

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Concours d'admission session 2025

Filière universitaire : Second concours

COMPOSITION DE CHIMIE

5

Durée : 3 heures

L'usage de calculatrices électroniques de poche, à alimentation autonome, non imprimante et sans document d'accompagnement, est autorisé.

★ ★ ★

Autour du soufre

10 **Chaque partie est indépendante et peut être traitée séparément.** Des données numériques ainsi que des documents annexes sont regroupés à la fin du sujet.

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
15 présent dans les régions volcaniques mais également présent dans de nombreux gisements de charbon, de pétrole ou encore de gaz.

1 Propriétés générales du soufre

1. I. Le sulfure d'hydrogène H_2S et ses propriétés physico-chimiques

20 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.

1. Donner la configuration électronique de l'atome de soufre.
- 25 2. Dessiner 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 la le diagramme orbitalaire d'un plus gros édifice moléculaire.

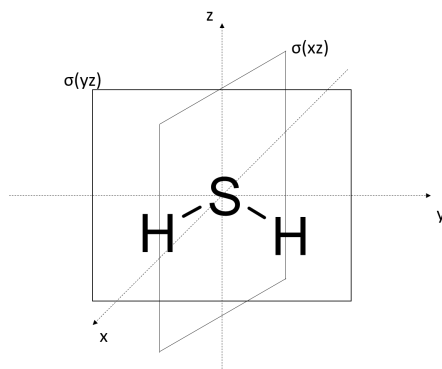


FIGURE 1 – Molécule H_2S avec des éléments de symétrie

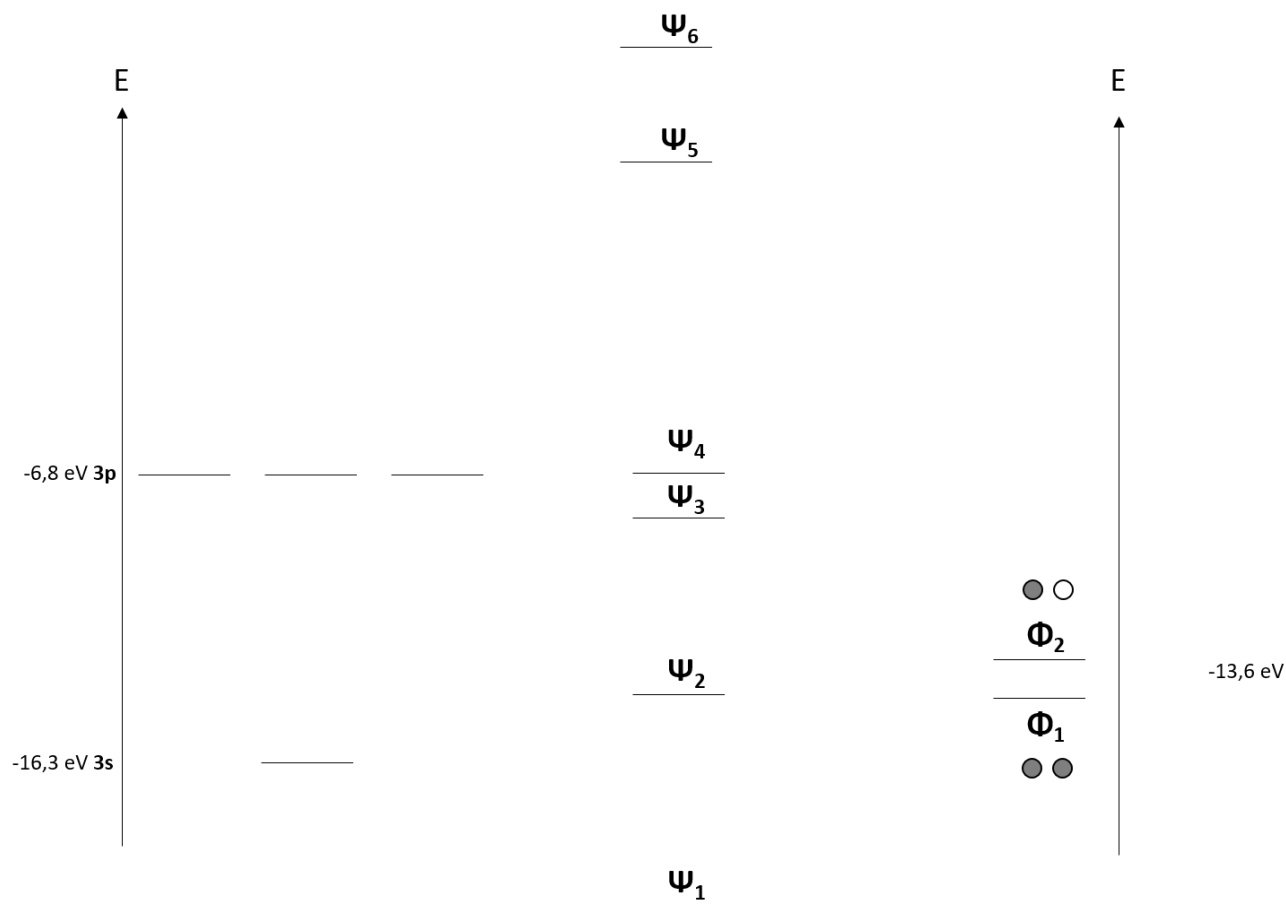


FIGURE 2 – Diagramme orbitalaire de la molécule H_2S

3. 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.
4. En considérant les axes et plans de symétrie donnés dans le tableau 1, donner les symétries dans un tableau comme celui (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						
$\sigma(yz)$						
$\sigma(xz)$						

TABLEAU 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.

5. 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 .
6. Recopier le diagramme orbitalaire moléculaire (figure 2) et le remplir avec les électrons de H_2S .

7. 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

- 40 8. 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.
9. 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.
10. Prédire en justifiant les différences de propriétés entre H₂O et H₂S concernant :
- 45 — la polarité de la molécule.
— la température d'ébullition.
11. 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.

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
H ₂ S (aq)	-39,1	121,4
O ₂ (g)		205,0
CO (g)	-110,5	197,7
CO ₂ (g)	-393,8	213,8
SO ₂ (g)		248,2

TABLEAU 3 – Données thermodynamiques ($\Delta_f H^\circ$ enthalpies standards de formation et S_m° entropies molaires standards) à T = 298 K

- 50 12. L'enthalpie de formation du dioxygène gazeux à T = 298 K n'est pas fournie. Préciser sa valeur et justifier.
13. 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.
14. Calculer la constante thermodynamique associée à la combustion de H₂S à T = 298 K.

1. II. Diagramme potentiel-pH du soufre

- 55 Les espèces du soufre présentes dans le diagramme E-pH considéré sont $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$, $\text{S}(\text{s})$, $\text{HS}^-(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$, $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$, $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ et $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$.

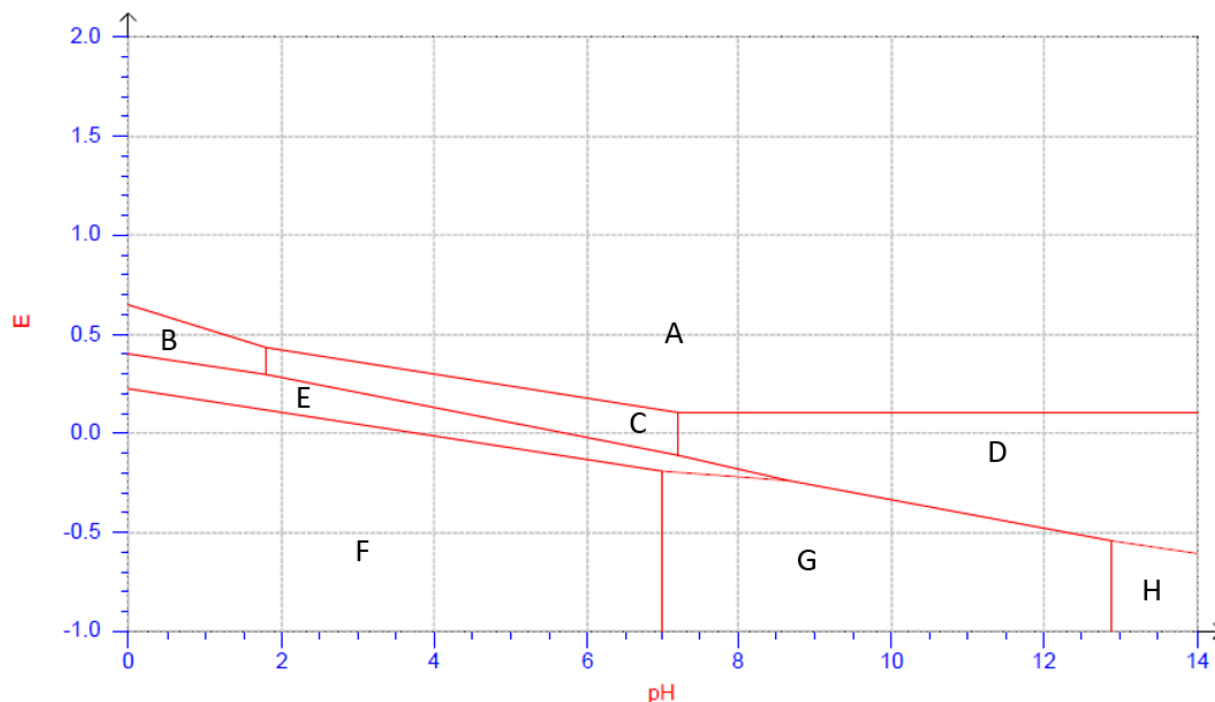


FIGURE 3 – Diagramme E-pH du soufre. La convention de tracé est l'égalité des concentration en espèces solubles à la frontière (à la concentration $c_{tra} = 1.0 \times 10^{-3}$ dans l'eau à 25°C)

15. Donner les degrés d'oxydation des espèces de ce diagramme en justifiant. Associer chaque lettre (de A à H) aux espèces correspondantes dans le diagramme potentiel-pH donné figure 3.
16. Donner les pK_a des couples acido-basiques associés à H_2S .
- 60 17. Déterminer l'équation de la frontière entre H_2S et le soufre solide $\text{S}(\text{s})$. En déduire le potentiel standard du couple $\text{S}/\text{H}_2\text{S}$.
18. Superposer le diagramme de l'eau à celui du soufre. Conclure sur la stabilité de H_2S dans l'eau.
19. Dans l'eau, SO_2 peut se transformer en une autre espèce appartenant à un couple acido-basique. Donner cette espèce en justifiant et dessiner sa formule de Lewis.
- 65 20. Lorsque l'on fait buller une solution de $\text{SO}_2(\text{g})$ dans une solution aqueuse acide de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, on observe l'apparition d'un trouble dans la solution. Expliquer, en nommant le phénomène.

1. III. Titrage par des ions soufrés

Le soufre peut également se retrouver dans l'espèce thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (non représentée dans le diagramme potentiel-pH ci dessus), qui est un réducteur utilisé par exemple dans les titrages. On essaye ici de titrer l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 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 triiodures I_3^- , puis d'un titrage de cette solution par une solution de thiosulfate de sodium.

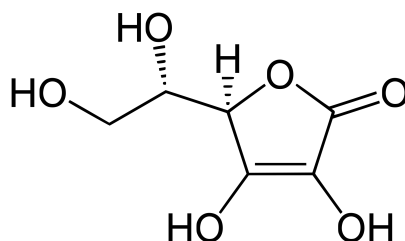


FIGURE 4 – Structure de la vitamine C, aussi appelée acide ascorbique

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.

21. L'acide ascorbique réagit entièrement avec l'excès d'ions triiodures I_3^- . Écrire l'équation de réaction, sachant que le couple de l'acide ascorbique est $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

22. 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 mol/L. Écrire l'équation de réaction.

Le titrage est suivi par potentiométrie à courant imposé. Deux électrodes indicatrices en platine sont plongées dans la solution, et un faible courant est appliqué entre les deux électrodes. La différence de potentiel entre les deux électrodes est ensuite lue en fonction du volume ajouté. Afin de comprendre le titrage, les courbes intensité-potential du milieu à différents moments du titrage ont été tracées.

23. A l'aide d'un tableau d'avancement, indiquer quelle courbe de la figure 5 correspond à chacun des quatre moments du titrage : avant le début du titrage, avant l'équivalence, à l'équivalence, après l'équivalence.

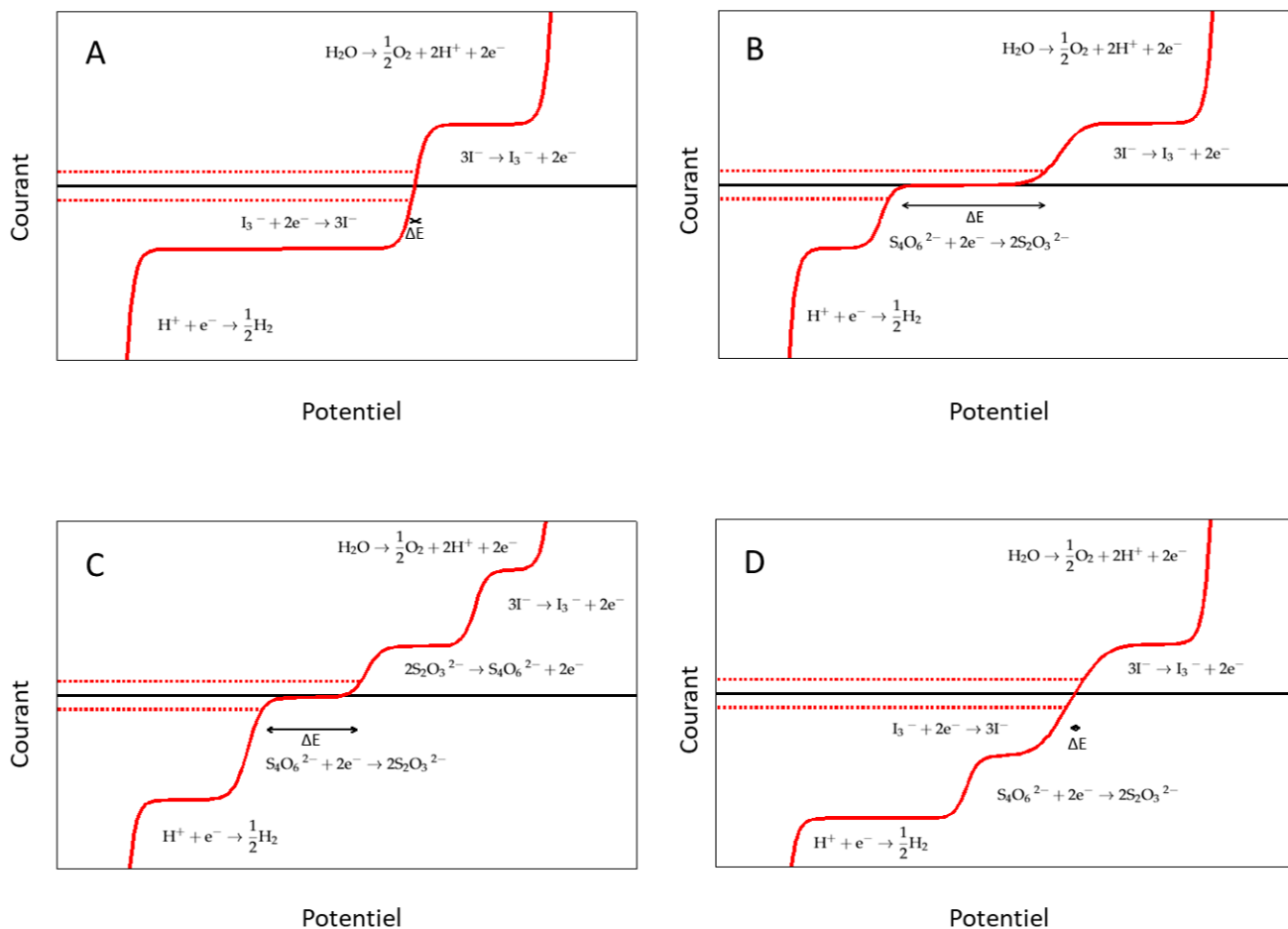


FIGURE 5 – Courbes intensité potentiel à différents moments du titrage des ions I_3^- par les ions $S_2O_3^{2-}$. La différence de potentiel à courant imposé est représenté par un segment fléché dans les quatre cas.

24. En déduire comment varie la différence de potentiel ΔE au cours du titrage.
25. Donner l'allure de la courbe de titrage ΔE en fonction du volume. Expliquer comment on peut déterminer le volume équivalent de cette courbe de titrage.
26. Le volume équivalent déterminé est 7,2 mL. En déduire la concentration en acide ascorbique initiale. Commenter sur la valeur obtenue.
27. Proposer une autre méthode de titrage de la vitamine C.

2 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.

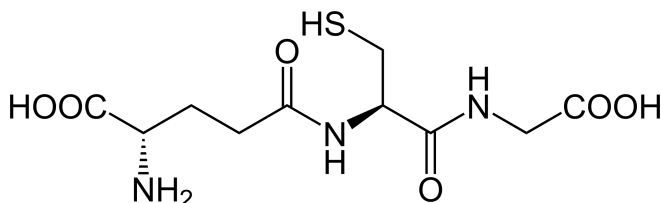
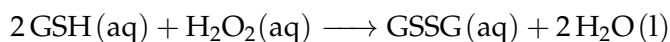


FIGURE 6 – Molécule Glutathion, notée GSH

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



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

28. Donner la grande famille de composé chimique naturel à laquelle appartient le glutathion. Donner d'autres grandes familles de composés se retrouvant dans le vivant.
29. Indiquer le nombre d'acides aminés utilisés pour former le glutathion. Les dessiner séparément sous leur forme acido-basique en solution aqueuse à $\text{pH}=7,0$ proche du pH physiologique.
30. Préciser si ces acides aminés sont chiraux, et donner la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques.
31. Donner les deux couples oxydo-reducteurs mis en jeu dans l'équation, avec les demi-équations associées.
32. Le potentiel standard du couple GSSG/GSH est $E^\circ = 0,19 \text{ V/ESH}$. Calculer la constante thermodynamique de la réaction. Commenter la valeur obtenue.
- 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.

[GSH] (mmol/L)	[H ₂ O ₂] (mmol/L)	v_0 ($\mu\text{mol/L/s}$)
0,1	0,05	4.2
0,2	0,05	8.4
0,1	0,10	8.4
0,3	0,05	12.6
0,2	0,10	16.8

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

33. Déterminer l'ordre de la réaction vis-à-vis de GSH et de H_2O_2 à partir des données expérimentales présentées dans le tableau 4.
34. En déduire la valeur de k avec une méthode utilisant toutes les lignes du tableau 4.

35. 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 .
36. 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.

```

125 1 import numpy as np
130 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
145 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]
150 25     GSSG = GSSG_values[-1]
26
27     # Complétez les équations différentielles (avec les vitesses de réaction) :
28     dGSH_dt = _____
29     dH2O2_dt = _____
155 30     dGSSG_dt = _____
31
32     # Mettre à jour les concentrations avec la méthode d'Euler
33     GSH_next = _____
34     H2O2_next = _____
160 35     GSSG_next = _____
36
37     # Ajouter les nouvelles valeurs aux listes
38     GSH_values.append(GSH_next)
39     H2O2_values.append(H2O2_next)
165 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]")
170 plt.plot(t_values, GSSG_values, label="[GSSG]")
46 plt.xlabel("Temps_(s)")
47 plt.ylabel("Concentration_(mM)")
48 plt.legend()
49 plt.grid()
175 50 plt.show()

```

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

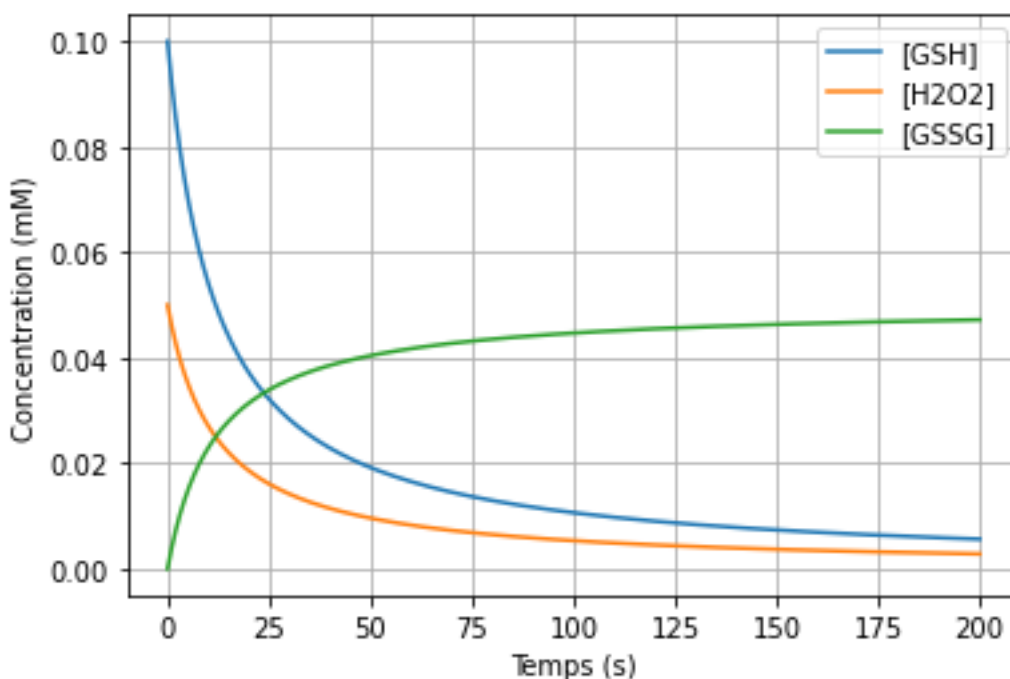


FIGURE 7 – Allure du graphique créé par le programme python complété.

38. 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 $0,84 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 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
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{GSH} \rightarrow \underline{\text{K}}$	k_1	$1,2 \times 10^{-1}$
$\underline{\text{K}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{GSH}$	k_2	** 1×10^{-6} **
$\underline{\text{K}} + \text{GSH} \rightarrow \text{GSSG} + 2\text{H}_2\text{O}$	k_3	4×10^{-3}
$\underline{\text{K}} + \text{GSH} \rightarrow \text{GS}^\bullet + 2\text{H}_2\text{O}$	k_4	7×10^{-4}
$\underline{\text{K}} \rightarrow \text{GSOH} + \text{H}_2\text{O}$	k_5	** 2×10^{-3} **
$\text{GSOH} + \text{GSH} \rightarrow \text{GSSG} + \text{H}_2\text{O}$	k_6	8×10^{-1}
$\text{GSH} + \text{GSH} \rightarrow \underline{\text{C}}$	k_7	1,3
$\underline{\text{C}} \rightarrow \text{GSH} + \text{GSH}$	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
$\underline{\text{K}} + \underline{\text{K}} \rightarrow \text{GSSG} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	k_{11}	9×10^{-2}
$\underline{\text{C}} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{GSSG} + 2\text{H}_2\text{O}$	k_{12}	1×10^{-3}
$\text{GS}^\bullet + \text{GS}^\bullet \rightarrow \text{GSSG}$	k_{13}	1×10^9
$\text{GS}^\bullet + \underline{\text{A}} \rightarrow \underline{\text{B}}^\bullet$	k_{14}	6×10^5
$\underline{\text{B}}^\bullet + \underline{\text{B}}^\bullet \rightarrow \text{produits}$	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 $\text{GSH-H}_2\text{O}_2$ et GSH-GSH respectivement.

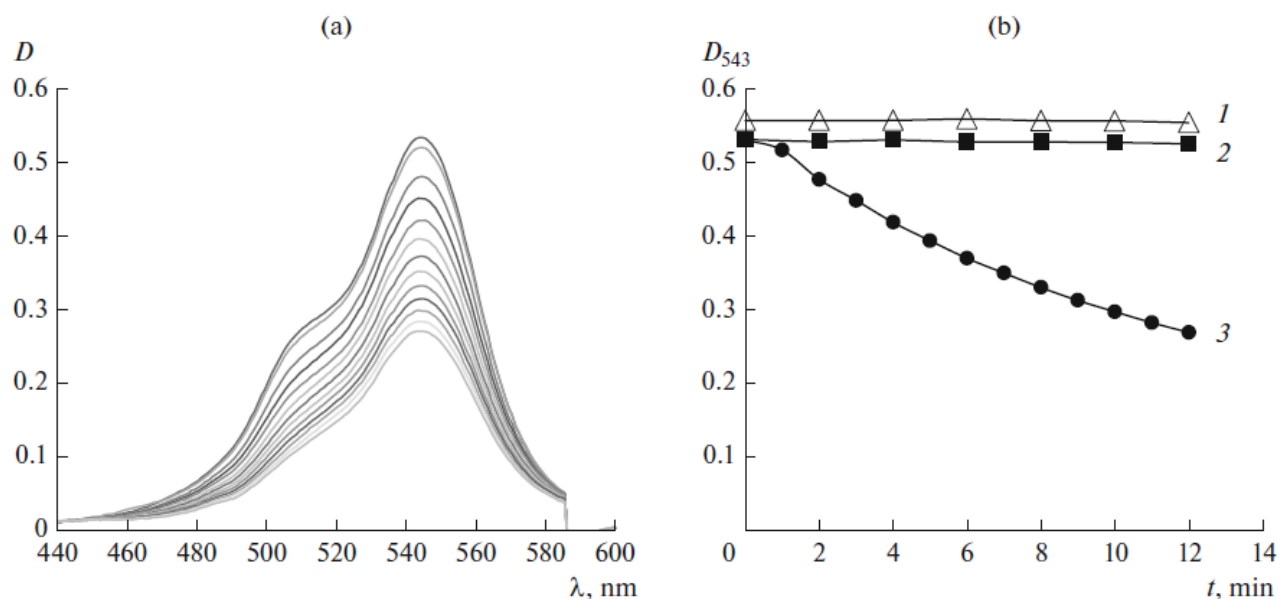


FIGURE 8 – (a) Spectres d'absorption acquis à 1 min d'intervalle de la molécule A à 7 µM pour un mélange de 5 mM GSH et 5,3 mM H_2O_2 à 37 °C (b) Courbes cinétiques de la consommation de 7 µM de A en présence de 1) 10 mM GSH, 2) 10 mM H_2O_2 3) dans un mélange de 5 mM de GSH et 5,3 mM H_2O_2 .

39. Montrer que le colorant A réagit avec des radicaux et non pas avec les réactifs GSH ou H_2O_2 .
40. 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. Justifier si il est possible de comparer ces valeurs aux autres.

41. 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 $[\text{molécule-H}^+]$.

42. 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 .

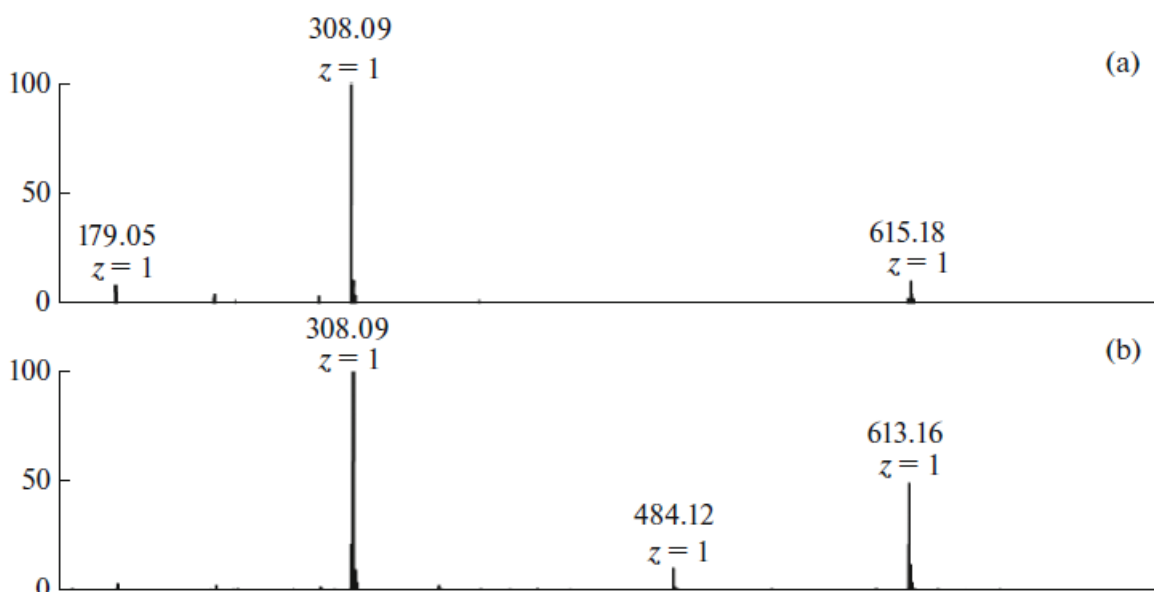
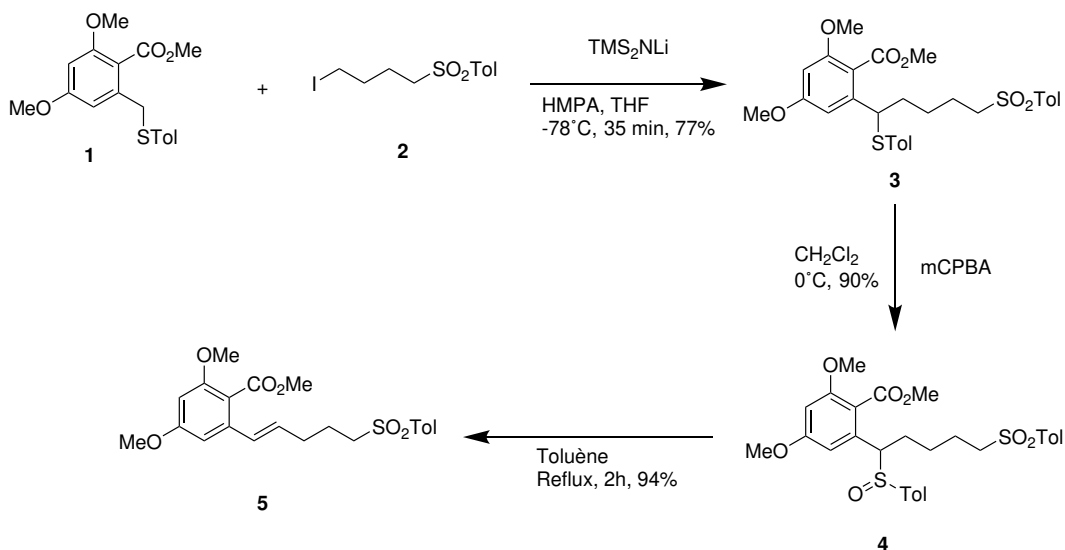


FIGURE 9 – Spectres de masse (a) du GSH, (b) des produits de la réaction entre 10 mM de GSH et 2 mM de H_2O_2 . La valeur indiquée est le rapport masse sur charge : m/z , et la charge z est indiquée en dessous.

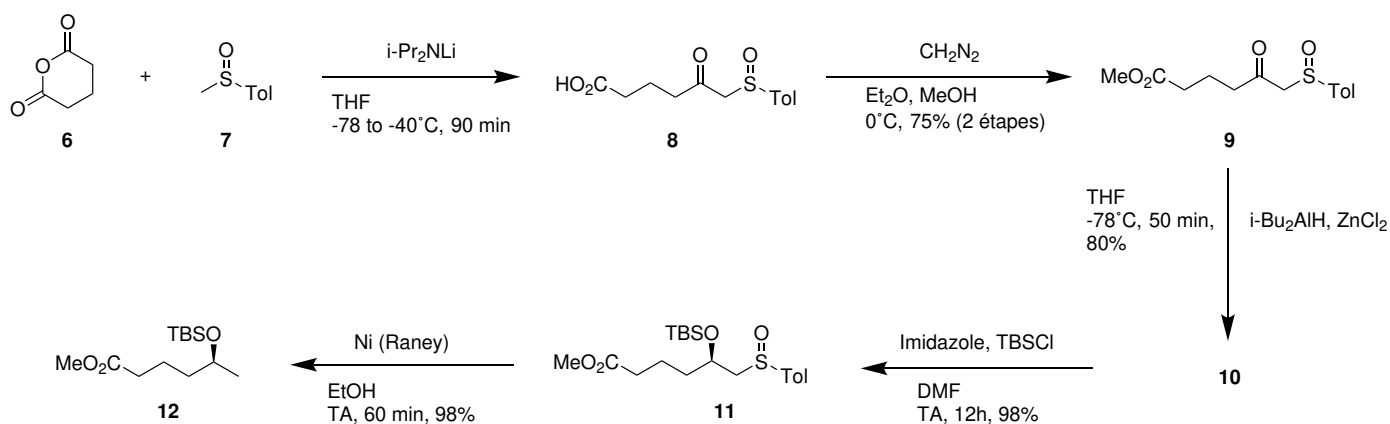
43. On considère que les réactions 7 et 8 présentées dans le tableau 5 ont des vitesses approximativement égales. Donner l'expression de la constante thermodynamique K° de la formation du complexe C. Calculer cette valeur. Commenter la validité de l'hypothèse de vitesses égales.
44. Expliquer le rôle de la formation de GSSG dans la protection contre le stress oxydatif.

3 Synthèse de la (–)-Zearalenone

Le zéaralénone est un leurre hormonal, perturbateur endocrinien, qui « mime » les œstrogènes. C'est une mycotoxine émise par certaines espèces de champignons du sol, les *fusariums*, qui peuvent coloniser certains végétaux en y produisant une maladie, la fusariose. On s'intéresse ici à sa synthèse, en plusieurs parties : tout d'abord la synthèse du synthon 5 (figure (10)), ensuite le deuxième synthon 12 (figure 11) et enfin la combinaison pour mener à la (–)-Zearalenone (figure 13). Une liste d'abréviations utilisées est donnée figure 14.

FIGURE 10 – Synthèse du composé 5.

45. Expliquer comment il est possible d'obtenir -78°C au laboratoire.
46. L'espèce TMS_2NLi appartient à couple acido/basique. Préciser s'il s'agit d'un acide ou d'une base et proposer une valeur de pK_a pour le couple. Expliquer son rôle.
- 215 47. Proposer un mécanisme pour la synthèse de la molécule 3.
48. Justifier la stabilité et la régiosélectivité de l'intermédiaire formé.
49. Préciser le rôle et la famille chimique du m-CPBA. Prévoir le nombre d'équivalent(s) théorique(s) nécessaires pour le passage de 3 à 4.
50. Donner le nom de l'étape entre 4 et 5. Dessiner le sous produit obtenu.

FIGURE 11 – Synthèse du composé 12.

- 220 51. Préciser la famille chimique du composé 6.

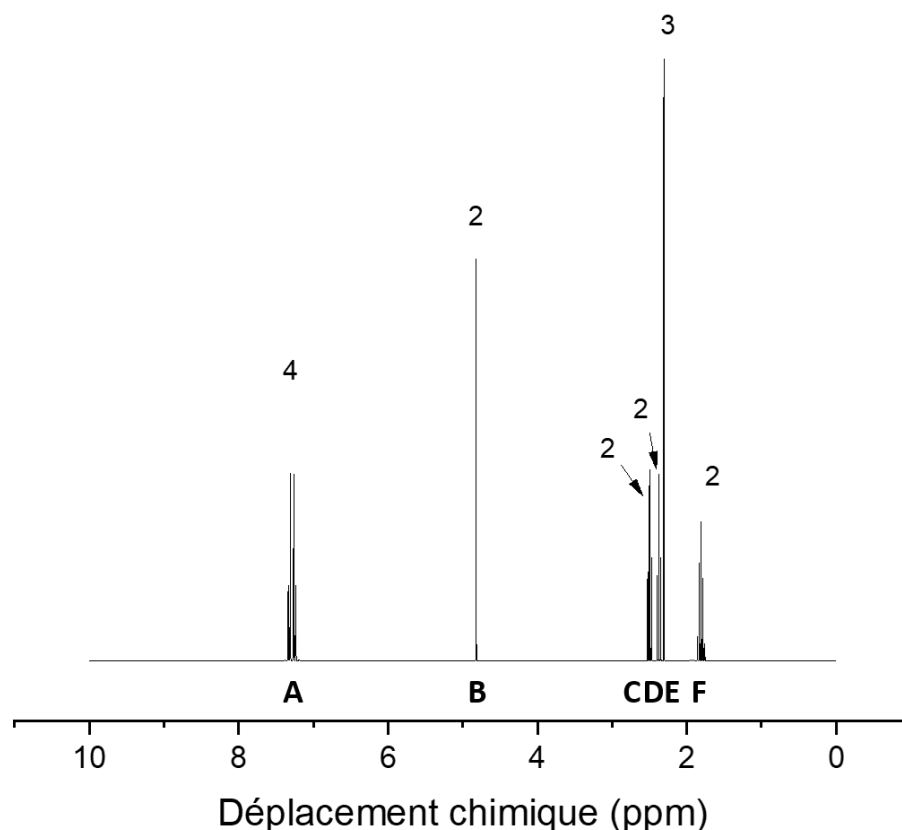


FIGURE 12 – Spectre RMN simulé de la molécule **8** à 300 MHz. Le chiffre indiqué est l'intégration de chaque signal.

52. Attribuer les signaux A, B et E du spectre RMN présenté figure 12 de la molécule **8**. Proposer une attribution du signal F.
53. Donner la formule de Lewis du diazométhane CH_2N_2 , sachant qu'il y a une liaison entre les deux atomes d'azote. Le diazométhane est un agent alkylant. Justifier en utilisant la structure de Lewis du diazométhane et éventuellement un mécanisme réactionnel. Nommer la fonction chimique formée.
54. Dessiner la structure de la molécule **10** de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$, sachant que $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ a une action similaire à celle de NaBH_4 et assimilés.
55. Proposer un mécanisme de la formation de **11**. Justifier l'intérêt de cette étape.

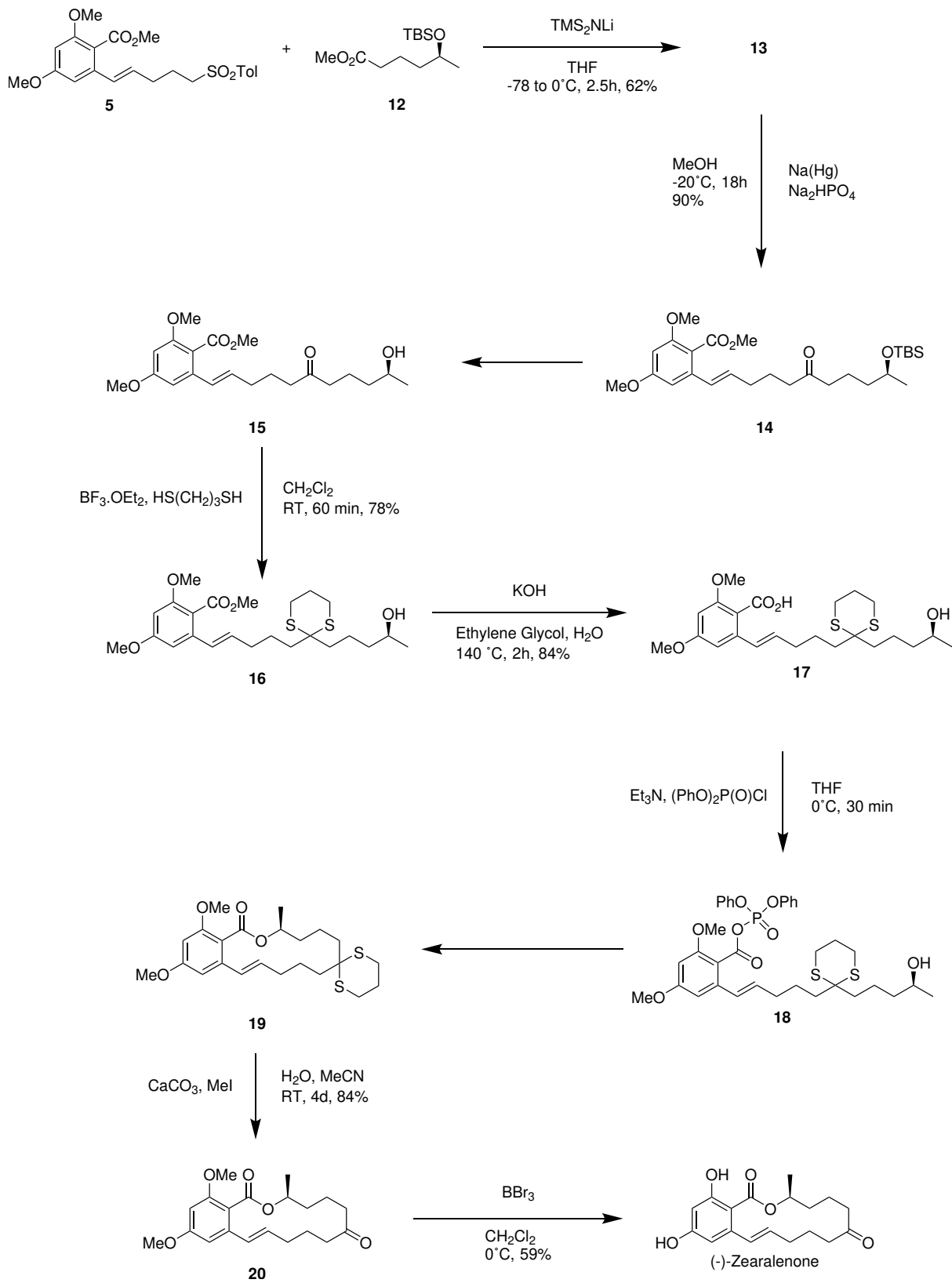


FIGURE 13 – Synthèse de la (-)-Zearalenone

- 230 56. Justifier le choix d'avoir synthétisé séparément les produits 5 et 12 pour la synthèse de la (–)-Zearalenone.
57. Dessiner la structure de la molécule 13 sachant que sa formule brute est $C_{34}H_{50}O_8SSi$ et que le carbone de la fonction ester de la molécule 12 subit une variation du degré d'oxydation de -II.
- 235 58. Commenter le choix des réactifs et des conditions opératoires (sécurité, énergie...) lors du passage de la molécule 13 à la molécule 14. La molécule a perdu un groupement $-SO_2Tol$. Commenter la stabilité de ce groupement.
59. Proposer des conditions expérimentales pour le passage de 14 en 15.
60. Dessiner la structure de Lewis du trifluorure de bore BF_3 et donner ses propriétés.
- 240 61. Les thiols ayant des propriétés comparables aux alcools, il est possible de transformer un groupement carbonyle en dithioacétal, équivalent soufré de l'acétal. Proposer un mécanisme de la formation de 16.
62. Donner la structure de la molécule 17 ainsi que le mécanisme de sa formation.
63. Par analogie avec la réaction entre un acide carboxylique et un chlorure d'acyle, proposer un mécanisme de formation de 18.
- 245 64. Proposer des conditions pour former la molécule 19. Quel était l'intérêt de la formation de 18?

★ ★
★

Données

- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
- $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V/ESH}$
- $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V/ESH}$
- $E^\circ(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,13 \text{ V/ESH}$
- $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V/ESH}$
- $\text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-) = 4,17$

Élément	O	H	N	S
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	16,0	1,0	14,0	32,0

TABLEAU 6 – Masse molaire de certains éléments.

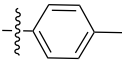
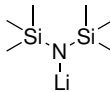
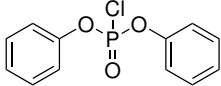
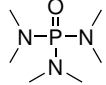
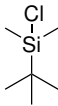
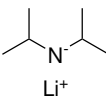
-Tol	
-Me	
TMS ₂ NLi	
(PhO) ₂ P(O)Cl	
HMPA	
TBSCl	
i-Pr ₂ NLi	
Imidazole	
TA	Température Ambiante

FIGURE 14 – Explication de certaines abréviations utilisées en chimie organique

Tableau périodique

1

H

Hydrogène

3

Li

Lithium

11

Na

Sodium

19

K

Potassium

37

Rb

Rubidium

55

Cs

Césium

87

Fr

Francium

4

Be

Béryllium

12

Mg

Magnésium

20

Ca

Calcium

38

Sr

Strontium

56

Ba

Baryum

88

Ra

Radium

21

Sc

Scandium

39

Y

Yttrium

57-71

La..

Lanthanides

89-103

Ac..

Actinides

22

Ti

Titane

40

Zr

Zirconium

72

Hf

Hafnium

104

Rf

Rutherfordium

23

V

Vanadium

41

Nb

Niobium

73

Ta

Tantale

105

Db

Dubnium

24

Cr

Chrome

42

Mo

Molybdène

74

W

Tungstène

106

Sg

Seaborgium

25

Mn

Manganèse

43

Tc

Technétium

75

Re

Rhénium

107

Bh

Bohrium

26

Fe

Fer

44

Ru

Ruthénium

76

Os

Osmium

108

Hs

Hassium

27

Co

Cobalt

45

Rh

Rhodium

77

Ir

Iridium

109

Mt

Meitnérium

28

Ni

Nickel

46

Pd

Palladium

78

Pt

Platine

110

Ds

Darmstadtium

29

Cu

Cuivre

47

Ag

Argent

79

Au

Or

111

Rg

Roentgenium

30

Zn

Zinc

48

Cd

Cadmium

80

Hg

Mercure

112

Cn

Copernicium

5

B

Bore

13

Al

Aluminium

31

Ga

Gallium

49

In

Indium

6

C

Carbone

14

Si

Silicone

32

Ge

Germanium

50

Sn

Étain

7

N

Azote

15

P

Phosphore

33

As

Arsenic

51

Sb

Antimoine

8

O

Oxygène

16

S

Soufre

34

Se

Sélénium

52

Te

Tellure

9

F

Fluor

17

Cl

Chlore

35

Br

Brome

53

I

Iode

10

Ne

Néon

18

Ar

Argon

36

Kr

Krypton

54

Xe

Xénon

2

He

Hélium

10

Ne

Néon

36

Kr

Krypton

54

Xe

Xénon

2

He

Hélium

10

Ne

Néon

36

Kr

Krypton

54

Xe

Xénon

57

La

Lanthane

58

Ce

Cérium

59

Pr

Praséodyme

60

Nd

Néodyme

61

Pm

Prométhium

62

Sm

Samarium

63

Eu

Europium

64

Gd

Gadolinium

65

Tb

Terbium

66

Dy

Dysprosium

67

Ho

Holmium

68

Er

Erbium

69

Tm

Thulium

70

Yb

Ytterbium

71

Lu

Lutécium

89

Ac

Actinium

90

Th

Thorium

91

Pa

Protactinium

92

U

Uranium

93

Np

Neptunium

94

Pu

Plutonium

95

Am

Amercium

96

Cm

Curium

97

Bk

Berkélium

98

Cf

Californium

99

Es

Einsteinium

100

Fm

Fermium

101

Md

Mendélévium

102

No

Nobelium

103

Lr

Lawrencium

Z

masse

Symbol

Nom

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 $f'(t)$:

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

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 $f(t)$.

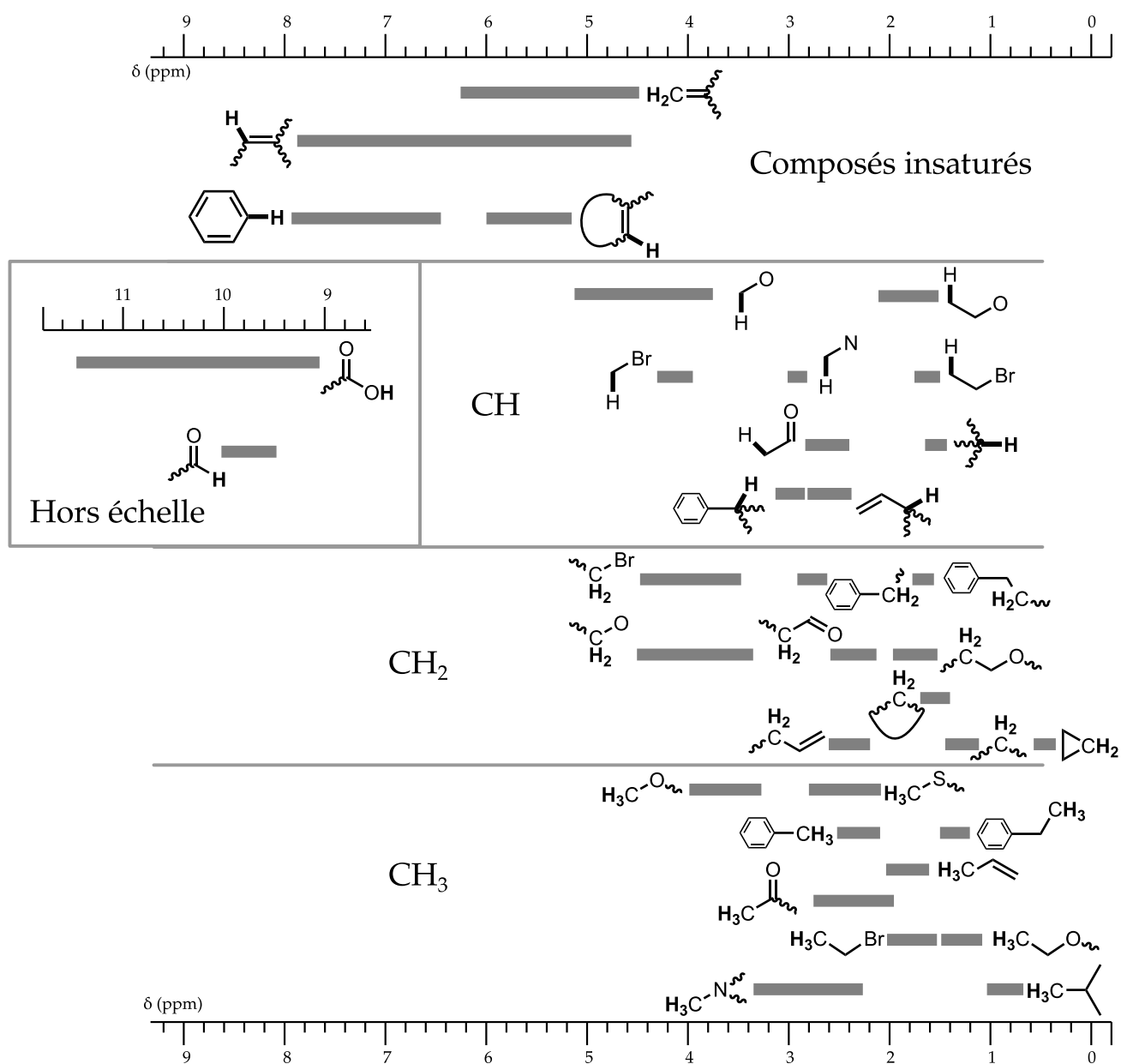


FIGURE 15 – Déplacement chimique de quelques groupes caractéristiques en spectroscopie RMN du proton.