

J. 4329-A

45.0.2
repère à reporter sur la copie

SESSION DE 2001

**concours externe
de recrutement de professeurs certifiés
et concours d'accès à des listes d'aptitude (CAFEP)**

section : physique et chimie

composition de chimie avec applications

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique - à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est interdit.

Les candidats doivent indiquer sur leur copie, devant leurs réponses, la numération complète (chiffres et lettres) des questions de l'énoncé.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant la raison des initiatives qu'il est amené à prendre de ce fait.

Pour les calculs numériques demandés, on se limitera aux trois premiers chiffres significatifs. L'indication de l'unité employée devra être précisée pour chacun des résultats numériques.

Les deux parties de ce problème sont indépendantes.

Tournez la page S.V.P.

CAPE 2001

PREMIERE PARTIE

HISTOIRE DE PARFUM

L'utilisation des parfums remonte à la nuit des temps; environ 2000 ans avant J.C., dans le temple de Baal à Babylone, on brûlait chaque année quelque 27 tonnes d'encens. C'est probablement l'étymologie du mot (per fumum : à l'aide de la fumée).

Les parfums naturels se trouvent notamment chez les plantes (dans les fleurs, les feuilles, les tiges, les fruits...) sous forme d'huiles essentielles : une huile essentielle est un mélange de substances odorantes, liquides en général, assez volatiles et très peu solubles dans l'eau.

Remarque générale: les formules des composés dont les noms figurent en gras dans le texte sont données dans l'annexe 1.

A. Obtention à partir de produits naturels

On observe de grandes différences de qualité des essences suivant le procédé d'extraction mis en oeuvre. On va s'intéresser dans cette partie à deux importantes techniques d'extraction de ces huiles essentielles.

A.I. " Distillation à la vapeur d'eau "

L'huile essentielle de lavande fine ou de lavandin (variété plus abondante dans les jardins) est obtenue à partir des sommités fleuries des épis par entraînement à la vapeur d'eau, dans des distilleries localisées principalement dans le sud de la France.

Le texte suivant propose un *protocole* à l'échelle du laboratoire :

- a- Réaliser un montage d'hydrodistillation.
- b- Introduire dans le ballon 10 grammes de fleurs de lavande, 100 millilitres d'eau et quelques grains de pierre ponce.
- c- Chauffer et maintenir l'ébullition pendant 30 minutes : on recueille ainsi 50 millilitres de distillat dont 1 millilitre d'essence.
- d- Ajouter au distillat 3 grammes de chlorure de sodium; agiter puis transvaser dans une ampoule à décanter.
- e- Eliminer la phase aqueuse et recueillir l'huile essentielle.
- f- Ajouter quelques cristaux de sulfate de sodium anhydre; agiter et filtrer : on obtient un liquide limpide, légèrement jaunâtre, de densité 0,9.

L'essence de lavande est constituée principalement d'*acétate de linalyle* et de *linalol* (environ 40% et 30% respectivement); elle renferme en outre 36 composés en plus faible proportion (de 0,1 à 5%) tels le géraniol, l'acétate de géranyle, le *bornéol*, l'*α-terpinéol*, les *cis* et *trans ocimène*.... et encore 250 autres à l'état de trace !!

A.I.I. Analyse théorique

Pour simplifier, on supposera que l'huile essentielle ne comporte qu'un seul constituant noté A.

- A.I.1.a. Tracer l'allure du diagramme binaire isobare liquide -vapeur H_2O/A en précisant dans chaque domaine le nombre et la nature des phases en présence.
- A.I.1.b. Schématiser par des flèches - sur le diagramme précédent - l'évolution du mélange dans le ballon au cours du chauffage (étape c du protocole) et indiquer la composition du distillat recueilli.
Comment appelle-t-on ce système?
- A.I.1.c. La quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel a-t-elle une importance? Justifier.

A.I.2. Analyse du protocole

- A.I.2.a. Faire un schéma du montage d'hydrodistillation en précisant le nom des différents éléments.
- A.I.2.b. Quel est le rôle de la pierre ponce?
- A.I.2.c. Pourquoi ajoute-t-on du chlorure de sodium au distillat?
- A.I.2.d. Faire un schéma de l'ampoule à décanter (étape d du protocole) en précisant la nature et la composition des phases en présence.
- A.I.2.e. Quel est le rôle du sulfate de sodium anhydre ?

A.I.3. Détermination de la structure du linalol

Le linalol - qui sera noté L dans toute la suite du problème - a pour formule brute $C_{10}H_{18}O$.
L'hydrogénation d'une mole de L sur du nickel de Raney nécessite deux moles de dihydrogène.
L peut être obtenu par hydrolyse du mélange résultant de l'action du chlorure de vinylmagnésium ($CH_2=CH-MgCl$) sur une cétone.

Par réaction avec le pentachlorure de phosphore PCl_5 , L est transformé en M ($C_{10}H_{17}Cl$).
Chauffé à reflux dans une solution de potasse (KOH) dans l'éthanol, M donne deux composés isomères : N majoritaire et P minoritaire.
L'ozonolyse réductrice de N fournit de la propanone, du méthanal, du propanediol et du 2-oxopropanal. On rappelle que le préfixe oxo correspond à la fonction carbonyle.

- A.I.3.a. Quel est le nombre d'insaturation de L? Déduire des tests ci-dessus la nature des fonctions présentes dans L: justifier.
- A.I.3.b. Donner les formules semi-développées de L, M, N et P en explicitant clairement les informations fournies par les différentes réactions.
- A.I.3.c. Comment effectuer expérimentalement une ozonolyse réductrice?
- A.I.3.d. A quel type de réaction correspond le passage de M à N et P?
Pourquoi N est-il majoritaire ?
- A.I.3.e. A propos de la réaction faisant intervenir le chlorure de vinylmagnésium :
- A.I.3.e.α. Quel type de solvant convient-il d'utiliser? On en donnera deux caractéristiques essentielles en les justifiant.
- A.I.3.e.β. Proposer un solvant (nom et formule) dans le cas présent.
- A.I.3.e.γ. Quelles autres précautions faut-il prendre?
- A.I.3.e.δ. Donner le mécanisme de la réaction.

A.I.3.f. Quel est le rôle du nickel de Raney dans la réaction d'hydrogénation ? Détailler brièvement.

On va s'intéresser aux conséquences stéréochimiques de cette réaction d'hydrogénation: dans le cas du (Z)-1-chloro-2,3-diméthyl pent-2-ène, préciser – en projection de Newman selon l'axe de la liaison C₂-C₃ – la stéréochimie du (des) produit(s) obtenu(s) ; comment qualifie-t-on une telle réaction ? Justifier.

A.I.4. *Isoméries du linalol*

A.I.4.a. Isomérisation optique

Les huiles essentielles peuvent être utilisées pour isoler des constituants purs; ainsi le linalol lévogyre - présent dans l'huile essentielle de lavande - est obtenu à partir de l'essence de bois de rose de Cayenne.

A.I.4.a.α. Que signifie le terme lévogyre? On pourra s'aider d'un schéma.

A.I.4.a.β. D'où provient l'activité optique de la molécule de linalol ? Représenter un stéréoisomère et le nommer en précisant les conventions utilisées. Est-ce le composé lévogyre?

A.I.4.b. Transposition

En milieu acide, le linalol est susceptible de s'isomériser en géraniol (3,7-diméthyl oct-2,6-diène -1-ol); composé à odeur de rose.

A.I.3.b.α. Donner la formule semi-développée du géraniol.

A.I.3.b.β. Proposer un mécanisme pour cette isomérisation, en indiquant avec soin les différentes étapes.

A.I.5. *Avantages et inconvénients de l'hydrodistillation*

A.I.5.a. L'utilisation de cette technique d'extraction permet d'éliminer les autres constituants végétaux; notamment la cellulose, les protéines, les triglycérides, les pigments et les sucres.

Proposer deux raisons permettant d'expliquer ce phénomène.

A.I.5.b. Un autre avantage est lié au fait que les constituants des huiles essentielles sont parfois bloqués chimiquement sous forme de dérivés glycosidiques non volatils.

A.I.5.b.α. La représentation du D-glucose en projection de Fischer est donnée en ANNEXE 2. Le D-glucose est en fait majoritairement sous forme cyclique (cycle comportant six atomes), suite à une réaction intramoléculaire.

- De quel type de réaction s'agit-il? Elle sera notée (1) par la suite .
- Montrer que l'on obtient ainsi deux stéréoisomères. De quel type de stéréoisomérisation s'agit-il ? Comment les nomme-t-on ?

A.I.5.b.β. En présence d'alcool (fonction largement présente dans les huiles essentielles) la réaction (1) se poursuit.
Donner la formule développée générale du glucoside ainsi formé (on notera l'alcool ROH).

A.I.5.b.γ. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'eau sur le glucoside précédent. Est-elle totale ou équilibrée? Conclure sur l'intérêt de l'hydrodistillation.

A.I.5.c. Le chauffage prolongé en présence d'eau peut, par contre, provoquer un certain nombre de réactions parasites indésirables parmi les constituants de l'huile essentielle.
Proposer une réaction envisageable dans le cas de l'huile essentielle de lavande - dont la composition approximative est donnée au début du paragraphe A.I - : on indiquera pour cela la (les) fonction(s) susceptible(s) de réagir dans de telles conditions.

Ainsi, lorsque l'hydrodistillation donne un produit inutilisable comme c'est le cas pour les fleurs de jasmin, on est amené à envisager une autre technique...

A .II. Extraction directe par un solvant organique volatil

On réalise l'extraction de ces fleurs par des solvants hydrocarbonés comme l'hexane ou l'éther de pétrole; la fraction obtenue - après avoir évaporé le solvant - est appelée essence concrète.

Les plantes étant des constituants fortement aqueux, on va considérer pour simplifier que le constituant A (représentant toujours l'ensemble de l'huile essentielle - cf paragraphe A.I.1.) est dissous dans deux solvants non miscibles : l'eau (notée E) et le solvant organique (noté S).

A.II.1. Donner l'expression du potentiel chimique de A dans chacune des phases en fonction de son activité dans la phase considérée; on négligera l'influence de la pression sur le potentiel chimique.
L'activité de A dans l'eau sera notée $(A)_E$ et dans le solvant organique $(A)_S$.

A.II.2. Montrer qu'à l'équilibre les activités de A dans les deux phases sont reliées par la relation:
$$(A)_S / (A)_E = k(T)$$

où $k(T)$ est une grandeur qui ne dépend que de la température T et que l'on explicitera.

A.II.3. Comment appelle-t-on k ?
Dans le cas présent, comparer la valeur de k à l'unité en justifiant.

A.II.4. Expérimentalement, disposant d'un volume total V de solvant d'extraction, comment procéder pour récupérer le maximum de l'espèce dissoute ?

Ce type d'extraction amène la présence de nombreux corps gras dans les essences concrètes; elles sont donc ensuite purifiées par dissolution sélective dans l'alcool : on obtient ainsi les essences absolues.

Les rendements sont très faibles : une tonne de fleurs de jasmin - ce qui correspond à huit millions de fleurs - donne 2,3 kg d'essence concrète et environ 1 kg d'essence absolue!

On comprend aisément l'essor, dès la fin du XIXe siècle, des recherches sur la synthèse de molécules odorantes.

B. Produits de synthèse

Un parfum est en fait une composition florale complexe où se mélangent des produits naturels (huiles essentielles; essences absolues; ...), des composés chimiquement purs isolés d'essences naturelles ou obtenus par synthèse et des substances inédites d'odeur nouvelle.

Ne disposant pas encore de l'outil théorique qui permettrait de prévoir si une structure donnée est odorante, l'étude détaillée des essences naturelles - détermination de leur composition et structure des constituants - est incontournable.

Prenons l'exemple de l'essence de jasmin : la plupart de ses constituants odorants (notamment la **jasmane** dont la structure fut établie en 1933 par Léopold Ruzicka) étaient connus; et pourtant le mélange de ces composants dans les proportions naturelles était loin de rendre la richesse et la finesse de l'odeur émise par la fleur!

Ce n'est qu'en 1957, grâce aux progrès des techniques d'analyse, que l'on découvrit un composé minoritaire (0,8% dans l'essence de jasmin) mais fortement odorant : le **jasmonate de méthyle**.

B. I. Analyse d'un mélange

B.I.1. Citer une méthode d'analyse d'un mélange, utilisable au niveau des classes de lycée. En expliquer le principe de façon succincte.

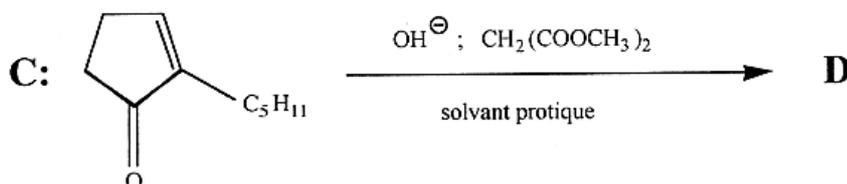
B.I.2. On dispose de jasmonate de méthyle synthétique : décrire deux tests caractéristiques des fonctions de la molécule, réalisables en classes de lycée (on donnera les réactifs; les observations expérimentales et les précautions éventuelles à prendre lors de la mise en oeuvre).

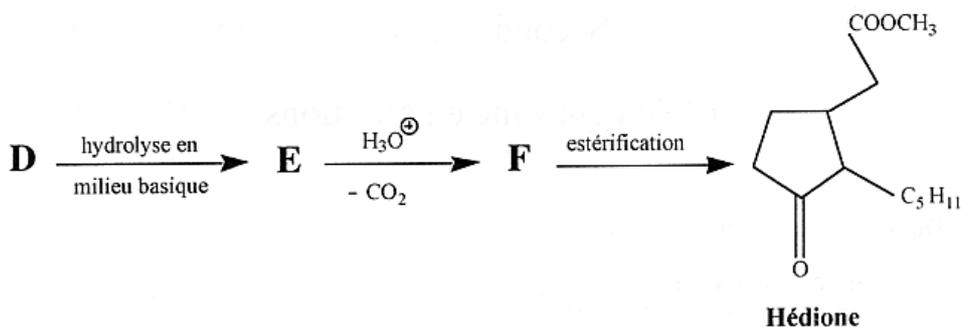
L'étude de composés dérivés du jasmonate de méthyle permet de découvrir les potentialités de son analogue hydrogéné : commercialisé sous le nom d'Hédione, le dihydrojasmonate de méthyle est à l'origine de l'odeur de jasmin de nombreux parfums.

B.II. Synthèse de l'Hédione

Le schéma réactionnel de la synthèse à partir de 2-pentylcyclopent-2-énone (composé C) est décrit ci-dessous :

-C₅H₁₁ : pentyl





B.II.1. Passage de C à D

- B.II.1.a. Justifier le caractère acide du malonate de diméthyle.
Quelle est l'espèce G formée par action de l'ion hydroxyde sur le malonate de diméthyle? Ecrire deux formes mésomères de G. Conclure sur sa réactivité.
- B.II.1.b. Montrer que le composé C présente deux sites susceptibles de réagir avec G. Dans le cas présent, quel est le site concerné? Proposer une explication.
Comment qualifie-t-on une telle réaction?
- B.II.1.c. Donner la formule semi-développée de D ainsi que le mécanisme de sa formation.

B.II.2. Passage de D à E

- B.II.2.a. Donner la formule semi-développée de E.
- B.II.2.b. Comment appelle-t-on cette réaction? Quel est l'intérêt du milieu basique?

B.II.3. Passage de E à F

- B.II.3.a. Représenter une liaison hydrogène intramoléculaire dans le composé intermédiaire obtenu en milieu acide avant décarboxylation.
- B.II.3.b. En déduire le mécanisme (concerté) de la décarboxylation.
- B.II.3.c. Donner la formule semi-développée de F.

B.II.4. Obtention de l'Hédione

- B.II.4.a. Donner le(les) réactif(s) et les conditions permettant de former l'Hédione à partir de F.
- B.II.4.b. Préciser le nombre de stéréoisomères du produit final; en quelles proportions les obtient-on? Justifier.
Le composé odorant est le (2S,3R) -dihydrojasmonate de méthyle.

B.II.5. Un point d'histoire

Les recherches sur la composition des parfums naturels et la synthèse de leurs constituants ont apporté une contribution fondamentale à la chimie organique: c'est ainsi que Léopold RUZICKA reçut le prix Nobel de chimie en 1939 pour ses travaux sur les substances macrocycliques (muscone, civetone,...) et les terpènes supérieurs.

Connaissez-vous un chimiste français ayant eu le prix Nobel? Donner son nom et les travaux qui s'y rapportent.

Seconde Partie

L'élément Zinc en questions

Données numériques:

*Constantes fondamentales :

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (constante d'Avogadro)
 $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ (constante de Faraday)
 $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (constante des gaz parfaits)
On prendra $(RT/F) \cdot \ln(10) \sim 0,06 \text{ V}$ à 298 K.

*Grandeurs de référence :

Pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Concentration standard : $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

*Données relatives à quelques éléments :

Numéro atomique (Z) :

Colonne des gaz nobles : He (2) ; Ne (10) ; Ar (18) ; Kr (36) ; Xe (54) ; Rn (86).
Colonne du zinc : Zn (30) ; Cd (48) ; Hg (80).

Masse molaire atomique (M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) :

Zn (65,4) ; S (32,1) ; Cu (63,5) ; H (1,0) ; O (16,0) ; N (14,0) ; Na (23,0).

Rayon ionique : $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$; $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$.

*Grandeurs thermodynamiques :

Toutes les valeurs ci-dessous sont données pour une température de 25°C (298 K) et une pression de 1 bar. Les ions sont considérés en solution aqueuse. Les gaz sont supposés parfaits.

Potentils standard d'oxydoréduction :

$E^\circ(\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$;	$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$;	$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$;
$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$;	$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$;
$E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$;	$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = -0,76 \text{ V}$;	$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{s})) = -0,44 \text{ V}$.
$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})) = 0,96 \text{ V}$;	$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;	

Produit de solubilité : on donne le cologarithme décimal $pK_s = -\log(K_s)$ de la constante K_s :
 $pK_s(\text{Cu}(\text{s})) = 12,0$; $pK_s(\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})) = 15,7$.

Constantes d'acidité : on donne le cologarithme décimal $pK_a = -\log(K_a)$ de la constante K_a :
 $pK_a(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{OH})^+) = 9,0$;
 $pK_a(\text{HA}^+/\text{A}) = 5,1$ (HA^+ ion hexaméthylènetétraminium, A hexaméthylènetétramine).

Pour l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) :

$pK_{a1}(\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-) = 2,0$; $pK_{a2}(\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = 2,7$;
 $pK_{a3}(\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}) = 6,2$; $pK_{a4}(\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}) = 10,3$.

Produit ionique de l'eau : $pK_e = -\log(K_e) = 14,0$.

Constante de formation globale β des complexes : on donne le logarithme décimal $\log(\beta)$ de la constante β :

$\log \beta (\text{ZnY}^{2-}) = 16,7$	pour $\text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{ZnY}^{2-}$
$\log \beta_1 (\text{Zn(OH)}^+) = 4,4$	pour $\text{Zn}^{2+} + \text{HO}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}^+$
$\log \beta_3 (\text{Zn(OH)}_3^-) = 14,4$	pour $\text{Zn}^{2+} + 3 \text{HO}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_3^-$
$\log \beta_4 (\text{Zn(OH)}_4^{2-}) = 15,5$	pour $\text{Zn}^{2+} + 4 \text{HO}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$

Partie A : Chimie structurale

Le numéro atomique du zinc est $Z = 30$. L'élément zinc possède 5 isotopes naturels : ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn .

A.I. Etude du noyau.

A.I.1. Donner la définition du terme « isotope ».

A.I.2. Déterminer les nombres de protons et de neutrons présents dans le noyau ^{68}Zn ?

A.II. Etude de la structure électronique.

A.II.1. Donner la règle de Klechkowski.

A.II.2. Quelle est la configuration électronique de l'atome de zinc dans son état fondamental ?
Même question pour l'ion Zn^{2+} .

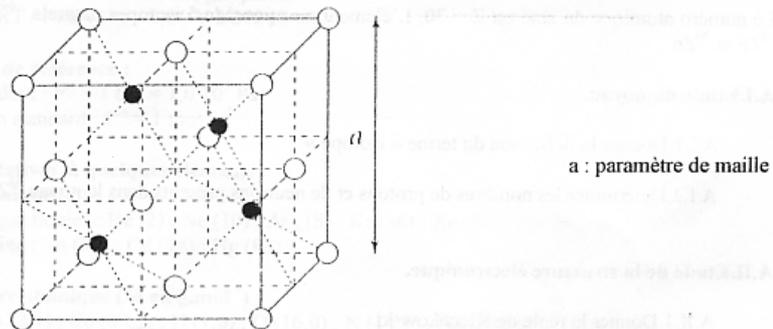
A.II.3. Donner la définition d'un élément de transition. Le zinc peut-il être considéré comme élément de transition ?

A.II.4. Montrer que dans le complexe $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ dont on donnera le nom dans la nomenclature officielle, l'atome de zinc a la même configuration électronique que l'atome de krypton.

A.III. Etude de la structure cristalline de la blende.

Le principal minéral de zinc est le sulfure de zinc ZnS de type blende. La blende est la variété allotropique qui cristallise dans le système cubique. On se propose d'étudier la structure cristalline de la blende dans le cadre du modèle du cristal parfait de type ionique. Dans ce modèle, les ions constitutifs du cristal ionique sont assimilés à des sphères dures et les ions de signes contraires sont en contact (contact anions - cations).

On peut décrire la structure de la blende par un réseau cubique à faces centrées constitué par les ions S^{2-} , les ions Zn^{2+} occupant la moitié des sites tétraédriques comme le montre la figure représentée ci-dessous.



Maille représentative de la structure de la blende ZnS:
les ions S^{2-} sont figurés par les sphères blanches, les ions Zn^{2+} par les sphères noires.

- A.III.1. Déterminer le nombre d'unités formulaires ZnS dans la maille.
- A.III.2. Déterminer la coordination (nombre de plus proches voisins de signe opposé) des ions Zn^{2+} et des ions S^{2-} .
- A.III.3. Etablir la condition de tangence entre les ions Zn^{2+} et les ions S^{2-} en fonction du paramètre de maille noté a et des rayons ioniques $r(Zn^{2+})$ et $r(S^{2-})$. En déduire la valeur du paramètre de maille a .
- A.III.4. La masse volumique de la blende $\rho(ZnS)$ est égale à 4084 kg/m^3 . Déterminer la valeur du paramètre de maille a . Comparer cette valeur à celle obtenue précédemment (question A.III.3). Que peut-on en conclure quant à la nature de la liaison chimique assurant la cohésion de la blende ?

Partie B : Etude du laiton

Les laitons sont des alliages de cuivre et de zinc, contenant éventuellement d'autres métaux à l'état de traces ; ils renferment 5 à 45% (en masse) de zinc.

Soit $\% m_{Cu}$ le pourcentage massique du cuivre et $\% m_{Zn}$ le pourcentage massique du zinc dans un laiton. Les laitons commerciaux les plus communs sont : le laiton 70/30 ($\% m_{Zn} = 30\%$)
le laiton 60/40 ($\% m_{Zn} = 40\%$).

On se propose dans cette partie B de déterminer le teneur en cuivre et en zinc d'un laiton commercial par une méthode de dosage volumétrique.

Pour cela, on oxyde une masse de 1,000 g de fil de laiton par une solution commerciale d'acide nitrique concentré (~52,5 %) en léger excès. La réaction est violente ; il y a un fort dégagement de vapeurs rousses. Lorsque la réaction d'oxydation est terminée, on place la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On appelle S la solution diluée ainsi préparée. Dans cette solution S, l'élément cuivre est sous forme d'ions Cu^{2+} et l'élément zinc sous forme d'ions Zn^{2+} . Les ions Cu^{2+} sont dosés par iodométrie et les ions Zn^{2+} par complexométrie.

B.I. Questions préliminaires :

- B.I.1. Donner une formule de Lewis de l'ion nitrate (en prenant soin d'écrire tous les doublets d'électrons). Ecrire les formules mésomères éventuelles de l'ion nitrate respectant la règle de l'octet aussi bien pour l'atome d'azote que les atomes d'oxygène.
- B.I.2. En appliquant la théorie VSEPR encore appelée méthode de Gillespie, donner la géométrie de l'ion nitrate.
- B.I.3. Ecrire la formule de Lewis du monoxyde d'azote NO et de son dimère.

B.II. Oxydation du fil de laiton :

- B.II.1. Montrer que l'acide nitrique peut oxyder le cuivre et le zinc.
- B.II.2. Pour chaque métal, écrire l'équation - bilan, (notée (1) pour le cuivre, notée (2) pour le zinc), de la réaction prépondérante qui a lieu.
- B.II.3. Quel volume minimal de solution commerciale d'acide nitrique de pureté 52,5% (en masse) et de densité 1,32 est nécessaire à l'oxydation du fil de laiton de masse 1,000g, dans l'hypothèse où il s'agit d'un laiton 70/30 (70% de cuivre, 30% de zinc, en masse). Seules les réactions prépondérantes sont à prendre en compte.
- B.II.4. Identifier le gaz roux qui se dégage. Est-il toxique ?
- B.II.5. Quelles consignes de sécurité faut-il respecter pour effectuer cette oxydation ?
- B.II.6. A quelle(s) espèce(s) chimique(s) est due la couleur bleue de la solution S ?

B.III. Dosage des ions Cu^{2+} par iodométrie.

On prélève 10 mL de solution S que l'on place dans un erlenmeyer dans lequel un excès d'iodure de potassium solide est ensuite ajouté. Un précipité d'iodure de cuivre (I) $\text{CuI}(s)$ se forme et la solution est de couleur brune.

B.III.1. Exprimer le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(s)$ en fonction du potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et du produit de solubilité de CuI . Calculer sa valeur.

B.III.2. Montrer que l'ion Cu^{2+} oxyde quantitativement l'ion iodure I^- avec formation de I_3^- et du précipité d'iodure de cuivre $\text{CuI}(s)$. Ecrire l'équation - bilan, notée (3), de cette réaction.

En fait, expérimentalement, on ajoute un grand excès d'iodure de potassium KI solide pour dissoudre totalement le précipité d'iodure de cuivre $\text{CuI}(s)$ susceptible de fausser le dosage par défaut. Le précipité d'iodure de cuivre (I) se transforme en complexe CuI_2^- incolore, soluble dans l'eau ; la solution garde sa couleur brune caractéristique.

B.III.3. En tenant compte de ces nouvelles conditions expérimentales, comment doit-on écrire à présent l'équation - bilan (3) qu'on notera (3') ?

B.III.4. Nommer le complexe CuI_2^- dans la nomenclature officielle.

B.III.5. A quelle(s) espèce(s) chimique(s) peut-on attribuer la couleur brune de la solution ?

Les ions triiodure I_3^- formés par l'oxydation quantitative des ions iodure par les ions Cu^{2+} (réaction 3') sont ensuite dosés par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 11,1 \text{ mL}$. A la fin du dosage, l'erlenmeyer contient une solution incolore que l'on garde pour effectuer à la suite le dosage des ions Zn^{2+} .

B.III.6. Quelle quantité de thiosulfate de sodium pentahydraté, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solide, faut-il peser pour former 1 L de solution de concentration $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$?

B.III.7. Avec quel indicateur de fin de réaction peut-on repérer l'équivalence ? Préciser les conditions d'emploi. Quel autre indicateur peut-on utiliser pour ce dosage ?

B.III.8. Ecrire l'équation-bilan, notée (4), de la réaction de dosage des ions triiodure par le thiosulfate de sodium.

B.III.9. Etablir la relation à l'équivalence entre les quantités de matière des ions Cu^{2+} et des ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Calculer la concentration molaire volumique des ions Cu^{2+} dans la solution S. Déterminer le pourcentage massique $\% m_{\text{Cu}}$ du cuivre dans ce lait commercial.

B.IV. Dosage des ions Zn^{2+} par complexométrie.

Pour procéder au dosage des ions Zn^{2+} par l'EDTA, on reprend l'erlenmeyer précédent contenant la solution incolore ; on y dissout alors environ 1g d'hexaméthylènetétramine solide, notée A, pour fixer le pH de la solution aqueuse au voisinage de 5,5, puis on ajoute 1 mL de solution aqueuse d'Orangé de Xylénol noté OX qui est un indicateur de complexométrie.

Dans ces conditions, la solution prend une couleur rouge violacé caractéristique du complexe noté ZnOX^{2-} formé selon la réaction : $\text{Zn}^{2+} + \text{OX} \rightarrow \text{ZnOX}^{2-}$.

On place dans la burette une solution aqueuse d'EDTA, de concentration molaire volumique $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, formée à partir du sel disodique dihydraté $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'on effectue le dosage.

L'équivalence est repérée par le changement de couleur de la solution qui passe d'une couleur rouge violacée à jaune. Le volume d'EDTA versé à l'équivalence est de $4,5 \text{ mL}$. On rappelle par ailleurs que le complexe ZnY^{2-} est incolore.

B.IV.1. Donner la formule développée de l'ion éthylènediaminetétracétate noté Y^{4-} .

B.IV.2. Le ligand Y^{4-} est hexadenté ; justifier ce terme. Quelle est la géométrie du complexe ZnY^{2-} (se limiter à un schéma simplifié) ?

B.IV.3. Soit l'équation - bilan de la réaction de dosage :



A l'aide des données situées en tête du sujet, exprimer la constante d'équilibre K° de cette réaction en fonction d'autres constantes caractéristiques ; en déduire la valeur numérique de K° et conclure.

B.IV.4. Quelle réaction est à l'origine du changement de couleur observé à l'équivalence ?

B.IV.5. Quelle relation relie les quantités de matière de l'espèce dosée et du titrant à l'équivalence ? En déduire la concentration molaire volumique des ions Zn^{2+} dans la solution S initiale et le pourcentage massique du zinc % m_{Zn} dans le laiton étudié. Les résultats des deux dosages sont-ils concordants ?

B.IV.6. Donner l'exemple d'un indicateur de complexométrie couramment utilisé dans un dosage complexométrique effectué dans les classes de lycée. Quel est ce dosage ? Préciser les conditions expérimentales de ce dosage. Comment repère-t-on l'équivalence ?

PARTIE C : Propriétés chimiques du zinc en solution aqueuse

C.I. Etude du diagramme potentiel - pH simplifié du zinc.

Soit le diagramme potentiel-pH simplifié du zinc donné dans le document-réponse 1. Ce diagramme qui ne prend en compte que les composés du zinc suivants Zn(s) , $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$, $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$, Zn(OH)_4^{2-} a été tracé à 298 K , sous $P = 1 \text{ bar}$, pour une concentration totale en espèces dissoutes $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (tracé en trait plein) et $C' = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (tracé en trait pointillé). On assimile activité et concentration pour les solutés.

C.I.1. Quels sont les degrés d'oxydation de l'élément zinc dans les espèces chimiques figurant sur le diagramme potentiel - pH (document-réponse 1) ?

C.I.2. Etude du diagramme potentiel - pH simplifié du zinc tracé pour $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$:

C.I.2.a. Calculer les valeurs numériques des pH des frontières verticales 4 et 5.

C.I.2.b. Ecrire les demi - équations électroniques associées aux frontières 1,2,3.

C.I.2.c. Etablir les équations $E = f(\text{pH})$ pour les frontières 1 et 2. Quelle est la valeur numérique du potentiel standard du couple redox $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) / \text{Zn}(\text{s})$?

C.I.2.d. Tracer sur ce diagramme (document-réponse 1), les frontières représentatives des couples $\text{H}^+_{\text{aq}}/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ pour $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$.

C.I.2.e. D'un point de vue thermodynamique, discuter brièvement de la stabilité du zinc en solution aqueuse.

C.I.3. Dans un tube à essai contenant une solution d'acide chlorhydrique environ 6 mol.L^{-1} , on introduit de la grenaille de zinc. Qu'observe-t-on ? Ecrire l'équation - bilan de la réaction. Décrire des tests permettant d'identifier sans ambiguïté les produits formés.

C.I.4. Soit le diagramme potentiel - pH simplifié du zinc tracé pour $C^* = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Indiquer clairement sur le diagramme (document-réponse 1) les domaines d'immunité, de passivation et de corrosion du zinc après avoir défini ces trois termes.

C.II. Etude d'une pile zinc/cuivre: la pile Daniell.

Soit une pile zinc/cuivre constituée par les éléments suivants :

*Compartiment (1): lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc(II), de volume $V_1 = 50 \text{ ml}$, de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

*Compartiment (2): lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre(II), de volume $V_2 = 40 \text{ ml}$, de concentration $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

*Pont salin.

L'étude de la pile s'effectue à 298 K , sous $P = 1 \text{ bar}$.

C.II.1. Parmi les dates suivantes : 1789, 1836, 1950, indiquer celle qui correspond à l'invention de la pile Daniell. Citer le nom d'un autre scientifique, connu pour avoir élaboré une pile d'usage courant.

C.II.2. Quelle est la nature du pont salin et son rôle ?

C.II.3. Déterminer le potentiel d'électrode de chacune des électrodes. En déduire la polarité de la pile et calculer, après l'avoir définie, sa force électromotrice (f.e.m.) initiale à 298 K .

C.II.4. Faire le schéma de la pile en précisant le sens de déplacement des porteurs de charge et leur nature lorsque la pile débite. Quelles sont alors les réactions qui ont lieu aux électrodes ? En déduire le nom de chacune des deux électrodes et l'équation - bilan de la réaction de fonctionnement.

C.II.5. Quelle est la relation entre l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ de la réaction de fonctionnement et la force électromotrice de la pile, notée E ? Quel est le signe de $\Delta_r G$ lorsque la pile débite ? Ce signe était-il prévisible ?

C.II.6. Déterminer la valeur de $\Delta_r G^\circ$ à 298 K . En déduire la valeur de la constante d'équilibre K° de la réaction de fonctionnement, à 298 K .

C.II.7. Déterminer, à 298 K, la composition de chaque compartiment de la pile lorsque celle-ci ne débite plus, en tenant compte du fait que les métaux étaient présents initialement en large excès dans chacun des compartiments.

C.II.8. Quelle quantité d'électricité la pile a-t-elle débité pendant son fonctionnement ?

C.II.9. Exprimer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ en fonction du coefficient de température dE°/dT et éventuellement de la f.e.m. standard E° . Calculer les valeurs de $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ à 298 K sachant que $dE^\circ/dT = -1,083 \cdot 10^{-4} \text{ V.K}^{-1}$.

C.II.10. Dans le cadre de l'éducation à la citoyenneté, quel(s) conseil(s) peut-on donner aux élèves concernant les piles d'usage courant ?

C.III. Etude des propriétés chimiques du zinc en solution aqueuse par pH-métrie et conductimétrie.

C.III.1. Soit une solution d'acide chlorhydrique à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

C.III.1.a. Déterminer la force ionique I du milieu définie par la relation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \text{ en mol.L}^{-1}$$

avec z_i charge de l'ion i et C_i concentration molaire volumique de l'ion i .

C.III.1.b. Le coefficient d'activité γ_i de l'ion i peut être déterminé de façon approchée par la relation de Debye - Hückel $\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \cdot I^{1/2}$. Calculer le coefficient d'activité de l'ion H_3O^+ . En déduire l'activité $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ et le pH de la solution.

C.III.1.c. Déterminer la valeur approchée du pH de la solution en assimilant activité et concentration. Conclusion ?

C.III.2. Soit une solution de nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentration molaire volumique $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le pH de la solution. Les approximations effectuées seront justifiées.

C.III.3. Dosage pH-métrique et conductimétrique d'un mélange d'acide chlorhydrique et de nitrate de zinc(II) hexahydraté.

On prélève à l'aide d'une pipette jaugée un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'un mélange d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_1 et d'une solution de nitrate de zinc(II) hexahydraté de concentration C_2 . On introduit ces $50,0 \text{ mL}$ de mélange dans un bécher de 150 mL . La burette contient une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est effectué à la température ambiante de 20°C . La courbe de titrage pH-métrique du mélange, $\text{pH} = f(V_b)$, est représentée sur la feuille annexe 3.

C.III.3.a. Quelles électrodes utilise-t-on pour suivre l'évolution du pH au cours de ce dosage ? Préciser leur rôle respectif. Quelle(s) précaution(s) doit-on prendre lors de leur utilisation ?

C.III.3.b. Pourquoi doit-on étalonner le pH-mètre ?

C.III.3.c. Au cours du dosage du mélange apparaît un précipité blanc. Identifier ce précipité.

Interpréter qualitativement les portions de courbe AB, BC, CD et DE. Quel phénomène se produit au point anguleux B ? Préciser, pour les portions AB et BC, les réactions prépondérantes qui ont lieu.

C.III.3.d. Déterminer les concentrations inconnues C_1 et C_2 sachant que le volume d'hydroxyde de sodium V_b versé à la première équivalence est $V_b^{eq1} = 5,0$ mL et celui versé à la deuxième équivalence est $V_b^{eq2} = 14,7$ mL.

C.III.3.e. A partir d'un point de la portion BC (point F de coordonnées $V=10,0$ mL, $pH=7,7$), déterminer le produit de solubilité K_s du précipité blanc observé en prenant soin d'expliciter le raisonnement suivi. Comparer avec la valeur théorique du produit de solubilité $pK_s = 15,7$ donnée à 25°C , sous 1 bar, pour une force ionique nulle et justifier rapidement l'écart éventuellement observé.

C.III.3.f. On suit simultanément le dosage du mélange par conductimétrie. Les conductivités molaires ioniques à dilution infinie λ° en solution aqueuse à 298 K sont données ci-dessous en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$\begin{array}{lll} \lambda^\circ(\text{H}^+) = 35,0 ; & \lambda^\circ(\text{HO}^-) = 19,8 ; & \lambda^\circ(\text{Zn}^{2+}) = 10,6 ; \\ \lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,0 ; & \lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,6 ; & \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,1. \end{array}$$

Comment peut-on expliquer la valeur particulièrement élevée de la conductivité molaire ionique à dilution infinie de l'ion H^+ ?

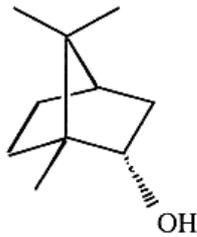
C.III.3.g. Quelle relation lie les concentrations molaires volumiques des espèces en solution et la conductivité σ de la solution ? Préciser les unités des grandeurs utilisées dans la relation.

C.III.3.h. Donner, en la justifiant qualitativement, l'allure de la courbe de dosage $\sigma^* = f(V)$ avec $\sigma^* = \sigma \cdot (V_0 + V)$, conductivité corrigée. Quel est l'intérêt de tracer $\sigma^* = f(V)$ plutôt que $\sigma = f(V)$? Comment peut-on en pratique s'affranchir de cette correction de volume ?

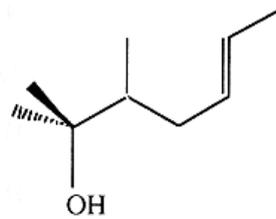
C.III.4. L'hydroxyde de zinc (II) est amphotère. Commenter cette affirmation.

ANNEXE 1

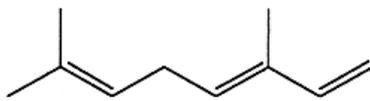
Structures des molécules en gras dans le texte de l'énoncé :



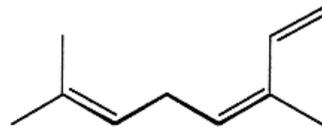
Bornéol



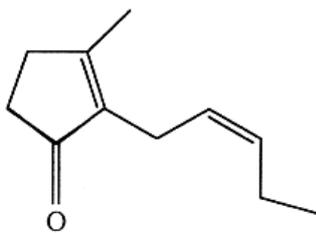
α -terpinéol



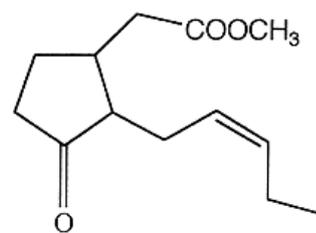
(E)-ocimène



(Z)-ocimène



Jasnone

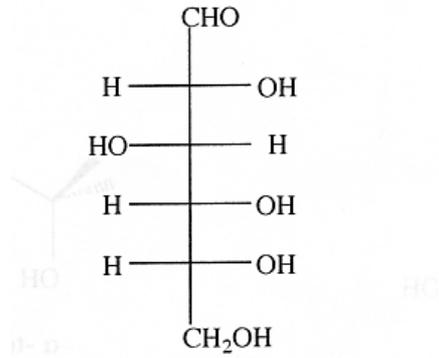


Jasmonate de méthyle

Tournez la page S.V.P.

ANNEXE 2

Formule en gras dans le texte de l'annexe



D - Glucose

Feuille annexe 3

dosage pH-métrique du mélange d'acide chlorhydrique et de nitrate de zinc (II) hexahydraté par une solution d'hydroxyde de sodium

