

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 4 heures

L'usage d'une calculatrice et de toute table numérique est interdit pour cette épreuve.

CHIMIE

Ce problème est consacré à quelques aspects de la chimie du soufre, élément de grande importance industrielle (acide sulfurique), écologique (pollution de l'air par le dioxyde de soufre notamment) et biologique (acides aminés contenant du soufre par exemple). Il est constitué de quatre parties totalement indépendantes.

1. L'élément soufre

Numéros atomiques (Z) :

H : 1 ; O : 8 ; S : 16.

1.1. Le numéro atomique du soufre est $Z = 16$. En déduire la configuration électronique de cet atome dans son état fondamental.

1.2. Proposer des formes de LEWIS faisant apparaître le minimum de charges partielles pour les espèces suivantes : sulfure d'hydrogène H_2S , dioxyde de soufre SO_2 , trioxyde de soufre SO_3 , ion sulfite SO_3^{2-} (aucune de ces molécules ne comporte de liaison O–O).

1.3. On constate expérimentalement que, dans l'ion sulfite, les trois liaisons S–O ont la même longueur. Proposer une interprétation à partir de la forme de LEWIS de la question précédente.

1.4. En utilisant le modèle VSEPR, prévoir les géométries de H_2S , SO_2 , SO_3 et SO_3^{2-} .

2. Préparation du trioxyde de soufre SO_3

On donne la pression standard : $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Le trioxyde de soufre est obtenu industriellement par oxydation du dioxyde selon la réaction d'équation-bilan :



On donne l'expression numérique de l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température, $\Delta_r G_1^0 (T)$, exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\Delta_r G_1^0 (T) = -188\,000 + 179,2 T$$

2.1. En déduire les valeurs des enthalpie standard $\Delta_r H_1^0$ et entropie standard $\Delta_r S_1^0$ de cette réaction. Justifier précisément la réponse.

2.2. Le signe de $\Delta_r S_1^0$ était-il prévisible ?

2.3. Quelle est l'influence d'une élévation de température à pression constante sur l'équilibre (1) ? Quelle est l'influence d'une élévation de pression à température constante sur l'équilibre (1) ?

2.4. Lors de la synthèse industrielle du trioxyde de soufre par le « procédé de contact », la réaction (1) est effectuée à environ 740 K en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de vanadium V_2O_5 . La présence d'un catalyseur a-t-elle une influence sur la constante thermodynamique de l'équilibre ? Justifier brièvement. Exprimer K_1^0 ($T_1 = 740$ K), valeur de cette constante à $T_1 = 740$ K en fonction de données utiles.

On trouve ainsi K_1^0 ($T_1 = 740$ K) = $8,1 \cdot 10^3$.

2.5. On part d'un mélange gazeux constitué initialement de n_1 mol de dioxyde de soufre, n_1 mol de dioxygène et $4n_1$ mol de diazote. Ce mélange est porté à la température $T_1 = 740$ K fixée, sous une pression p fixée.

2.5.1. Quel est le réactif limitant vis-à-vis de la réaction (1) dans ce mélange ?

2.5.2. On souhaite obtenir un rendement de 90 % en trioxyde de soufre à l'équilibre. En déduire les quantités de chaque gaz à l'équilibre en fonction de n_1 . Exprimer alors les pressions partielles en chaque gaz à l'équilibre en fonction de p .

2.5.3. Calculer la pression p pour obtenir ce rendement de 90 %.

3. Acides sulfureux et sulfurique en solution aqueuse

Par dissolution dans l'eau, le dioxyde de soufre conduit à l'acide sulfureux H_2SO_3 et le trioxyde de soufre à l'acide sulfurique H_2SO_4 .

On donne les pK_A du diacide H_2SO_3 , à 298 K :

$pK_{A1}(H_2SO_3 / HSO_3^-) = 1,8$

$pK_{A2}(HSO_3^- / SO_3^{2-}) = 7,2$

L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort en solution aqueuse.

3.1. Dosage de l'acide sulfureux

On dose $V_0 = 100,0$ mL d'une solution à $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ d'acide sulfureux par de la soude de concentration $C = 0,100$ mol.L⁻¹. On note V le volume de soude introduit.

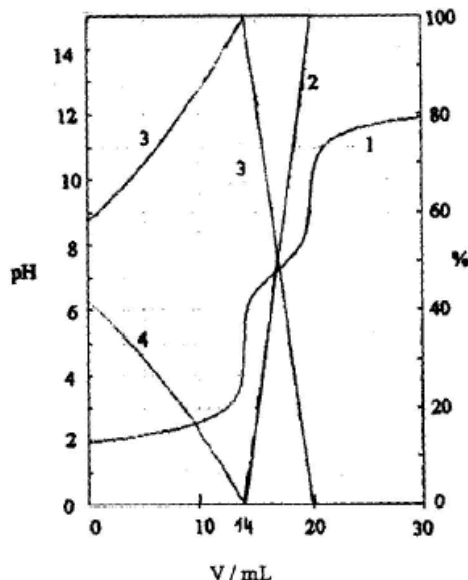
3.1.1. Quelle(s) électrode(s) doit-on utiliser pour suivre ce dosage par pH-métrie ? Justifier en donnant le rôle de cette (ces) électrode(s), sans préciser leur mode de fonctionnement.

3.1.2. Écrire les équations-bilan des réactions ayant successivement lieu lors de ce dosage. Quels sont les volumes équivalents attendus ?

3.1.3. Tracer l'allure (sans préciser de valeurs de pH) de la courbe donnant le pH de la solution en fonction de V , volume de soude ajouté.

3.2. Dosage d'un mélange d'acides sulfureux et sulfurique

Par dissolution d'un gaz contenant à la fois du dioxyde et du trioxyde de soufre, on obtient une solution aqueuse contenant un mélange d'acides sulfureux (de concentration C_1) et sulfurique (de concentration C_2). Les courbes de dosage de $V_0 = 100$ mL de cette solution par de la soude de



concentration $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ sont données ci-contre.
On note V le volume de soude introduit.

Courbe 1 : pH

Courbe 2 : proportion d'ions SO_3^{2-} en solution par rapport à la quantité initiale d'acide sulfureux

Courbe 3 : proportion d'ions HSO_3^- en solution par rapport à la quantité initiale d'acide sulfureux

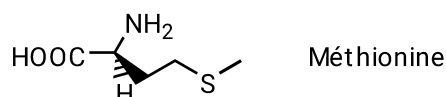
Courbe 4 : proportion de H_2SO_3 en solution par rapport à la quantité initiale d'acide sulfureux

3.2.1. Dédurre des courbes les réactions ayant successivement lieu lors de ce dosage.

3.2.2. Calculer alors C_1 et C_2 .

4. Chimie organique : synthèse de la méthionine

La méthionine est un acide α -aminé contenant un atome de soufre, de structure suivante :



4.1. Stéréochimie

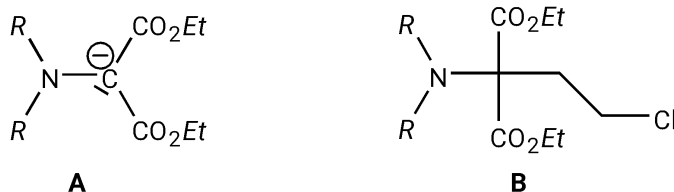
4.1.1. Quelle est la configuration de l'atome asymétrique de la méthionine en nomenclature officielle (*R*, *S*) ? Justifier brièvement.

4.1.2. Représenter cet isomère de la méthionine en projection de FISCHER. Quelle est sa configuration en notation de FISCHER (*D*, *L*) ?

4.2. Synthèse

On étudie ici une méthode de synthèse possible de la méthionine par la « méthode de GABRIEL ».

4.2.1. On traite l'anion **A** par du 1-bromo-2-chloroéthane pour donner le produit **B**. Les chaînes latérales (notées *R*) sur l'atome d'azote n'interviendront pas directement au cours de cette synthèse.



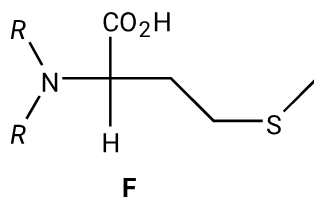
Quel est le mécanisme de cette réaction ?

4.2.2. Le méthanethiol $\text{H}_3\text{C-S-H}$ est traité par des ions hydroxyde pour donner un anion noté **C**. Identifier **C**. Cette réaction serait-elle possible avec le méthanol au lieu du méthanethiol ? Pourquoi ?

4.2.3. Quel est le produit, noté **D**, de la réaction entre **B** et **C** à température ambiante ?

4.2.4. **D** est ensuite saponifié par de la soude en excès, puis le milieu réactionnel est acidifié pour conduire au produit **E**. Donner la formule semi-développée de **E**.

4.2.5. À température élevée, **E** perd une molécule de dioxyde de carbone pour donner le produit **F**. Comment s'appelle ce type de réaction ?



4.2.6. **F** est ensuite hydrolysé (remplacement des liaisons N–*R* par des liaisons N–H) pour conduire à la méthionine. Combien de stéréoisomères de configuration de la méthionine obtient-on par cette synthèse ? Pourquoi ?

Fin de l'épreuve