

Filière PC**EPREUVE DE CHIMIE**

Durée : 3 heures

*La calculatrice est autorisée.***A propos du Soufre**

Le soufre était connu des civilisations anciennes. Son nom vient du mot latin sulfurium.

1. Le soufre et quelques composés**1.1 L'élément**

1.1.1 Le soufre S a pour numéro atomique $Z = 16$ et pour masse molaire $32,066 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Ecrire sa structure électronique dans l'état fondamental.
- Dans quelle colonne se situe-t-il dans la classification périodique ?

1.1.2 On utilise le modèle de Slater pour l'atome polyélectronique. Calculer :

- la charge nucléaire effective pour un électron de valence ;
- le rayon atomique ;
- l'énergie de première ionisation.

Règles de Slater :

L'écran exercé sur un électron de type (ns)-(np) :

- par un autre électron (ns)-(np) est de 0,35 ;
- par un électron de la couche $n-1$ est de 0,85 ;
- par un électron de la couche $n-2$ est de 1.

Le rayon de Bohr $a_0 = 53 \text{ pm}$.

1.2 Le corps pur et les corps composés

1.2.1 Le soufre est un solide moléculaire présentant plusieurs variétés allotropiques. La plus stable dans les conditions usuelles correspond au soufre dit alpha, de maille orthorhombique (sorte de cube déformé : $a = 1046 \text{ pm}$, $b = 1287 \text{ pm}$, $c = 1224 \text{ pm}$, et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), le motif à chaque nœud étant une molécule S_8 . On rappelle : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- Représenter un motif S_8 sachant qu'il s'agit d'une molécule cyclique (analogie avec une chaise C_6H_6 .)
- Sachant que la masse volumique est de $2070 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, combien y a-t-il de motifs dans une maille ?
- Comment est assurée la cohésion d'un tel cristal moléculaire ? Choisissez parmi ces trois valeurs son enthalpie de fusion en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: 1,23 ou 123 ou 1230.

1.2.2 Les principaux composés soufrés sont l'acide sulfhydrique H_2S et les ions sulfure S^{2-} , le dioxyde de soufre SO_2 , le trioxyde de soufre SO_3 , l'acide sulfurique H_2SO_4 et les ions sulfate SO_4^{2-} .

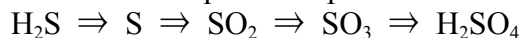
- Donner pour chacun des édifices cités sa structure de Lewis et sa géométrie selon la théorie VSEPR. En cas d'existence de plusieurs mésomères, on ne précisera que le plus stable. On rappelle : $\text{H} : Z = 1$ et $\text{O} : Z = 8$.

Tournez la page S.V.P.

- b) L'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ dérive de l'ion sulfate en remplaçant un oxygène par un soufre. Donner son mésomère le plus stable et sa géométrie.

2. Du dioxyde de soufre aux oléums

La chaîne de production de l'acide sulfurique correspond schématiquement à :



Nous allons nous intéresser essentiellement au passage du dioxyde de soufre au trioxyde de soufre, ce passage se faisant au *contact* d'un catalyseur spécifique, le pentaoxyde de vanadium V_2O_5 (qui est difficilement empoisonnable.)

Données thermochimiques : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Grandeurs standard de formation à $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$:

	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{SO}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 297	0	- 396
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	248	205	257

2.1 Etude des grandeurs standard de réaction

Soit l'équilibre homogène gazeux : $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$

- Calculer son enthalpie standard et son entropie standard de réaction à 298 K .
- Rappeler ce qu'est l'approximation d'Ellingham.
- Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, en déduire l'enthalpie libre standard de la réaction pour toute température T .
- Calculer la température d'inversion de l'équilibre.
- Préciser l'expression numérique de $\ln K^\circ_{(T)}$ pour toute température, $K^\circ_{(T)}$ représentant la constante d'équilibre à la température T .

2.2 Choix des paramètres

Les industriels travaillent vers 430°C , sous $P = 1 \text{ bar}$, avec un léger excès de dioxygène provenant de l'air par rapport à la quantité stœchiométrique 2SO_2 pour 1O_2 .

Nous allons interpréter ces choix.

2.2.1 Préciser la variance du système dans les deux cas suivants :

- l'équilibre est réalisé en partant de dioxygène pur et de dioxyde de soufre ;
- le dioxygène pur est remplacé par l'air (modèle chimique : $20\% \text{O}_2$ et $80\% \text{N}_2$).
- En déduire les paramètres à choisir pour définir l'équilibre.

2.2.2 Choix de la composition

- Partons de $\lambda \text{ mol}$ de O_2 pur et de $1-\lambda \text{ mol}$ de SO_2 . Dresser un bilan d'avancement de réaction et donner la relation liant à l'équilibre le paramètre de composition λ , l'avancement ξ , la constante d'équilibre $K^\circ_{(T)}$ et la pression totale P .
- A T et P fixées, pour quelle valeur de λ a-t-on un avancement ξ maximal ?
- Si nous supposons que nous partons désormais des proportions stœchiométriques, 2 moles de SO_2 pour 1 mole de O_2 pur, et que l'équilibre est atteint. Quelle est l'influence d'un ajout de diazote à T et P fixées sur l'état d'équilibre ?
- Conclure à ce niveau sur la meilleure composition théorique du mélange initial ? Comment comprendre alors les choix industriels ?

2.2.3 Choix de la température

- Dans quelle zone de température faut-il travailler du point de vue thermodynamique ? On utilisera le 2.1.
- Même question du point de vue cinétique ?

- c) Comment peut-on interpréter le choix industriel ?
- d) Si la réaction se fait sous contrôle thermodynamique dans les proportions 2 mol de SO_2 et 5 mol d'air, calculer la constante d'équilibre à $430^\circ\text{C} = 703\text{ K}$, puis le taux de conversion du dioxyde de soufre en trioxyde, sous pression fixée à 1 bar.
- e) En réalité, en l'absence du catalyseur, on ne dépasse pas un taux de conversion de 1 %. Il est nécessaire de laisser le mélange au contact du catalyseur sur une durée de l'ordre de deux minutes pour atteindre le taux de conversion du d), ce qui fixe le temps de séjour du mélange dans le réacteur.
Si l'on avait choisi une température de travail de 300°C , la durée de séjour devrait elle être plus courte ou plus longue que deux minutes ?

2.2.4 Choix de la pression

- a) Préciser, en justifiant quantitativement votre réponse, l'influence de la pression sur l'équilibre étudié.
- b) Comment interpréter alors le choix de la pression atmosphérique par les industriels ?

2.3 Passage aux oléums

Le trioxyde de soufre est peu soluble dans l'eau mais très soluble dans l'acide sulfurique en toutes proportions. Le mélange gazeux sortant du réacteur est envoyé dans de l'acide sulfurique concentré où SO_3 se dissout en donnant un oléum : mélange binaire H_2SO_4 (A) – SO_3 (B). Par contre ces deux composés sont totalement non miscibles à l'état solide, et forment en outre un composé défini, noté C.

On donne les renseignements suivants sous $P = 1\text{ bar}$:

- points de fusion respectifs $\theta_A^* = 10,5^\circ\text{C}$ et $\theta_B^* = 16,8^\circ\text{C}$;
- formation d'un composé défini $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ou $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ de $\theta_C^* = 36^\circ\text{C}$;
- existence de deux eutectiques E_1 ($w_1 = 0,10$ et $\theta_1 = -8^\circ\text{C}$) et E_2 ($w_2 = 0,60$ et $\theta_2 = 10^\circ\text{C}$) où w est le titre massique en SO_3 .

On rappelle les masses molaires : $H = 1$, $O = 16$, $S = 32,1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.3.1 Etude du binaire liquide-solide

- a) Calculer le titre massique en SO_3 w_C du composé défini.
- b) Tracer approximativement l'allure de ce diagramme binaire isobare $\theta(^\circ\text{C}) = f(w)$, et préciser pour chaque domaine le nombre et la nature des phases en présence. Calculer la variance au niveau du point eutectique E_1 .
- c) Expliquer la différence fondamentale entre un composé défini et un corps pur.
- d) D'après ce diagramme, sous quel état physique trouve-t-on à 20°C les oléums contenant plus de 70 % en masse de SO_3 ?

2.3.2 Une application des oléums

Les oléums sont très importants en chimie minérale, principalement pour la fabrication d'engrais, mais ils sont aussi utilisés en synthèse organique.

- a) Donner l'équation bilan et le mécanisme de la monosulfonation du méthylbenzène ou toluène, en justifiant le composé majoritaire obtenu, dénommé APTS.
- b) Pourquoi l'APTS remplace-t-il avantageusement l'acide sulfurique comme catalyseur acide dans de nombreuses synthèses organiques ?

3. Les thiols

Les thiols (ou mercaptans) RSH dérivent de H_2S comme les alcools ROH dérivent de H_2O .

Les sulfures RSR sont analogues aux étheroxydes ROR .

De nombreux thiols sont présents dans le pétrole brut et on reconnaît leur odeur désagréable.

3.1 Comparaison alcools - thiols

3.1.1 Constantes physiques

A même chaîne carbonée, les constantes physiques des thiols sont plus basses que celles des alcools. Exemple : $\theta_{\text{eb}}^{\circ}$ (EtSH) = 37 °C et $\theta_{\text{eb}}^{\circ}$ (EtOH) = 78,5 °C. Comment l'interpréter ?

3.1.2 Acidité

Mis en solution aqueuse, les thiols ont par contre un caractère plus acide que les alcools. Exemple : pK_a (EtSH) = 10,5 et pK_a (EtOH) = 15,9. Comment l'interpréter ?

3.1.3 Nucléophilie

La nucléophilie est un concept cinétique : on peut l'évaluer d'après les valeurs des constantes de vitesse des substitutions nucléophiles sur l'iodométhane par exemple. On obtient :

Réactif	ROH	RSH	RO ⁻	RS ⁻
Vitesse relative	1	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁸

Comment interpréter ces résultats ?

3.2 Quelques propriétés des thiols

3.2.1 Synthèse à partir des dérivés halogénés ou des alcools

On peut synthétiser les thiols par des réactions de substitution nucléophile.

- L'action de NaSH (hydrogénosulfure de sodium) en excès sur le bromoéthane conduit à l'éthanethiol. Ecrire l'équation bilan et donner son mécanisme. Pourquoi faut-il un excès de NaSH ?
- L'action de H₂S, en milieu acide sur le propan-2-ol conduit au propane-2-thiol. Ecrire l'équation bilan et le mécanisme.

3.2.2 Synthèse à partir des alcènes

Le sulfure d'hydrogène a la faculté de s'additionner sur les alcènes selon un mécanisme radicalaire analogue à l'addition du bromure d'hydrogène sur un alcène en présence de peroxyde.

Ecrire l'équation bilan et le mécanisme de l'action de H₂S sur le propène en milieu peroxyde de benzoyle vers 30 ou 40 °C. Justifier la régiosélectivité.

3.2.3 Thioacétalisation

Les thiols sont utilisés au même titre que les alcools pour protéger la fonction carbonyle.

- Ecrire l'équation bilan puis le mécanisme de l'action de l'éthanethiol en excès sur la propanone en catalyse acide.
- En pratique, on utilise à la place du thiol en excès un dithiol dans les proportions équimolaires : HSCH₂CH₂SH. Donner le produit obtenu désormais.
- En catalyse acide, le composé bifonctionnel HS-CH₂-CH₂-CH₂-CO-CH₃ conduit à un cycle stable. L'identifier et représenter son énantiomère (R) en représentation de Cram.

3.2.4 Synthèse du gaz moutarde

Les sulfures donnent des poisons violents. L'un d'entre eux a été utilisé lors de la première guerre mondiale. On donne ici sa synthèse :

Par action de l'acide peroxybenzoïque (C₆H₅CO₃H) sur l'éthène en milieu anhydre, on obtient un époxyde **A**. L'action de l'hydrogénosulfure de sodium sur **A** conduit à **B** puis après réarrangement acido-basique à **C**. L'action de **C** sur **A** conduit à **D** puis après hydrolyse acide à **E**. L'action du chlorure de thionyle (SOCl₂) nous donne le gaz moutarde **F**.

Identifier tous les composés de **A** à **F**.

-

- 5 -

Fin de l'énoncé.