

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 .

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 :
$$\text{ZnCl}_{2(aq)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Cl}^-_{(aq)} \quad (1)$$

Q1. Etablir un bilan de matière à l'équilibre en fonction de l'avancement volumique x à l'équilibre, c et c_{HCl} .

En déduire l'équation vérifiée par x .

La résolution numérique de cette équation conduit au graphe de la figure 1 qui représente les variations de $\log(x)$ 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

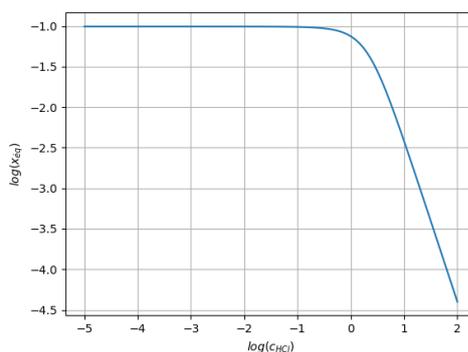


Figure 1

Etablir, en introduisant certaines hypothèses, l'équation des 2 parties rectilignes de la courbe.

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 $36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Q2. En exploitant la figure 1, déterminer la composition de la solution A en $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$ et $\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$.

Q3. À l'aide du document 1, calculer la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique fumant.

Q4. En exploitant la figure 1, déterminer la composition de la solution B en $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$, $\text{ZnCl}_{2(\text{aq})}$.

Q5. Conclure sur l'espèce prédominante contenant l'élément zinc dans chacune des deux solutions.

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 $\text{ZnCl}_{2(\text{s})}$ 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-diphénylthiocarbazon 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.

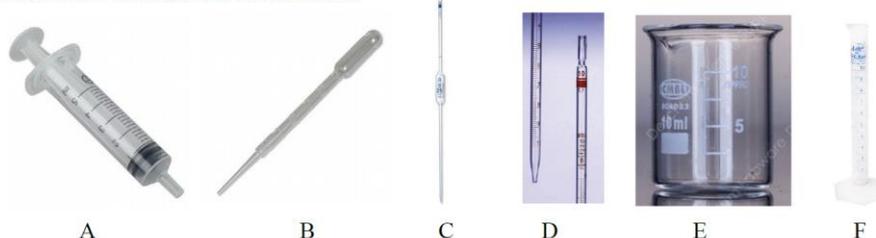
Ce mélange est titré par une solution d'EDTA à la concentration de $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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 :



Q6. 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



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.

Q7. Rappeler les propriétés d'une solution tampon. Calculer le pH de cette solution tampon.

Q8. 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.

Q9. 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.

Q10. Écrire l'équation-bilan de la réaction de titrage sans tenir compte de la présence du tampon acétique.

Q11. 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.

Q12. 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.

Q13. À l'aide du document 2, expliquer comment l'équivalence de ce titrage est repérée en précisant bien les espèces mises en jeu.

Q14. 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

Les constantes thermodynamiques sont données à 25°C .

Constante d'équilibre de la réaction (1) $K_1 = 10^{+0,6}$

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 la réaction de formation globale du complexe $[\text{ZnY}]^{2-}$: $\text{Zn}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow [\text{ZnY}]^{2-}$, $\beta = 10^{+16,7}$

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

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

| 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 |