

Le soufre (Mines 2008 PSI)

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

1. Le numéro atomique du soufre S est $Z = 16$. On en déduit, d'après la règle de Klechkowski sa structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

2. S et O possèdent 6 électrons de valence, Cl en possède 7.

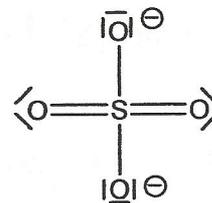
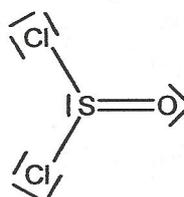
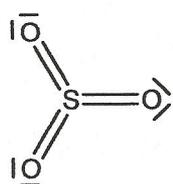
Pour les différentes espèces considérées on alors :

SO_3 : 24 électrons de valence, soit 12 doublets ;

$SOCl_2$: 26 électrons de valence, soit 13 doublets ;

SO_4^{2-} : 32 électrons de valence, soit 16 doublets.

d'où les structures de Lewis :



3. D'après la méthode VSEPR, on a alors

structure : AX_3
géométrie : triangulaire plane



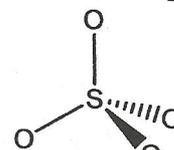
angles de liaison : 120°

AX_3E
pyramidale



$< 109^\circ$

AX_4
tétraédrique



$109^\circ 28'$

II. Structure cristalline de la blende.

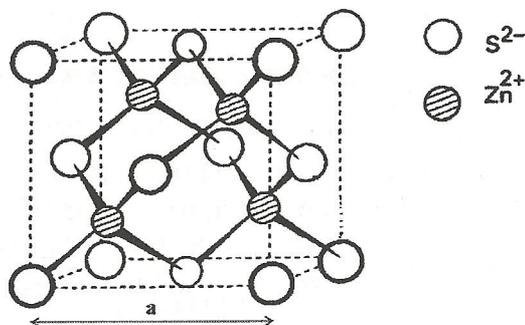
4. Coordinence [4,4]

5. La population de la maille est de 4 ions Zn^{2+} et de 4 ions S^{2-} , d'où l'expression de la masse volumique :

$$\rho = \frac{4[M(Zn) + M(S)]}{N_A a^3}$$

6. La plus petite distance Zn^{2+}/S^{2-} est le quart de la diagonale du cube, soit : $a \frac{\sqrt{3}}{4} \approx 540 \frac{7/4}{4} = 236 \text{ pm}$.

Or on a : $r(Zn^{2+}) + r(S^{2-}) = 258 \text{ pm} > 236 \text{ pm}$. En conclusion on peut considérer que le modèle ionique pur n'est pas correct pour ce cristal (liaison iono-covalente).



III. Précipitation du sulfure de zinc.

7. La première hypothèse permet de faire une étude cinétique à température constante, de manière à ce que la constante de vitesse k soit bien constante au cours de l'expérience. Pour que cette hypothèse soit valide, il faut travailler dans une enceinte thermostatée en ayant préalablement thermostaté les 2 solutions avant de les mélanger.

8. L'hypothèse de pH constant est réaliste si on utilise une solution tampon ou si la concentration initiale en ions H_3O^+ est grande devant celle du TAA (au minimum 10 fois plus grande).

9. En intégrant la loi de vitesse (avec k et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ constants), on obtient :

$$[\text{TAA}] = [\text{TAA}]_0 e^{-k[\text{H}_3\text{O}^+]t}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, on a, à tout instant :

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{TAA}]_0 - [\text{TAA}] = [\text{TAA}]_0 (1 - e^{-k[\text{H}_3\text{O}^+]t})$$

Les expressions $K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]C^\circ}$ et $K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]C^\circ}$ des 2 constantes d'acidité

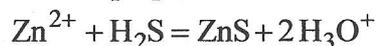
donnent : $[\text{S}^{2-}] = K_{a1}K_{a2} \frac{[\text{H}_2\text{S}]C^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$, soit :
$$[\text{S}^{2-}] = K_{a1}K_{a2} \frac{[\text{TAA}]_0 C^{\circ 2} (1 - e^{-k[\text{H}_3\text{O}^+]t})}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

10. La concentration suit une loi du type : réponse indicielle d'un passe bas d'ordre 1, de constante de temps $\tau = \frac{1}{k[\text{H}_3\text{O}^+]}$. En utilisant la méthode « des 63% » on lit sur la courbe la

valeur de τ à l'abscisse qui correspond à $[\text{S}^{2-}] \times 10^{18} = 15 \times 0,63 = 6,3 + 3,15 = 9,45$, soit $\tau = 21 \text{ min}$. On en déduit : $k = \frac{1}{\tau[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10}{21} = \frac{8,4 + 1,6}{21} \approx 0,48 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$

11. On lit sur le graphe juste avant la précipitation : $[\text{S}^{2-}] = 2 \cdot 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Donc $Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{C^{\circ 2}} = 0,1 \times 2 \cdot 10^{-18} = 2 \cdot 10^{-19}$. Donc $Q > K_S$ et l'affinité $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K_S}{Q} < 0$: la réaction a lieu dans le sens inverse, celui de formation du précipité.

12. En présence d'ions Zn^{2+} , la réaction prépondérante en solution est :



En supposant cette réaction totale et rapide et en supposant le milieu tamponné (soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{cte}$, le temps nécessaire pour précipiter tout le zinc est égal au temps nécessaire pour dissocier la moitié (soit $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) du TAA.

Ce temps est donc le temps de demi réaction, qui pour une réaction d'ordre 1, comme ici vaut : $t = \frac{\ln 2}{K} = \frac{\ln 2}{k[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{0,7}{0,48 \times 0,1} = \frac{7}{0,48} = \frac{14}{(1 - 0,04)} \approx 14 \times (1,04) = 14,6 \text{ min}$.

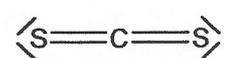
IV. Détermination de grandeurs thermodynamiques.

13. Pour la « réaction » : $\text{CS}_{2(\ell)} = \text{CS}_{2(\text{g})}$ on a $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CS}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ(\text{CS}_{2(\ell)})$

ainsi que $\Delta_r H^\circ = M_{\text{CS}_2} L_{\text{vap}}$ d'où :
$$\Delta_f H^\circ(\text{CS}_{2(\text{g})}) = \Delta_f H^\circ(\text{CS}_{2(\ell)}) + M_{\text{CS}_2} L_{\text{vap}}$$

Numériquement : $\Delta_f H^\circ(\text{CS}_{2(\text{g})}) = 88 + 76 \times 0,36 = 115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

14. L'atome de carbone possède 4 électrons de valence et l'atome de soufre 6. Donc CS_2 possède 16 électrons de valence, soit 8 doublets. D'où le schéma de Lewis ci-contre.



Pour la réaction $\text{CS}_{2(g)} = \text{C}_{(g)} + 2\text{S}_{(g)}$,

on a en notant $D_{\text{C=S}}$ l'enthalpie de dissociation de la liaison C=S : $\Delta_r H^\circ = 2D_{\text{C=S}}$

et d'après la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(g)}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{S}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CS}_{2(g)})$

$$\text{d'où : } D_{\text{C=S}} = \frac{\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CS}_{2(g)})}{2} + \Delta_f H^\circ(\text{S}_{(g)}) = 578 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

15. De manière analogue, on obtient pour CO_2 :

$$D_{\text{C=O}} = \frac{\Delta_f H^\circ(\text{C}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)})}{2} + \Delta_f H^\circ(\text{S}_{(g)}) = 804 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

16. Le schéma de Lewis de OCS (16 électrons de valence, donc 8 doublets) est : $\langle \text{O}=\text{C}=\text{S} \rangle$
Cette molécule possède donc une liaison C=O et une liaison C=S.

Pour la réaction : $\text{COS}_{(g)} = \text{C}_{(g)} + \text{S}_{(g)} + \text{O}_{(g)}$,

on a : $\Delta_r H^\circ = D_{\text{C=S}} + D_{\text{C=O}}$

et d'après la loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{S}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{COS}_{(g)})$

$$\text{d'où : } \Delta_f H^\circ(\text{COS}_{(g)}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(\text{S}_{(g)}) - D_{\text{C=S}} - D_{\text{C=O}} = -139 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

17. Pour la réaction d'équation : $2 \text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2 \text{SO}_{3(g)}$ la loi de Hess conduit à :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_{3(g)}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_{2(g)}) = -198 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique ce qui est normal pour une combustion.

On a de même :

$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(\text{SO}_{3(g)}) - 2S^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - S^\circ(\text{O}_{2(g)}) = -187 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Le signe négatif est cohérent avec la diminution de la quantité de matière gazeuse.

$$\text{18. Par définition : } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -198 + 0,187T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{19. On sait que : } \ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = \frac{2,38 \cdot 10^4}{T} - 22,5$$

20.

a) D'après la loi de modération de Van't Hoff une augmentation de température à pression constante entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire ici dans le sens inverse, celui de formation de SO_2 .

b) D'après la loi de modération de le Châtelier une augmentation de pression à température constante entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz c'est-à-dire ici dans le sens direct, celui de formation de SO_3 .

c) Une introduction de diazote (gaz inactif) à T et P constantes entraîne une augmentation de volume et donc, pour la réaction le même effet qu'une diminution de pression, donc une évolution dans le sens inverse, celui de formation de SO_2 .