

PC* 2025 / 2026

Belleme

Concours blanc – Epreuve de chimie 4 heures

- *Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis .*
- Le soin , la qualité de l'orthographe et de syntaxe seront pris en compte .***
- *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'utilisation de la calculatrice est autorisée .*
- *Les données utiles à la résolution des questions sont fournies à la fin de l'énoncé , page 13 .*

Chaque partie est indépendante et peut être traitée séparément.

Autour du soufre

Le soufre est l'élément chimique de numéro atomique 16. Non métal du groupe des chalcogènes c'est un élément essentiel pour le vivant. Il est également utilisé dans l'industrie chimique notamment pour la synthèse d'acide sulfurique et la production d'engrais. Son corps simple est de couleur jaune et fond en formant un liquide de couleur rouge sang et brûle en formant une flamme bleue. Le soufre est présent dans les régions volcaniques mais également présent dans de nombreux gisements de charbon, de pétrole ou encore de gaz.

A- Le sulfure d'hydrogène H_2S et ses propriétés physico-chimiques

Le sulfure d'hydrogène de formule chimique H_2S est un gaz inflammable, incolore mais possédant une odeur d'oeuf pourri très nauséabonde. Très toxique (l'inhalation du gaz, même en faible quantité, peut entraîner une perte de conscience, une paralysie, et en plus grande quantité la mort), il joue un rôle important en biologie en tant que produit de dégradation de protéines soufrées. Le sulfure d'hydrogène ou son produit de combustion le dioxyde de soufre SO_2 sont capables d'attaquer des métaux.

Q1. Donner la configuration électronique de l'atome de soufre.

Q2. Représenter la formule de Lewis de la molécule H_2S . Préciser sa géométrie.

La méthode des fragments est utilisée en chimie orbitale pour associer des groupes d'atomes appelés fragments avec des atomes ou d'autres fragments, et ainsi former le diagramme orbitalaire d'un plus gros édifice moléculaire.

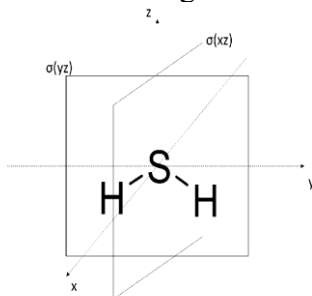


FIGURE 1 – Molécule H_2S avec des éléments de symétrie

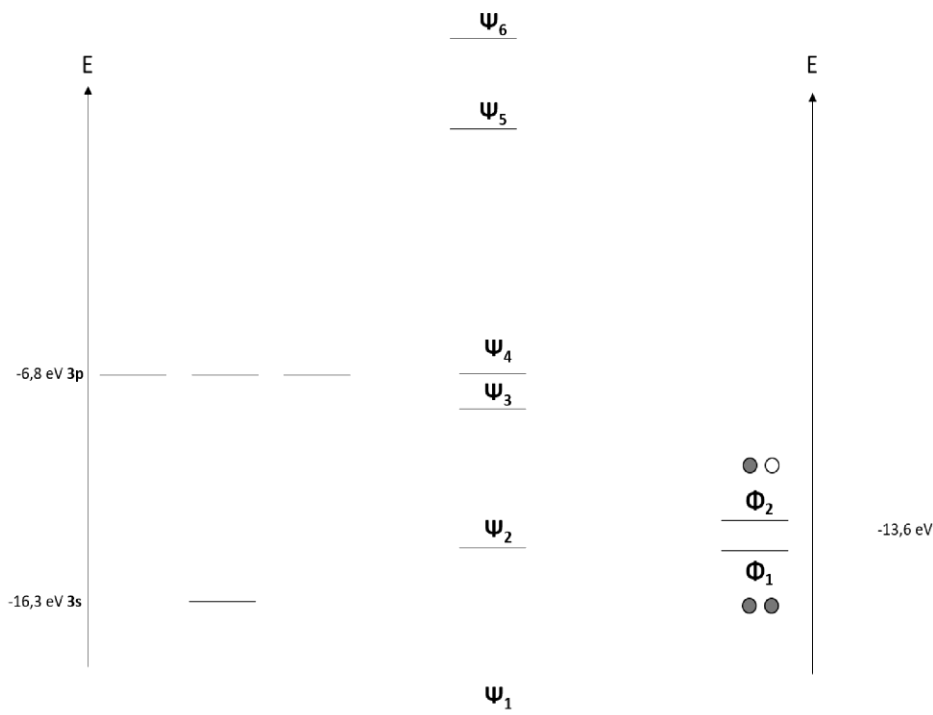


FIGURE 2 – Diagramme orbitalaire de la molécule H₂S

Q3. Au vu de la figure 2, indiquer à quel atome ou groupe d’atomes correspondent les fragments à gauche et à droite de la figure 2. Justifier. Préciser si Φ_1 et Φ_2 sont des orbitales liantes, antiliantes ou non liantes.

Q4. En considérant les axes et plans de symétrie donnés dans le tableau 1, donner les symétries dans un tableau comme celui-ci (tableau 1) en précisant si les orbitales s, px, py, pz, Φ_1 et Φ_2 sont symétriques (S), antisymétrique (A) ou ni l’un ni l’autre (N) par rapport à cette transformation géométrique.

	3s	3px	3py	3pz	Φ_1	Φ_2
C_z						
$\sigma(yz)$						
$\sigma(xz)$						

TABEAU 1 – Tableau de symétrie à recopier et à remplir. C_z correspond à une rotation de 180° autour de l’axe z tandis que σ représente un plan de symétrie.

Q5. En déduire les orbitales (3s, 3px, 3py, 3pz, Φ_1 et Φ_2) qui ont interagi pour former les orbitales Ψ_1 à Ψ_6 .

Q6. Recopier le diagramme orbitalaire moléculaire (figure 2) et le remplir avec les électrons de H₂S.

Q7. Identifier les orbitales HO et BV. Les dessiner, en s’aidant si besoin du tableau 2.

Atome (et orbitale atomique)	Ψ_4	Ψ_5	Ψ_6
S (3s)	0,00	-0,24	0,00
S (3px)	+1,00	0,00	0,00
S (3py)	0,00	0,00	+0,68
S (3pz)	0,00	+0,66	0,00
H ₁ (1s)	0,00	+0,50	-0,52
H ₂ (1s)	0,00	+0,50	+0,52

TABLEAU 2 – Coefficients atomiques des orbitales moléculaires Ψ_4 , Ψ_5 et Ψ_6

Q8. Préciser les différences entre le diagramme orbitalaire de H₂S, notamment en terme de niveau énergétique des orbitales et de recouvrement en comparaison à celui de H₂O.

Q9. Préciser la conséquence pour l'énergie des orbitales associées aux doublets non liants, la polarité des liaisons et la stabilité des 2 molécules H₂S et H₂O.

Q10. Prédire en justifiant les différences de propriétés entre H₂O et H₂S concernant:

- la polarité de la molécule.
- la température d'ébullition.

Q11. Donner l'équation de combustion de H₂S(g) en SO₂(g). On gardera un nombre stœchiométrique de 1 pour H₂S(g). La réaction a lieu à T = 298 K.

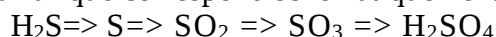
Q12. L'enthalpie de formation du dioxygène gazeux à T = 298 K n'est pas fournie. Préciser sa valeur et justifier.

Q13. Calculer l'enthalpie de formation de SO₂(g) sachant que l'enthalpie de combustion standard de la réaction est $\Delta_{comb}H^\circ = -562$ kJ/mol.

Q14. Calculer la constante thermodynamique associée à la combustion de H₂S à T = 298 K.

B. Du sulfure d'hydrogène à l'acide sulfurique

La chaîne de production de l'acide sulfurique correspond schématiquement à



Cette partie s'intéresse essentiellement au passage du dioxyde de soufre au trioxyde de soufre, ce passage se faisant au contact d'un catalyseur spécifique, le pentoxyde de vanadium V₂O₅ (qui est difficilement empoisonnable.)

L'équation bilan de la réaction étudiée en phase gazeuse s'écrit : $2 SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2 SO_{3(g)}$

L'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température est la suivante

$$\ln K^\circ(T) = \frac{23.8.10^3}{T} - 22,5, \text{ T désignant la température exprimée en Kelvin}$$

Les industriels travaillent vers 430 °C, sous P = 1 bar, avec un léger excès de dioxygène provenant de l'air par rapport à la quantité stœchiométrique .

Q15. Préciser la variance du système dans les deux cas suivants

- 1) l'équilibre est réalisé en partant de dioxygène pur et de dioxyde de soufre ;
- 2) le dioxygène pur est remplacé par l'air (modèle chimique : 20 % O₂ et 80%N₂) En déduire les paramètres à choisir pour définir l'équilibre.

Q16 . Un mélange initial est constitué de λ mol de O_2 pur et de $1-\lambda$ mol de SO_2 . Dresser un bilan d'avancement de réaction et donner la relation liant à l'équilibre le paramètre de composition λ , l'avancement ξ , la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ et la pression totale P .

Q17. A T et P fixées, pour quelle valeur de λ a-t-on un avancement ξ maximal ?

Q18. On suppose que les réactifs SO_2 et O_2 sont introduits dans les proportions stoechiométriques et que l'équilibre est atteint.

Indiquer en justifiant l'influence d'un ajout de diazote à T et P fixées sur l'état d'équilibre ?

Conclure à ce niveau sur la meilleure composition théorique du mélange initial. Comment comprendre alors les choix industriels ?

Q19 . Dans quelle zone de température faut-il travailler du point de vue thermodynamique ? On pourra introduire la température d'inversion T_i définie par $K^\circ(T_i) = 1$

Interpréter le choix industriel de température .

Q20 . Si la réaction se fait sous contrôle thermodynamique dans les proportions 2 moles de SO_2 et 5 moles d'air, calculer la constante d'équilibre à $430^\circ C = 703 K$, puis déterminer le taux de conversion du dioxyde de soufre en trioxyde, sous pression fixée à 1 bar.

Q21. En réalité, en l'absence du catalyseur, on ne dépasse pas un taux de conversion de 1 %. Il est nécessaire de laisser le mélange au contact du catalyseur sur une durée de l'ordre de deux minutes pour atteindre le taux de conversion de **Q20**, ce qui fixe le temps de séjour du mélange dans le réacteur.

Si l'on avait choisi une température de travail de $300^\circ C$, la durée de séjour devrait elle être plus courte ou plus longue que deux minutes ?

C-Titrage par des ions soufrés

Le soufre peut également se retrouver dans l'espèce thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ qui est un réducteur utilisé par exemple dans les titrages. On essaye ici de titrer l'acide ascorbique $C_6H_8O_6$, aussi appelé vitamine C, contenu dans des fruits. On sait qu'il est possible de titrer directement l'acide ascorbique avec des ions triiodures I_3^- . Néanmoins, l'acide ascorbique en solution n'est pas très stable, même le temps d'un titrage. La méthode proposée ici est donc une réaction avec un excès d'ions triiodure I_3^- , puis d'un titrage de cette solution par une solution de thiosulfate de sodium.

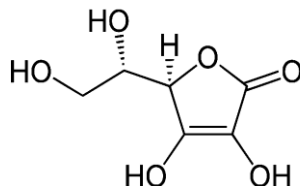


FIGURE 4 – Structure de la vitamine C, aussi appelée acide ascorbique

On dose la vitamine C d'un kiwi, qui pèse 100 g. On extrait toute la pulpe du fruit et on complète avec de l'eau distillée pour obtenir une solution de 100 mL. On ajoute un volume $V_I = 10$ mL de solution de triiodure à $C_I = 0,1$ mol/L. On titre ensuite cette solution avec une solution de thiosulfate de sodium à $C_S = 0,1$ mol/L. La quantité moyenne de vitamine C que contient un kiwi est de l'ordre de 90 mg pour 100 g de fruit.

Q22. L'acide ascorbique réagit entièrement avec l'excès d'ions triiodures I_3^- . Écrire l'équation-bilan de la réaction, sachant que le couple redox de l'acide ascorbique est $C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$.

Q23. On effectue ensuite le titrage des ions triiodures en excès avec une solution de thiosulfate de sodium (qui appartient au couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $0,1 \text{ molL}^{-1}$. Écrire l'équation-bilan de réaction et indiquer la condition sur les potentiels standard des 2 couples redox mis en jeu qui rend ce titrage possible .

Q24 . Le volume équivalent est usuellement déterminé par colorimétrie , proposer un indicateur coloré .

Q25. La potentiométrie à courant nul est également une méthode envisageable pour déterminer le volume équivalent . Préciser la nature des électrodes alors nécessaires .

On note ΔE la différence de potentiel mesurée entre ces électrodes .Indiquer l'allure de la courbe $\Delta E (V)$ où V désigne le volume versé de la solution titrante et préciser comment le volume équivalent V_e peut être déterminé.

Q26.Le volume équivalent V_e déterminé est 7,2 mL. En déduire la concentration en acide ascorbique initiale. Commenter la valeur obtenue.

D- Etude du glutathion, molécule soufrée du vivant

L'accumulation d'espèces oxydantes telles que le peroxyde d'hydrogène dans les cellules peut générer des radicaux libres, causant des dommages aux protéines, lipides et ADN, et jouant un rôle clé dans le vieillissement et diverses pathologies; on parle de stress oxydatif. On s'intéresse au glutathion, le thiol le plus présent dans le cytosol. On étudie ici la réaction entre le glutathion et le peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

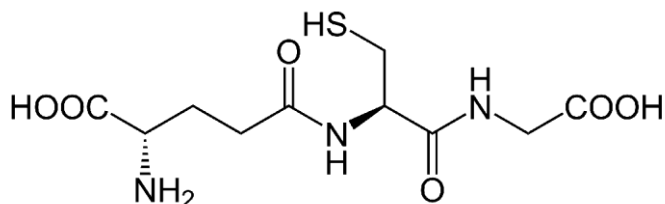
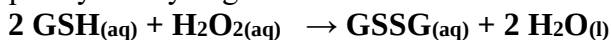


FIGURE 6 – Molécule Glutathion, notée GSH

La réaction entre le glutathion et le peroxyde d'hydrogène est la suivante



Cette réaction est totale .

Q27. Le glutathion appartient à la famille des amides : justifier .

Différentes mesures cinétiques ont été mises en place en faisant réagir du glutathion avec de l'eau oxygénée, et les vitesses initiales ont été mesurées. Les résultats sont résumés tableau 4.

L'étude a lieu à $T = 37^\circ\text{C}$,

[GSH] (mmol/L)	[H ₂ O ₂] (mmol/L)	v_0 ($\mu\text{mol/L/s}$)
0,10	0,05	4,2
0,20	0,05	8,4
0,10	0,10	8,4
0,30	0,05	12,6
0,20	0,10	16,8

TABLEAU 4 – Tableau des vitesses initiales mesurées en fonction de la concentration en espèce.

Q28. Déterminer l'ordre de la réaction vis-à-vis de GSH et de H₂O₂ à partir des données expérimentales présentées dans le tableau 4.

Q29. En déduire la valeur de k avec une méthode utilisant toutes les lignes du tableau 4.

Q30. Donner les trois équations différentielles reliant les dérivées temporelles des concentrations en espèces GSH, H_2O_2 et GSSG, et la constante cinétique k ainsi que les concentration en GSH et en H_2O_2 .

Q31. Un script python a été mis au point pour intégrer les vitesses de réaction avec la méthode d'Euler. Compléter les lignes 27 à 35.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 # Données initiales
5 k = 0.84 # Constante de vitesse ( $\text{mM}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
6 GSH_0 = 0.1 # Concentration initiale de GSH (mM)
7 H2O2_0 = 0.05 # Concentration initiale de H2O2 (mM)
8 GSSG_0 = 0.0 # Concentration initiale de GSSG (mM)
9
10 # Paramètres de simulation
11 dt = 0.1 # Pas de temps (s)
12 t_max = 200 # Temps maximal de simulation (s)
13
14 # Initialisation des variables
15 t_values = np.arange(0, t_max + dt, dt)
16 GSH_values = [GSH_0]
17 H2O2_values = [H2O2_0]
18 GSSG_values = [GSSG_0]
19
20 # Méthode d'Euler
21 for i in range(len(t_values) - 1):
22     # Récupérer les valeurs actuelles
23     GSH = GSH_values[-1]
24     H2O2 = H2O2_values[-1]
25     GSSG = GSSG_values[-1]
26
27     # Complétez les équations différentielles (avec les vitesses de réaction) :
28     dGSH_dt = -----
29     dH2O2_dt = -----
30     dGSSG_dt = -----
31
32     # Mettre à jour les concentrations avec la méthode d'Euler
33     GSH_next = -----
34     H2O2_next = -----
35     GSSG_next = -----
36
37     # Ajouter les nouvelles valeurs aux listes
38     GSH_values.append(GSH_next)
39     H2O2_values.append(H2O2_next)
40     GSSG_values.append(GSSG_next)
41
42 # Tracer les résultats
43 plt.plot(t_values, GSH_values, label="[GSH]")
44 plt.plot(t_values, H2O2_values, label="[H2O2]")

```

```

45 plt.plot(t_values, GSSG_values, label="[GSSG]")
46 plt.xlabel("Temps,(s)")
47 plt.ylabel("ConcentrationLj(mM)")
48 plt.legend()
49 plt.grid()
50 plt.show()

```

Q32. Le graphique obtenu est présenté figure 7. Déterminer si la réaction est terminée au bout de 200 secondes.

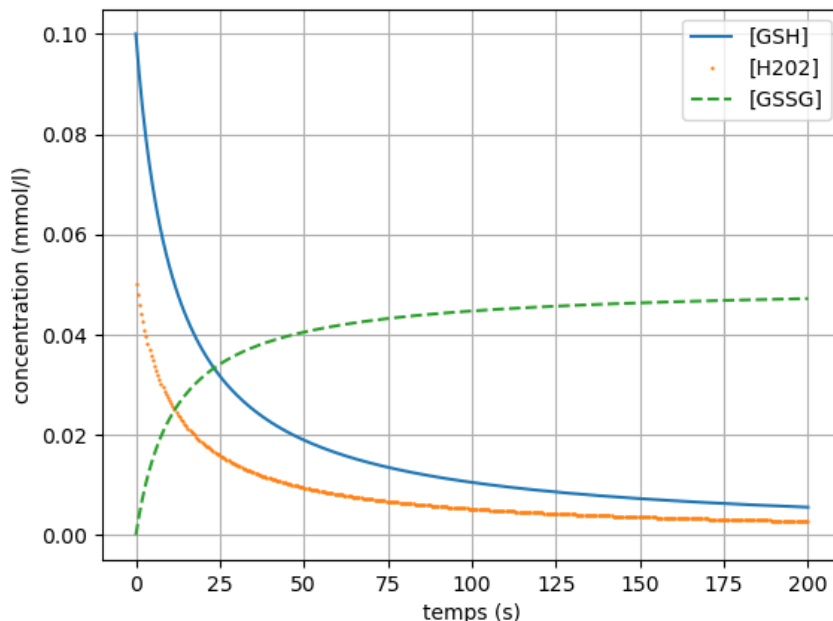


FIGURE 7 – Allure du graphique créé par le programme python complété.

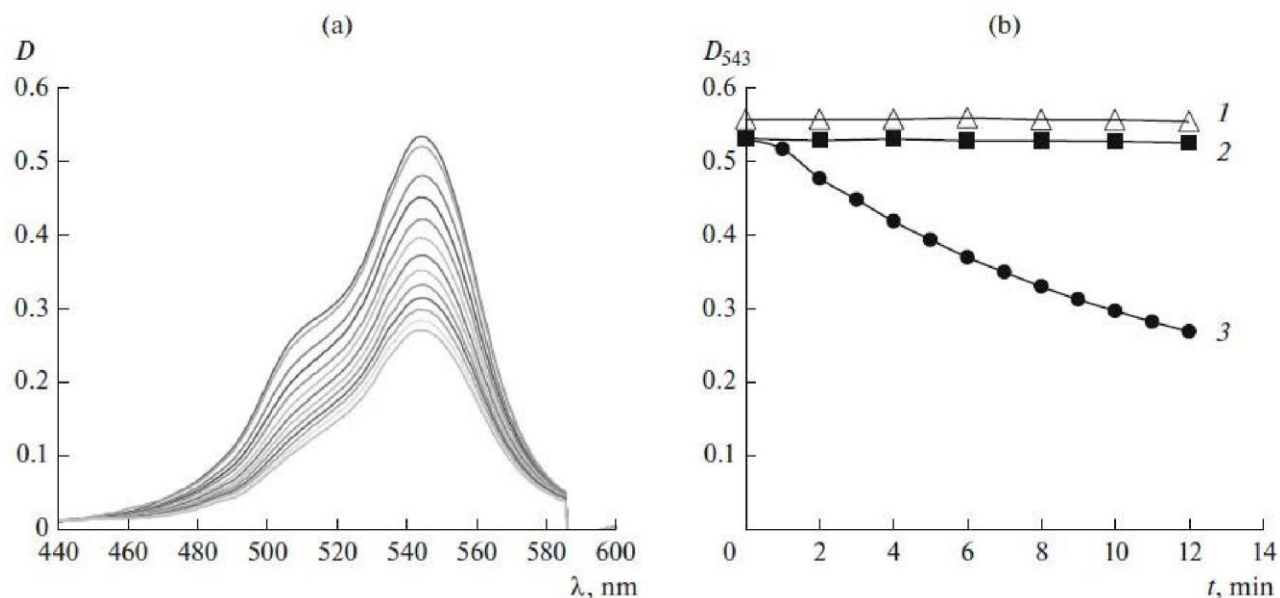
Q33. En considérant une énergie d'activation $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ que l'on supposera indépendante de la température et sachant que la constante k vaut $0,84 \text{ L mmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 37°C , donner la valeur de la constante cinétique à 47°C , soit pour une élévation de température de 10°C .

Les radicaux sont les espèces dont on cherche à connaître l'interaction avec le glutathion. La concentration en radicaux est déterminée par fluorescence d'un colorant **A** (dont on ne détaillera pas la structure ici) qui se dégrade en présence de radicaux. Un modèle cinétique a été proposé, avec une détermination des constantes de réactions pour chacune des étapes. Toutes les données sont résumées dans le tableau 5.

Réaction	Constante cinétique	Valeur de la constante cinétique
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GSH} \rightarrow \text{K}$	k_1	$1,2 \times 10^{-1}$
$\text{K} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{GSH}$	k_2	** 1×10^{-6} **
$\text{K} + \text{GSH} \rightarrow \text{GSSG} + 2\text{H}_2\text{O}$	k_3	4×10^{-3}
$\text{K} + \text{GSH} \rightarrow \text{GS}^\bullet + 2\text{H}_2\text{O}$	k_4	7×10^{-4}
$\text{K} \rightarrow \text{GSOH} + \text{H}_2\text{O}$	k_5	** 2×10^{-3} **
$\text{GSOH} + \text{GSH} \rightarrow \text{GSSG} + \text{H}_2\text{O}$	k_6	8×10^{-1}
$\text{GSH} + \text{GSH} \rightarrow \text{C}$	k_7	1,3
$\text{C} \rightarrow \text{GSH} + \text{GSH}$	k_8	** 9×10^{-4} **
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GSH} \rightarrow \text{GS}^\bullet + \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	k_9	4×10^{-4}
$\text{HO}^\bullet + \text{GSH} \rightarrow \text{GS}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	k_{10}	1×10^8
$\text{K} + \text{K} \rightarrow \text{GSSG} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	k_{11}	9×10^{-2}
$\text{C} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{GSSG} + 2\text{H}_2\text{O}$	k_{12}	1×10^{-3}
$\text{GS}^\bullet + \text{GS}^\bullet \rightarrow \text{GSSG}$	k_{13}	1×10^9
$\text{GS}^\bullet + \text{A} \rightarrow \text{B}^\bullet$	k_{14}	6×10^5
$\text{B}^\bullet + \text{B}^\bullet \rightarrow \text{produits}$	k_{15}	2×10^8

TABLEAU 5 – Modèle cinétique de l'interaction de GSH avec H_2O_2 en présence du colorant **A** en solution aqueuse à 37 °C. **K** et **C** réfèrent aux complexes GSH- H_2O_2 et GSH-GSH respectivement.

FIGURE 8



(a) Spectres d'absorption acquis à 1 min d'intervalle de la molécule **A** à 7 µM pour un mélange de 5 mM GSH et 5,3 mM H_2O_2 à 37 °C

(b) Courbes cinétiques de la consommation de 7 µM de **A** en présence de
 1) 10 mM GSH, 2) 10 mM H_2O_2 3) dans un mélange de 5 mM de GSH et 5,3 mM H_2O_2 .

Q34. Montrer que le colorant **A** réagit avec des radicaux et non pas avec les réactifs GSH ou H_2O_2 .

Q35. Préciser si les constantes dont les valeurs sont précédées d'un astérisque ** dans le tableau 5 sont dans la même unité que les autres constantes. Si non, donner l'unité.

Q36. Justifier que l'on peut appliquer l'AEQS sur le radical $\text{HO}^\bullet$. En appliquant l'AEQS, démontrer que la concentration en $\text{HO}^\bullet$ ne dépend pas de la concentration en GSH.

La spectrométrie de masse est une technique qui permet de caractériser les espèces d'un mélange selon leur rapport masse sur charge m/z . Il est donc nécessaire de vaporiser les espèces, qui sont ensuite ionisées, souvent sous la forme d'un adduit $[\text{molécule-H}^+]$.

Q37. En solution, il a été observé la présence d'un complexe GSH-GSH dimère de glutathion, noté C. Montrer que les données de la figure 9 sont compatibles avec l'existence du complexe GSH-GSH, sachant que la masse molaire du glutathion est 307 g/mol. Expliquer également la variation de la valeur autour de $m/z = 614$ entre les deux spectres, à savoir avant et après ajout de H_2O_2 .

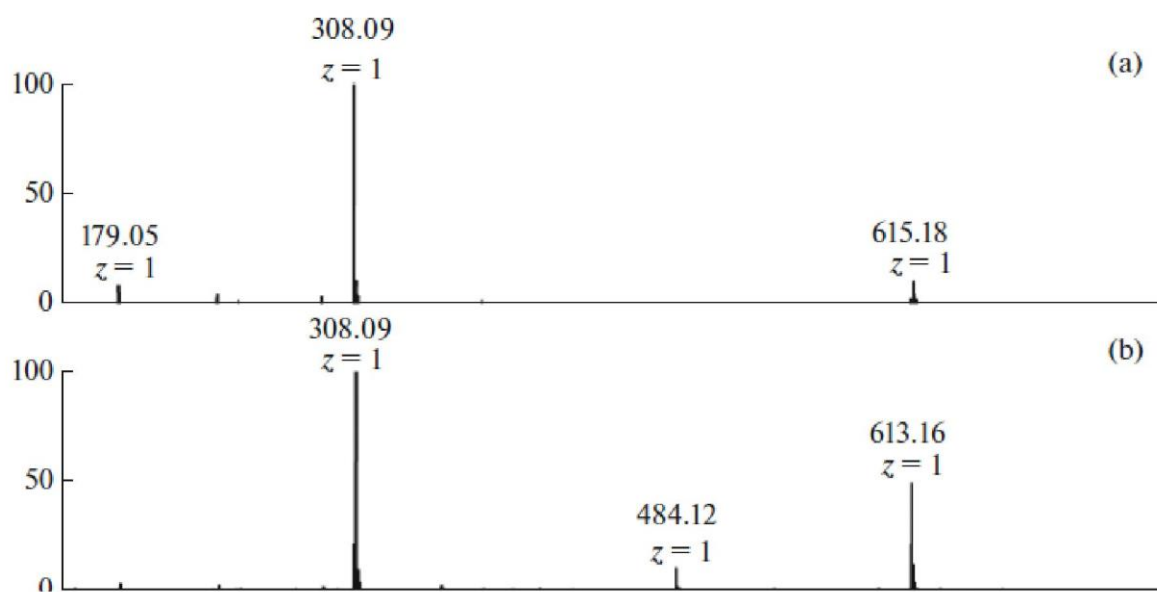


FIGURE 9 – Spectres de masse

(a) du GSH, (b) des produits de la réaction entre 10 mmol de GSH et 2 mmol de H_2O_2 . La valeur indiquée est le rapport masse sur charge: m/z , et la charge z est indiquée en dessous.

Q38. On considère que les réactions 7 et 8 présentées dans le tableau 5 ont des vitesses approximativement égales. Donner l'expression de la constante thermodynamique K° de la formation du complexe C. Calculer cette valeur.

Q39. Expliquer le rôle de la formation de GSSG dans la protection contre le stress oxydatif.

E- Les thiols

Les thiols, de formule générale R-SH, sont les analogues soufrés des alcools. De très nombreux thiols, comme le méthane-thiol ou l'éthane-thiol, sont caractérisés par des odeurs très désagréables. L'éthane-thiol (C₂H₅SH) est ajouté dans de très faibles proportions au gaz naturel (qui est sans odeur) pour détecter d'éventuelles fuites. Certains thiols jouent un rôle important dans les organismes vivants (cystéine, glutathion, coenzyme A,...).

Q40. Le propane-1,3-dithiol est engagé dans la transformation chimique décrite ci-dessous :

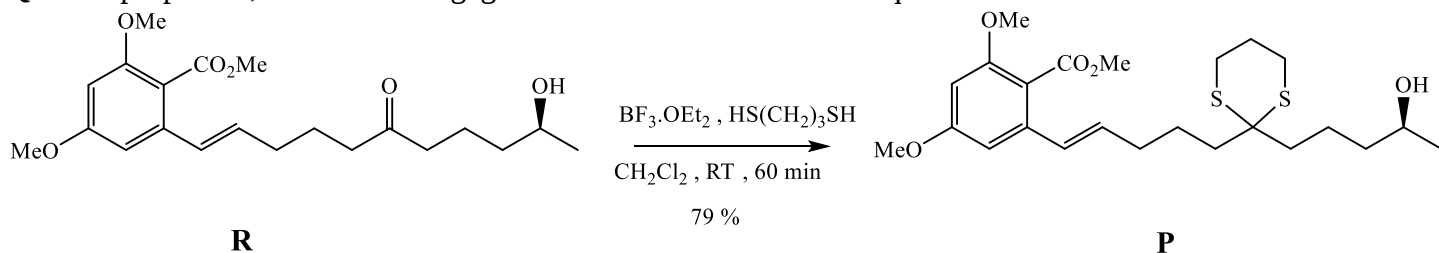


Figure 10

Q40a. Par analogie à la réactivité des alcools sur le groupe carbonyle, indiquer la famille du composé **P** ainsi synthétisé.

Q40b. Indiquer le rôle du trifluorure de bore et proposer un mécanisme de formation du composé **P** à partir du composé **R** dans les conditions retenues.

F- Le dioxyde de soufre en chimie organique : étude de la synthèse du 3-sulfolène

Le 3-sulfolène est obtenu en faisant réagir du butadiène avec du dioxyde de soufre. On propose dans cette partie d'étudier quelques aspects de cette réaction.

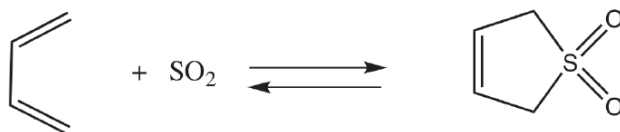


Figure 8

On trouve dans la littérature scientifique diverses études portant sur des réactions analogues à cette réaction. Des résultats expérimentaux relatifs à une réaction analogue utilisant un composé avec un « motif butadiène » (composé **A**) sont présentés ci-dessous.

Un composé avec un motif « butadiène » (composé **A**) réagissant avec du dioxyde de soufre peut conduire aux deux composés suivants :

- un composé de type « sulfolène » (composé **B**) issu d'une réaction dite « chélotropique » entre le motif butadiène et le dioxyde de soufre,
- un composé de type « sultine » (composé **C**) issu d'une cycloaddition entre le dioxyde de soufre et le motif butadiène.

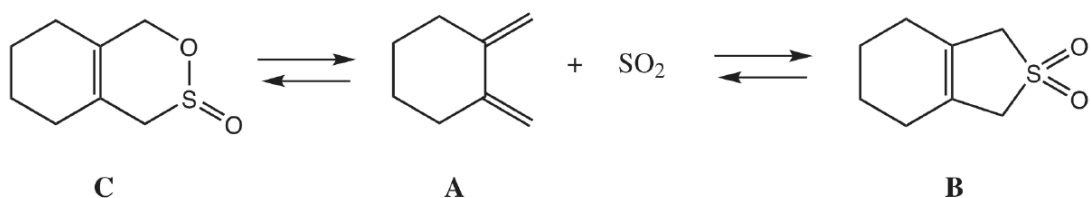


Figure 9

Monnat *et al.* ont étudié l'influence de la température sur la composition de milieu réactionnel en fin de réaction. On trouve dans leur article l'information suivante :

150 mg de dioxyde de soufre et 40 mg de composé **A** sont dissous dans 0,3 mL d'un mélange de CD_2Cl_2 et de CFCl_3 en proportion 4 : 1. L'ensemble est placé à -75°C . Au bout de 8 h, une analyse RMN montre que les composés **B** et **C** sont présents avec un rapport **B** : **C** égal à 4 : 96. Lorsque ce mélange est réchauffé à -40°C , le composé **C** est converti en **B** qui reste donc le seul composé présent dans le milieu réactionnel.

Q 41. Déterminer quel produit est majoritaire sous contrôle cinétique et quel produit est majoritaire sous contrôle thermodynamique.

On émet l'hypothèse que la réaction conduisant au composé **B** suit un mécanisme concerté en une seule étape. Pour tester cette hypothèse une étude orbitalaire est menée.

Le tableau A du document réponse donne les orbitales frontalières du butadiène (modélisant le composé **A**), dans sa confirmation s-cis, ainsi que leur énergie.

L'ensemble des orbitales moléculaires du dioxyde de soufre est donné dans le tableau B du document réponse. Pour chaque atome, seules les orbitales de valence ont été prises en compte. Les orbitales moléculaires sont présentées en colonnes. Elles contiennent les coefficients des orbitales atomiques à partir desquelles elles sont construites, conformément à l'approche CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques). Le calcul a été réalisé en positionnant le dioxyde de soufre dans le plan (Oxyz).

En supposant que le mécanisme de la réaction entre le composé **A** et le dioxyde de soufre soit concerté en une seule étape, l'étude orbitalaire permet de proposer la structure de la figure 11 pour l'état de transition de la réaction chélotropique. La figure 12 présente deux exemples afin de visualiser les propriétés stéréochimiques de cette réaction.

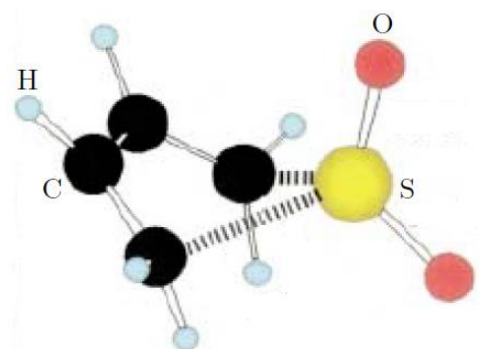


Figure 11

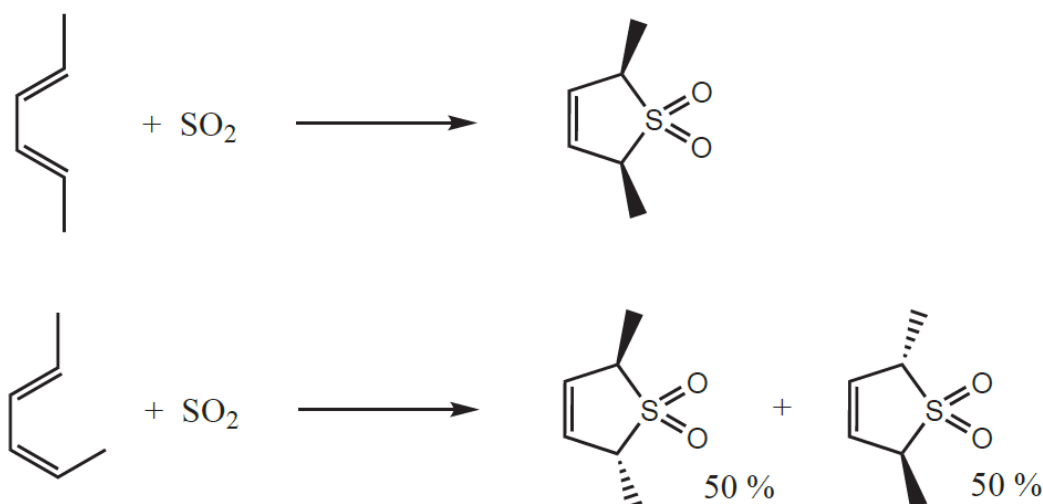


Figure 12

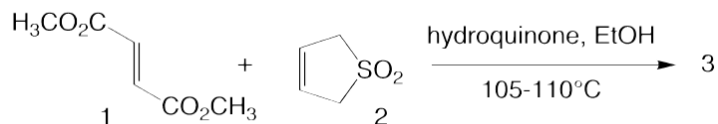
Q 42. Déterminer la géométrie du dioxyde de soufre en utilisant le modèle de la VSEPR.

Q 43. Justifier le nombre d'orbitales moléculaires du dioxyde de soufre présentées dans le tableau B. Identifier, en justifiant, puis représenter l'orbitale du dioxyde de soufre permettant d'expliquer sa réactivité avec le butadiène.

Q 44. Expliquer par des arguments orbitaux pourquoi, dans l'état de transition proposé figure 11, le plan du dioxyde de soufre est perpendiculaire au plan du butadiène.

Q 45. À l'aide des exemples de réactions fournis figure 12, déterminer si l'étude orbitale, ayant conduit à proposer l'état de transition représenté figure 11, permet de valider ou d'écarter l'hypothèse selon laquelle la réaction suit un mécanisme concerté en une seule étape.

Q46 . La réaction entre le 3-sulfolène (composé **2**) et le fumarate de diméthyle (composé **1**) conduit au composé **3** (figure B). La réaction est conduite à 105 °C.



A la température à laquelle cette réaction est réalisée le 3-sulfolène se comporte comme un « donneur » de butadiène.

Donner la structure du composé **3** en précisant la stéréochimie de chaque stéréoisomère obtenu et la relation entre ses stéréoisomères ; justifier en représentant l'approche des réactifs **1** et **2** . La détermination des stéréodescripteurs n'est pas attendue.

Données

▪ Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

▪ Données thermodynamiques

$\Delta_f H^\circ$: enthalpies standard de formation et S_m° : entropies molaires standards à $T = 298 \text{ K}$

Espèce	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	S_m° (J/mol/K)
H ₂ O (g)	-241,9	188,8
H ₂ O (l)	-285,9	69,9
H ₂ O ₂ (l)	-187,8	109,7
H ₂ S (g)	-20,6	205,7
O ₂ (g)		205,0
SO ₂ (g)		248,2
SO ₃ (g)	- 396,0	257,0

On suppose que l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température

Données sur les orbitales du butadiène et du dioxyde de soufre

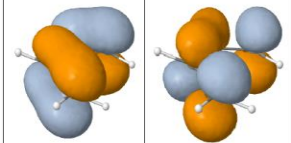
	HO	BV
Énergie (eV)	-9,22	0,67
		

Tableau A Orbitales frontalières du butadiène

Numéro OM		1	2	3	4	5	6
Énergie (eV)		-37,92	-37,04	-19,88	-17,22	-16,80	-16,26
Soufre	3s	0,00000	0,31270	0,63352	0,00000	0,00000	-0,30320
	3p _x	0,40929	0,00000	0,00000	0,00000	-0,46388	0,00000
	3p _y	0,00000	0,00000	0,00000	0,65481	0,00000	0,00000
	3p _z	0,00000	0,26170	0,11524	0,00000	0,00000	0,53902
Oxygène	2s	0,62607	0,62078	-0,31038	0,00000	0,28468	-0,07190
	2p _x	-0,11866	-0,16800	-0,41246	0,00000	0,30325	-0,28791
	2p _y	0,00000	0,00000	0,00000	0,53443	0,00000	0,00000
	2p _z	-0,10100	-0,05717	-0,16195	0,00000	0,46841	0,46979
Oxygène	2s	-0,62607	0,62078	-0,31038	0,00000	-0,28468	-0,07190
	2p _x	-0,11866	0,16800	0,41246	0,00000	0,30325	0,28791
	2p _y	0,00000	0,00000	0,00000	0,53443	0,00000	0,00000
	2p _z	0,10100	-0,05717	-0,16195	0,00000	-0,46841	0,46979
Numéro OM		7	8	9	10	11	12
Énergie (eV)		-12,97	-12,50	-10,10	-1,03	1,64	2,40
Soufre	3s	0,00000	0,00000	0,51398	0,00000	0,38048	0,00000
	3p _x	-0,06446	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,78303
	3p _y	0,00000	0,00000	0,00000	0,75580	0,00000	0,00000
	3p _z	0,00000	0,00000	-0,46052	0,00000	0,64468	0,00000
Oxygène	2s	0,05773	0,00000	0,04150	0,00000	-0,10676	-0,15384
	2p _x	0,55789	0,00000	0,10302	0,00000	0,45623	0,28761
	2p _y	0,00000	0,70711	0,00000	-0,46302	0,00000	0,00000
	2p _z	-0,42819	0,00000	0,49954	0,00000	0,01620	0,29504
Oxygène	2s	-0,05773	0,00000	0,04150	0,00000	-0,10676	0,15384
	2p _x	0,55789	0,00000	-0,10302	0,00000	-0,45623	0,28761
	2p _y	0,00000	-0,70711	0,00000	-0,46302	0,00000	0,00000
	2p _z	0,42819	0,00000	0,49954	0,00000	0,01620	-0,29504

Tableau B Orbitales moléculaires (OM) du dioxyde de soufre

Tableaux construits à l'aide des orbitales fournies dans la base de donnée d'Orbimol (<http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>)

- **Méthode d'Euler :** Dans le cas d'une équation différentielle, la méthode d'Euler calcule des approximations d'une fonction $f(t)$ de proche en proche. La valeur de la condition initiale doit cependant être connue.

Le principe de cette méthode consiste à choisir un pas d'approximation h (valeur petite et réelle), qui permet d'effectuer un développement limité d'ordre 1 en utilisant la dérivée $f'(t)$:

$$f(t_0 + h) \simeq f(t_0) + h \times f'(t_0)$$

Il est ensuite possible d'utiliser cette approximation de point en point. En physico-chimie cela se traduit par :

$$f(t + \Delta t) \simeq f(t) + \Delta t \times f'(t)$$

On obtient chaque point d'approximation en se déplaçant de Δt le long de la tangente à $f(t)$.

1

H

Hydrogène

1.009

3

Li

Lithium

6.941

11

Na

Sodium

22.990

4

Be

Béryllium

9.0122

12

Mg

Magnésium

24.305

19

K

Potassium

39.098

20

Ca

Calcium

40.078

21

Sc

Scandium

44.956

22

Ti

Titane

47.867

23

V

Vanadium

50.942

24

Cr

Chrome

51.996

25

Mn

Manganèse

54.938

26

Fe

Fer

55.845

27

Co

Cobalt

58.933

28

Ni

Nickel

58.693

29

Cu

Cuivre

63.546

30

Zn

Zinc

65.39

31

Ga

Gallium

69.723

32

Ge

Germanium

72.64

33

As

Arsenic

74.922

34

Se

Sélénium

78.96

35

Br

Brome

79.904

36

Kr

Krypton

83.8

37

Rb

Rubidium

85.468

38

Sr

Strontium

87.62

39

Y

Yttrium

88.906

40

Zr

Zirconium

91.224

41

Nb

Niobium

92.906

42

Mo

Molybdène

95.94

43

Tc

Technetium

96

44

Ru

Ruthénium

101.07

45

Rh

Rhodium

102.91

46

Pd

Paladium

106.42

47

Ag

Argent

107.87

48

Cd

Cadmium

112.41

49

In

Indium

114.82

50

Sn

Étain

118.71

51

Sb

Antimoine

121.76

52

Te

Tellure

127.6

53

I

Iode

126.9

54

Xe

Xénon

131.29

55

Cs

Césium

132.91

56

Ba

Baryum

137.33

57-71

La..

Lanthanides

72

Hf

Hafnium

178.49

73

Ta

Tantale

180.95

74

W

Tungstène

183.84

75

Re

Rhenium

186.21

76

Os

Osmium

190.23

77

Ir

Iridium

192.22

78

Pt

Platine

195.08

79

Au

Or

196.97

80

Hg

Mercure

200.59

81

Tl

Thallium

204.38

82

Pb

Plomb

207.2

83

Bi

Bismuth

208.98

84

Po

Polonium

209

85

At

Astaté

210

86

Rn

Radon

222

87

Fr

Francium

223

88

Ra

Radium

226

89-103

Ac..

Actinides

104

Rf

Rutherfordium

261

105

Db

Dubnium

262

106

Sg

Seaborgium

266

107

Bh

Bohrium

264

108

Hs

Hassium

277

109

Mt

Meitnerium

268

110

Ds

Darmstadtium

281

111

Ag

Roentgenium

280

112

Cn

Copernicium

285

113

Nh

Nihonium

284

114

Fl

Flerovium

289

115

Mc

Moscovium

288

116

Lv

Livermorium

293

117

Tb

Tennessine

292

118

Og

Oganesson

294

119

La

Lanthane

138.91

120

Ce

Cérium

140.12

121

Pr

Praseodyme

140.91

122

Nd

Néodyme

144.24

123

Pm

Prométhium

145

124

Sm

Samarium

150.36

125

Eu

Europium

151.96

126

Gd

Gadolinium

157.25

127

Tb

Terbium

158.93

128

Dy

Dysprosium

162.50

129

Ho

Holmium

164.93

130

Er

Erbium

167.26

131

Tm

Thulium

168.93

132

Yb

Ytterbium

173.04

133

Lu

Lutécium

174.97

119

Z

Zinc

65.39

120

Ac

Actinium

227

121

Th

Thorium

232.04

122

Pa

Protactinium

231.04

123

U

Uranium

238.03

124

Np

Néptunium

237

125

Pu

Plutonium

244

126

Am

Américium

243

127

Cm

Curium

247

128

Bk

Berkélium

247

129

Cf

Californium

251

130

Es

Einsteinium

252

131

Fm

Fermium

257

132

Md

Mendélévium

288

133

No

Nobelium

289

134

Lr

Lawrencium

262

Tableau périodique