

PARTIE C

CHIMIE INORGANIQUE

Le sujet de chimie inorganique est consacré à l'étude de deux types de réactifs utilisés dans la synthèse organique du gingérol : une **cétone méthylée** et un **chlorure d'acyle**.

Ce sujet comprend **3 questions indépendantes** :

- Synthèse de la propanone** : on étudiera d'une part une voie de synthèse de la propanone à partir du propan-2-ol et d'autre part la structure du sulfure de zinc qui permet d'obtenir le catalyseur utilisé dans cette synthèse (la partie 1.3 est indépendante du reste de la question)
- Dosage d'une solution de propanone**
- Dosage d'une solution obtenue après hydrolyse du chlorure d'éthanoyle**

Données :

Pression de référence : $P^\circ = 1 \text{ bar}$

Constante d'Avogadro : $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$$

Blende :

Arête de la maille de la blende : $a = 541,1 \text{ pm}$

Masse molaire du sulfure de zinc ZnS : $M = 97,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard :

I_3^-/I^- $E^\circ_1 = 0,54 \text{ V}$

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $E^\circ_2 = 0,08 \text{ V}$

Constante d'acidité : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{pK}_a = 4,75$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Conductivités molaires ioniques limites :

ion	$\lambda^\circ (\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$
H_3O^+ :	350×10^{-4}
Na^+ :	50×10^{-4}
HO^- :	199×10^{-4}
CH_3COO^- :	41×10^{-4}
Cl^- :	76×10^{-4}

Zones de virage des indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Zone de virage
Vert de méthyle	0,2 - 1,8
Bleu de thymol	1,2 - 2,8
Hélianthine	3,1 - 4,4
Rouge de méthyle	4,4 - 6,2
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
Rouge de crésol	7,4 - 9,0
Phénolphtaléine	8,2 - 9,8
Thymolphtaléine	9,3 - 10,5

1. Synthèse de la propanone

Le principal **procédé de synthèse** de la propanone est le procédé au cumène qui consiste en une oxydation du cumène ou isopropylbenzène suivie par une décomposition de l'hydroperoxyde obtenu.

C'est un autre procédé, celui exploité aux Etats-Unis et en Europe de l'Ouest, qui est étudié dans cette partie du sujet. Il met en œuvre la déshydrogénation du propan-2-ol.

La réaction a lieu en phase gazeuse à une température comprise entre 300 °C et 400 °C , sous une pression totale de 2 bars avec un catalyseur solide à base d'oxyde de zinc. Son équation bilan (1) est la suivante :



1.1. Rappeler le rôle d'un catalyseur. Justifier le qualificatif d'hétérogène donnée à la catalyse mise en œuvre dans cette réaction et indiquer les paramètres qui la gouvernent.

1.2. A une température θ voisine de 370 °C, la valeur de la constante d'équilibre K° de cette réaction est de 3,4 et celle de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de 55 kJ.mol⁻¹.

1.2.1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K° en fonction des pressions partielles des différents gaz et de la pression de référence P^0 .

1.2.2. On part de propan-2-ol pur.

a) Exprimer les pressions partielles des différents gaz en fonction du taux de dissociation α du propan-2-ol. et de la pression totale P .

b) La pression totale P valant 2 bars, déterminer les valeurs des pressions partielles des différents gaz à l'équilibre.

1.2.3. On souhaite augmenter le rendement de la synthèse de la propanone :

a) Comment faut-il faire varier la pression totale par rapport à la valeur précédente si on travaille à température constante ? (justifier la réponse).

b) Comment faut-il faire varier la température par rapport à la valeur précédente ($\theta = 370^\circ\text{C}$) si on travaille à pression totale constante ? (justifier la réponse).

1.3. **Le catalyseur** utilisé pour la réaction (1) est à base de d'oxyde de zinc. L'oxyde de zinc est préparé par grillage du sulfure de zinc ZnS dont la forme la plus commune est la blende .

La maille élémentaire de la blende est un cube d'arête a que l'on peut découper en 8 petits cubes d'arête $a/2$.

Les anions S^{2-} occupent les sommets et les centres des faces du cube d'arête a . Les cations Zn^{2+} occupent les centres de la moitié des cubes d'arête $a/2$ (les cubes d'arête $a/2$ occupés ne sont en contact les uns avec les autres que par une arête ou un sommet).

1.3.1. Représenter la maille élémentaire de la blende en perspective ou en coupe.

1.3.2. Déterminer le nombre d'ions S^{2-} et le nombre d'ions Zn^{2+} par maille.

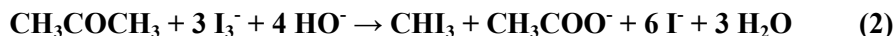
1.3.3. Déterminer la masse volumique de la blende.

1.3.4. Etablir la relation entre les rayons R^+ et R^- du cation et de l'anion et l'arête a sachant que les ions antagonistes les plus proches sont tangents.

1.3.5. Etablir l'expression de la compacité de la structure c'est à dire le rapport entre le volume occupé dans la maille par les ions et le volume total de la maille, en fonction de R^+ , R^- et a (On considèrera qu'un ion de rayon R est assimilable à une sphère et occupe donc un volume égal à $\frac{4}{3} \pi R^3$).

2. Dosage d'une solution de propanone

Les cétones α -méthylées sont facilement oxydées en milieu basique par le diiode solubilisé sous forme d'ions triiodure I_3^- . Cette oxydation conduit à la formation de l'iodoforme CHI_3 et d'un ion carboxylate. Dans le cas de la propanone, l'équation-bilan correspondante s'écrit :



Ce bilan est en fait le résultat de plusieurs réactions :

- dismutation du diiode en milieu basique en ions iodure I^- et en ions hypoiodite IO^- ,
- réaction entre les ions hypoiodite et la propanone avec formation de 1,1,1-triiodopropanone,
- hydrolyse basique de la 1,1,1-triiodopropanone en iodoforme et ions éthanoate.

Pour doser la propanone, une prise d'essai $E = 5,00 \text{ mL}$ de la solution de propanone de concentration inconnue C est traitée en milieu basique par une quantité connue $E_1 = 10,00 \text{ mL}$ d'une solution de diiode de concentration C_1 voisine de $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ mais non connue avec précision.

Après régénération en milieu acide, l'excès de diiode est titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est $V_E = 5,30 \text{ mL}$.

On réalise d'autre part un témoin en suivant le même mode opératoire mais en remplaçant la prise d'essai de solution de propanone par le même volume d'eau déminéralisée. Le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est alors $V_T = 11,30 \text{ mL}$

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dismutation en milieu basique du diiode I_2 en ions iodure et hypoiodite. Equilibrer ensuite cette équation en tenant compte du fait que le diiode est solubilisé sous forme d'ions triiodure I_3^- .

2.2. Ecrire l'équation-bilan (3) de la réaction entre les ions triiodure et les ions thiosulfate. Donner la valeur de sa constante d'équilibre. Conclure.

2.3. Comment nomme-t-on le type de dosage mis en oeuvre ?

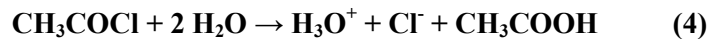
2.4. A l'aide des équations-bilans (2) et (3), établir deux relations ; l'une entre E_1 , V_T , C_1 et C_0 et l'autre entre E , E_1 , V_E , C , C_1 et C_0 .

2.5. En déduire l'expression donnant C en fonction de E , E_1 , V_E , V_T et C_0 . Déterminer la valeur de la concentration C en propanone.

2.6. Que peut-on ajouter à la solution pour mieux visualiser l'équivalence ? A quel moment faut-il l'introduire ?

2. Dosage pHmétrique d'une solution obtenue après hydrolyse du chlorure d'éthanoyle

L'hydrolyse du chlorure d'éthanoyle s'effectue selon la réaction dont l'équation-bilan s'écrit :



Une solution aqueuse (S) est obtenue par mise en solution de n moles de chlorure d'éthanoyle dans de l'eau et ajustement du volume à 1 litre de solution.

Une prise d'essai $E' = 10,00 \text{ mL}$ de solution (S) et 40 mL d'eau déminéralisée sont introduites dans un bécher. Des électrodes adéquates y sont plongées afin d'effectuer un suivi pHmétrique du dosage de cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C' = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. On appellera V' le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé.

La courbe obtenue présente 2 points d'équivalence, le premier pour un volume versé $V'_{E1} = 9,6 \text{ mL}$ et le second pour un volume $V'_{E2} = 19,2 \text{ mL}$.

3.1. Donner la nature des électrodes utilisées pour suivre ce dosage et indiquer leur rôle respectif.

3.2. La valeur du pH initial mesuré étant 2,11, en déduire le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ ainsi que le coefficient de dissociation de l'acide éthanoïque dans le mélange initial.

3.3. Ecrire les réactions se produisant lors de l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium. Déterminer les valeurs de leurs constantes d'équilibre et en déduire l'ordre dans lequel elles vont avoir lieu.

3.4. En déduire la quantité n de chlorure d'éthanoyle dissoute pour former la solution (S).

3.5. Déterminer le pH du milieu réactionnel pour les valeurs suivantes du volume V' de solution d'hydroxyde de sodium versé :

- $V' = V'_{E1} = 9,6 \text{ mL}$
- $V' = 14,4 \text{ mL}$
- $V' = 16 \text{ mL}$
- $V' = V'_{E2} = 19,2 \text{ mL}$
- $V' = 25 \text{ mL}$

Préciser les approximations effectuées pour chaque volume.

3.6. Donner l'allure générale de la courbe pHmétrique obtenue.

3.7. Les points d'équivalence pourraient-ils être repérés à l'aide d'indicateurs colorés de pH ? Dans l'affirmative, justifier votre réponse et indiquer l'indicateur choisi parmi ceux proposés.

3.8. Ce dosage pourrait être suivi par conductimétrie.

3.8.1. Indiquer la grandeur physique dont les variations seraient représentées en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé.

3.8.2. Donner en la justifiant l'allure de la courbe obtenue.