

## Filière MP - Chimie - 2008

*Les calculatrices sont autorisées*

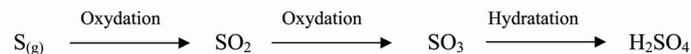
\* \* \*

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

\* \* \*

L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) est un produit très utilisé en chimie et très important du point de vue industriel. En France, la matière première de sa fabrication est le soufre qui est lui-même préparé à partir du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) provenant de la désulfuration du gaz naturel. L'acide sulfurique est ensuite obtenu en trois étapes :



Dans ce problème nous étudierons l'étape d'oxydation du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) en trioxyde de soufre ( $\text{SO}_3$ ) ainsi que l'utilisation des ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) en chimie analytique.

### A. ÉTUDE DES ATOMES ET DES MOLÉCULES INTERVENANT DANS LA RÉACTION DE FORMATION DU TRIOXYDE DE SOUFRE

#### Données spécifiques à la partie A

- Numéro atomique de l'oxygène :  $Z = 8$ .
- Numéro atomique du soufre :  $Z = 16$ .
- L'acide sulfureux ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) est un diacide faible dont les constantes d'acidité sont à  $25^\circ\text{C}$  :  
 $K_{a,1} = 10^{-1,8}$  et  $K_{a,2} = 10^{-7,2}$ .
- Produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_e = 10^{-14}$ .
- L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration molaire exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

**A-1.** Indiquer la configuration électronique dans son état fondamental :

A-1-1. De l'atome d'oxygène.

A-1-2. De l'atome de soufre.

**A-2.** Étude de la molécule de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>).A-2-1. Écrire une représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de soufre (S est l'atome central) et en déduire sa formule VSEPR (AX<sub>n</sub>E<sub>m</sub>).

A-2-2. Déduire de la question A-2-1 la géométrie de la molécule de dioxyde de soufre et la dessiner en faisant apparaître les doublets liants et les doublets non liants éventuels.

A-2-3. En justifiant votre réponse, indiquer, parmi les 6 valeurs suivantes, celle qui correspond à l'angle  $\widehat{OSO}$  dans la molécule de dioxyde de soufre : 90° ; 107° ; 109,5° ; 119,5° ; 120° ; 125°.A-2-4. Lors de sa dissolution dans l'eau, le dioxyde de soufre se transforme totalement en acide sulfureux selon la réaction :  $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ .

A-2-4-1. Écrire les réactions de dissociation en milieu aqueux de ce diacide faible.

A-2-4-2. Après avoir fait barboter, à 25°C, du dioxyde de soufre dans de l'eau pure, on obtient une solution aqueuse de pH = 2,5. Les espèces susceptibles d'être présentes dans le milieu sont exclusivement : H<sub>2</sub>O ; H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ; HO<sup>-</sup> ; H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ; HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

A-2-4-2-1. Écrire l'équation bilan traduisant l'électroneutralité de la solution.

A-2-4-2-2. Calculer les concentrations molaires : [H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>] ; [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] et [SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>].**A-3.** Étude de la molécule de trioxyde de soufre (SO<sub>3</sub>).A-3-1. Écrire une représentation de Lewis de la molécule de trioxyde de soufre (S est l'atome central) et en déduire sa formule VSEPR (AX<sub>n</sub>E<sub>m</sub>).

A-3-2. Déduire de la question A-3-1 la géométrie de la molécule de trioxyde de soufre et la dessiner en faisant apparaître les doublets liants et les doublets non liants éventuels.

A-3-3. En justifiant votre réponse, indiquer, parmi les 6 valeurs suivantes, celle qui correspond à l'angle  $\widehat{OSO}$  dans la molécule de trioxyde de soufre : 90° ; 107° ; 109,5° ; 119,5° ; 120° ; 125°.**B. UTILISATION DES SULFATES EN CHIMIE ANALYTIQUE**Données spécifiques à la partie B

- La température est égale à 25°C. Toutes les constantes d'équilibre sont données à 25°C.
- Le sulfate de baryum (BaSO<sub>4</sub>) est un sel peu soluble dans l'eau qui a pour produit de solubilité :  $K_s = 10^{-9,97}$ .
- Le nitrate de baryum et le sulfate de sodium sont des sels solubles totalement dissociés en phase aqueuse.
- L'acide sulfurique se comporte en phase aqueuse comme un diacide. Sa première acidité est forte ; la réaction :  $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$  est totale. Sa seconde acidité associée à l'équilibre :  $HSO_4^- + H_2O \xrightleftharpoons{1} SO_4^{2-} + H_3O^+$  a pour constante d'équilibre  $K_{a,3} = 10^{-2}$ .

- L'activité des espèces en solution aqueuse intervenant dans les réactions sera assimilée à leur concentration molaire exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Les ions baryum ( $\text{Ba}^{2+}$ ) présents dans une solution peuvent être dosés en versant une solution contenant des ions sulfate. L'équivalence est souvent détectée en suivant la conductivité de la solution contenue dans le bécher.

**B-1.** Écrire l'équation bilan traduisant la réaction de dosage.

**B-2.** Lors du dosage de  $V_{b1} = 50,00$  mL d'une solution de nitrate de baryum par une solution de sulfate de sodium de concentration molaire  $C_0 = 0,0100$   $\text{mol.L}^{-1}$  un volume équivalent ( $V_{eq0}$ ) de 20,00 mL est obtenu. Le pH de la solution reste lors de ce dosage supérieur à 7.

B-2-1. Exprimer le rapport :  $\frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$  en fonction du pH de la solution et calculer sa valeur numérique pour  $\text{pH} = 7$ .

B-2-2. Pour  $\text{pH} > 7$ , la concentration molaire en  $\text{HSO}_4^-$  est-elle négligeable devant celle en  $\text{SO}_4^{2-}$  ?

B-2-3. Calculer la concentration molaire en baryum ( $C_{b1}$ ) de la solution analysée.

B-2-4. Calculer la concentration molaire en baryum dans la solution à l'équivalence.

B-2-5. Déduire des questions précédentes le pourcentage molaire de baryum restant en solution à l'équivalence.

### C. ÉTUDE DE LA RÉACTION D'OXYDATION DU DIOXYDE DE SOUFRE

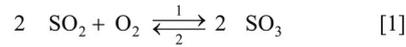
#### Données spécifiques à la partie C

- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$        $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Pression standard de référence :  $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$
- Tous les composés sont des gaz parfaits dont la capacité calorifique est considérée indépendante de la température.

#### Propriétés thermodynamiques des composés dans l'état gaz parfait

Composé	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ}$ ( $\text{J.mol}^{-1}$ )	Entropie molaire standard $S_{25^{\circ}\text{C}, 1 \text{ bar}}^{\circ}$ ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Capacité calorifique molaire isobare $C_p^{\circ}$ ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$\text{SO}_2$	- 296 800	248,0	47,8
$\text{O}_2$	0	205,0	31,6
$\text{SO}_3$	- 395 700	256,4	65,3
$\text{N}_2$	0	191,5	29,8

En phase gazeuse l'oxydation du dioxyde de soufre conduit à la formation de trioxyde de soufre selon la réaction équilibrée ci-dessous :



**C-1.** Calculer à  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  :

C-1-1. L'enthalpie standard de la réaction [1] :  $\Delta_r H^\circ(T_0)$ .

C-1-2. L'enthalpie libre standard de la réaction [1] :  $\Delta_r G^\circ(T_0)$ .

C-1-3. La constante d'équilibre  $K^0(T_0)$ .

**C-2.** Calculer à  $T_1 = 750 \text{ K}$  l'enthalpie standard de la réaction [1] :  $\Delta_r H^\circ(T_1)$ .

**C-3.** Un système constitué de dioxyde de soufre, de dioxygène et de trioxyde de soufre, est à l'équilibre à la température  $T_1$ . Quand on élève la température, à pression constante, la réaction [1] évolue-t-elle dans le sens 1 ou dans le sens 2 ? Justifier brièvement votre réponse.

**C-4.** En justifiant brièvement votre réponse, indiquer qualitativement l'influence, à température constante, de la pression totale sur le taux de conversion à l'équilibre du dioxyde de soufre.

**C-5.** À la température  $T_1 = 750 \text{ K}$ , la constante d'équilibre de la réaction [1] est  $K^0(T_1) = 10\,050$ . Déduire de la valeur de la constante d'équilibre la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction [1] à la température  $T_1$  :  $\Delta_r G^\circ(T_1)$ .

**C-6.** Un mélange est initialement constitué par 100 moles de dioxyde de soufre et par 50 moles de dioxygène. La réaction [1] conduit, sous la pression  $P_1$  et à la température  $T_1 = 750 \text{ K}$ , à un état d'équilibre caractérisé par un avancement  $\xi_1 = 48$  moles.

C-6-1. Calculer la quantité de matière de chaque composé à l'équilibre.

C-6-2. Exprimer les pressions partielles  $P_{\text{SO}_3}$ ,  $P_{\text{SO}_2}$  et  $P_{\text{O}_2}$  en fonction de la pression totale  $P_1$ .

C-6-3. Calculer, à partir de la constante d'équilibre  $K^0(T_1)$ , la valeur numérique de la pression  $P_1$ .

**C-7.** Un mélange gazeux sortant d'un four a la composition molaire suivante : 8 % de dioxyde de soufre, 12 % de dioxygène et 80 % de diazote. Ce mélange gazeux est introduit en continu dans un convertisseur fonctionnant en régime stationnaire et à pression constante au sein duquel l'oxydation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  est réalisée selon la réaction [1]. Le diazote se comporte comme un gaz inerte. Pour traiter ce problème (parties C-7-1 et C-7-2) on considérera 100 moles de mélange gazeux à l'entrée du convertisseur à la température  $T_1 = 750 \text{ K}$ .

C-7-1. Le convertisseur fonctionnant de façon isotherme à la température  $T_1 = 750 \text{ K}$ , on observe que 98 % du  $\text{SO}_2$  est oxydé en  $\text{SO}_3$ .

C-7-1-1. Déduire du taux de conversion du  $\text{SO}_2$ , la quantité de matière de chaque constituant à la sortie du convertisseur.

C-7-1-2. Quelle est la valeur de l'avancement  $\xi_2$  de la réaction [1] ?

C-7-1-3. Exprimer, en fonction de la pression  $P_2$  régnant dans le convertisseur, les diverses pressions partielles à sa sortie :  $P_{\text{SO}_3}$ ,  $P_{\text{SO}_2}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  et  $P_{\text{N}_2}$ .

C-7-1-4. En considérant que l'état d'équilibre est établi à la sortie du convertisseur, déterminer la valeur de la pression de fonctionnement  $P_2$ .

C-7-1-5. Calculer la chaleur échangée par le convertisseur avec l'extérieur.

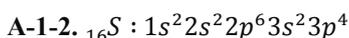
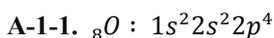
- C-7-2. On considère maintenant un convertisseur fonctionnant de façon adiabatique sous une pression constante égale à 1 bar. Le mélange gazeux étant toujours introduit à 750 K, on observe que 60% du  $\text{SO}_2$  est oxydé en  $\text{SO}_3$ .
- C-7-2-1. Quelle est la valeur de l'avancement  $\xi_3$  de la réaction [1] ?
- C-7-2-2. Dédurre de la valeur de l'avancement  $\xi_3$  et du bilan énergétique, la valeur de la température  $T_2$  des gaz à leur sortie du convertisseur.
- C-7-2-3. Calculer le quotient réactionnel  $\pi$  de la réaction [1] à la sortie du convertisseur.
- C-7-2-4. Calculer la constante d'équilibre  $K^0(T_2)$  de la réaction [1] à la température  $T_2$ .
- C-7-2-5. Comparer les valeurs de  $\pi$  et de  $K^0(T_2)$  et conclure.

**Fin de l'énoncé.**

**Corrigé de l'épreuve MP 2008**

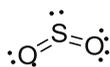
**A. Etude des atomes et des molécules intervenant dans la réaction de formation du trioxyde de soufre**

**A-1.**



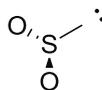
**A-2. Etude de la molécule du dioxyde de soufre ( $SO_2$ )**

**A-2-1.** Le soufre et l'oxygène possèdent chacun 6 électrons de valence donc au total  $6 + 2 \times 6 = 18$  électrons de valence, soit 9 doublets d'électrons à placer. La représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de soufre est donc, S étant l'atome central :



L'atome de soufre est de type  $AX_2E$  en géométrie VSEPR

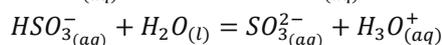
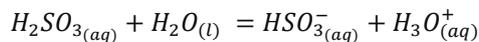
**A-2-2.** La molécule présente une géométrie trigonale plane :



**A-2-3.** Les répulsions de type doublet non liant/double liaison sont plus intenses que celles de type double liaison/double liaison, l'angle OSO présentera un angle inférieur à  $120^\circ$  (angle habituel pour une géométrie trigonale plane). On peut donc proposer comme valeur,  $119,5^\circ$ .

**A-2-4.**

**A-2-4-1.** Les réactions de dissolution en milieu aqueux de ce diacide faible sont :



**A-2-4-2.**

**A-2-4-2-1.** L'équation traduisant l'électroneutralité de la solution est :



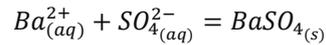
**A-2-4-2-2.** Le diacide possède deux  $pK_a$  : 1,8 et 7,2. Le pH de la solution étant de 2,5, on peut émettre l'hypothèse que l'espèce  $SO_3^{2-}$  est minoritaire devant les autres espèces. On en déduit ainsi que la réaction prépondérante est :



## B. Utilisation des sulfates en chimie analytique

### B-1.

L'équation bilan traduisant la réaction de dosage est :



### B-2.

**B-2-1.** On détermine le rapport de ces concentrations grâce à l'expression de la constante d'équilibre  $K_{a,3}$  :

$$K_{a,3} = \frac{[SO_{4(aq)}^{2-}] \times [H_3O_{(aq)}^+]}{[HSO_{4(aq)}^-]}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[HSO_{4(aq)}^-]}{[SO_{4(aq)}^{2-}]} = \frac{[H_3O_{(aq)}^+]}{K_{a,3}} = \frac{10^{-pH}}{K_{a,3}}$$

Pour une valeur de pH de 7, on obtient :

$$\frac{[HSO_4^-(aq)]}{[SO_4^{2-}(aq)]} = 10^{-5}$$

**B-2-2.** D'après la valeur trouvée à la question précédente, on en déduit que la concentration molaire en  $HSO_4^-$  est négligeable devant celle en ion sulfate.

**B-2-3.** A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. On en déduit que :

$$n_{Ba^{2+}} = n_{SO_4^{2-}}$$

$$\Leftrightarrow C_{b1} \times V_{b1} = C_o \times V_{eq0}$$

$$\Leftrightarrow C_{b1} = \frac{C_o \times V_{eq0}}{V_{b1}} = 4,00.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

**B-2-4.** On observe la formation du précipité de sulfate de baryum. A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques donc les concentrations en baryum et en sulfate sont égales. La concentration molaire en baryum est donc obtenue grâce à l'expression de  $K_s$  :

$$K_s = [Ba^{2+}]_{\text{équivalence}} \times [SO_4^{2-}]_{\text{équivalence}} = [Ba^{2+}]_{\text{équivalence}}^2$$

$$\Leftrightarrow [Ba^{2+}]_{\text{équivalence}} = \sqrt{K_s} = 1,03.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

**B-2-5.** Pour déterminer le pourcentage molaire de baryum restant en solution à l'équivalence, il faut faire le rapport des deux concentrations calculées :