

EXERCICE 1 : AUTOUR DU SOUFRE

Partie A – Le dioxyde de soufre

1- Le soufre et l'oxygène apportent tous les deux 6 électrons de valence.

Rque : on peut retrouver cette information en écrivant la configuration électronique de l'atome de soufre et d'oxygène dans leur état fondamental :

- ♦ [S] = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$: les e^- de valence sont ceux présents sur les sous-couches 3s et 3p ;
- ♦ [O] = $1s^2 2s^2 2p^4$: les e^- de valence sont ceux présents sur les sous-couches 2s et 2p.

La molécule de dioxyde de soufre présentera donc : $d = \frac{6 + 2 \times 6}{2} = \underline{9 \text{ doublets d'électrons}}$.

La représentation de Lewis la plus représentative de SO_2 est donc : $\text{O}=\bar{\text{S}}=\text{O}$

On note que dans cette représentation de Lewis, le soufre est entouré de plus de 4 doublets d'électrons : on dit qu'il est hypervalent. Cela est possible car le soufre appartient à la 3^{ème} période du tableau périodique.

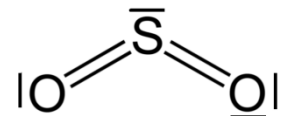
2- Dans cette molécule, l'atome de soufre central est lié à 2 atomes voisins et porte un doublet non liant. Il a donc une géométrie de type AX_2E_1 , qualifiée de coudée.

3- Notons δ le pourcentage ionique de la liaison SO. Par définition : $p_{SO} = \delta \times e \times d_{SO}$.

On en déduit donc que : $\delta = \frac{p_{SO}}{e \times d_{SO}}$

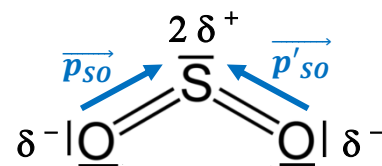
$$\underline{AN} \rightarrow \delta = \frac{1,60 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,60 \cdot 10^{-19} \times 142 \cdot 10^{-12}} \quad \text{soit } \delta = \underline{0,235 = 23,5 \%}$$

4- Une représentation spatiale de la molécule SO_2 tenant compte de son caractère coudé est dessinée ci-contre :

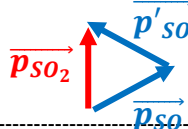


Le soufre est situé dans la même colonne que l'oxygène, mais en-dessous de lui. Le soufre est donc moins électronégatif que l'oxygène. Chaque liaison soufre-oxygène est donc polarisée, le soufre portant une charge partielle positive et l'oxygène une charge partielle négative. Les vecteurs moments dipolaires de liaison \vec{p}_{SO} et \vec{p}'_{SO} sont donc orientés de l'oxygène vers le soufre (de la charge partielle négative vers la charge partielle positive).

On construit le vecteur moment dipolaire \vec{p}_{SO_2} de la molécule SO_2 en additionnant les vecteurs moments dipolaires de liaison \vec{p}_{SO} et \vec{p}'_{SO} .



On constate que \vec{p}_{SO_2} n'est pas nul : la molécule SO_2 est donc POLAIRE.



Partie B – La Jarosite

5- Un solide ionique est électriquement neutre. Or, d'après les données, les ions hydroxyde, sulfate, potassium et fer portent respectivement une charge $-e$, $-2e$, $+e$ et $x e$. On a donc :

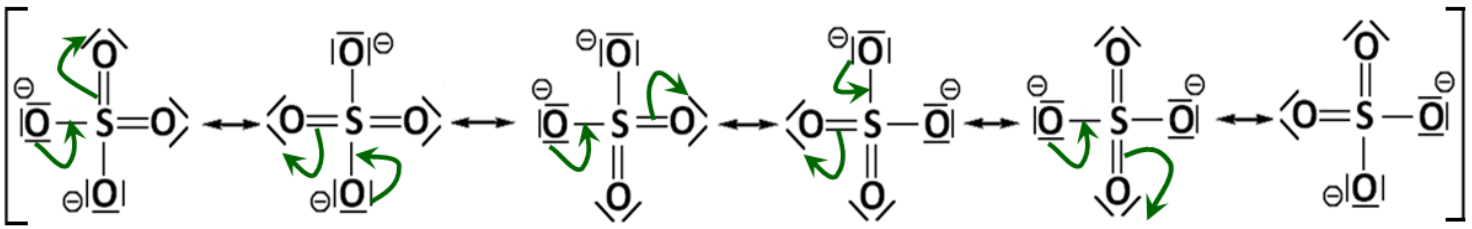
$$1 \times (e) + 3 \times (xe) + 6 \times (-e) + 2 \times (-2e) = 0 \quad \leftrightarrow \quad 1 + 3x - 6 - 4 = 0 \quad \leftrightarrow \quad \underline{x = 3}$$

L'ion fer porte donc 3 charges positives, il s'agit de l'ion Fe^{3+} .

6- Le soufre et l'oxygène apportent tous les deux 6 électrons de valence.

L'ion sulfate présentera donc : $d = \frac{6 + 4 \times 6 + 2}{2} = \underline{16 \text{ doublets d'électrons}}$.

La représentation de Lewis la plus représentative de l'ion sulfate SO_4^{2-} est donc :

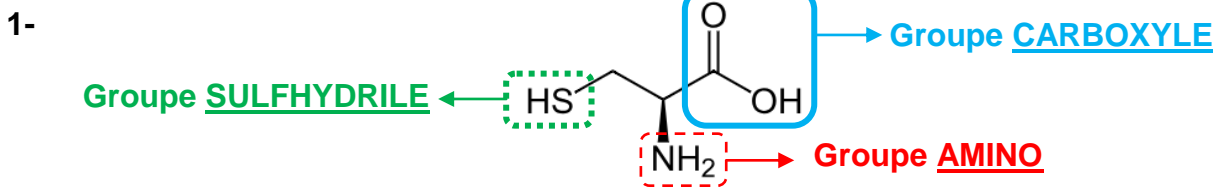


- 7- Dans le dioxyde de soufre, les liaisons Soufre/Oxygène sont purement doubles. En revanche, pour l'ion sulfate, si l'on fait une moyenne des 6 formes mésomères précédentes, on constate que les liaisons Soufre/Oxygène sont intermédiaires entre double et simple.

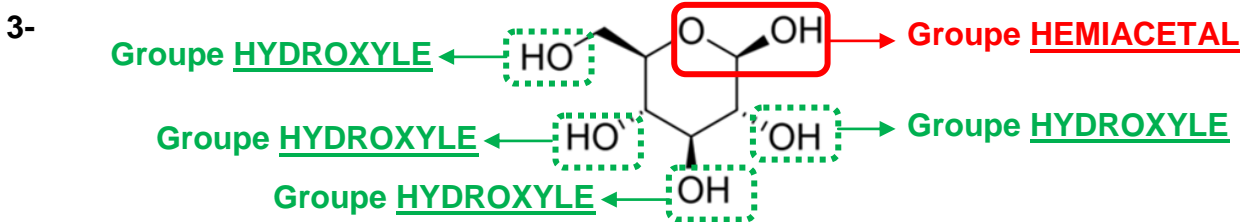
Le caractère double est donc plus marqué pour le dioxyde de soufre que pour l'ion sulfate. Or, une liaison double a une énergie plus importante qu'une liaison simple.

On en déduit donc que l'énergie de liaison Soufre/Oxygène est plus grande dans le dioxyde de soufre que dans l'ion sulfate.

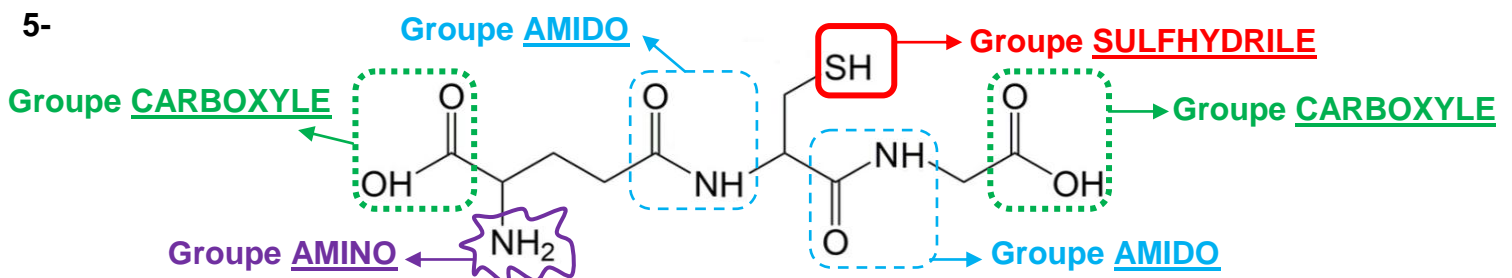
Partie C – Le soufre en biochimie



- 2- Cette molécule est un protide, et plus précisément un acide alfa-aminé (elle possède en effet un groupe carboxyle et un groupe amino portés par le même atome de carbone).



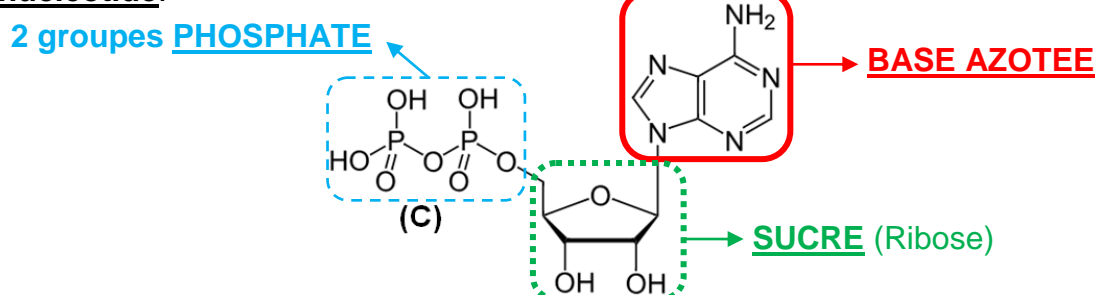
- 4- Cette molécule est un glucide, et plus précisément un ose cyclique (c'est en effet un petit sucre qui possède un groupe hémiacétal et de nombreux groupes hydroxyles).



- 6- Cette molécule est un protide, et plus précisément un tripeptide (association de 3 acides aminés via 2 liaisons peptidiques = liaison C-N des groupes amido).

- 7- ♦ La molécule A est un acide carboxylique avec 16 atomes de carbone. Il s'agit d'un lipide, et plus précisément d'un acide gras saturé (pas de liaison C=C).

♦ La molécule B est l'association d'une base azotée, d'un sucre et de deux groupes phosphate. Il s'agit d'un nucléotide.



EXERCICE 2 : STYLO PLUME ET EFFACEUR

- 1- D'après la loi de Beer-Lambert, dans une solution ne contenant qu'une seule espèce absorbante : $A = \varepsilon \ell c$ avec :
- A l'absorbance de la solution (sans dimension)
 - ε le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 - ℓ l'épaisseur de la solution traversée (en cm)
 - c la concentration de la solution (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

L'indication λ_{max} signifie que le coefficient d'extinction molaire donné correspond ici à la **longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale**.

- 2- Le maximum d'absorption se situe à $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$, c'est à dire dans le jaune. La couleur complémentaire du jaune est le bleu, la solution est donc bleue.

- 3- On lit sur le graphique l'absorbance de la solution pour la longueur d'onde λ_{max} :

$$A(\lambda_{\text{max}}) = 2,0$$

D'après la loi de Beer-Lambert, $C_B = \frac{A(\lambda_{\text{max}})}{\varepsilon \ell}$:

$$\underline{AN} \rightarrow C_B = \frac{2,0}{5,00 \cdot 10^4 \times 1,0} \quad \text{soit } \underline{C_B = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

- 4- ♦ On a préparé $V_B = 100 \text{ mL}$ de solution B en diluant $V'_A = 50 \text{ mL}$ de solution A. Comme il y a un rapport 2 entre le volume V'_A de solution A dilué et le volume V_B de solution fille préparé, on en déduit que la solution A était deux fois plus concentrée que la solution B.

En notant C_A la concentration en bleu d'aniline dans la solution A, on a donc : $C_A = 2 C_B$

Autre rédaction possible : Le volume V_B de solution B à la concentration C_B a été préparé en diluant un volume V'_A de solution A à la concentration C_A . Par conservation de la quantité de matière de bleu d'aniline lors de la dilution : $C_A \cdot V'_A = C_B \cdot V_B$. Donc $C_A = C_B \cdot \frac{V_B}{V'_A}$.

♦ De plus, l'intégralité de la cartouche d'encre s'est répartie dans le volume $V_A = 100 \text{ mL}$ de la solution A. La quantité de matière n_{bleu} de bleu d'aniline présent dans le volume $V_A = 100 \text{ mL}$ de solution A est donc la même que la quantité de matière n_{bleu} de bleu d'aniline présent dans une cartouche d'encre.

Par définition, $n_{\text{bleu}} = C_A \times V_A$ c'est-à-dire : $n_{\text{bleu}} = 2 C_B \times V_A$ OU $n_{\text{bleu}} = C_B \times \frac{V_B}{V'_A} \times V_A$

♦ Par définition, la masse m_{bleu} de bleu d'aniline présent dans une cartouche d'encre est reliée à la quantité de matière n_{bleu} par la relation : $m_{\text{bleu}} = n_{\text{bleu}} \times M_{\text{bleu}}$.

c'est-à-dire : $m_{\text{bleu}} = 2 C_B \times V_A \times M_{\text{bleu}}$ OU $m_{\text{bleu}} = C_B \times \frac{V_B}{V'_A} \times V_A \times M_{\text{bleu}}$

Application numérique : $m_{\text{bleu}} = 2 \times 4,0 \cdot 10^{-5} \times 0,100 \times 737 = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

➔ La cartouche d'encre contient $m = 5,9 \text{ mg}$ de bleu d'aniline.

- 5- La solution A est deux fois plus concentrée que la solution B. En mesurant l'absorbance de la solution A à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$, on aurait donc obtenu une absorbance deux fois plus grande que celle de la solution B. Or, l'absorbance de la solution B était déjà très élevée : il y a donc de fortes chances que le spectrophotomètre sature avec la solution A.

- 6- La forme HB^{2-} possède plus de 7 doubles liaisons conjuguées mais pas la forme H_3B^{2-} , ceci explique que l'une soit colorée et pas l'autre.

EXERCICE 3 : SYNTHÈSE DE L'ACÉTANILIDE

- 1- Le produit (D) est un acide carboxylique contenant deux atomes de carbone : il s'agit donc de **l'acide éthanoïque**.
- 2- L'apparition des cristaux est observée lorsqu'on refroidit le mélange réactionnel. Or, **la solubilité de l'acétanilide dans l'eau diminue quand la température diminue**. Ainsi, en refroidissant le mélange réactionnel, une partie de plus en plus grande d'acétanilide n'est plus soluble et forme une phase qui se distingue du reste du mélange réactionnel.
- Cette phase apparaît sous forme solide car **la température du mélange réactionnel est inférieure à la température de fusion de l'acétanilide** (114 °C).
- 3- Le lavage permet **d'éliminer les impuretés** comme l'acide éthanoïque. Celui-ci étant soluble dans l'eau à toute température, il sera emporté par l'eau qu'on rajoute, que cette eau soit chaude ou froide. Mais on privilégie l'utilisation d'eau froide pour **dissoudre le moins possible d'acétanilide** qui est en revanche plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide.
- 4- Une technique d'analyse spécifique aux solides est la **mesure de leur température de fusion**. On utilise pour cela un **banc Köfler** : il s'agit d'une plaque métallique dont la température augmente de droite à gauche.
- On dépose l'échantillon à analyser sur la partie droite de la plaque puis on le déplace vers la gauche. Lorsque l'échantillon arrive à sa température de fusion, une séparation apparaît avec, d'un côté, quelques gouttes de liquide et, de l'autre, un peu de produit non fondu. La température correspondant à cette frontière entre solide et liquide est la température de fusion du solide.
- 5- ♦ **Spectre 1** :
- # $\sigma_1 = 2800-3000 \text{ cm}^{-1}$: bande forte pour la liaison C-H alcane
$\sigma_2 = 1660 \text{ cm}^{-1}$: bande forte pour la liaison C=O amide
- Or, seul l'acétanilide possède une double liaison C=O et des liaisons C-H de type alcane. On en déduit donc que **le spectre 1 correspond à l'acétanilide**.
- On peut alors attribuer les autres bandes du spectre 1 de la manière suivante :
- # $\sigma_3 = 3200-3300 \text{ cm}^{-1}$: bande forte pour la liaison N-H amide
$\sigma_4 = 1600 \text{ cm}^{-1}$: bande forte pour la liaison N-H amide et/ou C=C aromatique
$\sigma_5 = 1550 \text{ cm}^{-1}$: bande forte pour la liaison N-H amide et/ou C=C aromatique
- ♦ **Spectre 2** :
- Ce spectre ne présentant pas de bande associée à une double liaison C=O ou à des liaisons de type C-H alcane, on en déduit donc que **le spectre 2 correspond à l'aniline**.
- On peut alors attribuer les bandes du spectre 2 de la manière suivante :
- # $\sigma_1 = 3400-3500 \text{ cm}^{-1}$: double bande moyenne pour la liaison N-H d'une amine avec un atome d'azote lié à 2 atomes d'hydrogène
$\sigma_2 = 3000-3100 \text{ cm}^{-1}$: bande moyenne pour la liaison C-H aromatique
$\sigma_3 = 1600 \text{ cm}^{-1}$: bande forte pour la liaison N-H amine (+ éventuellement C=C aromatique)
$\sigma_4 = 1500 \text{ cm}^{-1}$: bande forte pour la liaison C=C aromatique
- 6- Le dépôt (2) correspondant au solide obtenu expérimentalement ne conduit qu'à *une seule tache sur le chromatogramme*. On en déduit donc dans un premier temps que **le solide obtenu expérimentalement est pur**.
- D'autre part, *la tache associée au dépôt (2) a migré à la même hauteur que la tache associée au dépôt (3) correspondant à l'acétanilide commerciale*. Or, deux taches situées à la même hauteur sur un même chromatogramme correspondent à la même espèce chimique. On en déduit donc que **le solide obtenu expérimentalement est de l'acétanilide**.