

basse en énergie que Φ_1 et $3s$; il ne peut s'agir que de Ψ_1 et on en déduit que Ψ_2 est l'OM liante issue de l'interaction entre $3p_y$ et Φ_2 .

Les orbitales $3p_y$ et Φ_2 étant les orbitales les plus hautes en énergie pour chaque fragment , on peut supposer que l'OM anti-liante qui résulte de leur interaction sera la plus haute en énergie et s'identifie par conséquent à Ψ_6 .

La contribution de l'orbitale $3s$ – orbitale de fragment la plus basse en énergie- à l'OM anti-liante issue de l'interaction à 3 orbitales permet de conclure que cette dernière sera plus basse en énergie que l'OM anti-liante associée à l'interaction à 2 orbitales , ce qui conforte l'attribution de Ψ_6 .

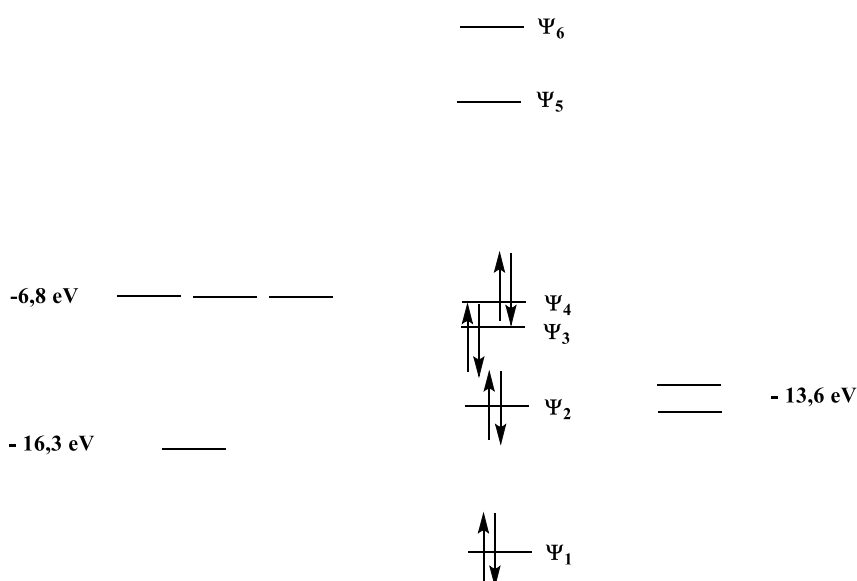
L'identification de Ψ_5 et Ψ_6 est confirmée par les coefficients du tableau 2

En conclusion :

Orbitale moléculaire	Orbitales de fragments dont les OM sont issues
Ψ_1	$3s$, $3p_z$, Φ_1
Ψ_2	$3p_y$, Φ_2
Ψ_3	$3s$, $3p_z$, Φ_1
Ψ_4	$3p_x$
Ψ_5	$3s$, $3p_z$, Φ
Ψ_6	$3p_y$, Φ_2

Q6. Le nombre d'électrons à répartir sur les OM est égal à $2 + 6 = 8$.

La configuration électronique de H_2S s'écrit $\Psi_1^2 \Psi_2^2 \Psi_3^2 \Psi_4^2$



Q7. Les orbitales frontalières sont **HO : Ψ_4 et BV : Ψ_5**

Le tableau 2 montre que la BV est une combinaison linéaire des orbitales Φ_1 , $3s$ et $3p_z$.

Représentations :

	HO	BV
Orbimol		

Q8. L'oxygène est situé dans la même colonne que le soufre , juste au dessus : ses orbitales de valence sont 2s et 2p . Or l'énergie d'une orbitale atomique s'exprime selon $E_{n,l} = -\frac{13,6}{n^2} Z_{n,l}^* eV$, la dépendance en fonction de n étant la plus forte .

Par conséquent les orbitales de valence de l'oxygène sont plus basses en énergie que celles du soufre .
(Effectivement $E(2s, O) = -30,1 \text{ eV}$, $E(2p, O) = -15,3 \text{ eV}$)

L'écart énergétique entre 2s (O) et Φ_1 sera plus grand que celui entre 3s et Φ_1 , ce qui conduira à un recouvrement plus faible pour l'eau .

L'écart énergétique entre 2p_y(O) et Φ_2 sera plus faible que celui entre 3p_y et Φ_2 , ce qui conduira à un recouvrement plus grand pour l'eau .

Q9. La stabilité d'une molécule peut être reliée à son énergie , et en particulier à son énergie électronique .En considérant les OM occupées , c'est-à-dire les orbitales Ψ_1 à Ψ_4 , elles sont plus basses en énergie pour l'eau que pour H₂S :

la molécule d'eau est plus stable que la molécule de H₂S.

Les orbitales Ψ_1 et Ψ_2 les plus basses en énergie sont des orbitales liantes , les électrons décrits par ces orbitales contribuent aux liaisons H-S .

Conformément à ce qui a été vu plus haut , l'orbitale Ψ_4 est une orbitale non liante et peut être associée à un doublet non liant du soufre .

Pour l'autre doublet non liant , la seule orbitale moléculaire que l'on peut utiliser est alors Ψ_3 (les orbitales Ψ_5 et Ψ_6 sont anti-liantes) .

Pour l'eau les doublets non liants sont alors associés à des énergies plus basses .

L'eau et le sulfure d'hydrogène sont des espèces nucléophiles . D'autre part la nucléophilie est d'autant plus forte que la HO est haute en énergie : on en déduit que l'espèce soufrée est un meilleur nucléophile que l'eau .

Polarité des liaisons : il faut revenir à la contribution des orbitales de fragment pour les orbitales Ψ_1 et Ψ_2 . Pour H₂S , Ψ_1 est plus développée sur le soufre que sur H₂ et Ψ_2 est plus développée sur H₂ que sur le soufre : il n'y a pas de site où la densité électronique sera plus grande .

Pour H₂O , les deux orbitales Ψ_1 et Ψ_2 seront plus développées sur l'oxygène , aussi la densité électronique sera plus importante sur O .

En conclusion , d'après le diagramme des OM , **les liaisons H-O seront plus polaires que les liaisons S-H**

Q10. La prévision de la polarité des liaisons renvoie à la différence d'électronégativité entre H et O ou S . Or l'oxygène -situé juste au dessus du soufre- est plus électronégatif que le soufre : on en déduit que

Les liaisons H-O sont plus polarisées que les liaisons H-S

La température d'ébullition doit renvoyer aux interactions intermoléculaires .

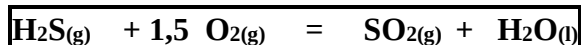
Pour les deux molécules , on peut envisager des liaisons par pont hydrogène mais compte tenu de la plus faible électronégativité du soufre , l'intensité de ces interactions sera plus faible pour H₂S :

$T_{eb} (H_2S) < T_{eb} (H_2O)$

Cette relation d'ordre est compatible avec le fait que H₂S est gazeux alors que H₂O est liquide sous pression atmosphérique.

Dans la littérature , on trouve $T_{eb} (H_2S) = -60^\circ C$

Q11. A titre de rappels une combustion est une oxydation totale par le dioxygène ; en respectant la conservation des éléments chimiques , on obtient l'équation bilan :



☞ L'indication "T = 298 K" a pour but de prendre l'eau à **l'état liquide** pour cette réaction .

Q12. O₂ est le corps simple permettant de définir l'état standard de référence de l'élément oxygène , par conséquent

$$\boxed{\Delta_f H^\circ (\text{O}_2) = 0}$$

Q13. D'après la règle de Hess : $\Delta_{\text{com}} H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{SO}_2) + \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{S})$

Soit $\Delta_f H^\circ (\text{SO}_2) = \Delta_{\text{com}} H^\circ - \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) + \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{S})$

A.N. $\Delta_f H^\circ (\text{SO}_2) = - 562 + 285,9 - 20,6$

$$\boxed{\Delta_f H^\circ (\text{SO}_2) = - 296,7 \text{ kJmol}^{-1}}$$

Q14. La constante d'équilibre est définie par $-RT \ln K^\circ = \Delta_r G^\circ (T) = \Delta_r H^\circ (T) - T \Delta_r S^\circ$

Par ailleurs $\Delta_r S^\circ = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_{mi} = - 195,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

On en déduit , pour T = 298 K $\Delta_r G^\circ (T) = - 503 860 \text{ Jmol}^{-1}$ et $\boxed{K^\circ (298 \text{ K}) = \exp (203)}$

$K^\circ \gg 10^4$: réaction quantitative , ce qui est une caractéristique des réactions de combustion .

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

Q15. Par définition la variance est le nombre de paramètres intensifs indépendants dont il faut se fixer la valeur pour pouvoir caractériser le système à l'équilibre .

Elle se calcule selon variance = N – R

N étant le nombre de paramètres intensifs et R le nombre de relations à l'équilibre entre ces paramètres

	Paramètres intensifs	Relations	Variance	Paramètres à choisir
1 ^{er} cas	T, P x_{SO_2} , x_{O_2} , x_{SO_3} N = 5	$K^\circ(T)$ $\sum x_i = 1$ R = 2	3	T , P et une fraction molaire
2 ^{ème} cas	T, P x_{SO_2} , x_{O_2} , x_{SO_3} , x_{N_2} N = 6	$K^\circ(T)$ $\sum x_i = 1$ R = 2	4	T , P et deux fractions molaires

Il est difficile de fixer la fraction molaire ou la pression partielle d'une ou de deux espèce gazeuse , par conséquent ces valeurs de variance constituent des inconvénients .

Si on introduit les réactifs en proportions stoechiométriques , on aura une relation supplémentaire

$x(\text{SO}_2) = 2 x(\text{O}_2)$, ce qui a pour effet de diminuer la variance d'une unité .

Alors dans le premier cas , l'état d'équilibre est complètement déterminé si T et P sont fixées ; l'industriel peut modifier la température ou la pression pour modifier la composition à l'équilibre .

Dans le deuxième cas , si T et P sont fixées et si on introduit les réactifs en proportions stoechiométriques , il reste un degré de liberté . Pour connaître la composition à l'équilibre il faudra fixer une fraction molaire .

Ceci est possible par exemple en introduisant l'air en excès suffisant pour que la fraction molaire en N₂ puisse être considérée comme constante . La suite va montrer que cette option n'est pas optimale .

Q16. Sans difficulté on peut dresser le bilan de matière suivant en fonction de l'avancement de réaction à l'équilibre ξ :

	2SO_2	O_2	2SO_3	n_{total}
initial	$1-\lambda$	λ		1
équilibre	$1-\lambda-2\xi$	$\lambda-\xi$	2ξ	$1-\xi$

Expression de la constante d'équilibre :

$$K^\circ = Q_{r,\text{eq}} = \frac{a_{\text{SO}_3}^2}{a_{\text{SO}_2}^2 a_{\text{O}_2}} = \frac{P_{\text{SO}_3}^2 P^\circ}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 n_{\text{tot}} P^\circ}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2} P}$$

Soit

$$K^\circ = \frac{4\xi^2(1-\xi)}{(1-\lambda-2\xi)^2(\lambda-\xi)} \frac{P^\circ}{P}$$

Q17. La condition ξ maximal s'écrit $d\xi / d\lambda = 0$

On fait appel aux dérivées logarithmiques :

$$\text{Ln}(K^\circ P / P^\circ) = \text{Ln } 4 + 2 \text{Ln } \xi + \text{Ln}(1-\xi) - 2 \text{Ln}(1-\lambda-2\xi) - \text{Ln}(\lambda-\xi)$$

A T et P fixées $d\text{Ln}K^\circ = 0$, d'où

$$0 = \left[\frac{2}{\xi} - \frac{1}{1-\xi} + \frac{4}{1-\lambda-2\xi} + \frac{1}{\lambda-\xi} \right] d\xi + \left[\frac{2}{1-\lambda-2\xi} - \frac{1}{\lambda-\xi} \right] d\lambda$$

Posons : $A = \left[\frac{2}{\xi} - \frac{1}{1-\xi} + \frac{4}{1-\lambda-2\xi} + \frac{1}{\lambda-\xi} \right]$ et $B = \left[\frac{2}{1-\lambda-2\xi} - \frac{1}{\lambda-\xi} \right]$

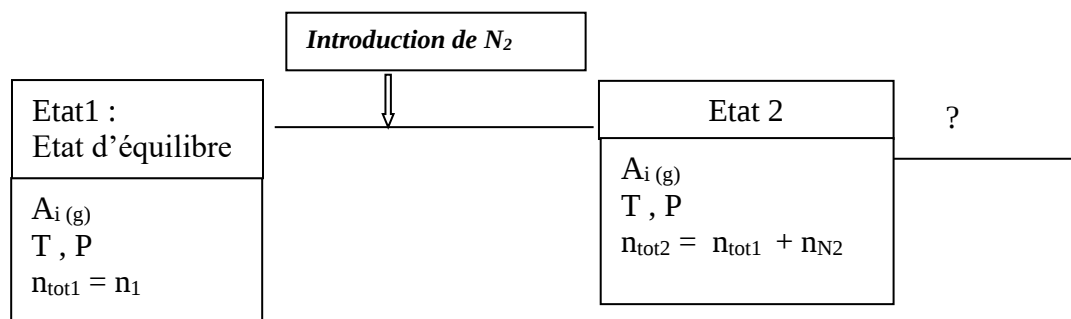
On obtient $\frac{d\xi}{d\lambda} = -\frac{B}{A}$

Finalement la condition ξ maximal peut s'écrire $B = 0$; On en déduit

$$\lambda(\xi \text{ maximal}) = 1/3$$

Pour cette valeur de λ , le mélange initial contient 1/3 mole de O_2 et 2/3 mole de SO_2 . Autrement dit le mélange contient deux fois plus de SO_2 que de O_2 , ce qui correspond aux proportions stoechiométriques

Q18. On considère à l'équilibre le système chimique siège de la réaction de formation de SO_3 , et on ajoute du diazote selon le schéma :



La condition d'évolution à partir de l'état 2 s'écrit $\Delta_r G_2 d\xi < 0$ avec $\Delta_r G_2 = RT \text{Ln} \left(\frac{Q_{r2}}{K^\circ} \right)$

De plus $Q_{r1} = K^\circ$

Ainsi $\Delta_r G_2 = RT \text{Ln} \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right)$

Pour un état quelconque : $Q_r = \frac{n_{\text{SO}_3}^2 n_{\text{tot}} P^\circ}{n_{\text{SO}_2}^2 n_{\text{O}_2} P}$ et entre les deux états seul le nombre total de moles de gaz varie

$$n_{\text{tot}2} = n_{\text{tot}1} + n_{\text{N}_2}$$

On en déduit $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{n_{tot2}}{n_{tot1}} \right) = RT \ln \left(\frac{n_{tot1} + n_{N2}}{n_{tot1}} \right)$: $\Delta_r G_2 > 0$

En conclusion, l'introduction de diazote, constituant inerte, provoque un déplacement dans le sens $d\xi < 0$ c'est-à-dire en sens inverse.

En d'autres termes, le rendement en SO_3 diminue par ajout de diazote.

D'après la thermodynamique, la formation de SO_3 est favorisée si

- on introduit les réactifs en proportions stoechiométriques
- on n'introduit pas de diazote.

Le choix industriel se justifie par des considérations économiques : l'utilisation de O_2 pur suppose la distillation de l'air liquide, opération onéreuse.

Q19. L'expression donnée pour K° permet de conclure que la valeur de K° est d'autant plus élevée que la température est faible, autrement dit la réaction est exothermique.

Remarque : en appliquant la relation de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$, on obtient $\Delta_r H^\circ = -23,8.10^3 * R = -197,9 \text{ kJmol}^{-1} < 0$

La température d'inversion T_i peut être évaluée à 1058 K (784°C)

La réaction étant exothermique, pour avoir $K^\circ > 1$, il faut alors se placer dans un domaine de températures vérifiant $T < T_i$, soit

Réaction favorisée pour $T < 784^\circ \text{C}$

Pour $t = 430^\circ \text{C}$, la condition précédente est vérifiée ; le choix industriel est compatible avec les prévisions thermodynamiques. Cependant si on choisissait une température plus basse que 430°C , l'aspect thermodynamique serait encore plus favorisé.

Le choix d'une température élevée comme 430°C peut s'interpréter par des considérations cinétiques ; la réaction sera d'autant plus rapide que la température sera élevée.

Enfin le choix de la température doit aussi pendre en compte la résistance des matériaux qui composent les réacteurs, il faut éviter des conditions qui les détérioreraient.

Q20. Pour $T = 703 \text{ K}$, on évalue la constante d'équilibre à **$K^\circ = 8,5.10^4$**

On peut alors considérer la réaction quantitative

Le taux de conversion du dioxyde de soufre, noté τ , est défini par

$$\tau = (\text{nombre de moles de } SO_3 \text{ formé}) / (\text{nombre de moles de } SO_2 \text{ initial}) : \quad \tau = \frac{n(SO_3)_{\text{formé}}}{n(SO_2)_{\text{initial}}}$$

Soit, en introduisant l'avancement de réaction ξ_e et dans les conditions utilisées

$$\tau = \frac{2\xi_e}{2} = \xi_e$$

Les conditions retenues permettent d'introduire les réactifs dans les proportions stoechiométriques, un bilan de matière s'écrit

	$2SO_2$	O_2	$2SO_3$	n_{total}
initial	2	1		$2+1 = 3$
équilibre	$2-2\xi_e$	$1-\xi_e$	$2\xi_e$	$3-\xi_e$

Et la constante d'équilibre s'exprime selon :

$$K^\circ = \frac{4\xi_e^2(3-\xi_e)}{(2-2\xi_e)^2(1-\xi_e)} \frac{P^\circ}{P} = \frac{\xi_e^2(3-\xi_e)}{(1-\xi_e)^3} \frac{P^\circ}{P}$$

... il ne reste qu'à résoudre cette équation pour déterminer ξ_e et donc τ .

Cependant, au vu de la valeur de la constante d'équilibre, on peut considérer que la réaction est quantitative et par conséquent, la thermodynamique prévoit un taux de conversion de 100 %.

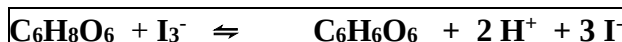
Q21. Les indications fournies montrent que la réaction est bloquée cinétiquement.

D'un point de vue cinétique, une diminution de température s'accompagne d'une diminution de constante de vitesse (loi d'Arrhénius) et donc d'une diminution de la vitesse.

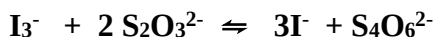
Pour obtenir le même taux de conversion à 300°C il faudra allonger le temps de séjour.

C. Titrage par des ions soufrés

Q22. L'acide ascorbique représenté a pour formule brute : $C_6H_8O_6$. Il s'agit d'une réaction redox :



Q23. Le titrage classique des ions triiodure est basé sur la réaction redox



Une condition nécessaire pour cette réaction est qu'elle soit quantitative, soit

$$E^\circ (I_3^- / I^-) > E^\circ (S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}).$$

Remarques :

■ Il s'agit simplement d'appliquer la « règle du gamma »

■ plus précisément la constante d'équilibre de la réaction à 298 K vérifie

$$0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ_I - E^\circ_S)$$

La condition $K^\circ > 10^4$ s'écrit $2 (E^\circ_I - E^\circ_S) / 0,06 > 4$ ou $(E^\circ_I - E^\circ_S) > 4 \cdot 0,06 / 2 = 0,12$

Q24. Les indicateurs usuels sont l'empois d'amidon ou le thiodène.

Q25. La potentiométrie consiste à mesurer le potentiel de la solution. Or en pratique, il n'est possible de mesurer qu'une différence de potentiel. Ainsi, il est nécessaire d'associer une électrode indicatrice à une électrode de référence.

L'électrode indicatrice est choisie de façon à ce que son potentiel soit significatif de l'évolution du système lors du titrage.

Ici les espèces redox impliquées étant toutes des solutés, l'électrode indicatrice à privilégier est l'électrode de platine. L'électrode de référence usuelle est l'électrode au calomel saturé.

Le potentiel de l'électrode de platine s'identifie au potentiel de la solution qui lui-même s'identifie à l'équilibre au potentiel redox des couples présents :

$$E_{Pt} = E (I_3^- / I^-) = E (S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-})$$

Et d'après la relation de Nernst : $E (I_3^- / I^-) = E^\circ (I_3^- / I^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[I_3^-] C^{02}}{[I^-]^3} \right)$

$$E (S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = E^\circ (S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[S_4O_6^{2-}] C^0}{[S_2O_3^{2-}]^2} \right)$$

Lors du titrage, on introduit des ions thiosulfate : globalement la concentration en ces ions augmente et le potentiel de la solution augmente.

On peut aussi considérer que la concentration en ions I_3^- diminue.

En conclusion la courbe ΔE (V) est croissante

La méthode des tangentes ou la méthode de la dérivée seconde peuvent être utilisées pour déterminer V_e .

Q26. En utilisant la stoechiométrie des réactions décrites ci-dessus :

$$n(S_2O_3^{2-})_{0 \rightarrow ve} = 2 n(I_3^-)_{exces} = 2 (C_I V_I - n_{Asc}) \quad \text{Asc désignant la vitamine C}$$

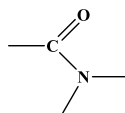
On en déduit $n_{Asc} = 0,64 \text{ mmole}$ et $[Asc] = 0,64 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

Cette quantité de vitamine C est celle contenue dans 100 g de kiwi .

Or $M(C_6H_8O_6) = 176 \text{ g mol}^{-1}$, le titrage réalisé conduit alors à 112 mg d'acide ascorbique pour 100g de kiwi , ce qui est supérieur à la quantité moyenne .

D. Etude du glutathion

Q27. On retrouve bien le groupe fonctionnel d'un amide :



Q28. On suppose que la loi de vitesse s'exprime selon $v = k [GSH]^a [H_2O_2]^b$

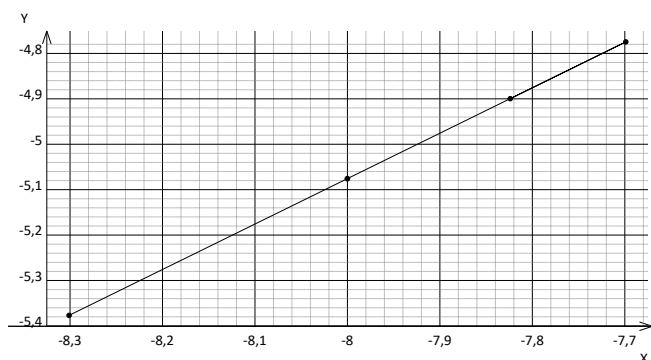
On suppose par ailleurs que l'ordre courant s'identifie à l'ordre initial , ce qui permet d'écrire la vitesse initiale sous la forme : $v_0 = k [GSH]_0^a [H_2O_2]_0^b$.

Les deux premières lignes du tableau (même concentration initiale en H_2O_2) permettent d'observer $v_{02} = 2 v_{01}$ pour $[GSH]_{02} = 2 [GSH]_{01}$, on en déduit que **a = 1**

Par analogie , à partir des lignes 1 et 3 du tableau ou des lignes 2 et 4 (même concentration initiale en GSH) , on en déduit **b = 1** .

En conclusion : **ordre global de la vitesse = a + b = 2**

Q29. D'après ce qui précède $v_0 = k [GSH]_0 [H_2O_2]_0$ ou $\log v_0 = \log k + \log ([GSH]_0) + \log ([H_2O_2]_0)$
On trace les variations de $Y = \log v_0$ en fonction de $X = \log ([GSH]_0) + \log ([H_2O_2]_0)$



On observe bien une droite :
 $Y = aX + B$

Ecart-type sur Y = $1,256 \cdot 10^{-15}$
Incertitude-type
a = $(1000,0000 \pm 0,0000) \cdot 10^{-3}$
b = $(2,924279 \pm 0,000000)$

On en déduit $\log k = 2,92$ ou **$k = 839 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1} = 0,839 \text{ mmol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$**

On peut aussi tracer v_0 en fonction de $X = [GSH]_0 [H_2O_2]_0 \dots$

Q30. A partir de l'équation bilan de la réaction, la vitesse de la réaction définie par $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ peut s'exprimer selon $v = \frac{1}{\bar{v}_1} \frac{d[A_i]}{dt}$ (V constant et $d\xi = \frac{dn_{A_i}}{\bar{v}_1}$), on déduit

$$\begin{aligned}\frac{d[GSH]}{dt} &= -2v = -2k[GSH][H_2O_2] \\ \frac{d[H_2O_2]}{dt} &= -v = -k[GSH][H_2O_2] \\ \frac{d[GSSG]}{dt} &= v = k[GSH][H_2O_2]\end{aligned}$$

Q31. Voir script en fin de correction

```
#Méthode d'Euler
for i in range (len(t_values)-1):
    GSH=GSH_values[-1]
    H2O2=H2O2_values [-1]
    GSSG = GSSG_values[-1]

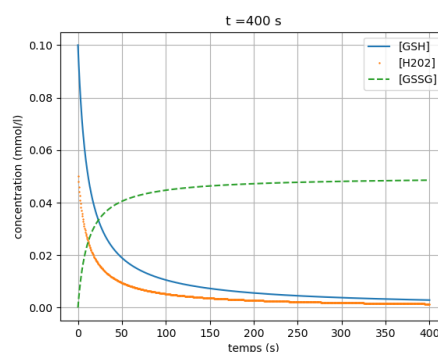
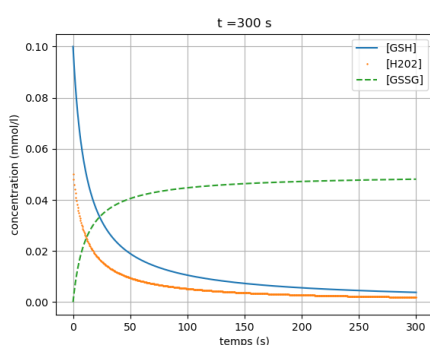
    dGSH_dt= - 2*k*GSH*H2O2
    dH2O2_dt=-k*GSH*H2O2
    dGSSG_dt=k*GSH*H2O2

    # mettre à jour les concentrations avec la méthode d'Euler
    GSH_next= GSH_values[i]+dt*dGSH_dt
    H2O2_next= H2O2_values[i]+dt*dH2O2_dt
    GSSG_next=GSSG_values[i]+dt*dGSSG_dt

    #Ajouter les nouvelles valeurs aux listes
    GSH_values.append(GSH_next)
    H2O2_values.append(H2O2_next)
    GSSG_values.append(GSSG_next)
```

Q32. La réaction est supposée totale et les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques ($[GSH]_0 = 2 [H_2O_2]_0$), aussi elle est terminée lorsque les concentrations des réactifs tendent vers 0 et $[GSSG]$ tend vers 0,05mmole. Ce n'est pas tout à fait vérifié au bout de 200 secondes. Néanmoins, il faudrait connaître les incertitudes sur les valeurs des concentrations ...

Si on augmente la durée de la réaction, on tend de plus en plus vers la réaction terminée :



Q33. D'après la loi empirique d'Arrhénius : $k = A \exp(-E_a/RT)$

Par conséquent : $\frac{k(47)}{k(37)} = \frac{A \exp(-E_a/RT_{47})}{A \exp(-E_a/RT_{37})}$ ou $\ln(k(47)) = \ln(k(37)) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{47}} - \frac{1}{T_{37}} \right)$

A.N. **$k(47) = 1,54 \text{ Lmmol}^{-1}\text{s}^{-1}$**

Q34. En se basant sur la figure 8a, la longueur d'onde caractéristique du colorant A est $\lambda = 543 \text{ nm}$. On constate que l'absorbance à cette longueur d'onde diminue au cours du temps, ce qui montre que la quantité de colorant A diminue et que donc en présence du mélange GSH/ H_2O_2 , le colorant réagit.

En se basant sur la figure 8b :

- L'absence d'évolution de l'absorbance à 543 nm pour les courbes 1 et 2 montre que le colorant A ne réagit pas avec chacun des réactifs seul.
- La diminution de l'absorbance lorsque les deux réactifs sont introduits simultanément montre que le colorant réagit avec une espèce issue des réactifs.

Q35. Par définition, un mécanisme est constitué *d'étapes élémentaires*. Aussi l'ordre des différentes étapes s'identifie à leur molécularité.

Les étapes repérées par un astérisque sont monomoléculaires, contrairement aux autres, leurs constantes de vitesse n'ont donc pas la même unité que celles des autres, leur unité est $\boxed{\text{s}^{-1}}$.

Q36. Le radical HO° est formé lors de l'étape 9 ayant une constante de vitesse nettement plus faible que celle de l'étape 10 au cours de laquelle il est consommé : il ne peut pas s'accumuler dans le milieu ; on peut lui appliquer l'AEQS.

On en déduit

$$\frac{d[\text{HO}^\circ]}{dt} = v_9 - v_{10} \simeq 0$$

$$\text{Soit } k_{10}[\text{HO}^\circ][\text{GSH}] = k_9[\text{H}_2\text{O}_2][\text{GSH}]$$

$$\boxed{k_{10}[\text{HO}^\circ] = k_9[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{HO}^\circ] \text{ ne dépend pas de } [\text{GSH}]}$$

Q37. Le glutathion (GSH) admet pour formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ et une masse molaire $M=307\text{g mol}^{-1}$.

Sur les spectres a et b, le pic à 308,09 ($z = 1$) correspond donc à GSH.

Pour le dimère GSH-GSH, la masse molaire est égale à $2 * 307 = 614\text{g mol}^{-1}$.

Sur le spectre a, le pic à 615, $z = 1$ confirme la présence de ce dimère et on retrouve l'indication relative au spectre de masse : le dimère donne lieu à l'adduit [molécule- H^+]

Sur le spectre b, on observe un pic à 613, $z = 1$. Il peut être attribué à l'espèce GSSH (masse molaire = $2*307 - 2 = 612\text{g mol}^{-1}$), cette espèce est issue de la réaction entre le **complexe** et H_2O_2 , étape 12 du mécanisme.

Q38. Les étapes 7 et 8 correspondent à la réaction de formation de C selon une réaction **renversible** :



En considérant la formation de C comme un équilibre rapidement atteint on obtient à partir de l'égalité des vitesses en sens direct et inverse $K^\circ = \frac{k_7}{k_8}$

$$\text{Soit } \boxed{K^\circ = 1,4 \cdot 10^3}$$

Pour l'étape 7, la vitesse s'exprime selon $v_7 = k_7 [\text{GSH}]^2$ et pour l'étape 8 $v_8 = k_8 [\text{C}]$

L'égalité des vitesses ne peut être validée que si $[\text{GSH}] \ll [\text{C}]$, autrement dit si le glutathion a une très forte tendance à se dimériser.

Q39. Ce sont les radicaux qui sont responsables du stress oxydatif. Or d'après le mécanisme proposé les radicaux HO° (ou B°) ne peuvent être formés qu'à partir des radicaux GS° .

La formation de GSSG qui suppose la recombinaison de ces radicaux permet de diminuer leur quantité et donc de limiter la présence de radicaux.

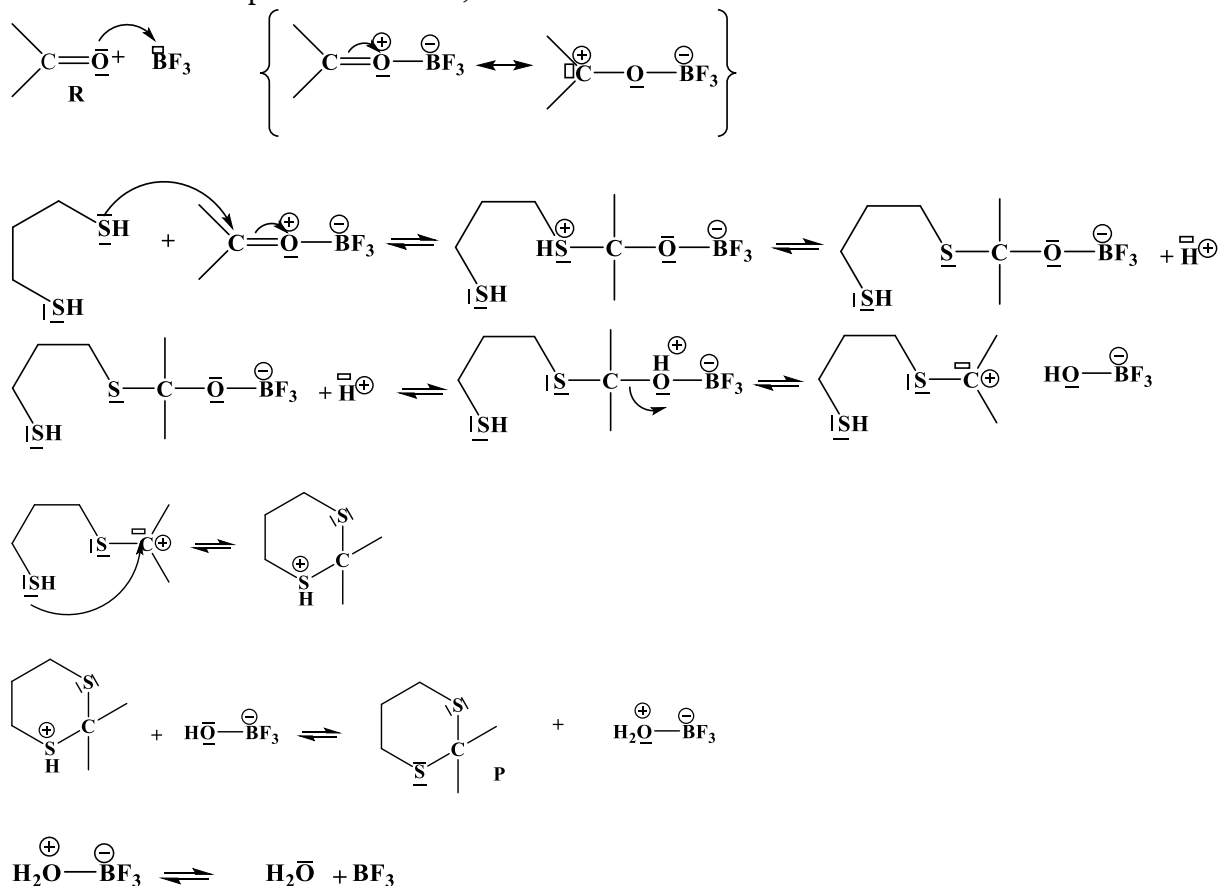
E. Les thiols

Q40. La transformation décrite est une thioacétalisation ; le produit P est un **thioacétal cyclique** .

Le mécanisme est analogue à celui de l'acétalisation réalisée à l'aide de l'éthane-1,2-diol .

Ainsi il est nécessaire **d'activer l'électrophilie du composé carbonyle, c'est le rôle du trifluorure de bore** , acide de Lewis .

En se limitant aux parties réactives , le mécanisme est le suivant :

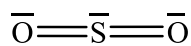


F . Le dioxyde de soufre en chimie organique: étude de la synthèse du 3-sulfolène

Q41. En se basant sur le protocole décrit :

C est le produit cinétique B est le produit thermodynamique

Q42. Pour SO_2 , on compte $3 \times 6 = 18$ électrons de valence soit 9 doublets . La répartition de ces doublets de façon à satisfaire les règles de stabilité (règle de l'octet pour O et minimisation des charges sachant que S peut être hypervalent) conduit à :



Pour l'atome de soufre central , on a une structure VSEPR : AX_2E ,
d'où une géométrie coudée autour de S avec des angles valenciels $< 120^\circ$.

Q43. Dans la construction des OM de SO_2 sont impliquées les orbitales de valence des atomes de S et de O , c'est-à-dire les orbitales 2s et 2p pour O (4 OA) et les orbitales 3s et 3p pour S (4 OA) , soit un total de $3 \times 4 = 12$ OA .

Or dans le cadre de la méthode CLOA , l'interaction de n OA conduit à n OM , d'où effectivement 12 OM pour SO_2 .

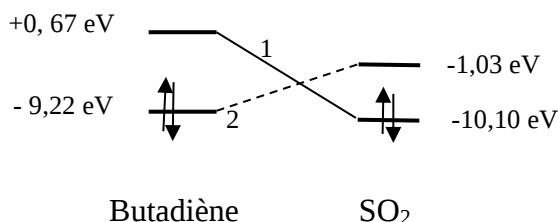
Pour interpréter la réactivité entre le butadiène et SO_2 dans le cadre du modèle orbitalaire, il faut dans un premier temps déterminer l'interaction HO-BV privilégiée, c'est-à-dire celle associée aux orbitales frontalières les plus proches en énergie.

1) Identification des OF de SO_2 : on répartit 18 électrons sur les orbitales moléculaires de SO_2 .

La HO est l'OM9 d'énergie $-10,10 \text{ eV}$

La BV est l'OM 10 d'énergie $-1,03 \text{ eV}$

2) Recherche de l'interaction privilégiée

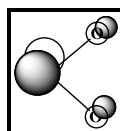


$$\Delta E_1 = 0,67 + 10,10 = 10,78 \text{ eV}$$

$$\Delta E_2 = -1,03 + 9,22 = 8,19 \text{ eV}$$

$\Delta E_2 < \Delta E_1$: Ainsi l'interaction privilégiée est **HO (butadiène) – BV (SO_2)**

En conclusion l'orbitale de SO_2 à considérer est **l'OM 10** dont la représentation est la suivante : (SO_2 est placé dans le plan de la feuille)

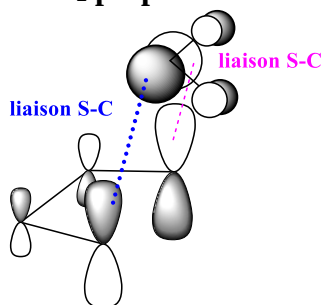


Q44. L'OM 10 résulte du recouvrement anti-liant de l'orbitale atomique $2p_y$ du soufre et de l'OM π du dioxygène.

Il s'agit d'une orbitale π (recouvrement latéral selon les 2 liaisons S-O) et à caractère anti-liant (recouvrement en opposition de phase).

Si la réaction est sous contrôle orbitalaire, les réactifs se placent de façon à obtenir le recouvrement maximal.

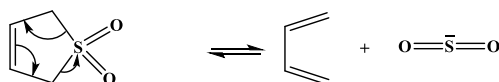
Compte tenu du caractère π de la HO du butadiène et de la BV de SO_2 , **il faut alors une approche « plan sur plan », c'est-à-dire une approche de SO_2 perpendiculaire au plan contenant le butadiène.**



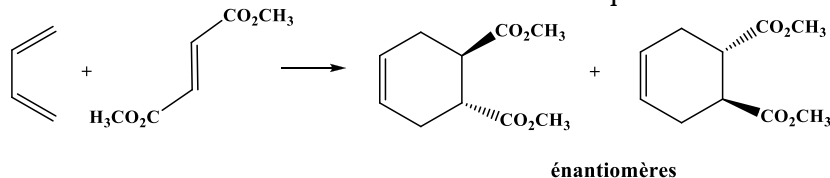
On peut remarquer que la formation des deux liaisons C-S correspond au recouvrement en phase des orbitales et concerne les carbones dont les orbitales p ont la plus forte contribution dans l'OM 10. Dans l'approche représentée, le SO_2 est placé au dessus du butadiène, il pourrait être aussi placé en dessous.

Q45. Sur la figure 12, on observe que la **position relative des 2 méthyle est conservée** ; par analogie à la sélectivité de la réaction de Diels Alder vis-à-vis du diène, cette observation est bien compatible avec l'approche plan sur plan et donc l'état de transition proposé.

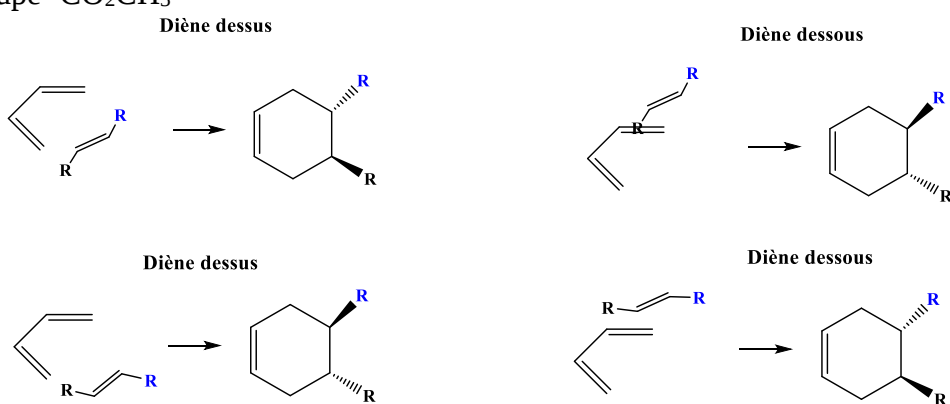
Q46. Pour que le sulfolène soit un donneur de butadiène, il faut que la réaction décrite dans la figure 8 soit favorisée dans le sens inverse (le sulfolène va évoluer vers le butadiène et SO_2) ; autrement dit à 105°C , la réaction de type rétro Diels Alder est favorisée :



Le composé **3** résulte alors d'une réaction de Diels Alder « classique » :



Les deux énantiomères sont issus des approches « diène dessus » et « diène dessous » :
On note R le groupe $-\text{CO}_2\text{CH}_3$



```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
#Données
```

```
k= 0.84
```

```
GSH_0=0.1
```

```
H2O2_0 = 0.05
```

```
GSSG_0=0.0
```

```
#paramètres de simulation
```

```
dt=0.1
```

```
t_max= 300
```

```
#initialisation des variables
```

```
t_values=np.arange(0,t_max+dt,dt)
```

```
GSH_values=[GSH_0]
```

```
H2O2_values=[H2O2_0]
```

```
GSSG_values=[GSSG_0]
```

```

#Méthode d'Euler
for i in range (len(t_values)-1):
    GSH=GSH_values[-1]
    H2O2=H2O2_values [-1]
    GSSG = GSSG_values[-1]

    dGSH_dt= - 2*k*GSH*H2O2
    dH2O2_dt=-k*GSH*H2O2
    dGSSG_dt=k*GSH*H2O2

    # mettre à jour les concentrations avec la méthode d'Euler
    GSH_next= GSH_values[i]+dt*dGSH_dt
    H2O2_next= H2O2_values[i]+dt*dH2O2_dt
    GSSG_next=GSSG_values[i]+dt*dGSSG_dt

    #Ajouter les nouvelles valeurs aux listes
    GSH_values.append(GSH_next)
    H2O2_values.append(H2O2_next)
    GSSG_values.append(GSSG_next)

#Tracé
plt.plot(t_values,GSH_values,'-',label="[GSH]")

plt.plot(t_values,H2O2_values,'+',label="[H2O2]")
plt.plot(t_values,GSSG_values,'x',label="[GSSG]")
plt.xlabel("temps (s)")
plt.ylabel("concentration (mmol/l)")
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()

```