

CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera son sujet.

Ce sujet comporte 11 pages numérotées de 1 à 11.

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 expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Afin de dépolluer les sols contenant des cations métalliques tels que Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ..., une voie originale consiste à utiliser des plantes capables d'absorber ces polluants. Il est ensuite possible de valoriser ces déchets en calcinant les plantes afin de récupérer une phase solide riche en cations métalliques et pouvant être utilisée comme catalyseur pour de nombreuses réactions de chimie organique. On parle alors d'éco-catalyse. Cette technique a été développée en particulier par l'équipe de la professeure Claude Grison (Phytotechnologies remédiatrices et chimie verte : une symbiose d'avenir, *L'Actualité Chimique*, janvier 2017, n°414).

Parmi les différents cations métalliques, nous nous intéresserons plus particulièrement au cation zinc Zn^{2+} . Après traitement, les éco-catalyseurs de zinc, dit éco-Zn, contiennent cet élément sous forme de chlorure de zinc solide ZnCl_2 .

Ce problème, constitué de cinq parties indépendantes, se propose d'étudier différents aspects de la chimie du zinc.

Partie A : De l'élément zinc au chlorure de zinc ZnCl_2

Partie B : Le chlorure de zinc en solution aqueuse

Partie C : Dosage de l'ion Zn^{2+} en solution aqueuse

Partie D : Étude de la cinétique d'absorption des ions Zn^{2+} par les plantes

Partie E : La réaction de Garcia Gonzalez revisitée par le catalyseur éco-Zn

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de chacune d'elles.

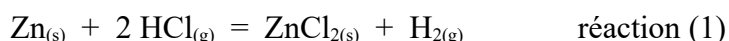
Partie A : De l'élément zinc au chlorure de zinc ZnCl_2

A1. Écrire la configuration électronique de l'atome de zinc dans son état fondamental. En déduire la place de l'élément zinc dans la classification périodique en donnant ses numéros de ligne et de colonne. Indiquer le nombre d'électrons de valence de l'atome de zinc.

A2. Justifier que le nombre d'oxydation courant du zinc soit +II.

A3. Écrire une formule de Lewis du chlorure de zinc ZnCl_2 , puis proposer une représentation tridimensionnelle à l'aide du modèle VSEPR et nommer sa géométrie.

Le chlorure de zinc solide est préparé en faisant passer un courant de chlorure d'hydrogène gazeux sur du zinc métallique. Il se produit la réaction suivante notée (1) :



Cette réaction est réalisée à la température de 25 °C et sous une pression de 1 bar.

A4. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Commenter son signe.

A5. Calculer l'entropie standard de réaction de la réaction (1). Justifier le signe de cette grandeur.

A6. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction (1), puis la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (1). Conclure sur la faisabilité de la réaction.

A7. Rappeler la loi de Van't Hoff et en déduire comment la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (1) varie lorsque la température du système augmente.

Un réacteur contenant de la poudre de zinc finement divisée est soumis au passage d'un courant de chlorure d'hydrogène avec un débit de $10 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ et sous une pression P de 1,0 bar.

On suppose que le chlorure d'hydrogène est totalement consommé et que le gaz sortant du réacteur est du dihydrogène.

Un système régulateur de température maintient le réacteur à la température T de 25 °C.

La pression au sein du réacteur est de 1,0 bar.

A8. Calculer l'énergie thermique qui doit être dissipée par seconde par le système régulateur de température.

Données utiles à la partie A :

élément	Cl	Zn
numéro atomique	17	30

espèce chimique	Zn _(s)	HCl _(g)	ZnCl _{2(s)}	H _{2(g)}
enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) à 298 K	0	- 92,3	- 415,1	0
entropie molaire standard S_m° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) à 298 K	41,6	186,9	111,5	130,7

constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

conversion d'unités :

1 bar = 10⁵ Pa

T (K) = 273 + T (°C)

Partie B : Le chlorure de zinc en solution aqueuse

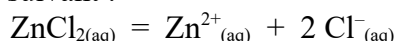
Le chlorure de zinc solide $\text{ZnCl}_{2(s)}$ est très soluble dans l'eau (432 g dans 100 g d'eau pure à 25 °C). Dans la suite de cette partie, les solutions de chlorure de zinc seront toujours considérées non saturées.

Après dissolution, il peut se retrouver sous forme d'ion zinc Zn^{2+} mais aussi sous forme de complexe $\text{ZnCl}_{2(aq)}$.

Les solutions de chlorure de zinc sont en général acidifiées par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) afin d'éviter la formation du précipité d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$.

On souhaite étudier la composition de solutions à la concentration apportée en ZnCl_2 notée c dans une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration notée c_{HCl} .

Pour cela, on considère l'équilibre suivant :



B1. Compléter le tableau d'avancement suivant, en notant x_{eq} l'avancement volumique à l'état final d'équilibre :

	$\text{ZnCl}_{2(aq)}$	$=$	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	$+$	$2 \text{Cl}^{-}_{(aq)}$
état initial	c		0		c_{HCl}
état final					

B2. Trouver une relation mathématique reliant l'avancement volumique à l'équilibre x_{eq} et les grandeurs β_2 , c et c_{HCl} .

La figure 1 représente la valeur de $\log(x_{\text{eq}})$ en fonction de $\log(c_{\text{HCl}})$ pour une concentration apportée en ZnCl_2 c égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

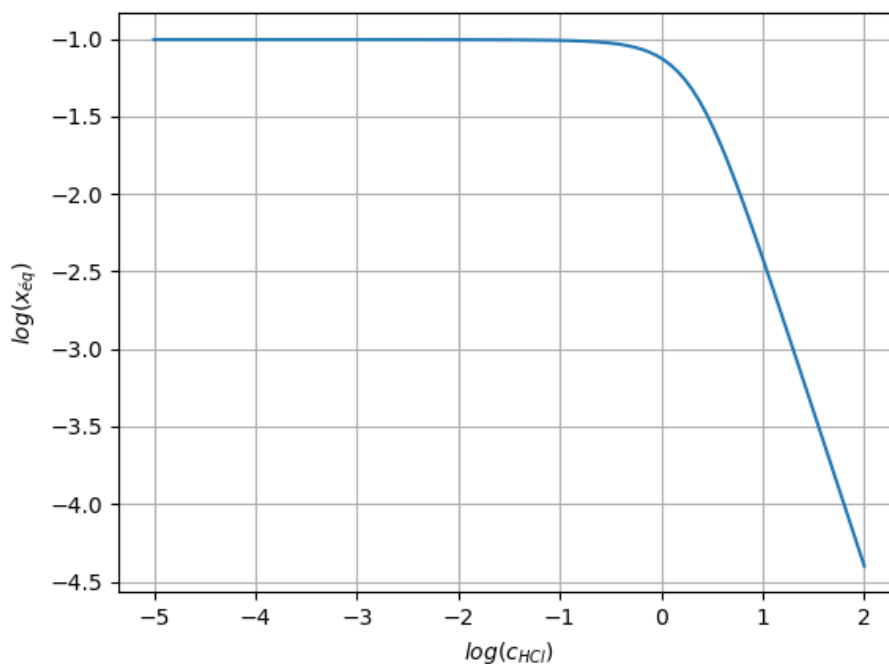


Figure 1

On réalise deux solutions A et B.

- La solution A est obtenue par dissolution de 1,36 g de chlorure de zinc $\text{ZnCl}_{2(s)}$ dans 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration c_{HCl} égale à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- La solution B est obtenue par dissolution de 1,36 g de chlorure de zinc $\text{ZnCl}_{2(s)}$ dans 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique fumant.

Document 1 : Solution d'acide chlorhydrique fumant

La solution d'acide chlorhydrique commerciale la plus concentrée est appelée solution d'acide chlorhydrique fumant.

Elle correspond à une solution à 37 % en masse de chlorure d'hydrogène HCl, ce qui signifie que 100 g de solution contient 37 g de chlorure d'hydrogène HCl.

Cette solution a une densité égale à 1,19.

La masse molaire du chlorure d'hydrogène est égale à $36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



B3. En exploitant la figure 1 et l'expression obtenue en **B2**, déterminer la composition de la solution A en $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ et $\text{ZnCl}_{2(aq)}$.

B4. À l'aide du document 1, calculer la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique fumant.

B5. En exploitant la figure 1, déterminer la composition de la solution B en $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ et $\text{ZnCl}_{2(aq)}$.

B6. Conclure sur l'espèce prédominante contenant l'élément zinc dans chacune des deux solutions.

Données utiles à la partie B :

Constante de formation globale du complexe $\text{ZnCl}_{2(aq)}$: $\beta_2 = 10^{-0,6}$

Masse molaire de ZnCl_2 : $M = 136,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

Partie C : Dosage de l'ion Zn^{2+} en solution aqueuse

Il est nécessaire de savoir doser les ions zinc Zn^{2+} en solution aqueuse afin de pouvoir suivre l'absorption de ceux-ci par les plantes.

Une méthode de dosage des ions Zn^{2+} par titrage à l'aide d'une solution d'EDTA est étudiée dans cette partie.

Une masse m de chlorure de zinc $\text{ZnCl}_{2(s)}$ est dissoute dans l'eau pure dans une fiole jaugée de 100 mL. On appelle S_0 la solution ainsi préparée.

Dans un bécher de 100 mL, on introduit 5 mL de la solution S_0 , 5 mL de tampon acétique, 5 mL d'éthanol ainsi que quelques gouttes d'une solution de dithizone dont certaines propriétés sont décrites dans le document 2.

Document 2 : La dithizone

La dithizone ou 1,5-diphénylthiocarbazone est une molécule organique soluble dans un mélange eau-éthanol.

C'est un monoacide, elle est donc symbolisée par l'écriture HDz.

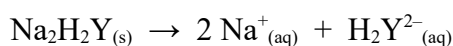
Elle forme avec les ions Zn^{2+} un complexe de dithizonate de zinc noté ZnDz_2 de manière quantitative.

Elle peut servir d'indicateur coloré car les solutions de HDz sont vertes tandis que celles de ZnDz_2 sont rouges.

Le complexe ZnDz_2 est thermodynamiquement moins stable que le complexe $[\text{ZnY}]^{2-}$, qui lui est incolore.

Ce mélange est titré par une solution d'EDTA à la concentration de $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La solution titrante d'EDTA est préparée à partir du sel disodique de l'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) entièrement soluble dans l'eau selon :



C1. Justifier avec quels instruments, qui seront nommés, disponibles dans le document 3 il convient d'introduire les différents volumes des solutions S_0 , de tampon acétique, d'éthanol et de dithizone.

Document 3 : Matériel de laboratoire



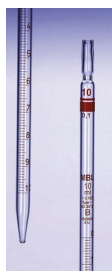
A



B



C



D



E



F

C2. Rappeler les propriétés d'une solution tampon.

La solution tampon utilisée dans ce titrage est préparée selon le mode opératoire décrit dans le document 4.

Document 4 : Préparation du tampon acétique

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit 10 mL d'une solution d'acide éthanóique (CH_3COOH) à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 1,30 g d'éthanoate de sodium (CH_3COONa).
On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée et on homogénéise.

C3. Calculer le pH de cette solution tampon.

C4. Calculer le pH d'apparition du précipité d'hydroxyde de zinc pour une solution en ions Zn^{2+} de concentration égale à $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puis justifier l'emploi du tampon acétique.

C5. L'EDTA est un tétraacide noté plus simplement H_4Y . Tracer le domaine de prédominance de l'EDTA en utilisant l'écriture simplifiée pour les différentes espèces de l'EDTA.

C6. Écrire l'équation-bilan de la réaction de titrage sans tenir compte de la présence du tampon acétique.

C7. En absence du tampon acétique, expliquer comment le pH évoluerait lors du titrage. Préciser alors l'intérêt du tampon acétique en l'illustrant par une équation-bilan.

C8. Réécrire l'équation-bilan de la réaction de titrage en tenant compte de la présence du tampon acétique. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction. Commenter la valeur obtenue.

C9. À l'aide du document 2, expliquer comment l'équivalence de ce titrage est repérée en précisant bien les espèces mises en jeu.

C10. L'équivalence est repérée pour un volume de solution titrante versé égal à 12,9 mL. Calculer la masse m de chlorure de zinc qui a été dissoute dans la solution S_0 .

Données utiles à la partie C :

élément	H	C	O	Na	Cl	Zn
numéro atomique	1	6	8	11	17	30
masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,0	12,0	16,0	23,0	35,5	65,4

Les constantes thermodynamiques sont données à 25 °C.

Constantes d'acidité de l'EDTA (tétraacide noté H_4Y) :

$$K_{a1} = 10^{-2,0} ; K_{a2} = 10^{-2,7} ; K_{a3} = 10^{-6,2} ; K_{a4} = 10^{-10,3}$$

Constante d'acidité de l'acide éthanóique CH_3COOH : $K_a = 10^{-4,8}$

Produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$: $K_s = 10^{-15,7}$

Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14,0}$

Constante de formation globale du complexe $[\text{ZnY}]^{2-}$: $\beta = 10^{+16,7}$

Partie D : Étude de la cinétique d'absorption des ions Zn^{2+} par les plantes

La réaction d'absorption des ions Zn^{2+} par les plantes est modélisée ainsi :



Une étude a permis le suivi de la concentration en masse de Zn^{2+} en solution en fonction du temps sur une période de 7 jours.

Les résultats sont reportés dans le tableau 1.

t (jour)	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
c(Zn^{2+}) ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6,00	4,76	3,78	3,00	2,38	1,89	1,50	1,19

Tableau 1

Soit une réaction $\text{A} \rightarrow \text{B}$ d'ordre 1 vis-à-vis de A et de constante de vitesse k.

D1. Établir l'expression de l'évolution temporelle de la concentration en masse de A.

D2. Établir l'expression du temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$.

D3. Établir l'expression du temps de trois-quart de réaction noté $t_{3/4}$.

D4. Exprimer le rapport de $t_{3/4}$ sur $t_{1/2}$.

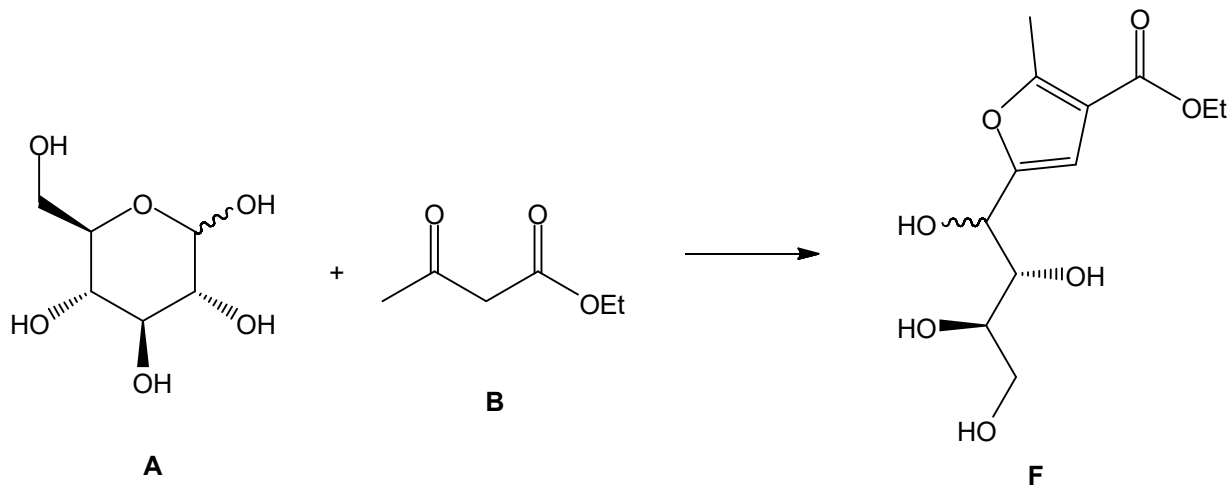
D5. En exploitant le tableau 1 et la relation établie à la question **D4**, montrer que la réaction d'absorption de Zn^{2+} par les plantes est d'ordre 1 vis-à-vis de Zn^{2+} .

D6. Calculer la constante de vitesse k.

Partie E : La réaction de Garcia Gonzalez revisitée par le catalyseur éco-Zn

La réaction de Garcia Gonzalez permet de préparer des furanes à partir d'hexoses comme le glucose avec une catalyse par des acides de Lewis comme ZnCl_2 .

Les furanes ainsi synthétisés peuvent ensuite être fonctionnalisés et sont le point de départ pour la synthèse de nombreux composés.



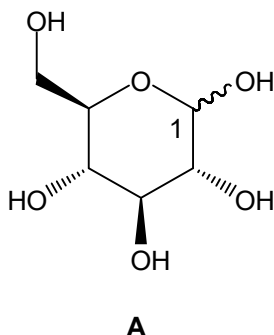
catalyseur	rendement (%)
ZnCl_2	11
éco-Zn	65

Exemple d'une réaction de Garcia Gonzalez

L'utilisation d'éco-Zn comme catalyseur s'avère très bénéfique car elle permet d'augmenter le rendement par rapport aux catalyseurs classiques.

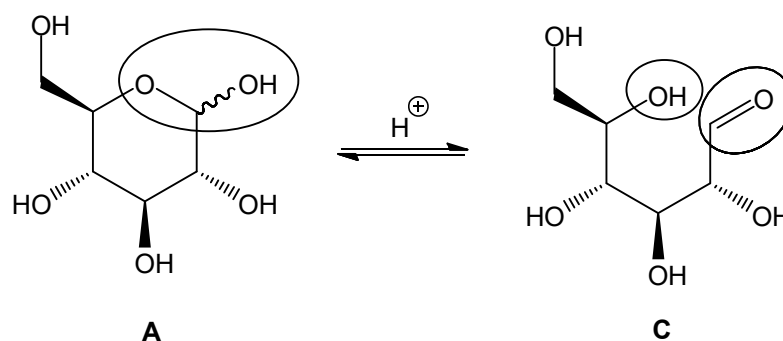
Cette partie va étudier la réaction de Garcia Gonzalez afin de comprendre son mécanisme.

La forme cyclique du glucose **A** existe sous deux formes dites anomères qui diffèrent par la configuration du carbone noté 1. L'anomère α est de configuration $1S$, l'anomère β est de configuration $1R$.



E1. Représenter les deux formes anomères α et β du glucose et préciser la relation de stéréochimie qui les lie.

En milieu acide, la forme cyclique du glucose **A** peut s'ouvrir pour donner une forme linéaire **C** selon l'équilibre suivant :



E2. Nommer les trois fonctions entourées.

E3. Écrire le mécanisme d'ouverture de la forme cyclique sous catalyse acide.

Au cours de la réaction de Garcia Gonzalez, la forme linéaire du glucose **C** réagit avec le cétoester **B** selon une réaction de cétolisation catalysée par éco-Zn.

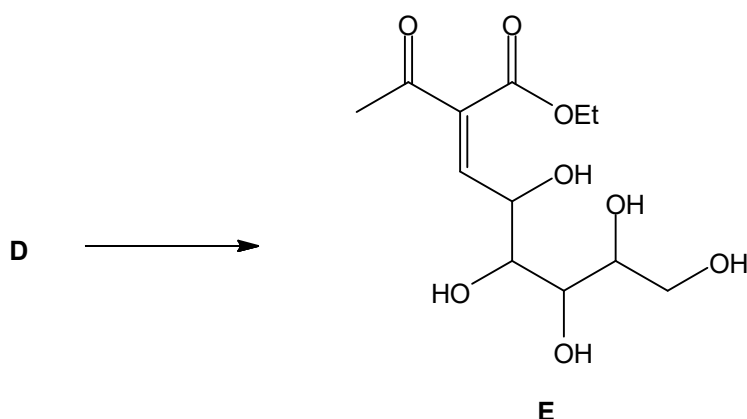
E4. Écrire la formule topologique du produit **D** de cette réaction sans tenir compte de la stéréochimie des carbones asymétriques.

La réaction de cétolisation est en général catalysée en milieu basique, ce que l'on se propose d'étudier.

E5. Indiquer l'atome d'hydrogène le plus acide dans le cétoester **B** en justifiant la réponse.

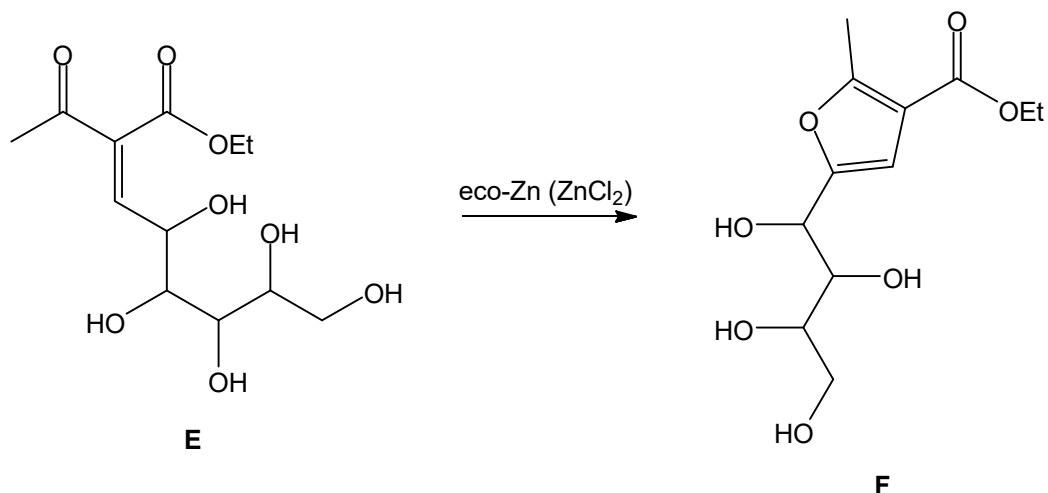
E6. Écrire le mécanisme de la réaction de cétolisation en milieu basique sans tenir compte de la stéréochimie.

Le produit **D** évolue ensuite pour donner le produit **E**.



E7. Nommer cette réaction.

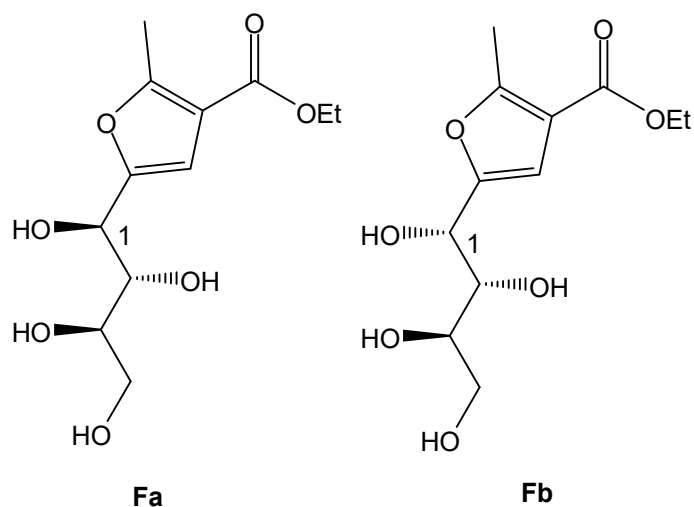
Le molécule **E** évolue ensuite pour donner **F**.



E8. Par analogie avec le catalyseur H^+ , expliquer comment ZnCl_2 présent dans le catalyseur éco-Zn active la réactivité de la fonction carbonyle.

E9. Proposer un mécanisme pour le passage de **E** à **F**. Le mécanisme pourra être écrit en remplaçant ZnCl_2 par H^+ pour plus de clarté.

Le composé **F** est obtenu sous forme de deux stéréoisomères notés **Fa** et **Fb**. Ils diffèrent par la configuration du carbone noté 1. En effet, il n'est pas possible de conserver la configuration de ce carbone asymétrique en présence du catalyseur éco-Zn.



E10. Expliquer ce phénomène en proposant un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire réactionnel de type carbocation. Indiquer pourquoi seul le carbone 1 peut subir cette isomérisation.

FIN DU SUJET