

Mines Chimie PSI 2008 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Benjamin Gauvrit (École Polytechnique) ; il a été relu par Sandrine Brice-Profeta (Professeur agrégé en école d'ingénieur) et Tiphaine Weber (Enseignant-chercheur à l'université).

Le sujet s'intéresse au soufre. Cet élément est très présent dans la nature, comme par exemple dans les minéraux des zones volcaniques. Il s'agit d'un sujet très classique où l'on retrouve la majeure partie du programme de chimie de PSI. Il est divisé en cinq petites parties, toutes indépendantes.

- Tout d'abord, le sujet s'intéresse à la structure électronique du soufre et de ses composés oxygénés. On découvre ainsi les différentes configurations que peut prendre un atome de soufre au sein d'une molécule.
- Il s'oriente brièvement dans la deuxième partie vers l'étude de la structure cristalline de la blende avec, en particulier, le calcul de la distance entre un ion sulfure S^{2-} et un ion zinc Zn^{2+} .
- Une troisième partie traite de l'aspect cinétique de la précipitation du sulfure de zinc, ce qui permet d'évaluer les conditions de cette précipitation.
- La quatrième partie est consacrée à la thermochimie de composés soufrés tels que l'oxysulfure de carbone.
- Enfin, la dernière partie aborde l'oxydoréduction de composés soufrés, principalement le dioxyde de soufre SO_2 qui est un polluant de l'atmosphère.

Ce sujet directif, aux questions détaillées, est l'occasion d'appliquer le cours et de vérifier sa compréhension. Il peut être utilisé pendant l'année pour travailler un chapitre précis, en sélectionnant une partie, ou en fin d'année pour faire le point. Il est dans la droite ligne des épreuves de chimie des Mines, qui étudient un élément chaque année : le cuivre en 2007, le zinc en 2006, le magnésium en 2005, etc.

INDICATIONS

Partie I

I.3 Quels sont les doublets à prendre en compte dans la méthode VSEPR ?

Partie II

II.4 Les rôles du zinc et du soufre étant symétriques dans la structure de la maille, les calculs effectués pour l'un des deux types d'atomes sont également valables pour l'autre.

II.5 On peut commencer par décompter le nombre d'atomes dans la maille conventionnelle. Quelle fraction d'un atome sur un sommet ou sur une face appartient en propre à la maille ?

Partie III

III.9 On peut relier les variations de la concentration en TAA à celle en H_2S et faire de même avec $[\text{H}_2\text{S}]$ et $[\text{S}^{2-}]$ en utilisant K_{a1} et K_{a2} .

III.10 Exprimer la pente de la tangente à l'origine.

III.12 Supposer que chaque molécule de TAA décomposée donne une molécule de H_2S qui est aussitôt consommée dans la précipitation de $\text{ZnS}_{(s)}$.

Partie IV

IV.13 La chaleur latente donnée par l'énoncé étant massique, il faut multiplier par la masse molaire pour obtenir le $\Delta_{\text{vap}}H^\circ_{298}$.

IV.14 Il ne faut pas confondre le calcul de $E_\ell(\text{C}=\text{S})$ avec celui de $E_\ell(\text{C}-\text{S})$: la liaison carbone-soufre est une liaison double.

IV.16 Dénombrer les liaisons carbone-oxygène et carbone-soufre dans la molécule de COS.

IV.20 Pour déterminer le sens de déplacement d'un équilibre, on raisonne par rapport à la loi expérimentale de Le Chatelier. Attention, le cas de l'ajout d'un gaz inerte à un système physicochimique à température et pression constantes est un peu particulier.

Partie V

V.21 Utiliser les couples oxydant-réducteur fournis en annexe du sujet.

LES CONSEILS DU JURY



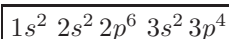
L'épreuve de chimie de l'option PSI est traditionnellement une épreuve proche du cours permettant de vérifier qu'un travail minimum a été effectué pendant l'année.

La session 2008 ne déroge pas à la règle, mais le jury déplore encore l'existence d'un trop grand nombre de copies attestant d'un travail trop faible voire dans certains cas inexistant durant les deux, voire trois, années de préparation. La chimie est une matière dont les applications industrielles concernent tout particulièrement les élèves de l'option SI, et le choix réalisé par certains candidats est préjudiciable à leur futur métier d'ingénieur.

Le jury demande aux candidats de soigner leur présentation, et de faire preuve de plus de rigueur dans l'orthographe et la syntaxe. Le jury tient compte de ces paramètres dans l'appréciation générale de la copie : un français convenable est le minimum que l'on puisse demander à un futur ingénieur.

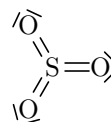
I. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU SOUFRE ET DE SES COMPOSÉS OXYGÉNÉS

I.1 L'atome de soufre a 16 électrons. En appliquant **la règle de remplissage de Klechkowski et le principe de Pauli**, sa configuration électronique dans l'état fondamental est



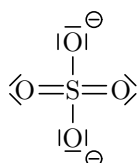
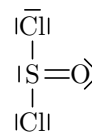
La couche externe de l'atome de soufre comprend six électrons.

I.2 L'oxygène comme le soufre possède six électrons de valence. La molécule SO_3 comporte $(6 \times 4)/2 = 12$ doublets, qu'ils soient liants ou non-liants. Comme l'oxygène est également lié au soufre et qu'il respecte la règle de l'octet, on obtient la structure suivante



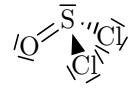
On peut remarquer que le soufre est **hypervalent**. En effet, cet atome ne respecte pas la règle de l'octet. Les atomes de la deuxième période du tableau périodique ne peuvent pas être hypervalent, tandis que le soufre fait partie de la troisième période.

La molécule de SOCl_2 possède $(6 + 6 + 2 \times 7)/2 = 13$ doublets liants ou non-liants, car l'atome de chlore a sept électrons de valence. Comme le chlore est forcément terminal et qu'il respecte la règle de l'octet, les deux atomes de chlore vont posséder chacun trois doublets non-liants et un doublet de liaison avec le soufre. On peut imaginer la forme ci-contre où le soufre possède un doublet non-liant.

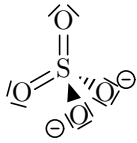


Enfin pour l'ion sulfate SO_4^{2-} , on trouve la structure suivante où les charges sont portées par des atomes d'oxygène car ce dernier est plus électro-négatif que le soufre

I.3 Dans la nomenclature VSEPR, la molécule de SO_3 est de type AX_3E_0 . Par suite, sa géométrie est trigonale plane, ce qui correspond à la structure de Lewis vue à la question précédente. La molécule de SOCl_2 est de type AX_3E_1 . Sa géométrie est dès lors pyramidale.



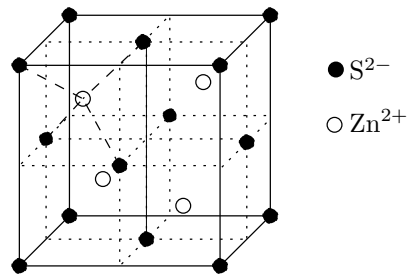
| On note que la figure de répulsion des doublets est tétraédrique.



Enfin, de type AX_4 , l'ion SO_4^{2-} possède une géométrie tétraédrique

II. STRUCTURE CRISTALLINE DE LA BLENDE

II.4 Sachant que la maille de sulfure de zinc est constituée d'un réseau cubique à faces centrées d'ions S^{2-} et que les ions Zn^{2+} occupent la moitié des sites tétraédriques, on obtient la représentation de la maille conventionnelle ci-contre. Chaque atome de zinc en site tétraédrique est entouré de quatre atomes de soufre.



La coordinence du zinc est de quatre.

Chaque atome de soufre possède quatre plus proches voisins zinc en site tétraédrique. On peut s'en convaincre en représentant deux mailles côte à côte. Ainsi, on peut voir que l'atome de soufre occupant le centre de la face commune à ces deux mailles est entouré par deux atomes de zinc dans la maille de droite et deux autres dans la maille de gauche, soit 4 atomes au total.

La coordinence du soufre est de quatre.

II.5 Pour calculer la masse volumique de la blende, il faut connaître le nombre d'atomes de zinc et de soufre contenus dans une maille conventionnelle. On compte 4 atomes de zinc en site tétraédrique dans une maille, ce qui donne 4 atomes de zinc appartenant en propre à la maille. On compte 14 atomes de soufre dans une maille dont 6 au centre d'une face et 8 sur des sommets. On obtient finalement $6 \times 1/2 + 8 \times 1/8 = 4$ atomes de soufre dans une maille. Ainsi, la masse des atomes contenus dans une maille est

$$m = \frac{4 (M(\text{S}) + M(\text{Zn}))}{N_A}$$

On en déduit que

$$\rho = \frac{4 (M(\text{S}) + M(\text{Zn}))}{N_A a^3}$$

| On aurait pu effectuer le calcul plus vite. Étant donné que le soufre et le zinc jouent un rôle symétrique, ils ont le même nombre d'atomes appartenant en propre à la maille.