

1. Le soufre et quelques composés

1.1. L'élément

1.1.1.a) S (16) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

1.1.1.b) Colonne 16, celle de l'oxygène

1.1.2.

$$1.1.2.a) \quad Z^*(3s,3p) = Z - \sigma(3s,3p) = 16 - (5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2) = 5,45$$

$$= a_0 \cdot \frac{n^2}{Z^*} = 53 \cdot \frac{3^2}{5,45} = 88 \text{ pm}$$

1.1.2.b) Rayon de Slater

$$1.1.2.c) \quad S \rightarrow S^+ + e^- \quad E_i = E(S^+) - E(S)$$

$$E(S) = E_{\text{cœur}} + 6 E(S)_{3s,3p} \text{ et } E(S^+) = E_{\text{cœur}} + 5 E(S^+)_{3s,3p}$$

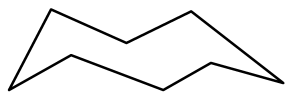
$$\text{avec pour } S^+ : Z^*(3s,3p) = Z - \sigma'(3s,3p) = 16 - (4 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2) = 5,80$$

$$E(S)_{3s,3p} = -13,6 \cdot \left(\frac{5,45}{3}\right)^2 = -44,9 \text{ eV} \quad E(S^+)_{3s,3p} = -13,6 \cdot \left(\frac{5,80}{3}\right)^2 = -50,8 \text{ eV}$$

Conclusion $E_i = 15,1 \text{ eV}$

1.2. Le corps pur et les corps composés

1.2.1. S₈



1.2.1.a)

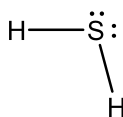
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M(S_8)}{N_a \cdot abc} \Rightarrow Z = \frac{\rho \cdot N_a \cdot abc}{M(S_8)} = 8$$

1.2.1.b)

1.2.1.c) Cohésions par liaisons intermoléculaires de Van der Waals ;
liaisons très faibles $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 1,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

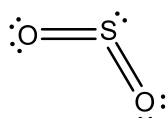
1.2.2. Lewis et VSEPR

1.2.2.a)



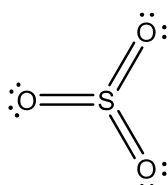
AX₂E₂

Molécule coudée
 $\alpha \leq 109^\circ$



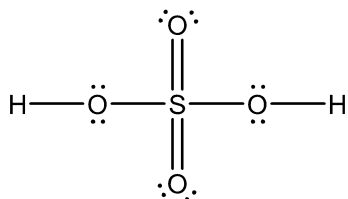
AX₂E

Molécule coudée
 $\alpha \leq 120^\circ$



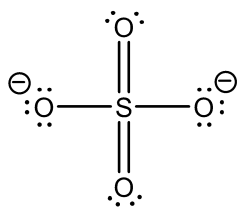
AX₃

Molécule plane trigonale
 $\alpha = 120^\circ$



AX₂Y₂

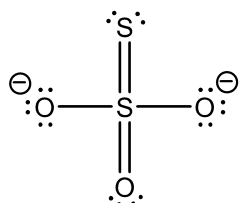
Tétraèdre irrégulier
 $\alpha = 109^\circ$



AX₄

Tétraèdre régulier
 $\alpha = 109^\circ$

1.2.2.b)



AX₃Y

Tétraèdre irrégulier
 $\alpha = 109^\circ$

2. Du dioxyde de soufre aux oléums

2.1. Etude des grandeurs standard de réaction

- $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) = -187 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_r C_p^\circ = 0$ donc $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont supposées constantes
- $\Delta_r G^\circ(T) = -198 \cdot 10^3 + 187 \cdot T$ (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- $\Delta_r G^\circ(\text{Ti}) = 0$ donc $\text{Ti} = 1059 \text{ K}$
- $\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(K^\circ(T)) = 0$ donc $\ln(K^\circ(T)) = 23800/T - 22,5$

2.2. Choix des paramètres

2.2.1. Variance : $v = N - k - r + 2 - \varphi$

2.2.1.a) $N = 3$; $k = 1$; $r = 0$ et $\varphi = 2$ donc $v = 3$

2.2.1.b) $N = 4$; $k = 1$; $r = 1$ et $\varphi = 2$ donc $v = 3$

2.2.1.c) Paramètres à choisir : T , P et rapport $n(\text{SO}_2)/n(\text{O}_2)$

2.2.2. Choix de la composition

2.2.2.a)

	2 SO ₂	+	O ₂	=	2	Total
					SO ₃	
EI	1 - λ		λ		0	1
E	1 - λ -		λ -		2 ξ	1 - ξ
F	2 ξ		ξ			

$$K^\circ = \frac{P(\text{SO}_3)^2 P^\circ}{P(\text{SO}_2)^2 P(\text{O}_2)} = \frac{(2\xi)^2 (1-\xi)}{(1-\lambda-2\xi)^2 (\lambda-\xi)} \cdot \frac{P^\circ}{P}$$

2.2.2.b) On cherche $\frac{d\xi}{d\lambda} = 0$ or $\ln(K^\circ) = 2 \ln 2 + 2 \ln \xi + \ln(1-\xi) - 2 \ln(1-\lambda-2\xi) - \ln(\lambda-\xi) + \ln\left(\frac{P^\circ}{P}\right)$

A T et P fixées $d(\ln(K^\circ)) = 0 = 2 \cdot \frac{d\xi}{\xi} - \frac{d\xi}{1-\xi} + 2 \cdot \frac{d\lambda}{1-\lambda-2\xi} + 4 \cdot \frac{d\xi}{1-\lambda-2\xi} - \frac{d\lambda}{\lambda-\xi} + \frac{d\xi}{\lambda-\xi}$

D'où $2 \cdot \frac{d\xi}{\xi} - \frac{d\xi}{1-\xi} + 4 \cdot \frac{d\xi}{1-\lambda-2\xi} + \frac{d\xi}{\lambda-\xi} = \frac{d\lambda}{\lambda-\xi} - 2 \cdot \frac{d\lambda}{1-\lambda-2\xi}$ et $(1-\lambda-2\xi) = 2 \cdot (\lambda-\xi) \Rightarrow \lambda = \frac{1}{3}$

2.2.2.c) $dA = -RT d(\ln Q)$ avec $Q = \frac{n(\text{SO}_3)^2 n_{\text{tot}}}{n(\text{SO}_2)^2 n(\text{O}_2)} \cdot \frac{P^\circ}{P}$ donc $dA = -RT \frac{dn_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} < 0$

or $dA \cdot d\xi > 0$ donc réaction dans le sens inverse, l'ajout de diazote est défavorable.

2.2.2.d) Il vaut mieux utiliser du dioxygène pur en proportion stœchiométrique avec le dioxyde de soufre ; le choix industriel vient de raison économique : air gratuit et léger excès de dioxygène pour que le rendement soit limité par le réactif le plus cher SO₂

2.2.3. Choix de la température

2.2.3.a) $T \ll \text{Ti} = 1059 \text{ K} = 786^\circ \text{C}$ car $\Delta_r G^\circ(T) \ll 0$ et $K^\circ(T) \gg 1$

2.2.3.b) Pour favoriser la cinétique il vaut mieux des températures élevées

2.2.3.c)

2.2.3.d)

Il s'agit d'un compromis entre les deux facteurs antagonistes

	2 SO ₂	+ O ₂	2 SO ₃	N ₂	Total
EI	2	1	0	4	7
E	2 - 2ξ	1 -	2ξ	4	7 - ξ
F		ξ			

Avec $\tau = \frac{2\xi}{2} = \xi$ et $K^\circ(703 \text{ K}) = 8,87 \cdot 10^4$ réaction quasi-totale

Or $K^{\circ} = \frac{(2\xi)^2(7-\xi)}{(2-2\xi)^2(1-\xi)}$ et en posant $\tau = \xi = (1 - \varepsilon)$ avec $\varepsilon \ll 1$ on a $K^{\circ} = \frac{6}{\varepsilon^3} \Rightarrow \varepsilon = 0,04$ et $\tau = 0,96$

Donc la conversion est de 96 %

2.2.3.e) si T diminue $K^{\circ}(T)$ augmente mais la vitesse de la réaction diminue donc la durée de séjour doit être plus importante.

2.2.4. Choix de la pression

2.2.4.a) $dA = -RT \frac{dP}{P} > 0$ évolution dans le sens direct si P augmente.

2.2.4.b) Le rendement est déjà de 96% à pression ambiante, donc il n'est pas très rentable d'essayer d'augmenter la pression.

2.3. Passage aux oléums

2.3.1. Etude du binaire liquide-solide

2.3.1.a) Le composé défini est équimolaire en H_2SO_4 et SO_3

donc $w_C = \frac{M_B}{M_A + M_B} = 0,45$

2.3.1.b) 1 : L = $A_{(l)} + B_{(l)}$ (1 phase)

2 : L + $A_{(s)}$ (2 phases)

3 : L + $C_{(s)}$ (2 phases)

4 : $A_{(s)} + C_{(s)}$ (2 phases)

5 : L + $C_{(s)}$ (2 phases)

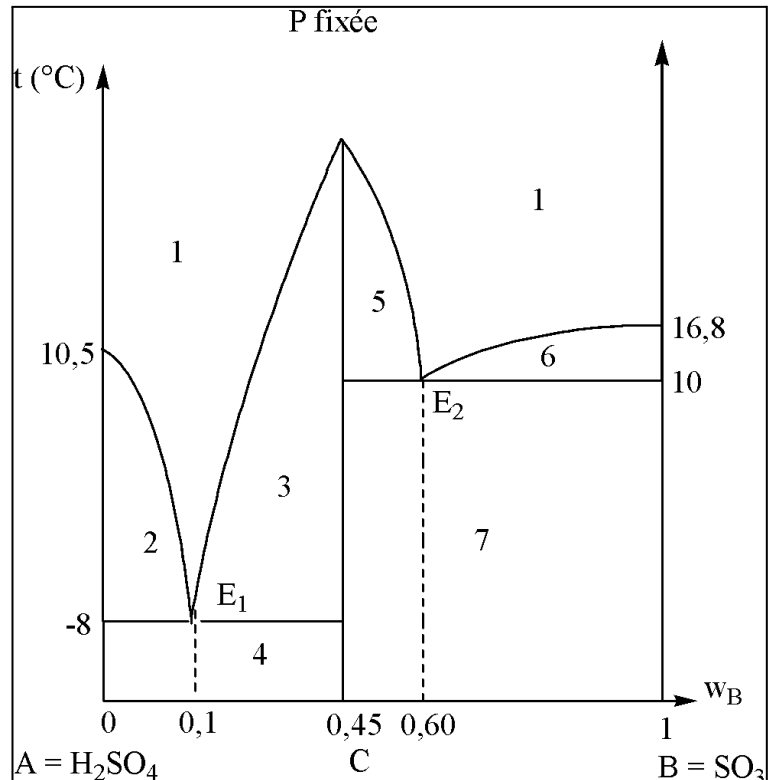
6 : L + $B_{(s)}$ (2 phases)

7 : $B_{(s)} + C_{(s)}$ (2 phases)

Au point eutectique E_1 : $A_{(s)} + B_{(s)} + C_{(s)}$ (3 phases) $v = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$ mais P fixée donc $v' = 0$.

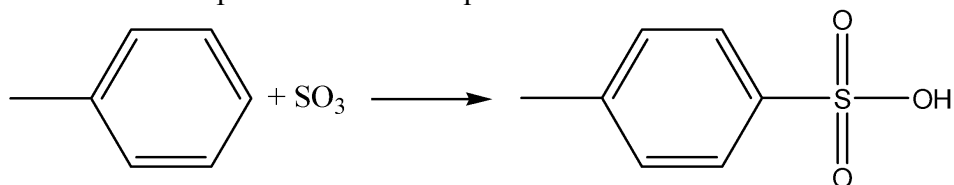
2.3.1.c) Un composé défini n'existe qu'à l'état solide. Lors de la fusion il redonne $A_{(l)}$ et $B_{(l)}$.

2.3.1.d) Pour $w_B > 0,70$ et $20^{\circ}C$ on est dans le domaine 1 donc le binaire est liquide.



2.3.2. Une application des oléums

2.3.2.a) APTS = acide paratoluènesulfonique



Il s'agit d'une substitution électrophile aromatique avec SO_3 comme électrophile, orientation en ortho et para par effet stabilisant du méthyle.

2.3.2.b) L'intérêt est d'avoir un acide fort organique soluble dans la phase organique.

3. Les thiols

3.1. Comparaison alcools - thiols

3.1.1. Existence de liaisons hydrogène dans les alcools plus importantes que dans les thiols.

3.1.2. Polarisabilité plus forte de la liaison S-H dans le solvant polaire protique.

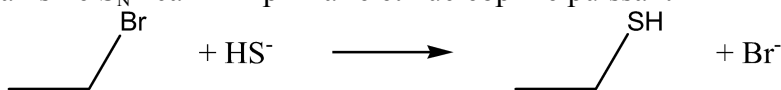
-

3.1.3. Nucléophilie augmente avec la charge et avec la polarisabilité de l'atome nucléophile.

3.2. Quelques propriétés des thiols

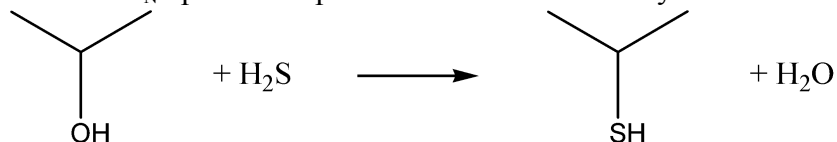
3.2.1. Synthèse

3.2.1.a) Mécanisme S_N2 car RBr primaire et nucléophile puissant

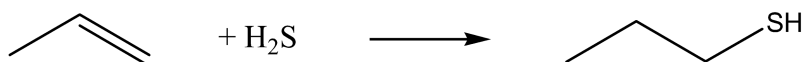


On travaille en excès de NaSH pour éviter la dialkylation qui conduit à Et_2S .

3.2.1.b) Mécanisme S_N1 probable après formation de l'ion alkyloxonium



3.2.2. Mécanisme d'addition radicalaire

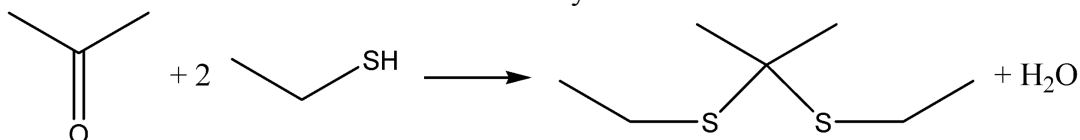


initiation	$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Ph} \longrightarrow 2 \text{ Ph}^\cdot + 2 \text{ CO}_2$
transfert	$\text{Ph}^\cdot + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{Ph-H} + \text{HS}^\cdot$
propagation	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}^\cdot + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{HS}^\cdot$
rupture	$2 \text{ HS}^\cdot \longrightarrow \text{H-S-S-H}$

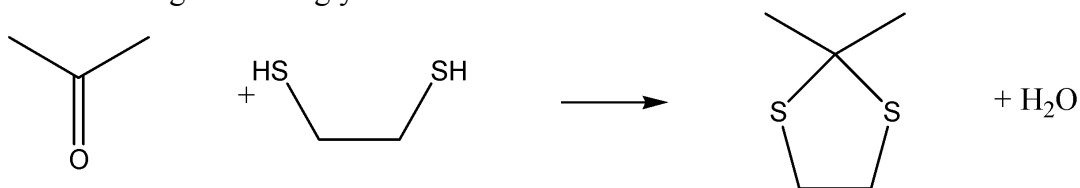
Effet Kharasch qui correspond au contrôle stérique et en plus au carboradical le plus stable.

3.2.3. Thioacétalisation

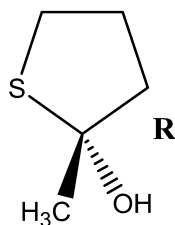
3.2.3.a) Mécanisme de l'acétalisation en catalyse acide



3.2.3.b) Analogie avec le glycol :



3.2.3.c) On forme l'hémithioacétal



3.2.4

