



**CONCOURS ENSAM - ESTP - ECRIN - ARCHIMEDE**

**Epreuve de Chimie PC**

**durée 3 heures**

**L'usage de la calculatrice est autorisé**

**L'objet de ce problème est l'étude comparée des éléments oxygène et soufre.**

On donne les grandeurs approchées utiles pour l'ensemble du problème :

	numéro atomique	masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	énergie de première ionisation (eV)	polarisabilité (m <sup>3</sup> )
O	8	16,0	13,6	3,92.10 <sup>-30</sup>
S	16	32,0	10,4	10,3.10 <sup>-30</sup>

Masse molaire :  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g. mol}^{-1}$

Constantes d'acidité :  $pK_{a1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 6,99$  ;  $pK_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 10,9$ .

Potentiel standard d'oxydoréduction à 298 K :

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69\text{V} ; E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}.$$

Célérité de la lumière :  $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ .

Constante de Planck :  $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$ .

Charge élémentaire :  $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$ .

Constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

Constante d'Avogadro  $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Rayon de Bohr  $a_0 = 5,29.10^{-11} \text{ m}$ .

## I Propriétés des éléments.

- 1.- (a) Rappelez la règle de Hund.  
(b) Donnez la configuration électronique de l'atome d'oxygène et de l'atome de soufre.  
(c) Positionnez ces deux éléments dans la classification périodique.  
(d) Comparez leur électronégativité.
  
- 2.- (a) Comparez les rayons atomiques de l'oxygène et du soufre.  
(b) Pouvez-vous définir la polarisabilité d'un élément?  
(c) Interprétez les données de polarisabilité.
  
- 3.- (a) Définissez la charge effective  $Z^*$  d'un noyau, vue par un électron de valence.  
(b) Donnez l'expression du rayon atomique  $\rho$  d'un élément en fonction du nombre quantique principal  $n$ , de  $Z^*$  et du rayon de Bohr  $a_0$ .  
(c) En rappelant l'expression de l'énergie électrostatique de deux charges en interaction (énergie Coulombienne), montrez que l'énergie électrostatique  $E$  d'un électron périphérique à une distance  $\rho$  du noyau est proportionnelle à  $(Z^*)^2$ . On admet ensuite que l'énergie totale  $E_{tot}$  de l'électron (énergie orbitale) est alors égale à  $1/2E$ . Donnez l'expression de  $E_{tot}$  en fonction de  $n$ ,  $Z^*$  et de  $a_0$ .  
(d) Calculez les charges effectives  $z_o^*$ ,  $z_s^*$  pour l'oxygène et le soufre.  
*Donnée* : on rappelle que pour un électron occupant une orbitale  $ns$  ou  $np$  l'écrantage  $\sigma$  dû à un électron d'une couche  $n'$  est :
$$\begin{aligned}\sigma &= 1 && \text{si } n' < n - 1 \\ \sigma &= 0,85 && \text{si } n' = n - 1 \\ \sigma &= 0,35 && \text{si } n' = n.\end{aligned}$$
  
(e) A l'aide de (c) et (d), pourriez-vous évaluer le rapport des énergies de premières ionisation des deux éléments? Comparez avec les données expérimentales.

## II. Etude du dioxygène.

### A. Représentation de Lewis.

- 1.- (a) Proposez une structure de Lewis du dioxygène  $O_2$ .  
(b) Que savez-vous des propriétés magnétiques du dioxygène?
  
- 2.- (a) Pourriez-vous proposer une structure de Lewis qui rende compte de ces propriétés magnétiques?  
(b) Au vu de cette structure, justifiez la grande réactivité du dioxygène.  
(c) Citez une réaction en chimie organique impliquant le dioxygène.

- 3.- Expérimentalement, on mesure la susceptibilité magnétique du dioxygène.
- Pourriez-vous définir le terme "susceptibilité magnétique"?
  - On accède ainsi au moment magnétique  $\mu = \sqrt{m(m+2)}\mu_B$  où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{J}\cdot\text{T}^{-1}$ . Calculez  $m$  sachant que  $\mu = 2,5910^{-23} \text{J}\cdot\text{T}^{-1}$ .
  - En vous aidant de 2-(a), à quelle caractéristique de la molécule reliez-vous  $m$ ?

### B. Diagramme d'orbitales moléculaires (OM).

- Quelles sont les orbitales atomiques (OA) de valence en interaction?
- Dressez qualitativement le diagramme d'orbitales moléculaires (OM) en notant y l'axe internucléaire. Donnez simplement la forme des OM.
- Effectuez le remplissage électronique.
  - Justifiez la présence d'électrons célibataires.
  - Faites le lien avec la question A.3.-(b).

## III. Etude de composés du soufre.

### A. $\text{H}_2\text{S}$ .

- Rappelez l'ordre de grandeur en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de l'énergie  $E_H$  d'une liaison hydrogène.
  - La température d'ébullition du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  est  $T_S = 213\text{K}$  alors que celle de l'eau est  $T_O = 373\text{K}$ , sous pression normale. Évaluez l'énergie thermique  $E_{th}$  associée à la variation  $T_O - T_S$ .
  - En comparant  $E_H$  et  $E_{th}$ , expliquez structurellement les différences entre  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à l'état liquide.
  - Que pensez-vous de la température d'ébullition de  $\text{H}_2\text{Se}$ , le sélénium étant positionné juste en dessous du soufre dans le tableau périodique?
- On s'intéresse aux propriétés acido-basiques du sulfure d'hydrogène.
  - Donnez les équilibres associés aux constantes d'acidité  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ .
  - Identifiez les domaines de prédominance sur un axe de  $pH$ .
  - Quelles propriétés acido-basiques possède l'espèce  $\text{HS}^-$ ? Comment appelle-t-on une telle espèce?
  - On dose  $V_0 = 10\text{mL}$  d'une solution de sulfure d'hydrogène de concentration  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_I = 1,0 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On appelle  $V$  le volume en mL d'hydroxyde de sodium versé. Le  $pH$  de la solution pour un volume  $V$  versé est noté  $pH_x$ , où  $x = V/V_{\text{éq1}}$  et  $V_{\text{éq1}}$  désigne le volume à la première équivalence.

- (i) On admet que l'on peut négliger la dilution au cours du dosage. Justifiez.
- (ii) Calculez  $pH_0$ ,  $pH_1$ ,  $pH_2$  et  $pH_3$ .
- (iii) Tracez qualitativement la courbe du dosage.

#### B. $SF_6$ .

1.- A l'aide la méthode VSEPR, donnez la géométrie de ce composé.

2.- Que dit la règle de l'octet? Commentez cette règle pour le soufre dans  $SF_6$ .

#### C. $PbS$ .

1.- Le sulfure de plomb  $PbS$ , ou galène, est un semi-conducteur.

- (a) Qu'appellez-vous semi-conducteur?
- (b) Pourriez-vous représenter qualitativement les variations de la conductivité d'un semi-conducteur en fonction de la température.
- (c) Expliquez simplement la monotonie de cette courbe.

2.- La galène cristallise dans un réseau de type NaCl.

- (a) Quels sont les degrés d'oxydation du soufre et du plomb?
- (b) Indiquez les sites octaédriques d'un réseau cubique face centrée. Quel est leur nombre par maille conventionnelle ?
- (c) Représentez la maille conventionnelle de la galène. On précise que la coordinence est (6,6).
- (d) On donne le paramètre de maille  $a = 595\text{pm}$  et le rayon ionique du plomb  $r_+ = 131\text{pm}$ . Exprimez la relation simple existant entre  $a$ ,  $r_+$  et  $r_-$  le rayon ionique du soufre. Évaluez alors  $r_-$ .
- (e) Calculez enfin la masse volumique de la galène.

### IV. Oxydo-réduction.

On dose  $V_0 = 10\text{mL}$  d'une solution en milieu acide d'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène)  $H_2O_2$ , de concentration  $c_0$ , par une solution de permanganate de potassium  $KMnO_4$  de concentration  $c = 2,0 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ . L'équivalence a lieu pour un volume  $V_1 = 11\text{mL}$  de solution oxydante versée.

- 1.- (a) Écrivez la réaction du dosage.
- (b) Comment expérimentalement appréciez-vous l'équivalence au vu des espèces chimiques en présence?
- (c) Pourquoi travaille-t-on en milieu acide?

- 2.- (a) Calculez la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène.  
 (b) Évaluez le volume de dioxygène libéré dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), en supposant que la quantité de dioxygène dissous reste négligeable.

Donnée : Le volume molaire dans les CNTP est  $V_m = 22,4\text{L}$ .

- 3.- On plonge une électrode indicatrice du potentiel dans la solution. On note  $\tau$  le rapport du volume en mL de permanganate de potassium versé au cours du dosage sur le volume à l'équivalence  $V_f$ . Exprimez le potentiel de la solution  $E$  en fonction de  $\tau$  et du pH de la solution. On prendra  $RT/2,3F = 0,06\text{ V}$  et la pression partielle en dioxygène égale à 1 bar.

## V. Le soufre et l'oxygène en chimie organique.

Les molécules rencontrées seront notées en caractères gras suivant leur ordre d'apparition (**A**, **B**, **C**, etc.).

### A. Alcools et thiols.

- 1.- Représentez en formule semi-développée l'éthanol **A** et son analogue soufré, l'éthanethiol **B**.

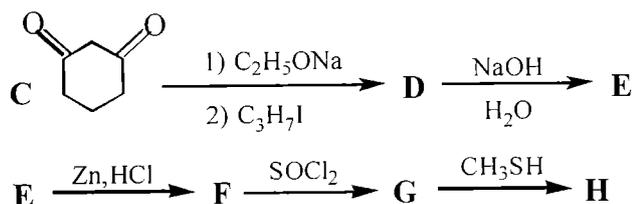
- 2.- On s'intéresse aux propriétés acido-basiques de **A** et **B**.

- (a) Donnez l'ordre de grandeur du  $pK_a$  d'un alcool primaire.  
 (b) Le couple phénol/phénate ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ) a un  $pK_a$  voisin de 10. Justifiez.  
 (c) On considère les bases conjuguées **A'** et **B'** des acides **A** et **B**. Comparez, en justifiant, leur stabilité relative.  
 (d) Ordonnez les  $pK_a$  des couples (**A/A'**) et (**B/B'**).

### B. Importance des alcoolates.

- 1.- Les alcoolates sont utilisées comme base forte en chimie organique. Pourquoi doit-on impérativement travailler en milieu anhydre?

- 2.- On s'intéresse à la succession des réactions suivantes :



(a) Dans le composé **C**, identifiez les hydrogènes acides et classez-les par acidité croissante.

(b) (i) Dans un premier temps, l'éthanoate de sodium agit sur **C**. Donnez les intermédiaires réactionnels possibles.

(ii) Représentez schématiquement sur un même diagramme les profils énergétiques conduisant aux intermédiaires recensés.

(iii) Quel est l'intermédiaire formé le plus rapidement? Justifiez.

(iv) Proposez enfin un mécanisme pour la réaction du 1-iodopropane  $C_3H_7I$  sur l'intermédiaire cinétique.

(c) **D** réagit alors sur l'hydroxyde de sodium en milieu aqueux pour former **E**. On indique que le cycle s'ouvre lors de l'attaque nucléophile de l'ion hydroxyde. Proposez un mécanisme et donnez **E**.

(d) La réaction de Clemmensen, passage de **E** à **F**, consiste en une transformation des fonctions cétones en fonctions méthylènes.

(i) Quelle propriété du zinc est ici utilisée?

(ii) Donnez sans mécanisme le composé **F**.

(e) Comment appelle-t-on le réactif  $SOCl_2$ ? Donnez **G**.

(f) A quel type de réaction courante s'apparente le passage de **G** à **H**? Donnez **H**.

*Fin de l'épreuve*