

Epreuve de Physique C : Chimie

Durée 2 h

AVERTISSEMENT

L'utilisation des calculatrices est autorisée.

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

La **présentation**, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la **rédaction**, la **clarté et la précision** des raisonnements entreront pour une **part importante** dans l'**appréciation des copies**. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Le sujet comporte 6 pages plus une feuille annexe à rendre avec la copie

Chimie de quelques composés du soufre

Le soufre est un élément engagé dans de multiples minerais métalliques (blende, pyrite...). Le traitement de ces minerais produit donc, entre autres composés secondaires, l'une ou l'autre des structures moléculaires existantes contenant l'élément soufre. On récupère ce produit secondaire qu'on introduit dans la chaîne du soufre.

Par ailleurs, le soufre est présent dans les gisements méthaniers, dans les gisements pétroliers, sous forme de sulfure d'hydrogène (H_2S) gazeux, en quantité non négligeable. Cet élément est récupéré, puis isolé sous forme de soufre solide, et oxydé d'abord en SO_2 gazeux, puis en SO_3 . Enfin, SO_3 est dissout dans des solutions concentrées d'acide sulfurique.

Ce problème a pour objectif de souligner plusieurs aspects de la chimie du soufre et de ses dérivés.

I. Premier exemple de chaîne de transformation : le minerai de zinc

I.1. Cristallographie de la Blende, minerai de ZnS

Le sulfure de zinc cristallise, dans la blende, selon un système cubique à faces centrées d'ions S^{2-} , dans lequel les ions zinc Zn^{2+} occupent *la moitié* des sites tétraédriques.

I.1.1. Dessiner la maille correspondante. Indiquer le nombre d'ions de chaque espèce par maille.

I.1.2. Déterminer l'indice de coordination (coordinnence, ou nombre des plus proches voisins de signe contraire) de chaque ion, ainsi que la distance correspondante.

I.1.3. Le paramètre de maille vaut : $a = 541 \text{ pm}$. Déterminer la masse volumique de ZnS , en kg.m^{-3} .

I.1.4. Montrer que le rapport des rayons ioniques vérifie l'inégalité $\frac{R^+}{R^-} > \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$. On pourra étudier les contacts éventuels entre ions. Conclusion ?

I.1.5. Calculer la taille des sites tétraédriques de ce système. Quelle conclusion peut-on en tirer ?

Masses molaires : $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$. $R(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$; $R(\text{Zn}^{2+}) = 74,0 \text{ pm}$.

Nombre d'Avogadro : $6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

I.2. Transformation du minerai

I.2.1. Grillage de ZnS

Le sulfure de zinc constitue le premier maillon de la chaîne de production du zinc métallique. La première étape de l'obtention du zinc consiste à griller ZnS dans le dioxygène.

I.2.1.1. Sachant qu'il se forme de l'oxyde de zinc(II) (appelé *calcine*) et du dioxyde de soufre gazeux, écrire l'équation de la réaction, pour une mole de ZnS .

I.2.1.2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction ci-dessus à $T = 298 \text{ K}$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique

I.2.1.3. A P constante, cette transformation est-elle favorisée à température faible ou élevée ? Justifier

votre réponse.

Données thermodynamiques (298 K) :

Composé	SO _{2(g)}	O _{2(g)}	ZnO _(s)	ZnS _(s)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 297	0	- 348	- 206

I.2.2. Lixiviation de l'oxyde de zinc

La lixiviation consiste ici à attaquer le minerai par une solution aqueuse acide ou alcaline.

L'oxyde de zinc préparé précédemment est impur. Il contient de nombreuses impuretés métalliques, dont FeO, Fe₂O₃, CuO, MnO₂, NiO, PbO₂. Aussi soumet-on le mélange obtenu à deux *lixiviations* successives, la première étant acide (pH = 3), la seconde, « presque neutre » (pH = 6). On utilise des solutions aqueuses d'acide sulfurique plus ou moins concentrées.

I.2.2.1. A l'aide des diagrammes $E = f(\text{pH})$ fournis, (ce sont des diagrammes qualitatifs, car les concentrations ont été fixées arbitrairement), montrer que la première lixiviation permet d'éliminer le fer (III) présent, en l'engageant dans un précipité dont on précisera la nature.

On réalise alors la seconde lixiviation. Le pH du milieu est modifié par ajout de calcine préparée antérieurement. C'est un oxyde « basique ».

I.2.2.2. Indiquer pourquoi l'ajout de calcine modifie le pH du milieu : écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

I.2.2.3. Pourquoi n'ajoute-t-on pas une base plus commune, comme la soude, directement dans le milieu ?

I.2.2.4. On introduit également, à ce niveau de la transformation, du dioxygène dans le milieu réactionnel.

Après avoir complété le diagramme $E = f(\text{pH})$ fourni par le tracé des frontières des couples de l'eau, montrer l'intérêt de ces deux opérations. Préciser la nature du précipité dans lequel est engagé le fer, à l'issue de cette modification des conditions réactionnelles. Que deviennent le cuivre et le manganèse ?

Données thermodynamiques utilisées pour le tracé et l'étude du diagramme $E = f(\text{pH})$

$\text{p}K_s(\text{PbSO}_4) = 7,8$; $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$; $\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$; $\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 19$;
 $\text{p}K_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,8$.

$\text{p}(\text{O}_2) = 1,0 \text{ bar}$ et $\text{p}(\text{H}_2) = 1,0 \text{ bar}$; $e = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$ à 25 °C ; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

Finalement, on obtient une solution aqueuse acide de sulfate de zinc, impure, car elle contient différents cations métalliques qui n'ont pu être éliminés par les opérations précédentes.

I.2.3. Cémentation de la solution sulfurique

La cémentation consiste à ajouter une fine poudre de zinc à la solution précédente.

Montrez qu'à l'issue de cette opération on obtient une solution aqueuse débarrassée de la plupart des cations autres que Zn^{2+} .

Données thermodynamiques :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V} ; E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V} ; E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ V} ; E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}.$$

Afin d'obtenir le zinc, cette solution doit être électrolysée : c'est une étude qui dépasse le cadre strictement thermodynamique développé ici.

II. Second exemple de chaîne de transformation : le soufre

II.1. Oxydation du sulfure d'hydrogène

Données numériques :

Fonction amine : $\text{p}K_a(\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2) \approx 9$; Fonction alcool : $\text{p}K_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 16$;
 $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$; $\text{p}K_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 14,0$; $\Delta_r H^\circ(1) < 0$.

Le dioxyde de soufre est obtenu, de manière principale, par désulfuration du gaz naturel (méthane), du pétrole et du charbon.

On fait passer un courant de méthane impur, contenant H_2S , dans une solution aqueuse d'éthanolamine ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$).

II.1.1. Expliquer pourquoi cette solution permet de récupérer la très grande majorité de H_2S présent dans le gaz initial.

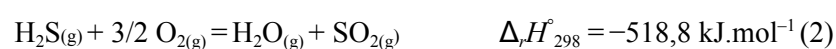
I.1.2. Ecrire l'équation de la réaction **I** (équilibrée) qui a lieu entre H_2S et l'éthanolamine. Donner une valeur approchée de la constante de cette réaction.

II.1.3. Cette première dissolution a lieu, dans l'industrie, à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 75 \text{ bar}$. Justifier brièvement ces conditions réactionnelles.

II.1.4. Après avoir isolé la solution obtenue, on régénère H_2S en imposant au milieu réactionnel les valeurs suivantes : $T = 413 \text{ K}$ et $P = P^\circ$.

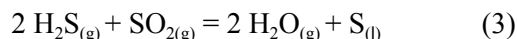
Justifier brièvement ces conditions réactionnelles.

L'oxydation de H_2S est réalisée au moyen de l'oxygène de l'air. Deux réactions peuvent être mises en œuvre, la principale étant la suivante :



On opère à la température de 1200°C , dans des conditions telles que le taux de transformation de H_2S vaut $1/3$.

On fait alors réagir le dioxyde de soufre formé sur H_2S résiduel, à température plus faible ($113 < T < 300^\circ\text{C}$) :



Données thermodynamiques (298

Composé	$\text{SO}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	$\text{S}_{(\text{s})}$	$\text{S}_{(\text{l})}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-297	0	-242	-20,2	0	1,7
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	248,6	205	188,8	205,7	31,8	36,3

$T_{\text{fusion}}(\text{S}) = 113^\circ\text{C}$; $T_{\text{ébullition}}(\text{S}) = 445^\circ\text{C}$. Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

II.1.5. Calculer la valeur de $\Delta_r H^\circ_{298}$ de la réaction (3). On indiquera, dans le domaine de température considéré, l'état standard de référence du soufre.

II.1.6. Cette dernière réaction est une réaction de *rétro-dismutation* : expliquer ce terme, en indiquant à quel élément il s'applique ici.

II.1.7. Après avoir rappelé l'*approximation d'Ellingham*, déterminer la température d'inversion $T_i K_T^0$ de cet équilibre. Dans quel domaine de température doit-on opérer pour rendre la réaction « totale » ($K^\circ_T > 10^4$) ?

II.1.8. Le soufre obtenu est refroidi afin de l'obtenir sous forme solide : quel est l'intérêt de cette opération ?

II.2. Oxydation du soufre en dioxyde desoufre

La réaction est la suivante :



On réalise la transformation à $T = 1100^\circ\text{C}$, et $P = P^\circ$. L'oxygène est introduit en excès, par rapport au soufre ($n_i(\text{O}_2) = 2 n_i(\text{S})$), et l'ensemble est dilué dans une quantité importante de diazote, car le dioxygène provient de l'air extérieur.

II.2.1. Quel intérêt y a-t-il à utiliser du dioxygène en excès ?

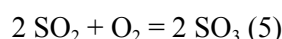
II.2.2. La présence de diazote en quantité importante est-elle favorable à la transformation envisagée, dans ces conditions ?

II.3. Oxydation de SO_2 en SO_3

Données thermodynamiques à 298 K (les capacités calorifiques sont indépendantes de la température) :

Composé	SO _{2(g)}	O _{2(g)}	SO _{3(g)}	N _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 297	0	- 396	0
$C_{p0,m}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	39,9	29,4	50,7	29,1

Il s'agit d'une étape importante de synthèse industrielle de l'acide sulfurique. On utilise, dans l'industrie, le dioxygène de l'air. Cette réaction (en phase gaz) se fait vers $T = 700$ K sous une pression de 1 bar.



II.3.1. Calculer, à $T = 298$ K, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_{(298)}$.

II.3.2. Calculer, à $T = 700$ K, l'enthalpie standard de réaction, $\Delta_r H^\circ_{(700)}$. Conclusion ?

II.3.3. On part de 10 moles de SO₂, 10 moles de O₂, et 40 moles de N₂.

A $T = 700$ K, on obtient à l'équilibre 9,0 moles de SO₃. Donner l'avancement de la réaction, et la composition du système à l'équilibre.

II.3.4. On suppose que la réaction se déroule dans un réacteur *monobare adiabatique*.

- Expliquer comment calculer la température finale du système, T_f .
- Effectuer ce calcul.

III. L'élément soufre en solution aqueuse : le degré (-II)

L'élément soufre existe en solution aqueuse, notamment au degré d'oxydation (-II) : il est présent dans l'acide sulfhydrique, ou l'ion sulfure. *Données* : $pK_{a1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$; $pK_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$; $E^\circ(\text{H}_2\text{S}/\text{S}) = 0,14$ V.

III.1. Relation entre structure moléculaire et propriétés physiques macroscopiques

III.1.1. Donner les représentations de Lewis des molécules d'eau et de sulfure d'hydrogène ; indiquer leur notation dans le système VSEPR ; en déduire leur géométrie. $Z(\text{S}) = 16$.

III.1.2. A l'aide vos connaissances de cours, justifier les températures de changement d'état observées (sous P°).

III.1.3. Comparer la solubilité du gaz H₂S dans l'eau à celle des composés indiqués dans le tableau ci-dessous

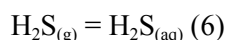
On rappelle que la solubilité d'un composé est le nombre de moles de ce composé que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau.

Données : saturation de l'eau en H₂S : 2,5 litres de gaz sulfhydrique par litre d'eau, dans les CNTP.

Molécules		T _f (°C)	T _{eb} (°C)	Solubilité (mol.L ⁻¹)
H ₂ O		0	100	--
H ₂ S		- 86	- 61	S
I ₂				1,3.10 ⁻³
HCl				20
NH ₃				50

III.2. Solubilité de H₂S en solution aqueuse

L'équilibre physico-chimique qui régit la solubilisation de H₂S dans l'eau est le suivant :



III.2.1. A l'équilibre, il est décrit par la relation $[\text{H}_2\text{S}] = k(\text{H}).P(\text{H}_2\text{S})$ (dite loi de Henry), dont la valeur de la constante est : $k(\text{H})_{298} = 1,0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

- Retrouver la valeur de la solubilité S de H₂S dans l'eau, à P°.

- Comment la pression en H₂S influence-t-elle cet équilibre ? Justifier votre réponse.

III.2.2. Déterminer le pH et la composition d'une solution aqueuse d'acide sulfhydrique à $1,0.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

III.2.3. Pour une solution saturée en H₂S, sous P°, exprimer la concentration en ion sulfure dissous, en fonction de $[\text{H}^+]$, K_{a1} , K_{a2} et S ; en déduire l'expression de $\log(\text{S}^{2-})$ en fonction du pH.

III.3. Précipitation de sulfures métalliques

Les cations métalliques forment, avec les ions sulfure, des composés très peu solubles. Ce fait expérimental permet donc de détecter leur présence en solution. Ce test (dit « des sulfures ») a été longtemps utilisé en analyse minérale qualitative.

On considère une solution aqueuse contenant du cuivre, du fer et du nickel, sous forme d'ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$.

On fait barboter, dans la solution aqueuse contenant ces ions, un courant de sulfure d'hydrogène H₂S, jusqu'à saturation de la solution.

On cherche à faire précipiter séparément les sulfures de fer, de nickel et de cuivre, sachant que les concentrations initiales des cations métalliques sont dans les rapports : $R_1 = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1$, et $R_2 = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 10$ et $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La précipitation est considérée comme totale si 99 % du cation est engagé dans le précipité.

III.3.1. Exprimer la constante de solubilité d'un sulfure métallique MS, K_s , en fonction des concentrations en ion sulfure et en cation : $[\text{S}^{2-}]$ et $[\text{M}^{2+}]$.

En déduire l'expression du pK_s en fonction de pH, $\log([\text{M}^{2+}])$, pK_{a1} , pK_{a2} et pS.

III.3.2. Montrer qu'il est possible de faire précipiter (et de récupérer) séparément chacun des sulfures,

en modifiant le pH des solutions. On calculera les bornes des intervalles de pH dans lesquels chacun des sulfures précipite. Indiquer, sur un axe, les valeurs de ces intervalles de pH.

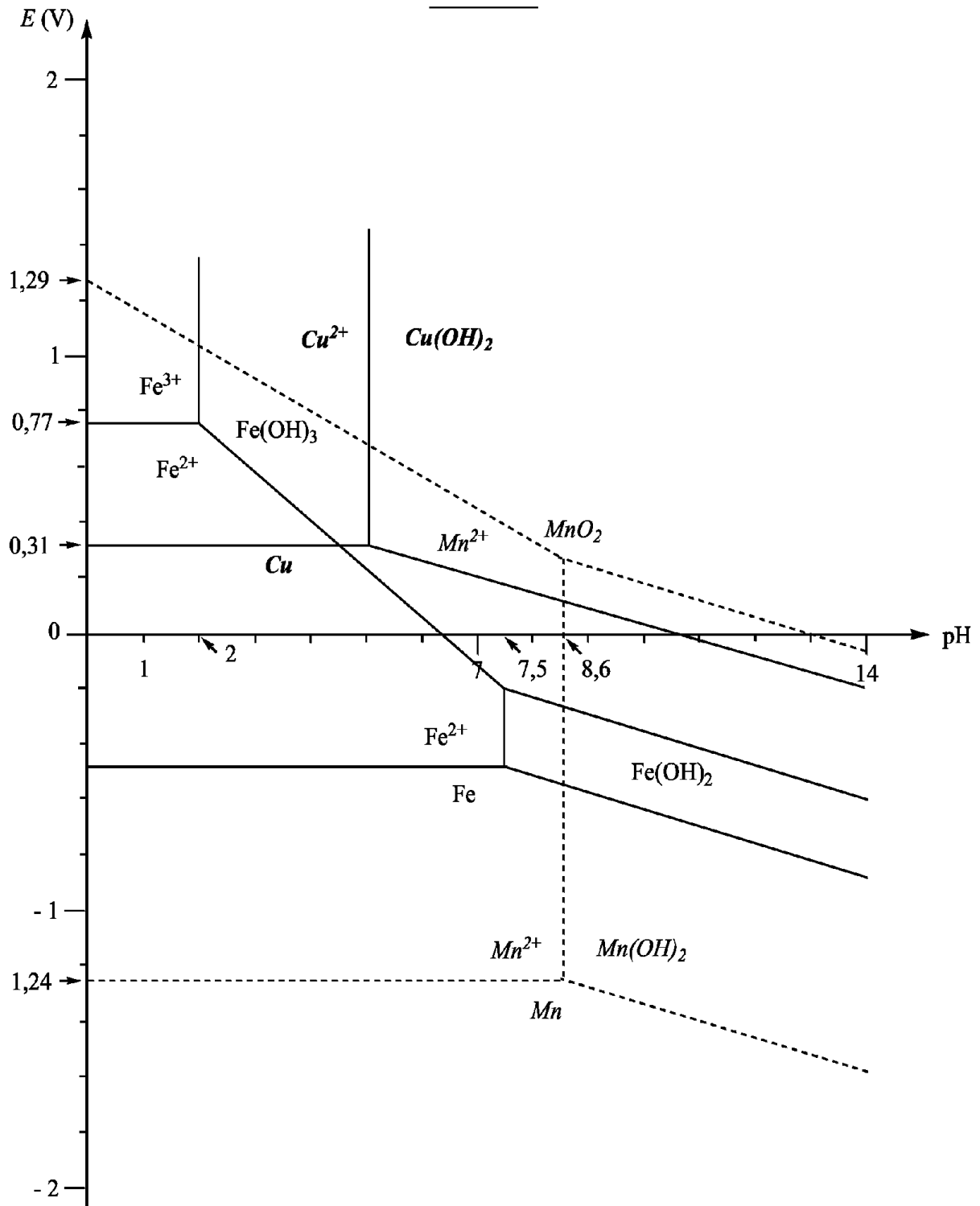
Données thermodynamiques : $pK_s(\text{NiS}) = 24$; $pK_s(\text{FeS}) = 17$; $pK_s(\text{CuS}) = 35$.

III.3.3. Comment peut-on fixer le pH d'une solution aqueuse ? Justifier votre réponse, en l'illustrant sur un exemple concret.

- Fin -

Annexe

Diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié du fer, du cuivre et du manganèse



Fer et Manganèse : $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.
 Cuivre : $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.