

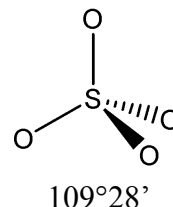
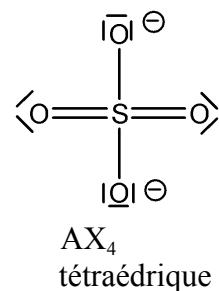
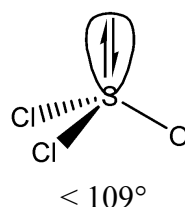
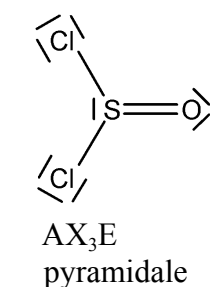
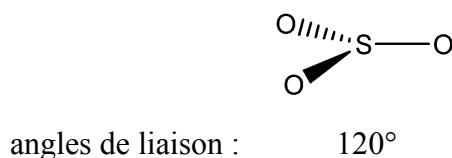
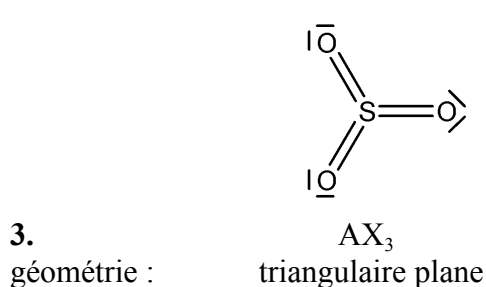
Le soufre

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

1. S : Z = 16 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

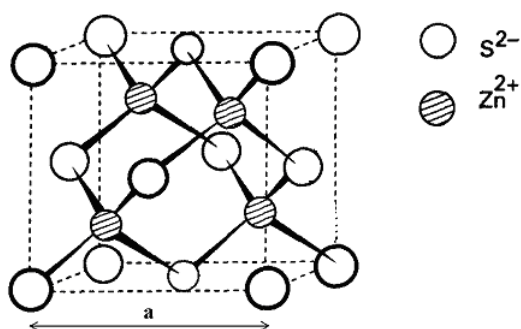
2. S et O possèdent 6 électrons de valence, Cl en possède 7.

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.



II. Structure cristalline de la blende.

4. Coordination [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 :

6. La plus petite distance $\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-}$ est le quart de la diagonale du cube, soit :
pm.

Or $\text{pm} > 236 \text{ pm}$.

Conclusion : le modèle ionique 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 k soit bien une constante au cours de l'expérience. Pour être 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 :

$$[TAA] = [TAA]_0 e^{-k[H_3O^+]t}$$

De plus, d'après la stœchiométrie de la réaction, on a à tout instant :

$$[H_2S] = [TAA]_0 - [TAA] = [TAA]_0 \left(1 - e^{-k[H_3O^+]t}\right)$$

$$[S^{2-}] = K_{a1}K_{a2} \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2}, \text{ soit :}$$

et les expressions des 2 constantes d'acidité donnent

$$[S^{2-}] = K_{a1}K_{a2} \frac{[TAA]_0}{[H_3O^+]^2} \left(1 - e^{-k[H_3O^+]t}\right)$$

$$[S^{2-}]_{\infty} = K_{a1}K_{a2} \frac{[TAA]_0}{[H_3O^+]^2}$$

10. Pour $t \rightarrow +\infty$, $[S^{2-}]_{\infty} = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où puisque $\text{pH} = 1$,

$$[S^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-17} \left(1 - e^{-k \cdot 10^{-1} \cdot t}\right)$$

En prenant un point de la courbe dont les coordonnées permettront de faire des calculs simples, par exemple : $t = 11 \text{ min}$, $[S^{2-}] = 6 \cdot 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$, on calcule une valeur de k :

$$6 \cdot 10^{-18} = 1,5 \cdot 10^{-17} \left(1 - e^{-k \cdot 10^{-1} \cdot 11}\right), \text{ soit } 4 \cdot 10^{-1} = 1 - e^{-1,1k} \Leftrightarrow e^{-1,1k} = 0,6 \Leftrightarrow$$

$$-1,1k = \ln(0,6) = \ln 6 - \ln 10 \approx 1,8 - 2,3 = -0,5 \Leftrightarrow k = \frac{0,5}{1,1} \Leftrightarrow \underline{k = 0,45 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}}.$$

11. A $t = 3 \text{ min}$, juste avant la précipitation : $[S^{2-}] = 2 \cdot 10^{-18} \text{ mol.L}^{-1}$ (lecture sur le graphe).

Donc $Q = [Zn^{2+}][S^{2-}] = 0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-18}$, soit $Q = 2 \cdot 10^{-19}$.

Or $K_S = 10^{-20}$; on a $Q > K_S$: à cette date, le précipité a commencé à se former...

12. En supposant les réactions acido-basique (passage de H_2S à S^{2-}) et la réaction de précipitation entre Zn^{2+} et S^{2-} instantanées (!), le temps nécessaire pour précipiter les $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions zinc correspond au temps nécessaire pour former $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2S par la réaction lente de décomposition du TAA.

Or $[H_2S] = [TAA]_0 \left(1 - e^{-k[H_3O^+]t}\right)$, soit $t = -\frac{1}{k[H_3O^+]} \ln \left(1 - \frac{[H_2S]}{[TAA]_0}\right)$.

AN : $t = -\frac{1}{0,45 \cdot 10^{-1}} \ln \left(1 - \frac{0,1}{0,2}\right) = -\frac{\ln(1/2)}{0,045} = -\frac{\ln 1 - \ln 2}{0,045} = -\frac{0 - 0,7}{0,045}$

$t = 15,6 \text{ min}$

IV. Détermination de grandeurs thermodynamiques.

A)

13. $CS_{2(l)} = CS_{2(g)} : \Delta_{vap}H^\circ = \Delta_f H^\circ_{CS_{2(g)}} - \Delta_f H^\circ_{CS_{2(l)}}$

On donne la chaleur latente massique de vaporisation de $CS_{2(l)}$, ie $L_{vap} = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{M_{CS_2}}$. Donc,
 $\Delta_f H^\circ_{CS_{2(g)}} = \Delta_f H^\circ_{CS_{2(l)}} + M_{CS_2} \cdot L_{vap}$.

AN : $\Delta_f H^\circ_{CS_{2(g)}} = 88 + 76.360.10^{-3} = 115,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx \underline{115 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

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 : $\langle S=C=S \rangle$.

$CS_{2(g)} = C_{(g)} + 2S_{(g)}$: $\Delta_r H^\circ = 2D_{C=S} = \Delta_f H^\circ_{C_{(g)}} + 2\Delta_f H^\circ_{S_{(g)}} - \Delta_f H^\circ_{CS_{2(g)}}$, soit :

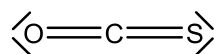
$$D_{C=S} = \frac{\Delta_f H^\circ_{C_{(g)}}}{2} + \Delta_f H^\circ_{S_{(g)}} - \frac{\Delta_f H^\circ_{CS_{2(g)}}}{2}$$

$$D_{C=S} = \frac{717}{2} + 277 - \frac{115}{2}, \text{ soit } D_{C=S} = \underline{578 \text{ kJ.mol}^{-1}}.$$

15. De manière analogue pour CO_2 : $D_{C=O} = \frac{\Delta_f H^\circ_{C_{(g)}}}{2} + \Delta_f H^\circ_{O_{(g)}} - \frac{\Delta_f H^\circ_{CO_{2(g)}}}{2}$

$$D_{C=O} = \frac{717}{2} + 249 - \frac{-393}{2}, \text{ soit } D_{C=O} = \underline{804 \text{ kJ.mol}^{-1}}.$$

16. Le schéma de Lewis de OCS (16 électrons de valence, donc 8 doublets) est :



Etudions la réaction d'équation : $OCS_{(g)} = O_{(g)} + C_{(g)} + S_{(g)}$.

On a : $\Delta_r H^\circ = D_{C=O} + D_{C=S} = \Delta_f H^\circ_{O_{(g)}} + \Delta_f H^\circ_{C_{(g)}} + \Delta_f H^\circ_{S_{(g)}} - \Delta_f H^\circ_{OCS_{(g)}}$, d'où :

$$\Delta_f H^\circ_{OCS_{(g)}} = \Delta_f H^\circ_{O_{(g)}} + \Delta_f H^\circ_{C_{(g)}} + \Delta_f H^\circ_{S_{(g)}} - D_{C=O} - D_{C=S}$$

$$\Delta_f H^\circ_{OCS_{(g)}} = 249 + 717 + 277 - 804 - 578, \text{ soit } \Delta_f H^\circ_{OCS_{(g)}} = \underline{-139 \text{ kJ.mol}^{-1}}.$$

B)

17. Pour la réaction d'équation : $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 SO_{3(g)}$

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ_{SO_{3(g)}} - 2\Delta_f H^\circ_{SO_{2(g)}} - \Delta_f H^\circ_{O_{2(g)}}$$

$$\Delta_r H^\circ = 2.(-396) - 2.(-297) - 0, \text{ soit } \Delta_r H^\circ = \underline{-198 \text{ kJ.mol}^{-1}}. \text{ La réaction est exothermique.}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ_{SO_{3(g)}} - 2S^\circ_{SO_{2(g)}} - S^\circ_{O_{2(g)}}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2.257 - 2.248 - 205, \text{ soit } \Delta_r S^\circ = \underline{-187 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}. \text{ Le signe négatif est cohérent avec}$$

$\sum_{i \text{ gaz}} \nu_i < 0$: quand la réaction évolue dans le sens direct, il y a diminution de la quantité de matière gazeuse, donc diminution du désordre.

18. Dans l'approximation d'Ellingham, on a : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, soit

$$\Delta_r G^\circ(T) = -198.10^3 + 187T \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)}.$$

19. $\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$, soit $\ln K^\circ(T) = \frac{198 \cdot 10^3}{8,31 \cdot T} - \frac{187}{8,31} \approx \frac{2,38 \cdot 10^4}{T} - 22,5$.

20. Soit un état initial où l'équilibre chimique est réalisé : on a $Q_{EI} = K^\circ(T)$.

On perturbe le système, soit Q le nouveau quotient de réaction juste au moment de la

perturbation. $Q = \frac{P_{SO_3}^2 P^\circ}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}}$, les pressions partielles étant calculées dans l'état étudié.

a) Etude d'une augmentation de T à P et composition constantes

Entre l'état initial et l'état perturbé, les pressions partielles n'ont pas changé, donc $Q = Q_{EI}$.

Soit T' la nouvelle température. D'après la formule de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ puisque la réaction est exothermique.

Donc K° est une fonction décroissante de la température : $K^\circ(T') < K^\circ(T)$.

On a donc dans l'état perturbé : $K^\circ(T') < Q$. Le système évolue dans le sens inverse (de droite à gauche), ie dans le sens endothermique : on retrouve bien sûr la loi de Van't Hoff !

b) Etude d'une augmentation de P à T et composition constantes

La température étant inchangée, la constante d'équilibre dans l'état perturbé a même valeur

que dans l'état initial. Mais le quotient de réaction a changé : $Q = \frac{P_{SO_3}^2 P^\circ}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} = \frac{n_{SO_3}^2 n_{t gaz} P^\circ}{n_{SO_2}^2 n_{O_2} P}$. Les quantités de matière étant inchangées entre l'état initial et l'état perturbé, une augmentation de

P entraîne une diminution du quotient. On a donc dans l'état perturbé $Q < Q_{EI} = K^\circ$. Le

système évolue donc dans le sens direct (de gauche à droite), ie dans le sens où $\sum_{i gaz} \nu_i < 0$: on retrouve bien sûr la loi de Le Châtelier.

c) Etude d'une introduction de diazote (gaz inactif) à T et P constantes.

La température étant inchangée, la constante d'équilibre dans l'état perturbé a même valeur

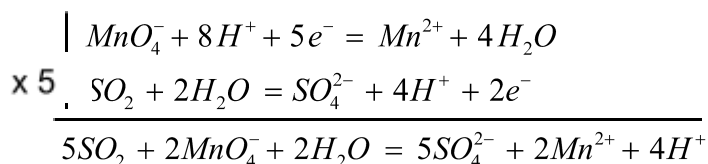
que dans l'état initial. Le quotient $Q = \frac{P_{SO_3}^2 P^\circ}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} = \frac{n_{SO_3}^2 n_{t gaz} P^\circ}{n_{SO_2}^2 n_{O_2} P}$ augmente entre l'état initial et

l'état perturbé puisque dans cette expression, seul $n_{t gaz}$ varie et augmente. On a donc dans l'état perturbé $Q > Q_{EI} = K^\circ$. Le système évolue donc dans le sens indirect (de droite à gauche).

V. Teneur en SO_2 d'un effluent gazeux.

21.

x 2



Seul l'ion permanganate MnO_4^- est coloré (violet). Donc avant l'équivalence, la solution reste incolore puisque MnO_4^- est en défaut et réagit quantitativement. Après l'équivalence, MnO_4^- est en excès : la solution est de couleur violette.

L'équivalence est donc repérée par l'apparition de la couleur violette.

22. A l'équivalence, les 2 réactants ont été mélangés en proportions stœchiométriques, soit :

$\frac{n_{SO_2}}{5} = \frac{n_{MnO_4^-}}{2} = \frac{C_1 V_1}{2}$. D'où : $n_{SO_2} = \frac{5}{2} C_1 V_1$, soit $n_{SO_2} = 2,5 \cdot (2,5 \cdot 10^{-3}) \cdot (12 \cdot 10^{-3}) = 7,5 \cdot 10^{-5}$ mol.
 Cette quantité est celle qui est contenue dans $0,1 \text{ m}^3$ d'effluent gazeux, donc dans 1 m^3 , il y en a 10 fois plus, soit **$7,5 \cdot 10^{-4}$ mol**, ce qui correspond à une masse de SO_2 (de masse molaire $64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) égale à $7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 64 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ g}$.

L'effluent a donc une teneur en SO_2 de $48000 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est très supérieur à la norme : il faut donc le traiter !