

Toutes les données nécessaires à la réalisation de cette épreuve sont fournies en fin d'énoncé. Le problème est constitué de deux parties complètement indépendantes.

Le soufre est un élément qui était déjà connu dans l'Antiquité. Il est présent dans plusieurs composés et, avec le sel, la chaux, la houille, le pétrole, est l'une des matières premières de base de l'industrie chimique. Quarante-cinq pour cent de sa production sert à la fabrication d'acide sulfurique, le reste étant utilisé sous forme de soufre pur ou combiné dans, par exemple, les allumettes, les fongicides, les peintures, la poudre noire, les médicaments ou la vulcanisation du caoutchouc.

I L'élément soufre et les sources naturelles de soufre

La production mondiale, qui vient en grande partie de gisements de soufre natif et, pour plus du quart, du gaz naturel, des gaz industriels et du pétrole, a été au moins multipliée par 50 depuis le début du siècle. Le soufre se trouve également en grande quantité, associé à d'autres éléments sous forme de sulfures et de sulfates.

I.A – Configuration électronique, isotopes stables du soufre

I.A.1) Donner la configuration électronique du soufre dans son état fondamental en énonçant les règles utilisées. Préciser quels sont les électrons de cœur et ceux de valence.

I.A.2) En déduire les deux nombres d'oxydation les plus fréquemment rencontrés pour l'élément soufre.

I.A.3) Déduire de la **question I.A.1** la place de l'élément soufre dans la classification périodique. Citer un autre élément appartenant à la même colonne. Que pouvez-vous en déduire ?

I.A.4) Comment évolue l'énergie de première ionisation E_i des éléments au sein d'une même période ? Au sein d'une même colonne ? Commenter brièvement.

Le soufre naturel est constitué de quatre isotopes stables dont deux présents en majorité : $x\%$ de l'isotope ^{32}S et $y\%$ de l'isotope ^{34}S . La masse molaire de l'isotope 34 est de $33,968 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle de l'isotope 32 est de $31,972 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

I.A.5) Calculer les pourcentages isotopiques x et y sachant que la masse molaire atomique du soufre est de $32,066 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et en supposant que les autres isotopes sont en quantité négligeable.

I.A.6) Une des structures du soufre moléculaire est cyclique et de formule brute S_8 . Dans cette structure, les angles $\text{S}-\text{S}-\text{S}$ valent 107° .

a) Donner la structure de Lewis de S_8 .

b) Commenter la valeur de cet angle en vous appuyant sur la méthode VSEPR.

I.B – Précipitation sélective de sulfures métalliques

Les sulfures métalliques font partie des principaux minerais de soufre.

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très soluble dans l'eau. On fait buller du sulfure d'hydrogène $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ sous la pression de 1,0 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. La concentration molaire de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ dans l'eau est alors de $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À 1,0 L de la solution précédente, on ajoute (sans variation de volume) deux sels très solubles : 1,2 g de nitrate de manganèse(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_{2(\text{s})}$ et 1,2 g de nitrate de fer(II) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(\text{s})}$. On peut faire varier le pH de la solution par addition d'acide fort ou de base forte, tout en maintenant la saturation de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ en continuant à faire buller $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$; on admet donc que la concentration molaire en $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ reste égale à $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ indépendamment du pH obtenu.

I.B.1) Classer les sulfures métalliques susceptibles de précipiter par ordre de solubilité décroissante. Justifier en vous appuyant sur les données numériques.

I.B.2) Écrire la condition de précipitation de chacun de ces solides.

I.B.3) Exprimer le pH de début de précipitation en fonction de pK_s pour chacun des sulfures métalliques.

I.B.4) Effectuer l'application numérique pour chaque sulfure métallique et représenter les pH d'apparition des précipités sur un axe gradué.

I.B.5) Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter sélectivement au moins 99% de l'un des ions sans faire précipiter l'autre ?

I.B.6) En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés.

II Dérivés oxygénés du soufre

II.A – Étude de quelques dérivés oxygénés du soufre

Considérons le dioxyde de soufre SO_2 : c'est un gaz incolore, dense et toxique dont l'inhalation est fortement irritante. Il est libéré dans l'atmosphère terrestre par les volcans. Produit par de nombreux procédés industriels, il est soumis à des traitements chimiques pour en limiter les rejets dans l'atmosphère.

II.A.1) Donner la structure de Lewis de cette molécule, l'atome de soufre étant l'atome central. Proposer alors une géométrie pour ce composé.

II.A.2) Que représente l'électronégativité d'un atome ? Comment évolue cette propriété dans une même colonne de la classification périodique ? En déduire qui, de l'oxygène ou du soufre, est l'atome le plus électronégatif.

II.A.3) Lorsque deux atomes différents sont liés par une liaison covalente, les électrons mis en jeu dans la liaison peuvent être plus attirés par un atome que par l'autre. Il en résulte une charge partielle sur chacun des atomes de la liaison et donc un moment dipolaire.

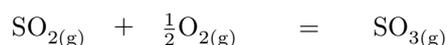
Représenter le vecteur moment dipolaire de la liaison soufre-oxygène.

II.A.4) Une molécule de plus de deux atomes peut posséder un moment dipolaire résultant de l'addition vectorielle des moments dipolaires de chacune de ses liaisons. Le moment dipolaire mesuré du dioxyde de soufre est de 1,65 D (Debye) avec $1 \text{ D} = 0,333 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$. L'angle des deux liaisons S—O est $\alpha = 119^\circ$.

En déduire la valeur de la norme du moment dipolaire de liaison soufre-oxygène.

II.B – Préparation de l'acide sulfurique : procédé de contact

La matière première est le dioxyde de soufre SO_2 . En 1891, BASF découvre un catalyseur efficace pour transformer le dioxyde de soufre en trioxyde de soufre SO_3 : le pentoxyde de divanadium V_2O_5 . La réaction mise en jeu est l'oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène :



II.B.1) Calculer la variance de cet équilibre dans le cas général, puis quand le dioxyde de soufre et le dioxygène sont introduits en quantités stœchiométriques.

II.B.2) a) Grâce aux données thermodynamiques fournies en fin d'énoncé, calculer $\Delta_r H_1^0(298 \text{ K})$, l'enthalpie standard de cette réaction ainsi que $\Delta_r S_1^0(298 \text{ K})$, l'entropie standard de réaction.

b) En supposant que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température, exprimer alors $\Delta_r G^0$, l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T .

II.B.3) Lors de la synthèse industrielle du trioxyde de soufre par le procédé de contact, la réaction est effectuée à 740 K en présence d'un catalyseur : le pentoxyde de divanadium.

La présence d'un catalyseur a-t-elle une influence sur la constante thermodynamique de l'équilibre ? Déterminer la valeur de $K^0(740 \text{ K})$, la constante d'équilibre à 740 K.

II.B.4) Quelle est l'influence, sur l'état d'équilibre, d'une élévation de température à pression constante ?

II.B.5) Quelle est l'influence, sur l'état d'équilibre, d'une élévation de pression isotherme ?

II.B.6) On part d'un mélange comportant le même nombre de moles de dioxygène et de dioxyde de soufre. Exprimer la constante d'équilibre $K^0(740 \text{ K})$ en fonction de la pression totale P et de α , rapport entre la quantité de dioxygène ayant réagi et la quantité de dioxygène initiale. Calculer la pression totale P nécessaire pour obtenir une valeur $\alpha = 0,45$.

II.C – Titrage d'une solution d'acide sulfurique

II.C.1) Titrage pH-métrique et conductimétrique

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont la première acidité est forte.

a) L'acide commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98% en masse de H_2SO_4 , de masse volumique $1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Déterminer la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique commercial.

b) Un volume $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie.

Quelle(s) électrode(s) est (sont) utilisée(s) avec le pH-mètre ?

c) Quels sont les acides présents, en quantités non négligeables, avant tout ajout de la solution titrante ? Justifier avec soin votre réponse.

d) Une simulation de ce titrage est donnée [figure 1](#). Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes : $pH = f(V)$, $\%[\text{HSO}_4^-] = g(V)$ et $\%[\text{SO}_4^{2-}] = h(V)$.

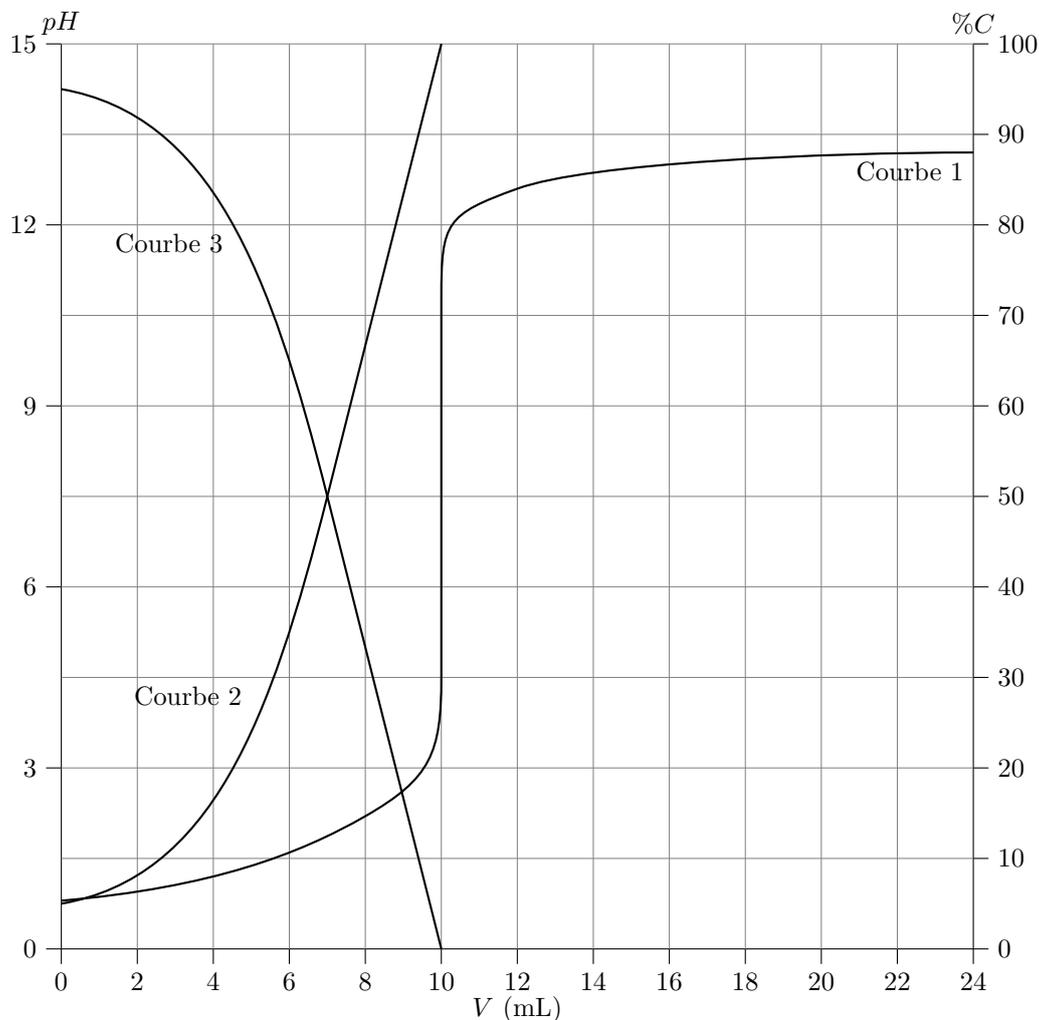


Figure 1 Titrage de l'acide sulfurique

- e) En déduire la ou les réactions prépondérantes qui ont lieu avant l'équivalence. Déterminer la valeur de leur constante d'équilibre à 25°C.
- f) Quelle la concentration molaire C_A de l'acide sulfurique titré?
- g) Le titrage pH-métrique met-il en évidence les deux acidités? Justifier.
- h) Ce titrage est également réalisé par conductimétrie. Les conditions expérimentales sont identiques. Décrire le fonctionnement d'une cellule conductimétrique.
- i) Le conductimètre doit-il être étalonné? Justifier.
- j) En supposant que l'effet de la dilution peut être négligé, représenter l'allure du graphique $\sigma = f(V)$ (V désignant le volume de soude versé). Indiquer, pour chaque partie du graphique, la réaction prépondérante associée et justifier les changements de pente en utilisant les valeurs des conductivités ioniques molaires fournies dans les données.
- k) Combien de volumes équivalents détecte-t-on? Déterminer ces volumes équivalents.
- l) Comparer les deux méthodes : titrage pH-métrique et titrage conductimétrique.

II.C.2) Titrage d'un mélange d'acides : acide sulfurique et dioxyde de soufre dissout dans l'eau

On réalise maintenant le titrage de $V_0 = 40$ mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration molaire C_1 et du dioxyde de soufre dissout (SO_2 , H_2O encore noté H_2SO_3) à la concentration molaire C_2 par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $C_B = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On réalise deux titrages.

- Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes de rouge de métacrésol. Le changement de couleur a alors lieu pour $V_{E1} = 20$ mL.
- Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour $V_{E2} = 32$ mL.

- a) Sur un axe de pH , faire apparaître tous les couples acido-basiques mis en jeu dans ce titrage, ainsi que leur pK_A .
- b) Quelles espèces ont été titrées lors de l'équivalence observée en présence de rouge de métacrésol? En déduire les réactions prépondérantes qui ont eu lieu et déterminer la valeur de leur constante d'équilibre.

- c) Répondre à la même question lors de l'équivalence observée en présence de rouge de crésol.
d) En déduire les valeurs des concentrations C_1 et C_2 des deux acides titrés.

DONNÉES

Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

	H	Fe	Mn	N	O	P	S
Numéro atomique	1	26	25	7	8	15	16
Masse molaire (g · mol⁻¹)	1,0	55,8	54,9	14,0	16,0	31,0	32,1

Données thermodynamiques à 298K

Espèce	pK_S
FeS	17,2
MnS	9,6
Couple	pK_A
H ₂ S/HS ⁻	7,0
HS ⁻ /S ₂ ⁻	13,0
HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	1,9
H ₂ SO ₃ /HSO ₃ ⁻	2,0
HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	7,6
Ion	$\lambda^0(\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
Na ⁺	5,01
H ₃ O ⁺	34,99
HSO ₄ ⁻	5,20
$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	8,00
HO ⁻	19,92

Indicateur	Couleur forme acide	Couleur forme basique	pK_A
Rouge de métacrésol	Rouge	Jaune	1,7
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	8,2

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

$$2,3 \frac{RT}{F} \approx 0,059 \text{ V}$$

Enthalpies standards de formation

$$\Delta_f H^0(\text{SO}_{2(\text{g})}) = -296,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(\text{SO}_{3(\text{g})}) = -395,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Entropies molaires standard

$$S^0(\text{SO}_{2(\text{g})}) = 248,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^0(\text{SO}_{3(\text{g})}) = 256,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^0(\text{O}_{2(\text{g})}) = 205,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

• • • FIN • • •