

SESSION 2003

Concours : EXTERNE
Section : Physique - Chimie

ÉPREUVE N°2

Composition de chimie avec applications

(Coefficient : 2,5 - Durée : 4 heures)

*Matériel autorisé : calculatrice
 papier millimétré.*

Le barème indiqué correspond à une notation sur 100 points qui sera ramenée à 20 points après correction.

Pour chacune des sections, les candidats sont invités à respecter l'ordre des questions avec leur numérotation exacte. En cas de non réponse, ils devront laisser un espace après le numéro de la question pour indiquer clairement que celle-ci n'a pas été traitée.

Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Les correcteurs tiendront le plus grand compte du soin et de la présentation de la copie.

LE SOUFRE ET SES COMPOSÉS

Données : (Les valeurs des constantes thermodynamiques sont données à 298 K)

- Constantes d'acidité : pour H_2S : $pK_{a1} = 7,2$ et $pK_{a2} = 13,0$
 pour H_2SO_3 : $pK_{a1} = 1,8$ et $pK_{a2} = 7,2$
 pour H_2SO_4 : première acidité forte, $pK_{a2} = 2,0$
 pour H_2O : $pK_e = 14,0$ (produit ionique de l'eau)
- Produits de solubilité : pour $Tl_2S(s)$: $pK_{SI} = 22,0$
 pour $MnS(s)$: $pK_{S2} = 14,8$
 pour $Mn(OH)_2(s)$: $pK_{S3} = 13,4$
- Potentiels standards : $E^\circ_1 = E^\circ(S(s)/H_2S(aq)) = 0,14 \text{ V}$
 $E^\circ_2 = E^\circ(S(s)/H_2S(g)) = 0,17 \text{ V}$
 $E^\circ_3 = E^\circ(SO_2(g)/S(s)) = 0,45 \text{ V}$
 $E^\circ_4 = E^\circ(O_2(g)/H_2O(l)) = 1,23 \text{ V}$
 $E^\circ_5 = E^\circ(HSO_4^-/H_2SO_3) = 0,20 \text{ V}$
 $E^\circ_6 = E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$
 $E^\circ_7 = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
 $E^\circ_8 = E^\circ(I^3-/I^-) = 0,54 \text{ V}$
 $E^\circ_9 = E^\circ(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 1,96 \text{ V}$

On prendra : $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,059 \text{ V}$

- Caractéristiques du corps pur naphthalène :
 Masse molaire : $M_1 = 128,2 \text{ g mol}^{-1}$;
 Sous la pression totale $P = 1 \text{ bar}$, température de cristallisation : $80,2^\circ\text{C}$;
 Enthalpie standard molaire de fusion $L_1 = 19,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (considérée indépendante de la température).
- Numéros atomiques : $Z_H = 1$; $Z_C = 6$; $Z_O = 8$; $Z_S = 16$
- Masses molaires atomiques : de l'hydrogène $M_H = 1,01 \text{ g.mol}^{-1}$
 du carbone $M_C = 12,01 \text{ g.mol}^{-1}$
 de l'oxygène $M_O = 16,00 \text{ g.mol}^{-1}$
 du sodium $M_{Na} = 22,99 \text{ g.mol}^{-1}$
 du soufre $M_S = 32,05 \text{ g.mol}^{-1}$
 du chlore $M_{Cl} = 35,45 \text{ g.mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- $T(K) = 273,15 + \theta (^\circ\text{C})$
- Pour tout le devoir, on confondra activités et concentrations.

Le sujet est composé de deux grandes sections A et B indépendantes ; il est vivement conseillé aux candidats des les aborder toutes les deux.

Chaque section contient plusieurs parties indépendantes.

SECTION A : LES DIVERS DEGRÉS D'OXYDATION DU SOUFRE (60 points)

I) LE SOUFRE AU DEGRÉ D'OXYDATION –II

1) COMPARAISON ENTRE H_2S ET H_2O

On se propose dans cette partie de comparer quelques propriétés du sulfure de dihydrogène et de l'eau. Des réponses succinctes sont attendues.

- a) Donner les configurations électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome de soufre.
- b) Préciser dans quelle(s) colonne(s) de la classification périodique se trouvent l'oxygène et le soufre.
- c) Comparer les rayons de l'atome de soufre et de l'atome d'oxygène ainsi que leur potentiel de première ionisation et leur électronégativité.
- d) Donner les notations de Lewis de la molécule d'eau et de la molécule de sulfure de dihydrogène.
- e) Décrire les géométries prévisibles pour chacune de ces deux molécules, par la méthode VSEPR.

On donne les températures de fusion suivantes (sous pression atmosphérique) :

$$T_{\text{fusion}}(H_2O) = 0\text{ }^{\circ}\text{C} ; T_{\text{fusion}}(H_2S) = -85\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

- f) Compte-tenu de la position respective de S et de O dans la classification périodique, ces résultats sont-ils prévisibles si on ne considère que les interactions de Van der Waals ? Justifier brièvement votre réponse.
- g) Préciser l'autre interaction que l'on peut envisager. Expliquer alors les résultats observés.

On se propose d'étudier les spectres IR du sulfure d'hydrogène et de l'eau en phase gazeuse.

- h) Donner en justifiant votre réponse, la position comparée des bandes de vibration des liaisons S-H et O-H.

2) PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DES SULFURES

- a) Calculer en le justifiant le pH d'une solution aqueuse de sulfure de dihydrogène à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ à 298K.

On fait varier le pH d'une solution saturée en sulfure de dihydrogène par addition d'acide fort (ou de base forte) en solution concentrée. On admettra que la variation de volume consécutive à cette addition est négligeable. On maintient la saturation en sulfure de dihydrogène tout au long de l'expérience.

On considèrera que dans une solution aqueuse saturée en sulfure de dihydrogène, à l'équilibre $[H_2S]_{\text{sat}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ à 298K.

- b) Exprimer $\log_{10} \frac{[S^{2-}]}{c^\circ}$ en fonction du pH de la solution à l'équilibre, des constantes d'acidité et de $\log_{10} \frac{[H_2S]_{\text{sat}}}{c^\circ}$. On rappelle que c° est la concentration de référence à 1 mol.L^{-1} .

Une solution contient $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate de manganèse(II) $Mn(NO_3)_2$ et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrate de thallium(I) $TlNO_3$. On la sature en sulfure de dihydrogène après l'avoir tamponnée à un pH choisi, sans que ces opérations aient entraîné une variation notable du volume de la solution.

- c) Déterminer dans quel domaine de pH il faut opérer pour précipiter le sulfure de thallium(I) Tl_2S sans précipiter ni le sulfure de manganèse(II) MnS ni le dihydroxyde de manganèse(II) $Mn(OH)_2$.
- d) Déterminer dans quel domaine de pH il faut opérer pour précipiter le sulfure de manganèse(II) sans précipiter le sulfure de dithallium(I), ni le dihydroxyde de manganèse(II).
- e) Calculer le pourcentage d'ions thallium précipités, à l'équilibre, si on a tamponné la solution à pH = 6,0.

II) LE SOUFRE AU DEGRÉ D'OXYDATION 0

1) ALLOTROPIE DU SOUFRE À L'ÉTAT SOLIDE

Le soufre existe à l'état solide sous deux formes cristallines, orthorhombique S_α et monoclinique S_β . (aucune connaissance sur ces structures cristallines n'est nécessaire pour la résolution du problème). La température de transition entre les deux variétés allotropiques est de $95,5^\circ\text{C}$ sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

A 25°C , les enthalpies standard de réaction pour la combustion de S_α et S_β en dioxyde de soufre sont respectivement de $\Delta_r H^\circ_1 = -296,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ_2 = -299,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- a) En déduire l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_{298,15}$ pour la transition $S_\alpha \rightarrow S_\beta$.
- b) En supposant $\Delta_r H^\circ_T$ et $\Delta_r S^\circ_T$ indépendantes de la température, calculer l'entropie standard de réaction pour cette transition.
- c) Indiquer la variété stable à 25°C .

Les volumes molaires sont de $15,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour S_α et $16,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour S_β (ils sont considérés comme indépendants de la température et de la pression).

- d) Déterminer l'élévation de la température de transition lorsque la pression augmente de 10 bar (on pourra utiliser la relation de Clapeyron).

Les solides S_α et S_β sont peu solubles dans les solvants usuels. Pour un solvant et une température donnés, on désigne par r le rapport de la solubilité de la variété la plus soluble à celle de la variété la moins soluble.

- e) Déterminer la variété la plus soluble à 25°C . (On rappelle que les deux variétés allotropiques ont la même forme dissoute).
- f) Relier r (rapport de la solubilité du soufre β sur celle du soufre α) à l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_T$ et calculer r à $25,0^\circ\text{C}$ et à $95,5^\circ\text{C}$.

2) CRYOSCOPIE : APPLICATION À LA DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DU SOUFRE SOLIDE

Dans cette partie, on considérera la pression totale égale à 1 bar.

Le corps simple soufre à l'état solide est formé de molécules S_n .

On cherche à connaître la valeur de n à partir de mesures de températures de cristallisation.

Pour cela, on utilise du naphthalène : quand on dissout $m_2 = 0,95 \text{ g}$ de soufre dans $m_1 = 52,21 \text{ g}$ de naphthalène, la température de cristallisation de ce dernier diminue de $0,49^\circ\text{C}$.

On considérera que le naphthalène et le soufre forment un mélange idéal en phase liquide alors que, en phase solide, les deux solides sont totalement immiscibles.

- a) Exprimer la condition d'équilibre du constituant A_1 présent simultanément dans la phase solide et la phase liquide et en déduire l'équation $T(x_1)$, x_1 étant la fraction molaire du composé 1, de la courbe appelée liquidus pour des systèmes dilués en A_2 , A_1 se comportant comme solvant.
- b) Utiliser l'équation établie ci-dessus pour déterminer x_2 puis la masse molaire M_2 du soufre et enfin, la valeur de n .
- c) Proposer une formule développée pour la molécule de soufre sachant que les atomes de soufre présentent tous le même environnement électronique dans la molécule. Prévoir sa géométrie et représenter la molécule.

3) SOUFRE À L'ÉTAT GAZEUX

Le soufre à l'état gazeux est sous forme S_m . Pour déterminer m , on considère l'équilibre (D) de dissociation de H_2S en S_m et H_2 , en phase gazeuse homogène.

À 1362 K , l'équilibre est atteint sous une pression totale de 1 bar; la pression partielle de dihydrogène est alors de 0,234 bar; le taux de dissociation du sulfure d'hydrogène est de 26,5 %.

- a) Écrire l'équilibre (D) relatif à la dissociation d'une mole de H_2S .
- b) Déterminer m .
- c) Déterminer la constante d'équilibre K_D à la température considérée.
- d) Proposer une formule de Lewis pour la molécule S_m .

III) LE SOUFRE AU DEGRÉ D'OXYDATION +IV

1) PROCÉDÉ CLAUS

- Donner la figure de répulsion et la géométrie de SO_2 .
- Connaissant $E^\circ_2 = E^\circ(\text{S(s)}/\text{H}_2\text{S(g)})$ et $E^\circ_3 = E^\circ(\text{SO}_2(\text{g})/\text{S(s)})$, déterminer l'expression $E^\circ_{10} = E^\circ(\text{SO}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{S(g)})$. Application numérique.
- Écrire la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène par le dioxygène. Préciser si elle est favorable thermodynamiquement.
- Justifier le fait que le dioxyde de soufre puisse se médiamuter avec H_2S . Ceci est réalisé sur Al_2O_3 vers 300°C . Écrire l'équation de la réaction.

L'ensemble de ces deux opérations constitue le procédé Claus de récupération du soufre contenu dans certains gaz naturels. Le soufre ainsi obtenu est très pur.

2) DOSAGE D'OXYDORÉDUCTION DE H_2SO_3 PAR KMnO_4

On souhaite titrer une solution (S_0) d'acide sulfureux H_2SO_3 de concentration c_0 par oxydoréduction. On prélève $V_0 = 10,0 \text{ cm}^3$ de (S_0) et on effectue le dosage avec une solution (S) de permanganate de potassium de concentration $c = 1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Donner la figure de répulsion autour de l'atome central et la géométrie de H_2SO_3 .
- Écrire le bilan de la réaction redox ayant lieu et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
- Indiquer comment on peut détecter le volume équivalent très simplement.

Le volume V_e de permanganate versé à l'équivalence est de $16,0 \text{ mL}$.

- En déduire la concentration c_0 .

IV) LE SOUFRE AU DEGRÉ D'OXYDATION +VI

1) DÉCOMPOSITION DES IONS PEROXODISULFATE

- Donner la formule de Lewis de l'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Préciser les nombres d'oxydation des éléments qui le constituent.

L'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate est relativement lente, mais elle est catalysée par les ions Fe^{3+} .

- Expliquer pourquoi les ions Fe^{3+} peuvent jouer le rôle de catalyseur.
- Indiquer si les ions Fe^{2+} peuvent aussi jouer ce rôle.

En solution aqueuse, les ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont métastables : leur réaction sur l'eau est lente.

- Écrire la réaction d'oxydation d'une mole d'eau par les ions peroxodisulfate.

Pour étudier la cinétique de la réaction, on étudie à 80°C l'évolution d'une solution aqueuse à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Le tableau suivant donne la concentration c en ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en fonction du temps :

$t \text{ (min)}$	0	10	20	30	40
$10^3 c \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	10,0	6,0	3,6	2,2	1,3

- e) Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 et déterminer la constante de vitesse k .

Des mesures analogues, effectuées à 40°C , conduisent à $k = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$.

- f) Déterminer l'énergie d'activation de la réaction (on considère E_a comme indépendante de la température).

2) DOSAGE ACIDO-BASIQUE DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique pur est un liquide incolore, de densité $d = 1,83$, miscible à l'eau en toutes proportions, sans variation de volume, de masse molaire $M = 98,07 \text{ g.mol}^{-1}$.

- a) Déterminer le volume d'acide pur qu'il faut utiliser pour réaliser 2,000 L d'une solution (S_1) d'acide sulfurique de concentration $c_1 = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On précisera la verrerie utilisée et la méthode employée.

On souhaite réaliser le dosage pH-métrique de la solution d'acide sulfurique (S_1) de concentration $c_1 = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela, on prélève un volume $V_1 = 10,00 \text{ cm}^3$ de la solution (S_1) que l'on dose avec la solution de soude (S') de concentration $c' = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

- b) Décrire avec suffisamment de précision le montage à effectuer pour faire un dosage pH-métrique (un schéma soigné est recommandé). On précisera bien quelles électrodes on utilise pour réaliser un tel dosage (leur description n'est pas demandée). Préciser le rôle joué par chacune d'elles.
- c) Indiquer les mesures à prendre avant d'effectuer le dosage pour être sûr que le pH-mètre donnera des valeurs correctes du pH.
- d) Déterminer le pH théorique de la solution (S_1).
- e) Préciser combien de sauts de pH la courbe $\text{pH} = f(v)$ possède.
- f) Donner l'allure de la courbe de titrage et la (les) valeur(s) du (des) volume(s) équivalent(s).
- g) Calculer le pH à chaque équivalence.

On veut doser à présent un mélange (M) contenant de l'acide sulfureux (H_2SO_3) à la concentration c_2 et de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à la concentration c_3 . Pour cela, on introduit $10,0 \text{ cm}^3$ de la solution (M) dans un bécher ainsi qu'un barreau aimanté. La courbe de dosage pH-métrique de la solution (M) par la solution de soude (S') précédente est donnée sur la figure 1.

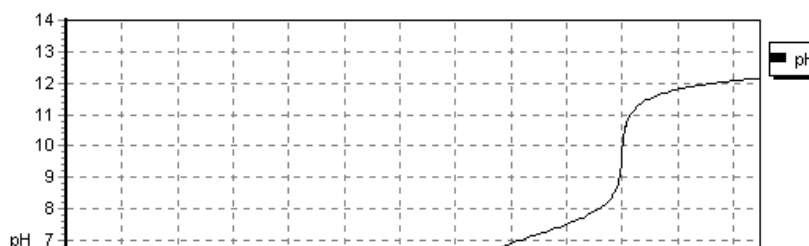


Figure 1 :

- h) Expliquer pourquoi on observe deux sauts de pH . À quoi correspondent-ils ?
- i) Déterminer les valeurs des volumes équivalents.
- j) Déterminer les valeurs de c_2 et c_3 .

SECTION B : LE SOUFRE EN CHIMIE ORGANIQUE (40 points)

I) ÉTUDE DE LA SULFONATION

1) GÉNÉRALITÉ : CAS DU BENZÈNE

Pour effectuer une sulfonation du cycle benzénique, on utilise du trioxyde de soufre.

- a) Indiquer dans quel(s) milieu(x) on trouve le trioxyde de soufre.

On se propose de faire réagir le trioxyde de soufre sur le benzène.

- b) Indiquer à quel grand type de réaction chimique cette réaction appartient.
- c) Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- d) Donner la particularité de cette réaction par rapport aux principales autres réactions du même type.

2) ÉTUDE DE LA RENVERSABILITÉ DE LA RÉACTION DE SULFONATION

On se propose d'étudier l'intérêt de la renversabilité de la réaction de sulfonation sur l'exemple de la nitration du résorcinol.

Le résorcinol est un diphénol où les groupements hydroxyde sont en position méta.

- a) Donner la formule topologique du résorcinol.

On place dans un bécher 5,0 g de résorcinol et 0,47 mole d'acide sulfurique concentré.

- b) Indiquer le réactif en excès.
c) Sachant que l'on forme majoritairement un composé benzénique tétra substitué, représenter le composé **B** obtenu.
d) Expliquer le plus clairement possible la régiosélectivité observée (préciser l'effet des groupes).

On prépare ensuite un mélange de 10 mL d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentré ; on ajoute alors avec précaution ce mélange sur le composé **B** obtenu et on veille à ce que la température ne dépasse pas 20°C.

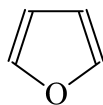
- e) Indiquer quel est le composé **C** obtenu majoritairement après cette réaction.

Après avoir refroidi le mélange, on le place dans un ballon afin d'effectuer un entraînement à la vapeur et amorcer la désulfonation.

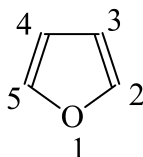
- f) Réaliser le schéma d'un montage d'entraînement à la vapeur.
g) Donner le principe d'un entraînement à la vapeur.
h) Indiquer quel est le composé **D** récupéré majoritairement à l'issue de cette réaction.
i) Expliquer l'intérêt des étapes de sulfonation-désulfonation.

3) ÉTUDE DE LA RÉGIOSÉLECTIVITÉ DE LA SULFONATION

On se propose d'étudier la sulfonation d'un hétérocycle aromatique : le furane.



- a) Justifier le caractère aromatique de ce composé.
b) Écrire le déterminant séculaire relatif au furane en adoptant la numérotation atomique suivante :



On prendra les paramètres suivants pour l'oxygène : ($\alpha_o = \alpha + 2,09\beta$; $\beta_{co} = 0,66\beta$)

La résolution du déterminant séculaire relatif au furane conduit aux énergies des orbitales. On obtient : $\alpha + 2,55\beta$; $\alpha + 1,38\beta$; $\alpha + 0,62\beta$; $\alpha - 0,84\beta$; $\alpha - 1,62\beta$.

En justifiant la réponse, préciser le niveau d'énergie de la HO et celui de la BV du furane.

L'expression de la HO du furane sous la forme d'une combinaison linéaire d'OA est la suivante : $\Psi = 0,60\phi_2 + 0,37\phi_3 - 0,37\phi_4 - 0,60\phi_5$.

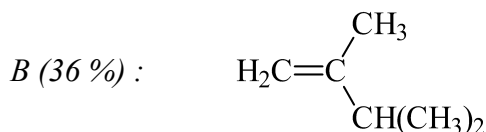
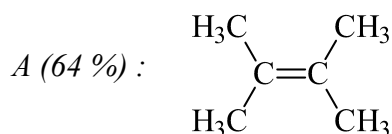
On se place dans le cadre de la théorie des orbitales frontières et on effectue la sulfonation du furane.

- Indiquer les interactions orbitales à considérer. Justifier la réponse.
- En utilisant l'expression de la HO du furane, déterminer la régiosélectivité que l'on peut prévoir lors de la sulfonation. Représenter le composé majoritairement obtenu par monosulfonation.
- Montrer que cette régiosélectivité peut s'expliquer en terme de stabilité d'intermédiaires réactionnels.

II) UTILISATION DE L'ACIDE SULFURIQUE EN CHIMIE ORGANIQUE

1) DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS

On réalise la déshydratation du 2,3-diméthylbutan-2-ol en présence d'acide sulfurique concentré, à chaud. On obtient les deux produits suivants :

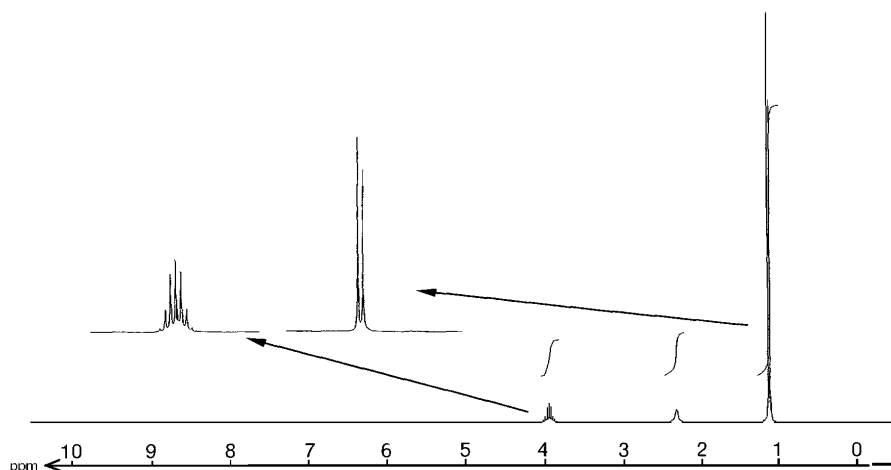


- Nommer les produits de la réaction.
- Proposer un mécanisme justifiant leur formation.

2) HYDRATATION DES ALCÈNES

On réalise l'hydratation en milieu acide sulfurique d'un alcène.

Le spectre RMN ^1H suivant correspond au produit majoritaire.



- a) Quel est le produit en question (on interprétera le spectre RMN ^1H et en particulier les couplages visibles) ?
- b) Indique l'alcène qui a été utilisé comme réactif.
- c) Proposer un mécanisme pour cette réaction.

III) UTILISATION DU CHLORURE DE THIONYLE EN CHIMIE ORGANIQUE

1) PASSAGE D'UN ALCOOL À UN DÉRIVÉ HALOGÉNÉ

On soumet le (R)-1-cyclohexylpropan-1-ol à l'action du chlorure de thionyle SOCl_2 :

- en solution dans l'éther, on obtient le (R)-1-cyclohexyl-1-chloropropane,
 - en solution dans l'éther en présence de pyridine, on obtient le (S)-1-cyclohexyl-1-chloropropane.
- a) Interpréter ces résultats expérimentaux et proposer un mécanisme réactionnel dans chacun des cas envisagés.
 - b) Que donnerait l'action de l'acide chlorhydrique sur le (R)-1-phénylpropan-1-ol ?

2) PASSAGE D'UNE GLYCINE À UN ESTER

Une glycine substituée $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ (A) est transformée en glycinate d'alkyle (C) par actions successives, dans un premier temps, de chlorure de thionyle, puis dans un second temps, d'un alcool $\text{R}'\text{OH}$ (B).

- a) Préciser le composé intermédiaire formé lors de la première réaction.
- b) Donner l'équation bilan de la première étape.
- c) Donner le mécanisme de la seconde étape.
- d) Indiquer l'avantage que revêt l'utilisation du chlorure de thionyle.
- e) On obtient le phénylglycinate de méthyle. Identifier R et R'.
- f) Prévoir l'allure du spectre RMN ^1H de ce composé.
- g) Déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration que possède le phénylglycinate de méthyle. Quelle est leur relation ?