



Devoir surveillé de chimie n°8

Année scolaire
2010/2011

Classes de PCSI 5,6,7
option PSI

- ❖ Durée de l'épreuve : 2 heures
- ❖ Usage des calculatrices : autorisé
- ❖ Dans tout le problème, on considérera que les solutions aqueuses sont idéales, c'est-à-dire qu'on peut assimiler activité et concentration des solutés.
- ❖ La température est fixée à $T = 298$ K dans tout le problème, température pour laquelle le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 10^{-14}$ et $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06$ V.
- ❖ Le nombre d'Avogadro vaut : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, et le nombre de Faraday vaut $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ❖ On donne la masse molaire du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, et celle du plomb : $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ❖ Les potentiels standard d'oxydoréduction de quelques couples sont donnés dans le tableau ci-dessous :

couple	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	I_2/I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E^0/V	0,56	-0,22	0,53	0,10

Soufre et composés

Le soufre est un élément chimique de la famille des chalcogènes, de symbole S et de numéro atomique $Z = 16$.

C'est un non-métal multivalent abondant, inodore, insipide, et insoluble dans l'eau. Le soufre est surtout connu sous la forme de cristaux jaunes et se trouve dans beaucoup de minéraux (sulfures et sulfates) et même sous forme native, particulièrement dans les régions volcaniques. L'essentiel du soufre exploité est cependant d'origine sédimentaire.

C'est un élément essentiel pour tous les êtres vivants ; il intervient dans la formule de deux acides aminés naturels, la cystéine et la méthionine et, par conséquent, dans de nombreuses protéines.

L'atome de soufre

La composition isotopique naturelle du soufre est de 94,9% de ^{32}S , 0,8% de ^{33}S et 4,3% de ^{34}S .

1) Décrire complètement un atome de ^{32}S :

- le noyau : composition, et ordre de grandeur de la taille en m et de la masse en kg ;
- le cortège électronique : configuration électronique, et ordre de grandeur de la taille en m et de la masse en kg.

2) Donner la position du soufre dans la classification périodique des éléments. La réponse devra être précisément justifiée.

- 3) Quels sont a priori les nombres d'oxydation minimum et maximum auxquels on peut rencontrer le soufre dans les corps composés du soufre ? Justifier.
- 4) Quel est a priori le nombre d'oxydation dans lequel on trouve le soufre dans les molécules organiques, telles la cystéine et la méthionine ? Justifier.
- 5) Calculer la masse molaire du soufre naturel.
- 6) Combien un atome de soufre isolé a-t-il d'électrons célibataires ? Justifier. Donner les triplets de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ) que ces électrons célibataires peuvent posséder.

Structure de deux minerais contenant du soufre

Le procédé d'élaboration du plomb par voie sèche repose sur l'extraction et l'exploitation d'un minerai, le sulfure de plomb PbS ou galène qui possède une structure de type chlorure de sodium.

- 7) Représenter la maille conventionnelle du réseau cristallin de la galène.
- 8) Définir le terme coordinence et donner la coordinence des ions dans cette structure.
- 9) Dans le modèle du cristal ionique parfait, montrer que la structure chlorure de sodium est adaptée lorsque le rayon r_- de l'anion et le rayon r_+ du cation sont tels que :

$$0,414 < \frac{r_+}{r_-} < 0,732$$

On établira bien l'origine et la valeur de chacune des bornes de cet intervalle.

La structure de type chlorure de sodium est-elle adaptée, d'après les valeurs $r(\text{Pb}^{2+}) = 118 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$ des rayons ioniques ?

- 10) Calculer la masse volumique de la galène. La comparer avec la valeur expérimentale : $\rho = 7,58 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La blende est un minerai naturel de zinc de formule ZnS. Le rayon de l'ion Zn^{2+} est $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$.

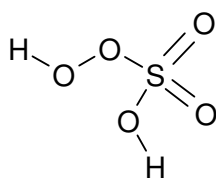
- 11) Pourquoi la blende ne peut-elle pas posséder la même structure cristallographique que la galène ? Quelle est la coordinence alors adoptée par les ions ?
- 12) Sachant que les ions S^{2-} occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées et d'après la coordinence établie à la question précédente, déterminer quel type d'interstices du réseau des S^{2-} est occupé par les cations Zn^{2+} . Combien d'interstices de ce type sont occupés dans une maille ? Justifier.
- 13) Dessiner la maille élémentaire de la blende.
- 14) Déterminer sa masse volumique.

Oxydes de soufre

- 15) Donner la structure de Lewis et étudier la géométrie des oxydes de soufre SO_2 et SO_3 par la méthode VSEPR.
- 16) Quel est le nombre d'oxydation du soufre dans SO_2 et dans SO_3 ? Quelle est la nature de la transformation de SO_2 en SO_3 ?

L'acide peroxomonosulfurique H_2SO_5 est un diacide.

- 17) Compléter la structure de Lewis de H_2SO_5 ci-dessous, en indiquant les doublets non liants nécessaires et les charges formelles s'il y a lieu.



- 18) Préciser le nombre d'oxydation de chaque atome dans H_2SO_5 .
- 19) Écrire selon Lewis la dibase conjuguée de H_2SO_5 : l'ion SO_5^{2-} .
- 20) Quel est le nombre d'oxydation du soufre dans $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$? À quel type de réaction s'apparente l'équation suivante : $(1) \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$
- 21) Conclure sur le caractère prévisible de la réaction (1) en calculant sa constante d'équilibre (relation à établir).
- 22) Calculer le potentiel standard du couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$.

Titration acido-basique

La dissolution des oxydes de soufre dans l'eau conduit à une acidification de celle-ci. Ce phénomène est une des principales causes de l'acidité de certaines pluies, notamment en Europe Centrale ou en Amérique du Nord, où ces gaz étaient rejetés en forte quantité dans l'atmosphère, ce qui a ensuite provoqué le dépérissement de très nombreuses forêts (les pluies acides contiennent aussi de l'acide nitrique).

On titre par de la soude de concentration $C_s = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 (concentration C_1 dans le mélange) et d'acide sulfureux H_2SO_3 (concentration C_2 dans le mélange). Pour simplifier, on considérera que H_2SO_4 est un diacide fort, et que H_2SO_3 est un diacide dont la première acidité est forte et la deuxième acidité est faible et de $\text{p}K_a = 7,6$.

Le titrage est suivi par pH-métrie. On observe deux sauts nets de pH aux volumes $V_{E1} = 15,0 \text{ mL}$ et $V_{E2} = 22,0 \text{ mL}$.

- 23) Montrer que la solution titrée est équivalente à une solution où on aurait apporté séparément les ions H_3O^+ , SO_4^{2-} et HSO_3^- à des concentrations que l'on exprimera en fonction de C_1 et C_2 .
- 24) Écrire les réactions de titrage successives qui se déroulent lors de ce titrage.
- 25) Déduire des volumes V_{E1} et V_{E2} les valeurs des concentrations C_1 et C_2 .
- 26) L'expérimentateur ayant un peu de mal à immerger les électrodes du pH-mètre décide d'ajouter un peu d'eau distillée (10 mL) au début du titrage. Quelle est l'influence de cet ajout sur les valeurs des volumes V_{E1} et V_{E2} relevés aux deux équivalences ?
- 27) À quel volume V de soude versée le pH-mètre indique-t-il $\text{pH} = \text{p}K_a = 7,6$? Justifier soigneusement la réponse, en calculant toutes les concentrations en ce point (espèces majoritaires et minoritaires).
- 28) Quelle est l'influence de l'ajout d'eau distillée par l'expérimentateur sur la valeur du pH au point V calculé à la question précédente ? Expliquer.

Titration redox

Pour terminer, on étudie un titrage : une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_1 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est utilisée pour le titrage de $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ (mesurés à la pipette jaugée) d'une solution de diiode I_2 de concentration C_2 inconnue. Un tel titrage peut être suivi par potentiométrie.

- 29) À quelle catégorie de cristaux appartient le diiode solide ? Comment peut-on expliquer que des cristaux de ce type soient solubles dans de nombreux solvants, alors que ce n'est absolument pas le cas pour d'autres non-métaux, comme par exemple le carbone ?
- 30) Écrire l'équation de la réaction de titrage. Justifier succinctement le choix du titrant.
- 31) Dessiner un montage électrique permettant de suivre ce montage par potentiométrie. Bien préciser la nature des électrodes choisies.
- 32) Donner une allure soignée de la courbe de titrage en justifiant.
- 33) Il faut verser $V_e = 11,2$ mL de thiosulfate de sodium pour atteindre l'équivalence. En déduire la concentration C_2 de la solution de diiode.