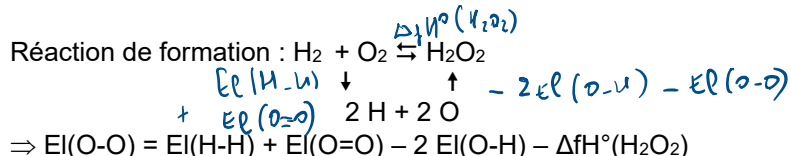
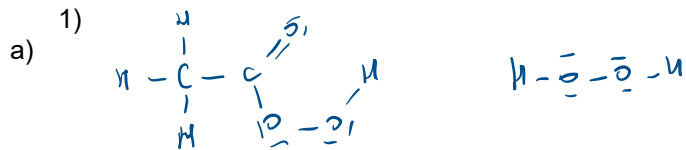
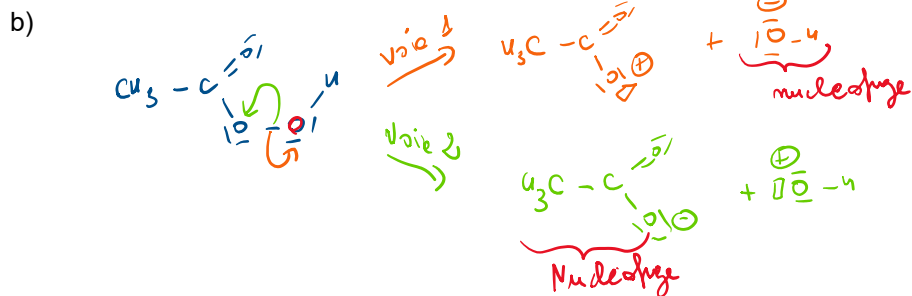


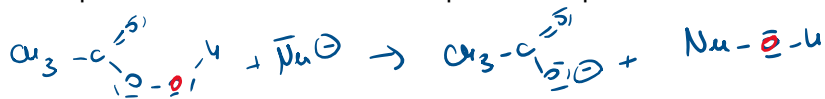
2015 : l'APA



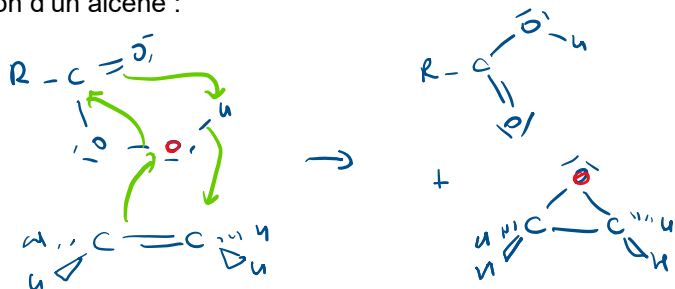
AN : $E^\circ(O-O) = 142 \text{ kJ/mol} \Rightarrow$ liaison très fragile
 EN considérant que la liaison O-O de H_2O_2 est la même que celle de l'APA



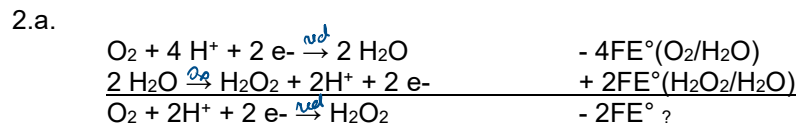
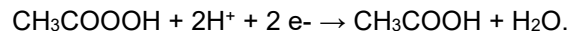
CH_3COO^- est meilleur nucléofuge que HO^- car le $pK_a(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-)$ est plus faible que $pK_a(H_2O/HO^-)$, donc CH_3COO^- est plus stable que HO^- . Donc la voie 2 est la plus facile : le O lié au H est le plus électrophile.



Epoxydation d'un alcène :

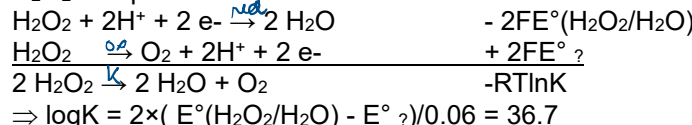


Cela correspond à une réduction de APA, donc à une oxydation de la molécule en réaction :



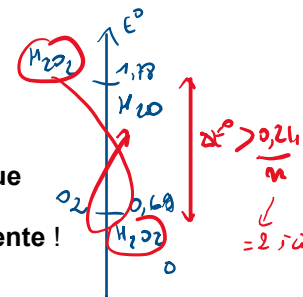
$\Rightarrow E^\circ ? = 2E^\circ(O_2/H_2O) - E^\circ(H_2O_2/H_2O) = 0.68 \text{ V}$

b. Graphiquement on voit que la réaction de dismutation de H_2O_2 est quantitative :

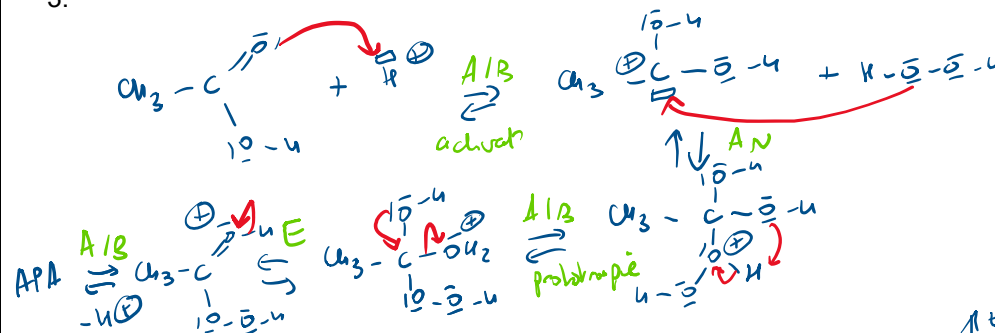


Soit $K=10^{36.7} \Rightarrow$ la réaction est quantitative du point de vue thermodynamique

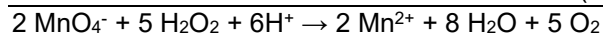
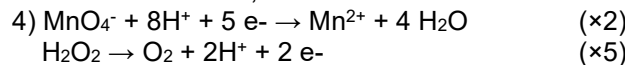
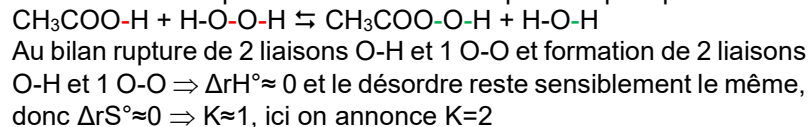
c. solution métastable : la réaction de dismutation est très lente !



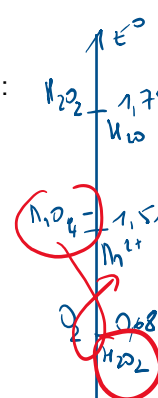
3.



On s'attend à ce que cette réaction soit équilibrée puisque le bilan est :



A l'équivalence :



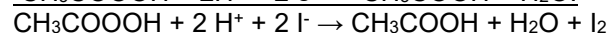
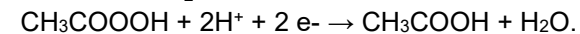
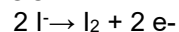
$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \Big|_0 = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} \Big|_{\text{eq1}} \Rightarrow n(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \times \text{CV}_{1/2}$$

$$\text{Et } m(\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) \times 5 \times \text{Cveq}/2 = 34 \times 5 \times 2.00 \cdot 10^{-2} \times 13.4 \cdot 10^{-3}$$

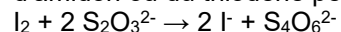
$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.56 \cdot 10^{-2} \text{g} = 45.6 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow \% \text{H}_2\text{O}_2 = 45.6/437 = 10.4 \%$$

On ajoute les I⁻ qui réagissent quantitativement avec CH₃COOOH selon :



Puis on titre les I₂ formés par S₂O₃²⁻ (en ajoutant de l'empois d'amidon ou du thiodène peu avant l'équivalence), selon :



C'est donc 1 dosage indirect.

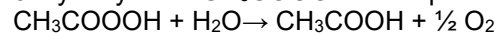
$$n(\text{CH}_3\text{COOOH})_0 = n(\text{I}_2)_{\text{produit}} = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{eq2}}/2$$

$$\Rightarrow m(\text{CH}_3\text{COOOH})_0 = M(\text{CH}_3\text{COOOH}) \times \text{CV}_{2/2} = 76 \times 0.200 \times 18.3 \cdot 10^{-3}/2$$

$$\text{Soit } m(\text{CH}_3\text{COOOH})_0 = 0.139 \text{ g}$$

$$\% (m(\text{CH}_3\text{COOOH})) = 31.8\%$$

5. hydrolyse de CH₃COOOH selon par exemple :



Soit APA + H₂O → produits

On est dans le cas d'une dégénérescence de l'ordre puisque [H₂O] ≈ constante

⇒ v = k [APA]^α avec α l'ordre associé à APA

Supposons un ordre partiel 1 : α = 1

$$\Rightarrow v = -\frac{d[\text{APA}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{APA}]$$

En intégrant [APA] = [APA]₀ exp(-k_{app}t)

Et le temps de demie-réaction, qu'on assimilera à la 1/2 vie est :

$$[\text{APA}]_0/2 = [\text{APA}]_0 \exp(-k_{\text{app}} t_{1/2}) \Rightarrow \ln 2 / t_{1/2} = k_{\text{app}}$$

$$\text{Soit } k_{\text{app}} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

6. APA est dit « oxydant fort », ce qui semble indiquer qu'il est au moins aussi oxydant que H₂O₂.

Les solutions à l'équilibre contiennent 40% de APA + 45% d'AA (acide acétique) + H₂O₂ + H₂O

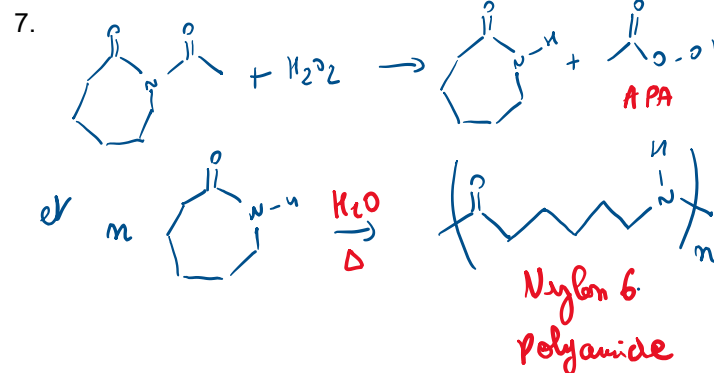
Donc la réaction APA + H₂O ⇌ AA + H₂O₂ (-3) semble légèrement favorisée dans le sens direct puisque %APA < %AA, donc APA devrait être légèrement

plus oxydant que H₂O₂. Ceci est incohérent avec K° de la question 3, où K₃° = 2, donc K₋₃ = 1/2.

$$\text{Rmq : si } K_3 = 2 = 10^{\frac{E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{APA}/\text{AA})}{0.03}}$$

$$\text{Alors } E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{APA}/\text{AA}) + 0.09$$

$$\text{Donc } E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx E^\circ(\text{APA}/\text{AA})$$

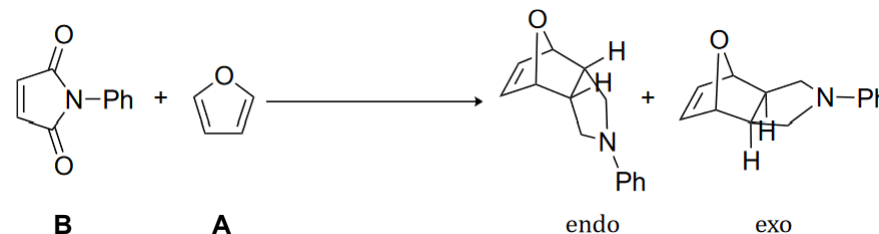


L'économie d'atomes est alors de 100%, car tous les atomes des réactifs servent dans les produits : l'APA et le Nylon

Il n'y a donc pas de présence de AA : donc pas d'odeur forte de vinaigre.

2017 : Endo-Exo

A) 1.



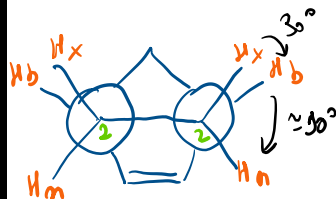
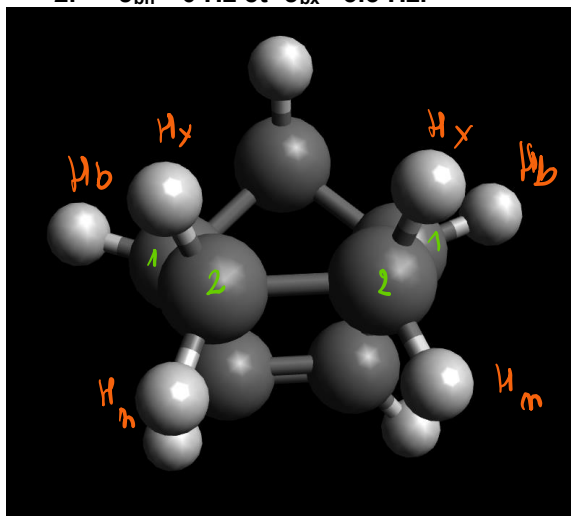
2. On obtient 2 stéréoisomères : l'endo et l'exo qui sont ici achiraux car identiques à leur image dans un miroir dû à 1 plan de symétrie.

Ce sont des diastéréoisomères.

3. 0°C ⇒ favorise le contrôle cinétique : l'endo est le produit cinétique.

Si on augmente la T et le temps, on favorise le contrôle thermodynamique : la quantité d'exo augmente.

- B)
- $J = \Delta\delta \times \nu_0 \times 10^{-6}$ avec $\Delta\delta$ la distance entre 2 pics d'un multiplet
 - ${}^3J_{bn} \approx 0 \text{ Hz}$ et ${}^3J_{bx} = 5.5 \text{ Hz}$.



Donc le dièdre $H_xC_2C_1H_b \approx 30^\circ \Rightarrow {}^3J_{bx} \approx 6 \text{ Hz}$
 Et le dièdre $H_nC_2C_1H_b \approx 90^\circ \Rightarrow {}^3J_{bn} \approx 0 \text{ Hz}$

- C)
- $\text{Endo/Exo} = I_{3\text{ppm}}/I_{3.7\text{ppm}} = 1.11$
- Car il y a 2 atomes de type H_b dans chaque molécule
- $\% \text{Endo} = I_{3\text{ppm}}/(I_{3\text{ppm}} + I_{3.7\text{ppm}} + I_{6.8\text{ppm}}) = 0.38 \Rightarrow 38\%$
 $\% \text{Exo} = I_{3.7\text{ppm}}/(I_{3\text{ppm}} + I_{3.7\text{ppm}} + I_{6.8\text{ppm}}) = 0.35 \Rightarrow 35\%$
 $\% \text{Imide} = I_{6.8\text{ppm}}/(I_{3\text{ppm}} + I_{3.7\text{ppm}} + I_{6.8\text{ppm}}) = 0.27 \Rightarrow 27\%$

Car il y a 2 atomes de type H_b et 2 H d'alcène dans chaque molécule

- D) A l'équilibre $v_i = v_{-i}$
- Donc $v_1 = v_{-1} \Rightarrow K_1 = k_1/k_{-1} = [\text{endo}]/([A][B])$,
 de même $K_2 = k_2/k_{-2} = [\text{exo}]/([A][B])$

\Rightarrow à l'équilibre $\frac{[\text{endo}]}{[\text{exo}]} \approx \frac{k_1 k_{-2}}{k_{-1} k_2} \approx 0.048$

- En début de réaction on suppose que la quantité d'endo et d'exo sont très faibles $\Rightarrow v_1 \gg v_{-1}$ et $v_2 \gg v_{-2}$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{endo}]}{dt} = v_1 - v_{-1} \approx v_1 = k_1[A][B] \text{ et } \Rightarrow \frac{d[\text{exo}]}{dt} \approx v_2 = k_2[A][B]$$

\Rightarrow à t faible $\frac{d[\text{endo}]}{d[\text{exo}]} \approx \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{[\text{endo}]}{[\text{exo}]} \approx \frac{k_1}{k_2} \approx 448$

3. Méthode d'Euler :

```

15 tmin = 0
16 tmax = 100 #h
17 N=1000000 #nombre de points
18
19
20 # Partie à modifier/compléter par Le candidat
21 dt = (tmax-tmin)/N
22 def dR(R,En,Ex):
23     return -(k1+k2)*(R**2) + km1*En + km2*Ex*dt
24 def dEn(R,En):
25     return (k1*(R**2) - km1*En)*dt
26 def dEx(R,Ex):
27     return (k2*(R**2) - km2*Ex)*dt
28
29 Temps = [tmin]
30 Reactif = [C0]
31 Endo = [0]
32 Exo = [0]
33 for i in range(N):
34     Temps.append(Temps[i]+dt)
35     Reactif.append(Reactif[i]+dR(Reactif[i],Endo[i],Exo[i]))
36     Endo.append(Endo[i]+dEn(Reactif[i],Endo[i]))
37     Exo.append(Exo[i]+dEx(Reactif[i],Exo[i]))
    
```

4. CC= Contrôle cinétique, CT : Contrôle Thermo

