

# Devoir surveillé de chimie n°3

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

**N.B.** Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

**Le non-respect de ces consignes entraînera la perte de points.**

Rappel : La constante des gaz parfaits vaut :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

## I) Le dioxyde de soufre, un gaz polluant

Le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  est un gaz polluant, à l'origine de la formation des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées.

### Production de dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre peut être produit industriellement ou au laboratoire en faisant brûler de la fleur de soufre dans du dioxygène.

- 1) Rappeler le numéro atomique et la position des éléments oxygène et soufre dans le tableau périodique. Lequel de ces deux éléments est le plus électronégatif ?
- 2) Écrire la configuration électronique d'un atome d'oxygène et d'un atome de soufre dans son état fondamental, et en déduire combien ces atomes ont d'électrons de valence et d'électrons célibataires. On nommera et énoncera la règle qui permet de déterminer le nombre d'électrons célibataires.
- 3) Le soufre est-il un métal ou un non-métal ? Justifier la réponse en visualisant la zone des métaux et la zone des non-métaux sur un tableau périodique brièvement schématisé.
- 4) Sachant que la fleur de soufre est du soufre pur se présentant sous forme d'une poudre jaune présentant une faible nocivité, proposer un mode opératoire pour réaliser la combustion de la fleur de soufre dans le dioxygène pur. Préciser les règles de sécurité à respecter.
- 5) Écrire l'équation de la réaction de combustion du soufre dans le dioxygène conduisant au dioxyde de soufre  $\text{SO}_{2(g)}$ . Une telle réaction peut-elle être théoriquement rigoureusement totale ? Si oui, à quelle condition ?
- 6) Si on utilise une description ionique de  $\text{SO}_2$ , quels sont les ions monoatomiques du soufre et de l'oxygène qui devraient constituer cette espèce ? Si l'oxydation du soufre avait été plus complète, quel autre oxyde de soufre pouvait-on aussi s'attendre à obtenir ? Écrire l'équation de la réaction de combustion qui aurait conduit à cet autre produit.
- 7) La description des oxydes de soufre en termes ioniques, faite à la question précédente, vous paraît-elle pertinente ? Sinon, quelle est la nature de la liaison chimique entre S et O dans  $\text{SO}_2$  ? Le fait qu'on n'observe pas de fumée lors de l'expérience de combustion confirme-t-il cette réponse ?

## Dissolution du dioxyde de soufre dans l'eau de pluie

On étudie, à la température  $T = 298 \text{ K}$  et sous une pression totale fixée  $p = 1,00 \text{ bar}$ , la réaction de solubilisation dans l'eau de  $\text{SO}_{2(\text{g})}$ , considéré comme un gaz parfait. On suppose, pour l'instant, que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre dissous, noté  $\text{SO}_{2(\text{aq})}$

L'équation de la réaction de dissolution est :  $\text{SO}_{2(\text{g})} = \text{SO}_{2(\text{aq})}$ . Sa constante d'équilibre à  $T = 298 \text{ K}$  vaut  $K^\circ = 1,22$ .

Pour modéliser expérimentalement la dissolution du dioxyde de soufre dans l'eau de pluie, on introduit dans un erlenmeyer de  $100 \text{ mL}$ , un volume de  $25 \text{ mL}$  d'eau distillée. Le reste du volume est occupé par de l'air, dans lequel on a injecté une fraction molaire de  $x = 0,0500$  de dioxyde de soufre. L'erlenmeyer est bouché hermétiquement.

- 8) Calculer la quantité de matière de  $\text{SO}_2$  contenue dans l'air de cet erlenmeyer.
- 9) On agite vigoureusement l'erlenmeyer. Montrer que du dioxyde de soufre doit nécessairement se dissoudre dans l'eau et qu'aucune rupture d'équilibre n'est possible lors de cette dissolution.
- 10) Si on suppose que l'équilibre chimique est atteint après cette agitation, déterminer la concentration de  $\text{SO}_{2(\text{aq})}$  dissous dans l'état final.

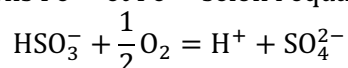
## Cinétique d'oxydation du dioxyde de soufre hydraté en solution aqueuse, catalysée par les ions $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$

Comme la modélisation précédente l'a montré, le dioxyde de soufre se dissout significativement dans l'eau.

De plus, alors qu'on l'avait négligé dans la partie précédente, le dioxyde de soufre dissous a tendance à s'hydrater en réagissant avec l'eau, pour donner l'espèce  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , nommée « acide sulfureux ».

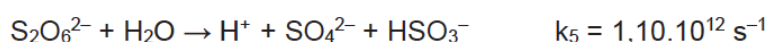
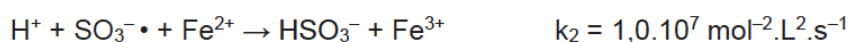
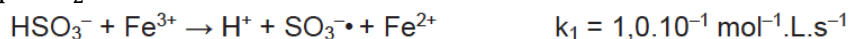
À  $\text{pH} = 5,0$  ( $\text{pH}$  moyen des gouttelettes de pluie dans l'atmosphère) on le trouve sous forme de l'ion hydrogénosulfite  $\text{HSO}_3^-$ . L'atmosphère, de par la présence de dioxygène, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, favorise l'oxydation des ions  $\text{HSO}_3^-$  en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ . Cette réaction entraîne l'abaissement du  $\text{pH}$  des eaux de pluie dans les régions très industrialisées. Les gouttelettes de pluie contiennent également des cations métalliques capables de catalyser la réaction d'oxydation.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions  $\text{HSO}_3^-$  en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  par le dioxygène dissous en présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  selon l'équation :



Des expériences menées en laboratoire et reconstituant le milieu naturel ont permis de proposer un mécanisme complexe dont certaines étapes sont proposées ci-dessous.

On se place à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et sous une pression atmosphérique de  $1 \text{ bar}$ . Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau, y compris  $\text{O}_2$ .



- 11) Pour cette dernière étape, on signale que « la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante  $k_5$  ». Expliquer ce que cela signifie.
- 12) L'ion  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  et les radicaux  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  et  $\text{SO}_5^{\cdot-}$  sont des intermédiaires réactionnels très réactifs à courte durée de vie. En déduire quelle approximation usuelle de la cinétique chimique on peut leur appliquer ; énoncer précisément en quoi consiste cette approximation.

- 13) En appliquant l'approximation précédente, trouver trois quasi-égalités, reliant certaines vitesses des étapes de ce mécanisme.
- 14) Trouver alors la loi de vitesse  $v$  de la réaction, que l'on définira comme la vitesse de formation des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ , en fonction des concentrations  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{HSO}_3^-]$ ,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$  et  $[\text{Fe}^{3+}]$  et des constantes cinétique adéquates.
- 15) Montrer que, lorsque la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  est suffisamment faible, l'expression de la vitesse  $v$  est indépendante de la concentration en dioxygène dissous.

## II) Autour du calcium

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents... Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth.

- 1) Le numéro atomique du calcium est  $Z = 20$ . En déduire la configuration électronique du calcium et son nombre d'électrons de valence.
- 2) Les abondances isotopiques naturelles des différentes isotopes du calcium sont données dans le tableau suivant. En déduire la masse molaire de l'élément calcium.

Nombre de neutrons dans l'isotope	20	22	23	24	26	28
Abondance naturelle (%)	96,94	0,65	0,14	2,09	traces	0,19

- 3) Le magnésium est situé juste au-dessus du calcium dans le tableau périodique. À quelle famille d'éléments le magnésium et le calcium appartiennent-ils ? Trouve-t-on ces éléments à l'état de corps simples dans la croûte terrestre ? Pour quelle raison, selon vous ?

Dans un cristalliseur rempli d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénolphthaléine, on dépose un petit morceau de calcium métallique. Le métal réagit vivement avec l'eau et la solution contenue dans le cristalliseur rosit. On admet que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène gazeux. On précise les caractéristiques de la phénolphthaléine :

- ✓ zone de virage :  $\text{pH} = 8$  à  $10$
- ✓ coloration forme acide : incolore
- ✓ coloration forme basique : rose

- 4) Quelle est la nature (acide ou basique) de la solution finale ?
- 5) Comment pourrait-on mettre en évidence que le gaz qui s'est dégagé est bien du dihydrogène ?
- 6) Montrer que la transformation étudiée est une réaction d'oxydo-réduction, en écrivant les demi-équations électroniques, puis l'équation de la réaction globale.
- 7) Selon vous, le magnésium est-il un meilleur ou un moins bon réducteur que le calcium, de par la position relative de ces éléments dans la classification périodique ? Lorsqu'on place un ruban de magnésium dans de l'eau, aucune réaction notable n'est observée. Cela confirme-t-il cette prévision ? Commenter.

Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne  $m = 12,0$  kg. Les os sont constitués par de l'eau (50% en masse), des composés organiques (25 % en masse) et des composés minéraux (25 % en masse). En première approximation, on peut admettre que le phosphate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est l'unique composé minéral présent dans les os.

On donne :

Masses molaires atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :

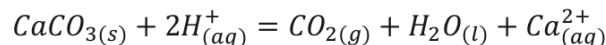
Ca : 40 ; P : 31 ; O : 16

- 8) Quels sont les entités ioniques présentes dans l'espèce  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ?
- 9) En négligeant toute présence de calcium hors des os, estimer la masse  $m_{\text{Ca}}$  totale de calcium présente chez un adulte.
- 10) Bien que présentant un aspect fortement minéral, les os sont des tissus vivants. Le calcium du squelette est en renouvellement permanent, 20% de la masse totale de calcium se trouvant remplacée en environ une année. Sachant qu'un litre de lait apporte 1110 mg de calcium, estimer quel volume de lait devrait boire un adulte quotidiennement s'il voulait couvrir complètement, avec ce seul aliment, ses besoins en calcium.

### Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide

On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium selon deux méthodes.

Pour cela on étudie l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(s)$  et un volume  $V_0 = 100\text{mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'équation de la réaction s'écrit :



On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

#### Première méthode

Dans une première expérience on mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume  $V=1,0\text{L}$  à la température de  $25^\circ\text{C}$ . Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$p_{\text{CO}_2}(\text{Pa})$	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

- 11) Établir une relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone  $n_{\text{CO}_2}$  à chaque instant en fonction de  $p_{\text{CO}_2}$ .
- 12) Quelle relation y a-t-il entre l'avancement  $\xi$  de la réaction étudiée et la quantité  $n_{\text{CO}_2}$  de dioxyde de carbone qui s'est dégagé ? En déduire, en ajoutant une ligne au tableau de valeurs précédent, la valeur de l'avancement de la réaction en mmol à chacune des dates du tableau.

#### Deuxième méthode

Dans une deuxième expérience on mesure le pH de la solution afin de déterminer  $[\text{H}^+_{(aq)}]$  en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
$n_{\text{H}^+}(\text{mmol})$	9,00	8,20	7,30	6,70	6,10	5,50	5,10	4,70	4,40	4,20

On rappelle qu'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a$  est constitué des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , chacun à la concentration  $c_a$ .

- 13) Quelle relation existe-t-il entre  $n_{\text{H}^+}$  et  $[\text{H}^+_{(aq)}]$  à chaque instant ?

- 14) Établir la relation entre  $n_{H^+}$  et l'avancement  $\xi$ . En déduire, en ajoutant une ligne au tableau de valeurs précédent, la valeur de l'avancement de la réaction en mmol à chacune des dates du tableau.
- 15) Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

Une fois les résultats expérimentaux obtenus on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à  $H^+_{(aq)}$ . On utilisera comme expression de la vitesse :

$$v = k[H^+_{(aq)}]^\alpha$$

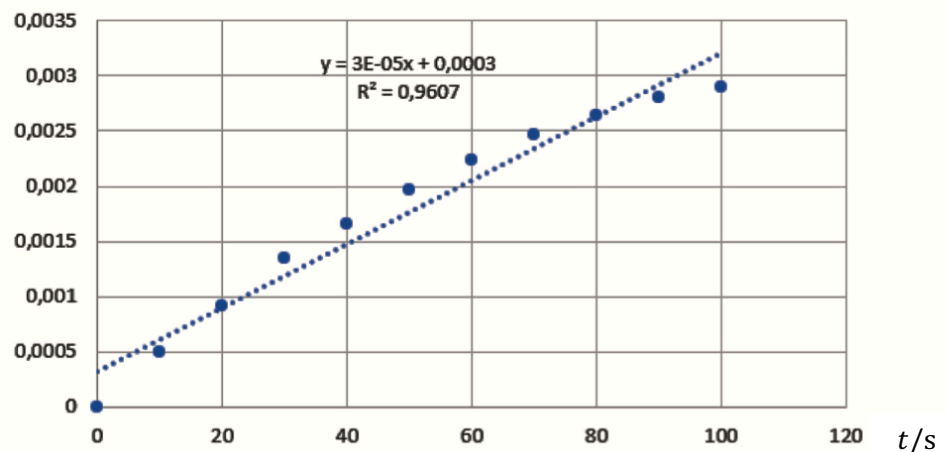
où  $\alpha$  est l'ordre de la réaction.

- 16) Définir la vitesse de la réaction à partir de  $\frac{d[H^+]}{dt}$ .
- 17) Établir la relation entre  $[H^+]$  et le temps en supposant un ordre  $\alpha = 0$ . En déduire l'expression suivante :  $\xi = kV_0t$ .
- 18) Établir la relation entre  $[H^+]$  et le temps en supposant un ordre  $\alpha = 1$ . En déduire l'expression suivante :  $\ln \frac{c_aV_0 - 2\xi}{c_aV_0} = -2kt$ .
- 19) Établir la relation entre  $[H^+]$  et le temps en supposant un ordre  $\alpha = 2$ . En déduire l'expression suivante :  $\frac{1}{c_aV_0 - 2\xi} - \frac{1}{c_aV_0} = \frac{2kt}{V_0}$ .

On obtient les graphes suivants :

Graphe 1 :  $\xi = f(t)$

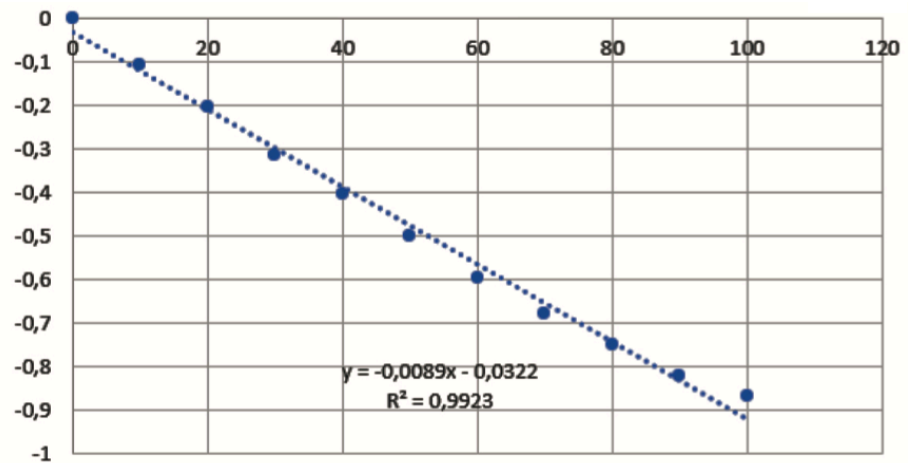
$\xi/\text{mol}$



Graphe 2 :  $\ln(1 - 200\xi) = f(t)$

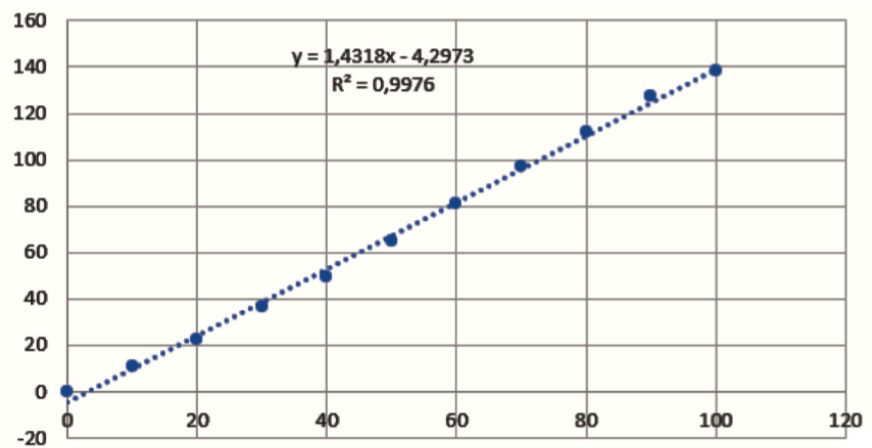
$\ln(1 - 200\xi)$

t/s



Graphe 3 :  $\frac{1}{0,01 - 2\xi} - 100 = f(t)$

$\frac{1}{0,01 - 2\xi} - 100$



t/s

- 20) À l'aide de ces graphes, déterminer l'ordre de la réaction et la valeur de la constante cinétique.  
 21) Que pensez-vous de la vitesse de dissolution des coraux dans l'océan ?