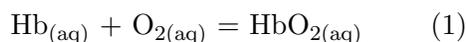
### • Valeurs numériques simplifiées :

- ▷  $\frac{1,5}{1,6} \approx 0,94$
- ▷  $\ln(0,6) \approx -0,5$
- ▷  $\frac{1,46}{2,5 \times 8,0} = 0,073$

## Première partie - Transport du dioxygène dans le sang

Dans l'organisme, l'hémoglobine du sang permet le transport du dioxygène des poumons vers les organes. On étudie par la suite un modèle simplifié des transformations chimiques liées à ce transport. Le sang est assimilé à une solution aqueuse. Une sous-unité constitutive de l'hémoglobine sera notée  $\text{Hb}_{(\text{aq})}$ , et le dioxygène dissous dans le sang  $\text{O}_{2(\text{aq})}$ .

Au niveau des poumons, une sous-unité d'hémoglobine fixe une molécule de dioxygène pour donner une sous-unité d'oxyhémoglobine. L'équation de la réaction associée à la transformation chimique est :



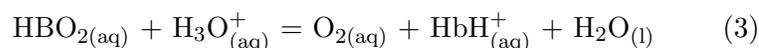
avec  $K_1 = 3,0 \cdot 10^5$  à la température d'étude.

1. À l'état initial, on suppose qu'un volume  $V = 100$  mL de sang contient une masse  $m = 15$  g de sous-unités d'hémoglobine et une concentration initiale en dioxygène dissous égale à  $[\text{O}_2]_i = 9,2 \cdot 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>. Déterminer la concentration finale en sous-unités d'oxyhémoglobine dans le sang.
2. Ce volume  $V$  de sang 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 jusqu'à une valeur  $[\text{O}_2] = 3,6 \cdot 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>. Dans quel sens évolue le système ?
3. Au cours d'un effort, du dioxyde de carbone est formé au niveau des muscles et se dissout dans le sang, selon l'équation



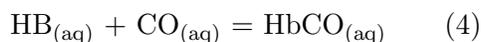
Pourquoi la dissolution de dioxyde de carbone provoque-t-elle une diminution du pH sanguin en l'absence d'autres réactions ?

4. Chez l'être humain, 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 que les ions  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$  produits par la réaction d'équation (2) permettent la libération du dioxygène nécessaire à l'effort musculaire tout en limitant la variation de pH liée à la dissolution de  $\text{CO}_2$ .

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



avec  $K_4 = 7,5 \cdot 10^7$ . Le tableau suivant donne les effets sur l'organisme associés aux valeurs du rapport des concentrations à l'équilibre  $[\text{HbCO}]_{\text{éq}}/[\text{Hb}]_{\text{éq}}$  :

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

5. L'analyse du sang d'une personne ayant respiré de l'air pollué par du monoxyde de carbone a relevé une concentration en monoxyde de carbone dissous dans le sang égale à  $[\text{CO}] = 2,0 \cdot 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>. Quels sont les effets ressentis par la personne ?

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'équation



6. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_5$  associée à l'équation (5) et l'exprimer en fonction de  $K_1$  et  $K_4$ . Calculer sa valeur.
7. Une personne empoisonnée au monoxyde de carbone est placée dans un caisson hyperbare dans lequel on impose une concentration élevée en dioxygène permettant ainsi d'augmenter la concentration en dioxygène dissous dans le sang. Expliquer qualitativement l'action du caisson hyperbare.

## Deuxième partie - Titrage pH-métrique d'une amine

On veut déterminer par titrage la formule brute d'une amine  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ . Pour cela, on dissout une masse  $m = 0,146$  g dans 100 mL d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration molaire  $c_A = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On donne ci-dessous la courbe de titrage  $\text{pH} = f(V)$  à laquelle sont superposées en traits fins deux courbes de distribution représentant les pourcentages respectifs des espèces  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  et  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$  en solution en fonction du volume  $V$  de la solution titrante versée.

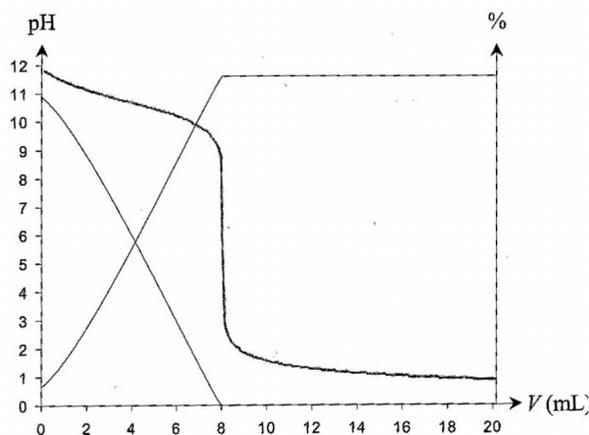


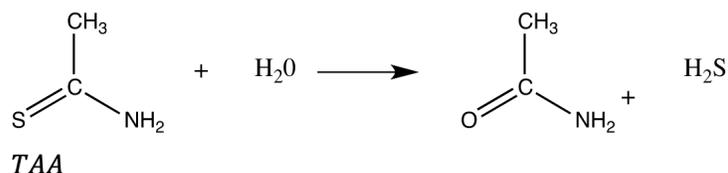
FIGURE 1 – Tracé du pH en fonction du volume  $V$  versé d'acide chlorhydrique

8. Attribuer en le justifiant les courbes de distribution aux deux espèces  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  et  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+$ . En déduire le  $\text{p}K_A$  du couple ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3^+/\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ).
9. Réaliser un schéma de principe du titrage.
10. Écrire l'équation de la réaction. Justifier qu'elle peut servir de support de titrage.
11. Justifier qualitativement l'allure de la courbe de pH, et en particulier l'existence du saut.
12. Proposer un indicateur coloré adapté au repérage de l'équivalence, en vous aidant des données au début de l'énoncé.
13. Établir la relation entre  $M$ ,  $m$ ,  $c_A$  et  $V_E$  à l'équivalence.
14. Déterminer la valeur de l'indice  $n$ . En déduire la formule brute de l'amine.

## Troisième partie - Cinétique de la synthèse du sulfure de zinc

Tiré de Banque PT, 2021

Afin de mieux contrôler la taille et la morphologie des particules de  $\text{ZnS}_{(s)}$ , on utilise une précipitation dite "homogène" où l'on génère  $\text{H}_2\text{S}$  in situ par décomposition à chaud de thioacétamine TAA en milieu acide selon la réaction globale suivante :



On suppose que la cinétique de décomposition du TAA (réaction ci-dessus) suit une loi du premier ordre selon chacun des réactifs  $\text{H}_3\text{O}^+$  et TAA, avec une constante cinétique que l'on notera  $k$ .

À la date  $t = 0$  s, le milieu est chauffé suffisamment rapidement pour qu'on puisse négliger le temps de chauffe jusqu'à la température de travail  $T_0$  qui reste constante pendant toute l'expérience. La réaction est effectuée dans une solution tampon : on suppose donc que la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  est constante. Dans les conditions où  $[\text{TAA}]_0 = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 1$ , on obtient selon le modèle cinétique précédent la concentration  $[\text{S}^{2-}]$  en fonction du temps (figure 2).

15. Quel est l'intérêt d'utiliser une solution tampon pour étudier la cinétique de cette réaction ?
16. Donner la loi de vitesse de la réaction donnée ci-dessus en fonction de la concentration  $[\text{TAA}]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .
17. À partir de cette loi, déterminer l'expression de la concentration  $[\text{TAA}]$  en fonction du temps, de la concentration initiale  $[\text{TAA}]_0$  et de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .
18. En déduire l'expression de la concentration  $[\text{H}_2\text{S}]$  en fonction du temps  $t$ , de la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et de la concentration initiale  $[\text{TAA}]_0$ .
19. Exprimer la concentration en  $\text{S}^{2-}$  en fonction de  $\text{H}_2\text{S}$ , des constantes d'équilibre  $K_{A1}$ ,  $K_{A2}$  et de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .
20. En déduire l'expression de la concentration en  $\text{S}^{2-}$  :

$$[\text{S}^{2-}] = K_{A1} \cdot K_{A2} \cdot \frac{[\text{TAA}]_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \cdot (1 - e^{-k[\text{H}_3\text{O}^+]t})$$

21. Sachant que la courbe tend vers  $[\text{S}^{2-}]_\infty = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour un temps supposé infini, déterminer la valeur de  $k$  en prenant le point de la courbe dont les coordonnées sont  $t_1 = 11 \text{ min}$  et  $[\text{S}^{2-}] = 6 \cdot 10^{-18} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On suppose que le milieu contient du nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Un précipité commence à être détecté à  $t_2 = 3 \text{ min}$ .

22. Calculer le quotient réactionnel de la réaction de précipitation du sulfure de zinc  $\text{ZnS}_{(s)}$  juste avant la précipitation et comparer cette valeur au  $K_s$ . La solution est-elle saturée en sulfure de zinc ?
23. À partir des propriétés acido-basiques de  $\text{H}_2\text{S}$ , écrire l'équation pour la réaction de l'eau avec  $\text{H}_2\text{S}$  qui permet d'expliquer la présence des ions  $\text{S}^{2-}$  nécessaires à la précipitation de  $\text{ZnS}_{(s)}$ .
24. Proposer une équation pour la réaction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec  $\text{H}_2\text{S}$ .
25. Estimer le temps nécessaire pour précipiter tout le zinc sous forme de sulfure de zinc  $\text{ZnS}_{(s)}$  dans les conditions de l'expérience.

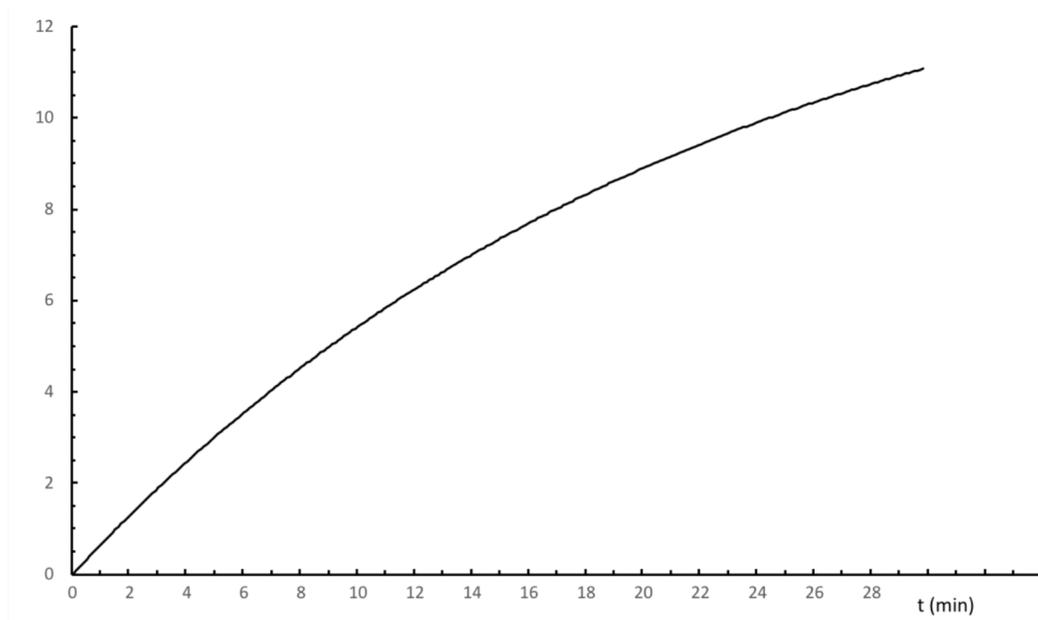


FIGURE 2 – Evolution de la concentration en ions disulfure  $[S^{2-}] \cdot 10^{18} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$  en fonction du temps lors de la décomposition de la thioacétamide.

- Fin du sujet -