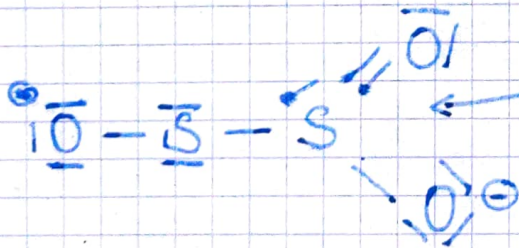
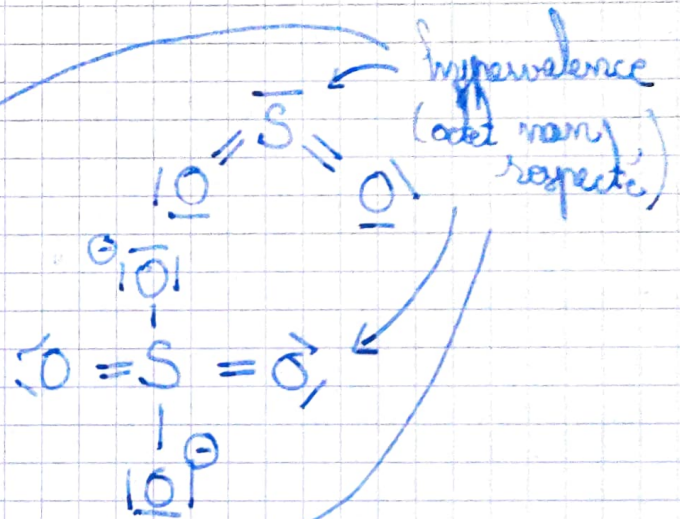
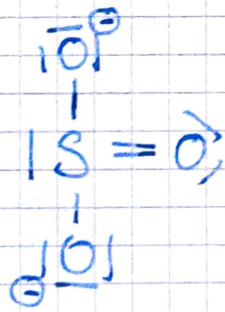


# Correction - DM3

## I - Atomistique

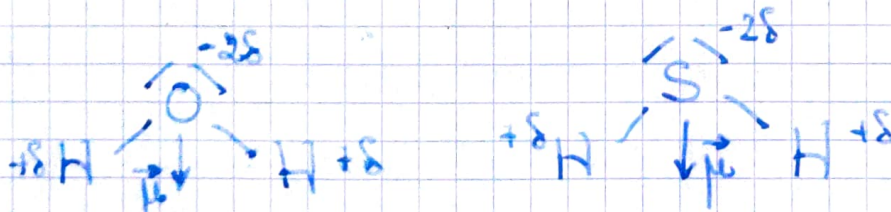
1. Les deux premières périodes du tableau contiennent 2 et 8 éléments (règle du duet et de l'octet) donc le soufre a le numéro atomique  $Z = 2 + 8 + 6 = 16$ .
2. Le soufre se trouve dans la 6<sup>e</sup> colonne et a donc 6 électrons de valence.

3.



Le soufre est hypervalent, d'où les formules proposées.

4.



Dans le tableau périodique, le soufre se situe en dessous de l'oxygène donc il est moins électronégatif. Donc le moment dipolaire de  $\text{H}_2\text{S}$  est plus faible que celui de  $\text{H}_2\text{O}$ . Les interactions attractives sont moins fortes et donc.

il est plus facile de séparer les molécules de  $\text{H}_2\text{S}$ , ce qui explique que les températures de changement d'état soient plus faibles.

5. On cherche à exprimer  $S$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , à partir de  $x$  en  $\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$  (litres de gaz par litre d'eau).

Pour cela on cherche le nombre  $n$  de moles correspondant à  $V = 2,5 \text{ L}$ , on utilise la loi des gaz parfaits :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{10^5 \text{ Pa} \times 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} \approx \frac{250}{2494} \approx 0,1 \text{ mol}$$

Donc  $S \approx 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

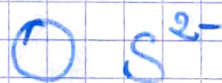
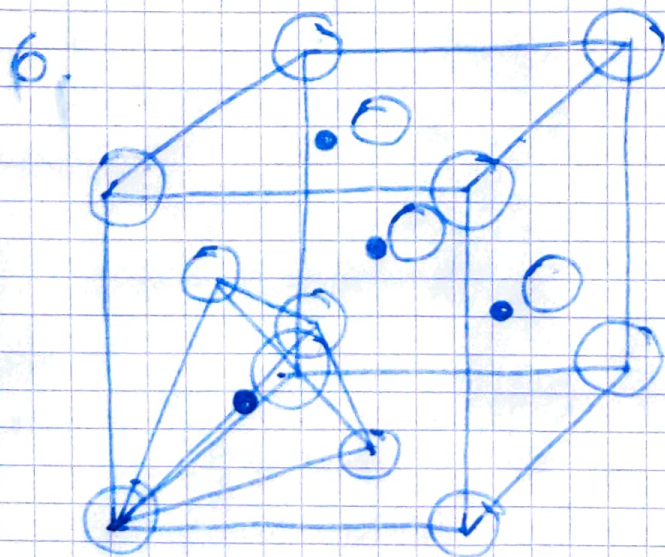
$\text{I}_2$  est une molécule apolaire

$\text{H}_2\text{S}$  est polaire

$\text{HCl}$  et  $\text{NH}_3$  sont très polaires (N et O très électronégatifs)

Donc  $\text{HCl}$  et  $\text{NH}_3$  sont plus solubles dans l'eau; et  $\text{I}_2$  est moins soluble dans l'eau que  $\text{H}_2\text{S}$ .

## 2 - Cristallographie



Un seul site tétraédrique est représenté pour la visibilité.  
Il y en a 8 et 4 sont occupés par  $\text{Zn}^{2+}$

$$7. N_{S^{2-}} = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommes}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{faces}} = 4$$

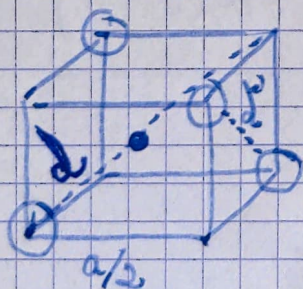
$$N_{Zn^{2+}} = 4 \quad (4 \text{ sites tétraédriques occupés}).$$

Il y a autant d'ions  $S^{2-}$  que  $Zn^{2+}$  donc la chaîne est bien électriquement neutre et sa formule est  $ZnS$ .

$$8. \rho = \frac{M_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times M_S + 4 \times M_{Zn}}{a^3} = 4,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

ou encore  $\rho = 4,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

9. Cette distance se situe le long de la diagonale du petit cube d'arête  $\frac{a}{2}$  dans lequel est inscrit le tétraèdre =



$$\text{On a : } 2d = \frac{a}{2} \sqrt{3}$$

où  $d$  est la distance entre le centre des atomes.

$$\text{Ainsi : } d = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} = 235 \text{ pm}$$

$$\text{Or } R(Zn^{2+}) + R(S^{2-}) = 258 \text{ pm}$$

Il y a donc contact entre les ions, on a une liaison ionique. De plus  $Zn^{2+}$  est entouré de 4 anions donc  $[Zn^{2+}] = 4$ .

De même chaque anion est entouré de 4 cations :  $[S^{2-}] = 4$ .

11. La plus courte distance  $d'$  est sur la diagonale des faces du petit cube :  $d' = \frac{a}{2} \sqrt{2}$

En cas de contact entre ions de signes opposés :

$$\begin{cases} d = R(\text{Zn}^{2+}) + R(\text{S}^{2-}) \\ d' \geq 2R(\text{S}^{2-}) \end{cases}$$

$$\text{Or } d' = a \frac{\sqrt{2}}{2} = a \frac{\sqrt{3}}{4} \times \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = d \times \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$
$$= (R(\text{Zn}^{2+}) + R(\text{S}^{2-})) \times \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Donc : } (R(\text{Zn}^{2+}) + R(\text{S}^{2-})) \times \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \geq 2R(\text{S}^{2-})$$

$$\text{Ou encore : } \boxed{\frac{R(\text{Zn}^{2+})}{R(\text{S}^{2-})} \geq \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1}$$

$$\text{Or } \frac{R(\text{Zn}^{2+})}{R(\text{S}^{2-})} = 0,402 \text{ et } \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,225$$

donc l'inégalité est bien vérifiée.

$$12. \text{ Or } a = \frac{V_{\text{sphère}}}{V_{\text{Maille}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi (R(\text{Zn}^{2+})^3 + R(\text{S}^{2-})^3)}{16\pi \cdot \frac{R(\text{Zn}^{2+})^3 + R(\text{S}^{2-})^3}{a^3}}$$

$$\boxed{C = 0,69}$$

Rq : on a bien  $C \leq 0,74$  qui est la valeur maximale possible pour un cristal dans le modèle des sphères dures.

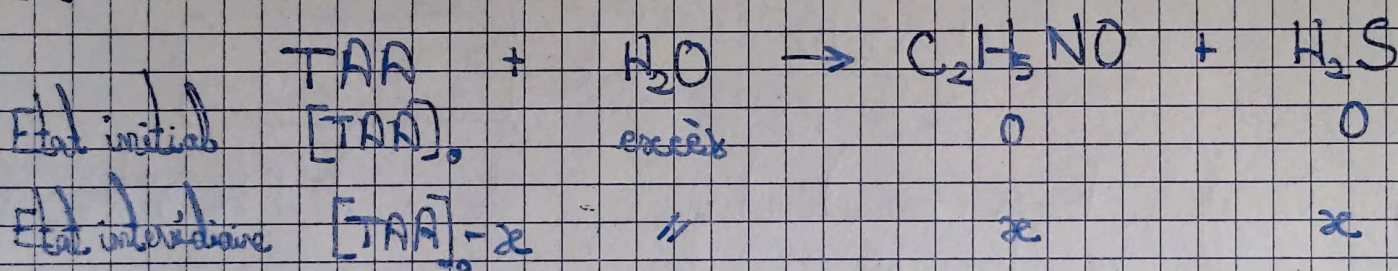
### 3 - Précipitation de la blende

13. La première hypothèse permet de s'assurer que la constante de vitesse  $k$  est constante au cours de la réaction. Elle est valide si le temps caractéristique nécessaire pour

atteindre l'équilibre thermique entre le milieu réactionnel et le thermostat extérieur est court par rapport au temps caractéristique de la réaction. On peut alors considérer que l'on est toujours à l'équilibre thermique avec le thermostat du système de chauffage.

14. Le pH de la solution doit être fixé, pour cela on peut par exemple utiliser une solution tampon.

15. On réalise un tableau d'avancement en concentration:



À l'instant t on a donc:  $[TAA] + [H_2S] = [TAA]_0$

On a supposé ici que comme le milieu est acide, H<sub>2</sub>S est essentiellement présent sous sa forme acide  $[H_2S] \gg [HS^-], [S^{2-}]$

Alors:  $[H_2S] = [TAA]_0 - [TAA]$

Or  $[TAA] = [TAA]_0 \cdot \exp(-k[H_3O^+]t)$  d'après l'équation de la loi de vitesse

et par définition des constantes d'acidité:

$$K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S] \cdot C^0}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-] \cdot C^0}$$

D'où:  $[S^{2-}] = K_{a1} K_{a2} \cdot \frac{C^0}{[H_3O^+]^2} \cdot [H_2S]$

(= 10<sup>-24</sup> pour pH=1 ce qui confirme l'hypothèse)

Ainsi on conclut que:

$$[S^{2-}] = K_{a1} K_{a2} \cdot \frac{C^0}{[H_3O^+]^2} \cdot [TAA]_0 \cdot (1 - e^{-k[H_3O^+]t})$$

16. La pente à l'origine est  $\frac{d[S^{2-}]}{dt}(t=0) \approx \frac{3 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{4 \text{ min}}$   
 $\approx 7,5 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Or, on sait que la tangente à l'origine croise l'asymptote à  $t = \tau$  donc :

$$\frac{d[S^{2-}]}{dt}(t=0) = \frac{1}{\tau} \times [S^{2-}](t=\infty)$$

Ainsi :  $\tau = \frac{1,55 \cdot 10^{-17}}{7,5 \cdot 10^{-19}}$  soit  $\boxed{\tau = 21 \text{ min}}$

où  $\tau$  est le temps caractéristique :  $\frac{1}{\tau} = k[H_3O^+]$

et  $[H_3O^+] = C^0 \cdot 10^{-\text{pH}} = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Donc :  $k = \frac{1}{\tau [H_3O^+]} = \frac{10}{21} \approx \boxed{0,5 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}}$

17. On a d'après la courbe à  $t = 3 \text{ min}$  :  $[S^{2-}] = 2 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 et  $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en supposant que le précipité commence tout juste à se former.

Alors :  $Q = \frac{[S^{2-}] \cdot [Zn^{2+}]}{C^{0,2}} = 2 \cdot 10^{-19} \geq K_s = 10^{-20}$

Donc on s'attend bien à avoir formation de précipité à cette date-là (et même avant, mais la cinétique retarde la formation du précipité).

18. On peut supposer que le précipité va maintenir la concentration en  $S^{2-}$  constante à  $2 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et donc la vitesse de réaction sera constante.

$$\left. \frac{d[S^{2-}]}{dt} \right|_{\text{réaction TAA}} = - \left. \frac{d[S^{2-}]}{dt} \right|_{\text{précipitation}} = \underbrace{\frac{[S^{2-}]_{\infty} - [S^{2-}]}{2}}_{\text{d'après Q16}}$$

le  $S^{2-}$  produit précipite instantanément

D'où :

$$\left. \frac{d[S^{2-}]}{dt} \right|_{\text{précipitation}} \approx 6,4 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Et donc pour précipiter tout le zinc il faut un temps  $\Delta t$  tel que :

$$\left. \frac{d[S^{2-}]}{dt} \right|_{\text{précipitation}} \times \Delta t = [Zn^{2+}]$$

D'où :

$$\Delta t = \frac{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{6,4 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ min}$$

$$\approx 3 \cdot 10^{11} \text{ années}$$

On ne précipitera jamais tout le zinc sous forme de blende avec ce procédé car la cinétique est beaucoup trop lente, mais on pourra tout de même former  $ZnS$  avec cette méthode.