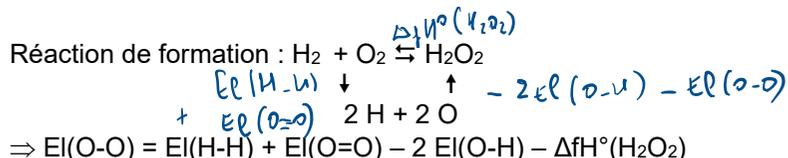
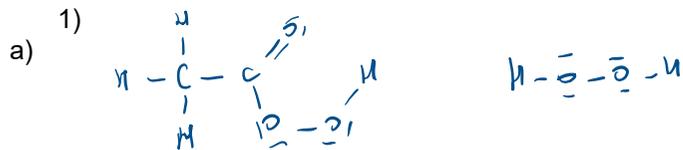
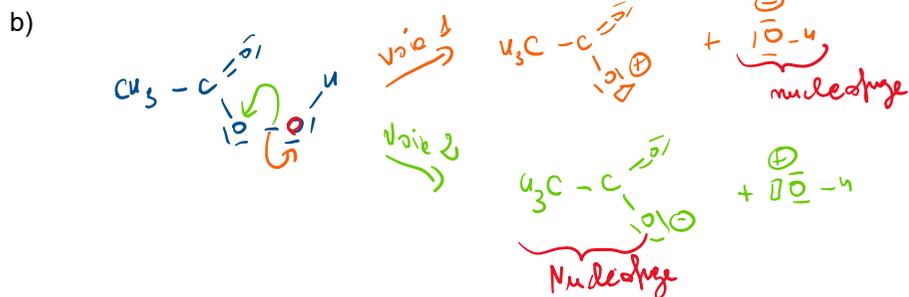


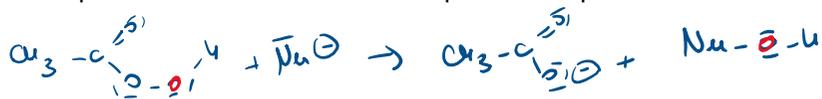
2015 : l'APA



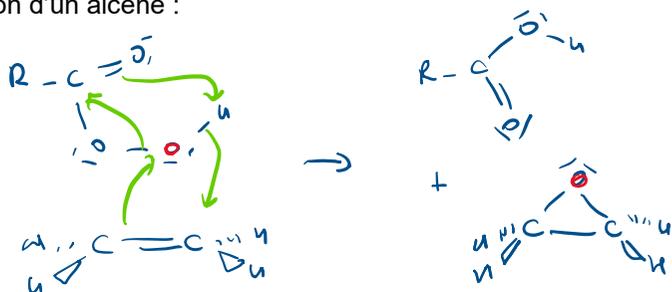
AN : $E(O-O) = 142 \text{ kJ/mol} \Rightarrow$ liaison très fragile
 EN considérant que la liaison O-O de H_2O_2 est la même que celle de l'APA



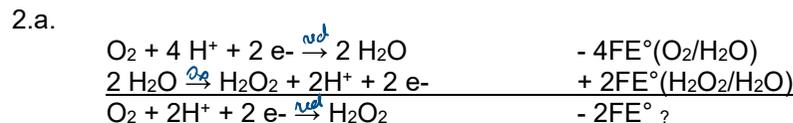
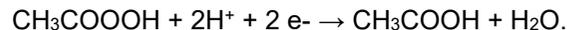
CH_3COO^- est meilleur nucléofuge que HO^- car le $pK_a(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-)$ est plus faible que $pK_a(H_2O/HO^-)$, donc CH_3COO^- est plus stable que HO^- . Donc la voie 2 est la plus facile : le O lié au H est le plus électrophile.



Epoxydation d'un alcène :

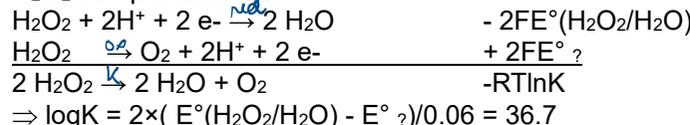


Cela correspond à une réduction de APA, donc à une oxydation de la molécule en réaction :



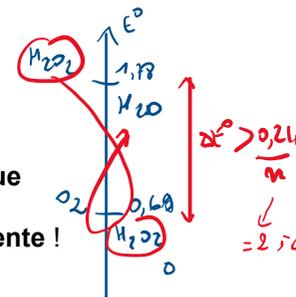
$\Rightarrow E^\circ ? = 2E^\circ(O_2/H_2O) - E^\circ(H_2O_2/H_2O) = 0.68 \text{ V}$

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

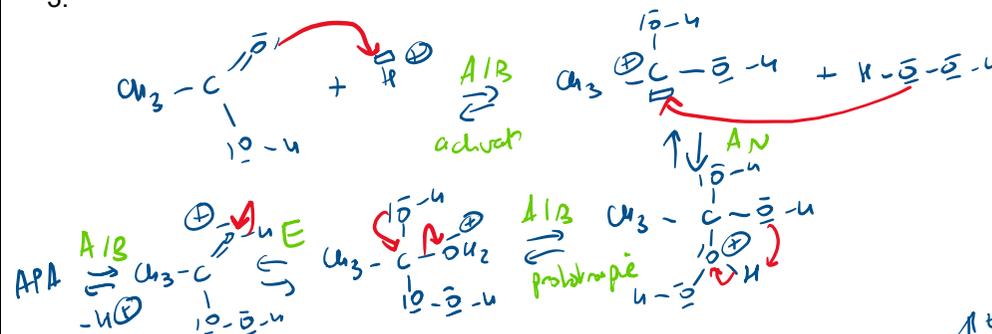


Soit $K=10^{36.7} \Rightarrow$ la réaction est quantitative du point de vue thermodynamique

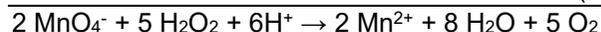
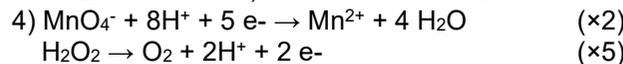
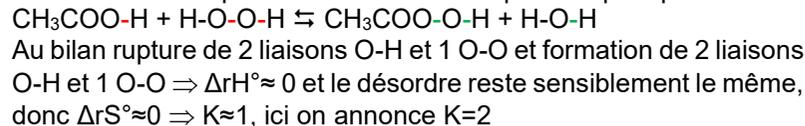
c. solution métastable : la réaction de dismutation est très lente !



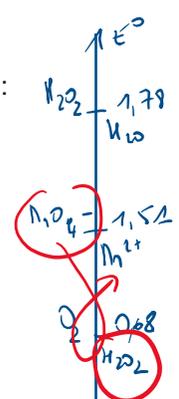
3.



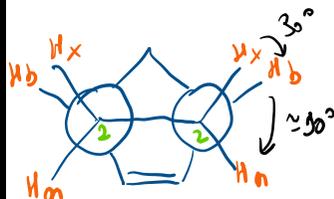
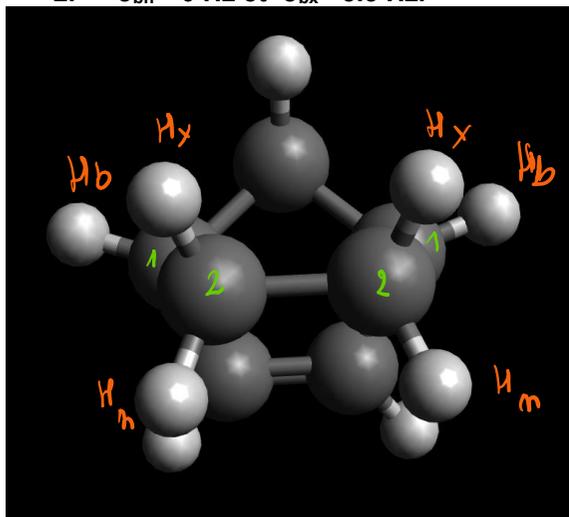
On s'attend à ce que cette réaction soit équilibrée puisque le bilan est :



A l'équivalence :



- 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

