

Test du 6/09/25

Chimie 9h00 – 10h00

On respectera les consignes de présentation, de rédaction et d'applications numériques données au début du test de Physique.

Le soufre

Les données numériques nécessaires à la résolution du problème sont regroupées à la fin de l'énoncé.

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

On le trouve dans beaucoup de minéraux (sulfures et sulfates) et même sous forme native, particulièrement dans les régions volcaniques.

I. Structure électronique du soufre et de composés oxygénés du soufre.

1- Donner la configuration électronique de l'atome de soufre dans l'état fondamental.

On considère les espèces suivantes : SO_3 , SO_4^{2-} , l'atome de soufre est l'atome central.

2- Proposer un schéma de Lewis pour chacune de ces deux espèces.

II. Structure cristalline de la blende.

Le principal minerai de zinc est le sulfure de zinc ZnS de type blende. La blende, appelée aussi sphalérite, est la variété allotropique du sulfure de zinc qui cristallise dans le système cubique. Le cristal de blende ZnS est constituée d'un réseau cubique à faces centrées d'ions S^{2-} avec occupation de la moitié des sites tétraédriques par les ions Zn^{2+} .

3- Dessiner la maille conventionnelle et donner la coordinence des ions Zn^{2+} et S^{2-} .

4- Donner la formule littérale de la masse volumique ρ de la blende en fonction du paramètre a de la maille, de la constante d'Avogadro N_A et des masses molaires du zinc $M(Zn)$ et du soufre $M(S)$.

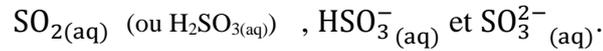
5- Calculer la plus petite distance entre les ions Zn^{2+} et S^{2-} dans la structure blende en fonction du paramètre a de la maille. La comparer aux rayons ioniques donnés et interpréter ce résultat.

III. Solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau et dosages

Le dioxyde de soufre est soluble dans l'eau suivant l'équilibre :



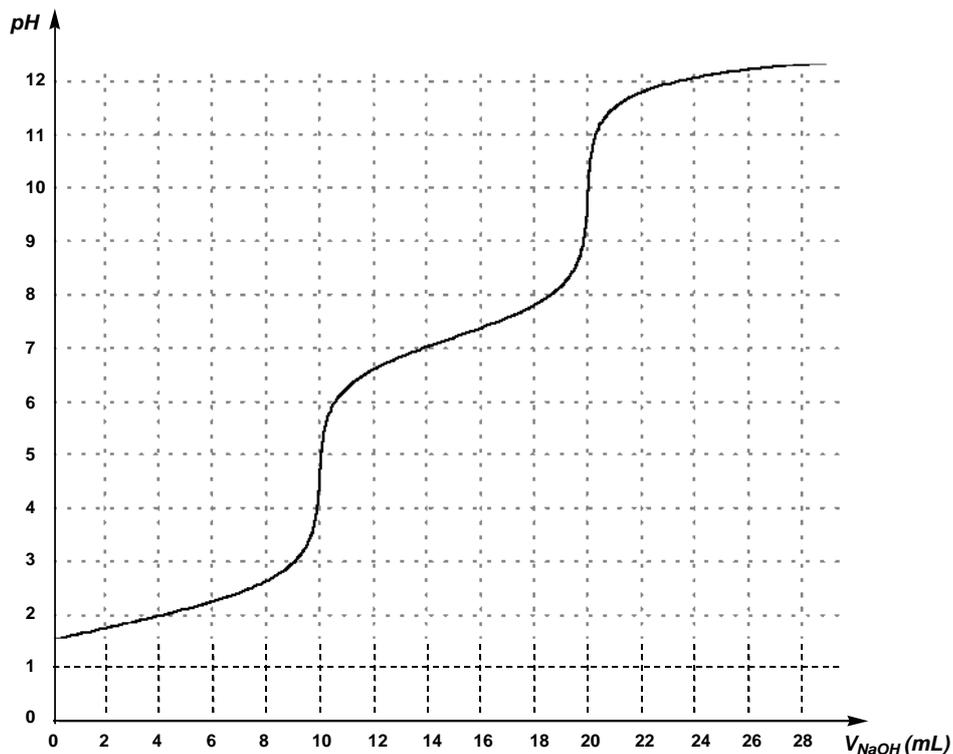
Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide faible dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont :



La température est fixée à 298 K et la pression totale est maintenue à 1 bar.

Dosage d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre :

On étudie le dosage d'un volume $V=10,0$ mL d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre, de concentration notée c_{SO_2} , par une solution aqueuse de soude, NaOH, de concentration $c_{\text{NaOH}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V_{NaOH} le volume de soude versé. La courbe de pH a été modélisée et représentée ci-dessous :



Courbe de dosage d'une solution de $\text{SO}_2(\text{aq})$ par une solution aqueuse de soude

- 6- Déterminer graphiquement les pKa des différents couples de ce diacide.
- 7- Ecrire les équations des réactions ayant lieu au cours du dosage. Exprimer les valeurs de leurs constantes thermodynamiques d'équilibre en fonction des constantes d'acidité $K_a(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-)$, $K_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-})$ et du produit ionique de l'eau K_e puis calculer leurs valeurs numériques.
- 8- Pourquoi observe-t-on lors de ce dosage deux sauts de pH ? Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre c_{SO_2} .

Dosage d'un mélange :

On étudie maintenant le dosage d'un volume $V = 40$ mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ et du dioxyde de soufre dissous à la concentration c_{SO_2} par de la soude de concentration $c_{\text{NaOH}} = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On observe seulement deux sauts de pH. Le premier saut appelé première équivalence a lieu pour un volume de soude versé $V_{E1} = 20$ mL. Le deuxième saut ou deuxième équivalence pour un volume de soude $V_{E2} = 32$ mL. L'acide sulfurique est un diacide dont la première acidité est forte et la deuxième est faible avec un pK_a de 1,9.

9- Ecrire les quatre réactions de dosage des deux diacides et calculer leurs constantes d'équilibre.

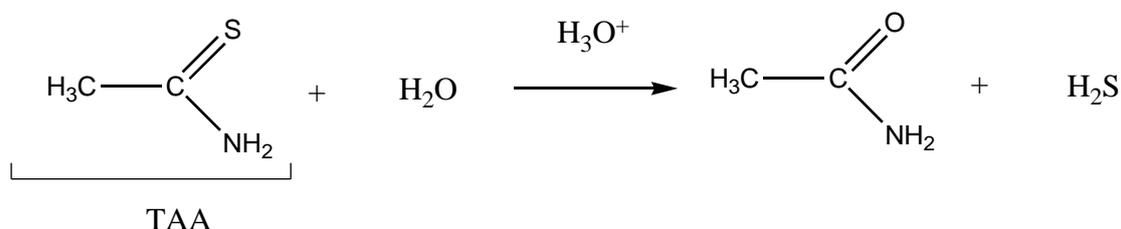
10- Expliquer pourquoi on n'observe que deux sauts de pH. Lors de la première équivalence, plusieurs espèces sont dosées en même temps, lesquelles ?

11- En déduire les valeurs des concentrations des deux acides titrés.

IV. Précipitation du sulfure de zinc.

Il est possible de précipiter ZnS dans l'eau selon la réaction $\text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{S}_{(aq)}^{2-} = \text{ZnS}_{(s)}$. On notera K_s la constante de solubilité correspondante.

Afin de mieux contrôler la taille et la morphologie des particules de ZnS , on a recours à une précipitation dite homogène où l'on génère H_2S in-situ par décomposition à chaud de thioacétamide TAA en milieu acide selon la réaction globale:



La cinétique de décomposition suit une loi du type : $-\frac{d[\text{TAA}]}{dt} = k[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{TAA}]$

la constante cinétique k dépendant de la température selon une loi de type Arrhenius.

Dans la suite nous ferons les hypothèses suivantes :

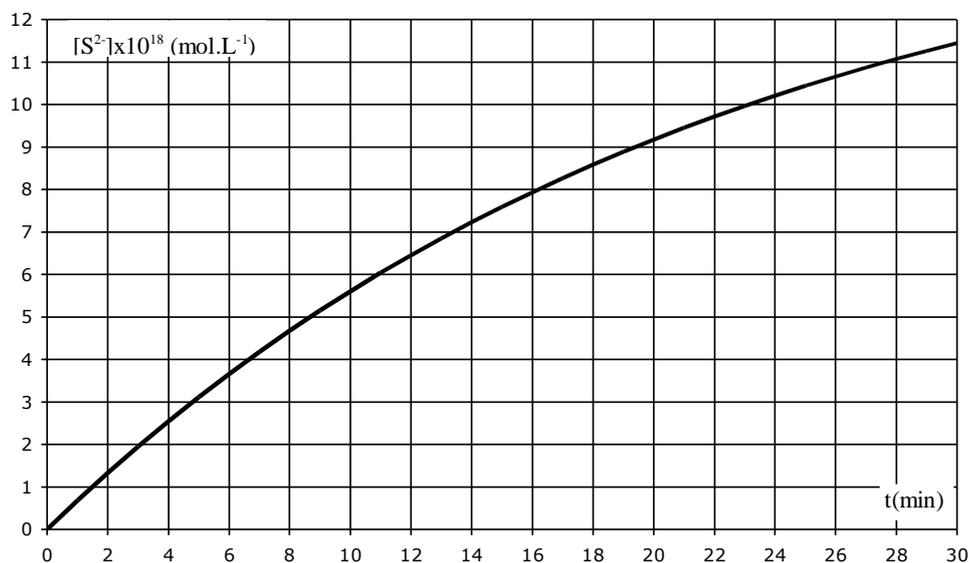
- le milieu est chauffé instantanément à la date $t=0$ à la température de travail T_0 , qui reste fixe pendant toute l'expérience
- $[\text{H}_3\text{O}^+]$ peut être considéré comme constant pendant toute l'expérience.

12- Avec ces hypothèses, exprimer la concentration en thioacétamide TAA en fonction du temps t , de $[\text{TAA}]_0$ la concentration initiale en TAA, de k , et de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

13- Exprimer la concentration en ions sulfures $[\text{S}^{2-}]$ en fonction des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} du diacide H_2S , de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et de $[\text{H}_2\text{S}]$.

14- En l'absence de tout phénomène de précipitation, exprimer la concentration en ions sulfures $[S^{2-}]$ en fonction du temps t , de $[TAA]_0$ la concentration initiale en TAA, de k , de $[H_3O^+]$ et des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} du diacide H_2S .

Dans les conditions: $[TAA]_0 = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $pH=1$ on obtient selon le modèle précédent la courbe $[S^{2-}] = f(t)$ suivante :



15- Sachant que l'asymptote de cette courbe est proche de $[S^{2-}]_{t \rightarrow \infty} = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, déterminer la valeur de k .

Données :

Numéros atomiques : $Z(C) = 6$, $Z(O) = 8$, $Z(S) = 16$ et $Z(Cl) = 17$

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(C) = 12$, $M(O) = 16$ et $M(S) = 32$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Structure de la blende :

paramètre de maille $a = 540 \text{ pm}$

rayons ioniques $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$

Produit ionique de l'eau à 298K ; $K_e = 10^{-14}$