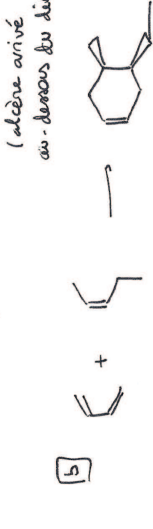
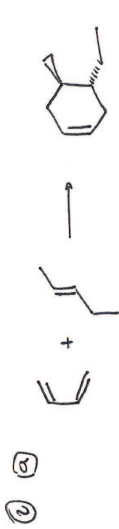
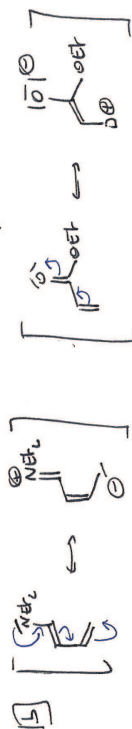


1) REACTION DE DIELS-ALDER.



4) Les produits issus du diénophile (E) sont les **diastéréoisomères** de ceux obtenus à partir du (Z) => **stéréospécificité**.

5) -N⁺Et₂ : ménorité donner. (et majorité recevoir: inductif attracteur).
-COEt : résonance attracteur et inductif attracteur



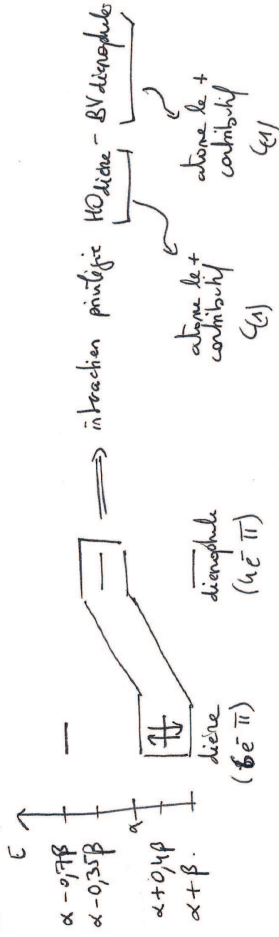
En raisonnant sur une approche de réactions gouvernée par la charge:

7) + nombre de influx nodales est élevée, plus l'EN est haut en énergie.

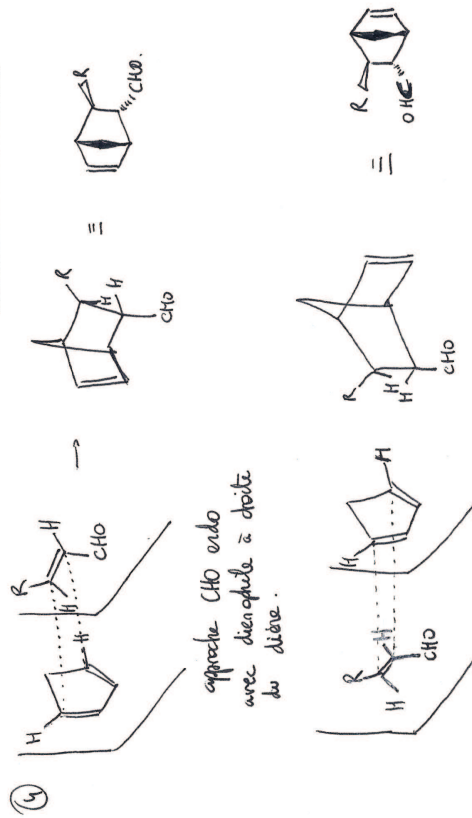
Nbre nœuds	Énergie	OM	Énergie	EN.
0	$\alpha + 2\beta$	D	$\alpha - 1,7\beta$	E
1	$\alpha + 1,4\beta$	B	$\alpha - 0,7\beta$	A
2	$\alpha + 0,4\beta$	C	$\alpha + 0,4\beta$	C
3	$\alpha - 0,7\beta$	A	$\alpha + 1,4\beta$	B
4	$\alpha - 1,7\beta$	E	$\alpha + 2\beta$	D

Tableau obtenu par l'échange

1) Indicateur de l'interaction HO-BV privilégiée:



6) Le critère de recouvrement maximal provient de carbone qui se réorganise formé le + vite (donc majoritaire sous contrôle cinétique) et celui lié aux 2 atomes C1 => **m prévision q'un 3b**.



10) approche de CHO endo avec diénophile à droite du diène.

11) CHO n'est pas orienté en endo.

② CINETIQUE EN PHASE GAZE.

① $n_0 = \frac{P_0 V}{RT}$ et $C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{RT}$

②

	SO_2	O_2	NO_2
$t=0$	n_0	0	n_0
t	$n_0 - \sum$	\sum	$n_0 + \sum$

$\Rightarrow \sum = \frac{(P_0 - P)}{RT} V$

Pression totale: $P = n_0 \frac{RT}{V}$
 $P = (n_0 + \sum) \frac{RT}{V} = P_0 + \sum \frac{RT}{V}$

③ Cinétique d'ordre 1: $v = k [SO_2] [O_2] = - \frac{d[SO_2]}{dt} \Rightarrow k n_{SO_2} = - \frac{dn_{SO_2}}{dt}$
 $\Rightarrow k(n_0 - \sum) = - \frac{d(n_0 - \sum)}{dt}$
 $\Rightarrow \frac{d\sum}{dt} = k(n_0 - \sum)$

or $\sum = \frac{V}{RT} P - \frac{P_0 V}{RT} \Rightarrow \frac{d\sum}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{dP}{dt} = k n_0 - k \frac{(P - P_0)V}{RT}$
 $\frac{dP}{dt} = k P_0 - k P + k P_0 \Rightarrow \frac{dP}{dt} + k P = 2k P_0$

④ Solution générale: $P = P_0 e^{-kt}$ avec 1 une constante

Solution particulière cherchée sous forme d'une cte (car 2nd membre de l'équation diff est)

$\frac{dP_{part}}{dt} = 0 \Rightarrow k P_{part} = 2k P_0 \Rightarrow P_{part} = 2P_0$
 $\Rightarrow P(t) = P_0 e^{-kt} + 2P_0$
 or à $t=0$, $P = P_0 \Rightarrow P_0 = P_0 (2 - e^{-kt}) \Rightarrow P(t) = P_0 (2 - e^{-kt})$

Graphiquement, il faudrait linéariser l'expression: on 2 temps

- ① isolement du terme exponentiel
- ② Prendre le logarithme

$e^{-kt} = 2 - \frac{P}{P_0} \Rightarrow \ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right) = -kt$

Modèle valide si le tracé de $\ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right) = f(t)$ donne une droite passant par 0 et le coefficient directeur négatif $-k$.

⑤ Calculatrice: $\ln\left(2 - \frac{P}{P_0}\right) = f(t) = -0,0198 t - 3,5 \cdot 10^{-4}$ avec corr = $-0,999993$

Points adigués \Rightarrow identifier forme à forme possible

$k = 0,0198 \text{ min}^{-1}$

⑥ Tps de demi-réaction: Tps car bout duquel la moitié du réactif diminue à été consommée.

Ici cela correspond à $n_{SO_2} = \frac{n_0}{2} \Leftrightarrow n_0 - \sum = \frac{n_0}{2} \Leftrightarrow \sum = \frac{n_0}{2}$

$\Rightarrow \ln\left(2 - \frac{1,5 P_0}{P_0}\right) = -k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 35 \text{ min}$
 \downarrow
 $P = 1,5 P_0$

⑦ à 582, 30K, $t_{1/2} = 17,5 \text{ min} \Rightarrow k_{582K} = 0,0396 \text{ min}^{-1}$

loi d'Arrhenius $\Rightarrow \ln\left(\frac{k_{582}}{k_{573}}\right) = - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{582} - \frac{1}{573}\right) \Rightarrow E_a = 214 \text{ kJ.mol}^{-1}$

⑧ Méca en chaîne car présence d'1 maillon:



Propagateur = (2) et (3)

Initiateur = (1)

Termination = (4)

⑨ $v = - \frac{d[SO_2]}{dt} = v_1 + v_3$ d'ap. le mécanisme.

or AERS à SO_2 : $v_1 + v_2 = v_3 + v_4$

à SO_2 : $v_1 + v_3 = v_2 + v_4$

$\Rightarrow v_1 = v_4$ et $v_2 = v_3$

donc vitesse de la réaction: $v = v_1 + v_3 = k_1 [SO_2] + k_3 [O_2] [SO_2]$

à exprimer grâce à AERS

$v_1 = v_4 \Leftrightarrow k_1 [SO_2] = k_4 [O_2] [SO_2]$

$v_2 = v_3 \Leftrightarrow k_2 [SO_2] = k_3 [SO_2] [O_2]$

$\Rightarrow k_1 [SO_2] = k_4 [O_2] \times \left(\frac{k_3 [SO_2] [O_2]}{k_2}\right)$

$\Rightarrow [O_2] = \left(\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4}\right) \left(1 + \frac{k_2 k_3}{k_1 k_4}\right)$

10) si $v_2 \gg v_1$, alors $v_3 \gg v_2$ car $v_2 = v_1$.

$$v \approx \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} [SO_2] \right)$$

11) $k = A e^{-E_a/RT}$ or v_i , $k_i = A_i e^{-E_{ai}/RT}$

$$k = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \Rightarrow \text{eq. identiques, } E_a = \frac{1}{2} (E_{a1} + E_{a2} + E_{a3} - E_{a4})$$

3) THERMODYNAMIQUE

- 1) $\Delta_f H^\circ_{I_2} = \Delta_f H^\circ_{\text{associé}} \ddot{a} \text{ Ca(g)} = \text{Ca}^+(g) + e^-(g)$
 $I_2 = \Delta_f H^\circ_{\text{associé}} \ddot{a} \text{ Ca}^+(g) = \text{Ca}^{2+}(g) + e^-(g)$
- 2) $ESR(\text{Ca}, 298K) = \text{Ca(s)}$ $ESR(\text{F}, 298K) = \text{F}_2(g)$
- 3) R° de formation: $\text{Ca(s)} + \text{F}_2(g) = \text{CaF}_2(s)$
- 4) $\Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2, 298K) = H^\circ_m(\text{CaF}_2, s) - H^\circ_m(\text{Ca}, s) - H^\circ_m(\text{F}_2, g)$



$$\Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2, s) = -\Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2, s) + \Delta_f H^\circ(\text{Ca}, s) - 2\Delta_f H^\circ(\text{F}_2, g) = 2610 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A affinité électronique: $\Delta_f H^\circ_{\text{associé}} \ddot{a} \text{ F}^-(g) = e^-(g) + \text{F}(g)$
 donc la réaction inverse $\text{F}(g) + e^- = \text{F}^-(g)$ est associée à $-A$.

5) quand on descend de la colonne des halogènes (F vers I), l'énergie reticulaire diminue: le composé est de plus en plus ionique. (il faut fournir moins d'énergie p l'ioniser).

- 3) $\Delta_f H^\circ_1(298K) = 2\Delta_f H^\circ(\text{HF}, g) + \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4, s) - \Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2, s) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4, l) = 69,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 (après loi de Hess)
- 4) admettant, $\Delta_f G^\circ = \sum v_i G_i^\circ = -47,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

or $\frac{d\Delta_f H^\circ}{dT} = \Delta_f C_p^\circ \Rightarrow \int_{298K}^{573K} d\Delta_f H^\circ = \int_{298K}^{573K} \Delta_f C_p^\circ dT = \Delta_f C_p^\circ \int_{298K}^{573K} dT$

$$\Delta_f H^\circ(573K) = \Delta_f H^\circ(298K) + \Delta_f C_p^\circ (573 - 298) = 56,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$\Delta_f H^\circ > 0 \Rightarrow$ réaction endothermique.

4) $n_{\text{CaF}_2} = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.



n_{CaF_2} $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ n_{HF} n_{CaSO_4}
 n_{1-3} n_2 $2 \sum$ \sum
 le réactif limitant \Rightarrow si R° totale: $n_{1-3} = 0$
 ($n_{1-3} \gg 10^3$)

$$p_f = \frac{n_{\text{HF}} RT}{V} = 1,9 \text{ bar}$$

avec $V = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L = 14,1 \text{ m}^3$

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{CaF}_2, \text{final}} &= 0 \text{ mol} \\ n_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{final}} &= 40 \text{ mol} \\ n_{\text{CaSO}_4, \text{final}} &= 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{HF}, \text{final}} &= 5,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned} \right\}$$

5) le volume vaut alors $14,14 - 0,2 \text{ m}^3 \Rightarrow p_f' = 1,96 \text{ bar}$ (valeur de 9,14%)

6) chauffer les réactifs (le solide CaF_2 et le liquide H_2SO_4) consiste à élever la température de phases condensées.

$\Delta H = Q_1 = \Delta H_{\text{solide}} + \Delta H_{\text{liquide}} = n_{\text{CaF}_2} C_p(\text{CaF}_2) \Delta T_{\text{CaF}_2} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_p(\text{H}_2\text{SO}_4) \Delta T_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

$\Rightarrow Q_1 = 161 \text{ J}$

Pour le phase de R° à T, p de, $\Delta H = Q = \Delta_f H^\circ \cdot (\sum J_{\text{final}} - \sum J_{\text{initial}})$

à $T = 573K$, $Q_2 = 56,7 \cdot 10^3 \times 2,82 \cdot 10^{-3}$
 $Q_2 = 160 \text{ J}$

⑤ (1) $C_2H_6 + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$

$\begin{matrix} \text{O} & \text{mod} \\ \text{1} & \text{3} \\ \text{1-3} & \text{3} \\ \text{1-} & \text{3} \\ \text{1-} & \text{3} \end{matrix}$

car $\alpha = \frac{p^0 \text{ qui a été consommée}}{p^0 \text{ initiale}} = \frac{3}{1}$

⑤ A l'équilibre chimique $K_2^0 = Q_r = \frac{P_{C_2H_5OH} \cdot P^0}{P_{C_2H_6} \cdot P_{H_2O}} = \frac{n_{C_2H_5OH} \cdot n_{H_2O} \cdot P^0}{n_{C_2H_6} \cdot n_{H_2O} \cdot P^0}$

or $P_i^0 = P_{tot} \Rightarrow K_2^0 = \frac{\alpha \cdot (2-\alpha)}{(1-\alpha)^2}$

⑤ Formule de l'éthylène gazeux: $2C(g) + 2H_2(g) = C_2H_4(g)$

⑤ à 298K, $\Delta_f H^0(C_2H_4(g)) = \Delta_f H^0(C_2H_6(g)) - \Delta_f H^0(H_2O(g))$

$\Delta_f H^0(298K) = -45,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($< 0 \Rightarrow$ exothermique)

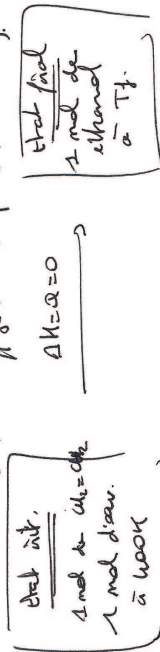
or $\Delta_f H^0 = -12,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow$ comme on ⑤, $\Delta_f H^0(400K) = -46,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

⑤ $K_2^0(400K) = 0,236 \Rightarrow \alpha = 1,85$ (impossible) or $\alpha = 0,10$ (acceptable)

↳ 10% de l'éthylène a été consommé.

⑤ i) $P = p_e \Rightarrow K$ n'est constante. ($\Delta H = Q = 0$)

ii) chemin réel: T et P varient
 la transformation en 2 (réaction à 400K puis avec le double de gaz, chauffage des composés du méca.)



⑤ $P^0 = T, P, C_2H_6$
 $\Delta K_2 = \Delta_f H^0(5) - 3i$

⑤ chauffage d'1 mole d'éthanol (gaz) + réchauffement de 1 mole d'éthanol

$\Delta H = 1 \times (p^0(\text{éthanol}) \cdot \Delta T_B + (p^0(\text{réact}) \cdot \Delta T_A)$

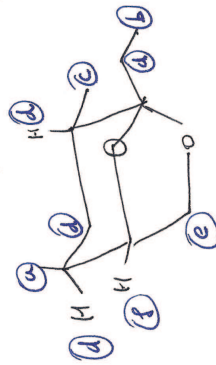
At final, $\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = 0$

$\Delta T_{max} = - \frac{\Delta_f H^0 \times 1}{C_{réact} + 1 \times (p^0(\text{éthanol})}$

⑤ $\Delta T_{max} = 812$

4 - SPECTROSCOPIES

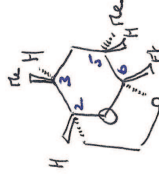
①	δ (ppm)	Nbre	doublet	doublet
a	0,74	3H	doublet	doublet
b	0,86	3H	triplet	triplet
c	1,10	3H	doublet	doublet
d	1,20-1,0	6H	multiplet	multiplet
e	3,68	2H	doublet	doublet
f	4,08	1H	complexe	complexe



② $\delta_a < \delta_b$ car + éloigné de O.

④: big de signal et rapport car environnements différents de ces H proches et ils font beaucoup de couplages complexes qui se chevauchent \Rightarrow dur à exploiter

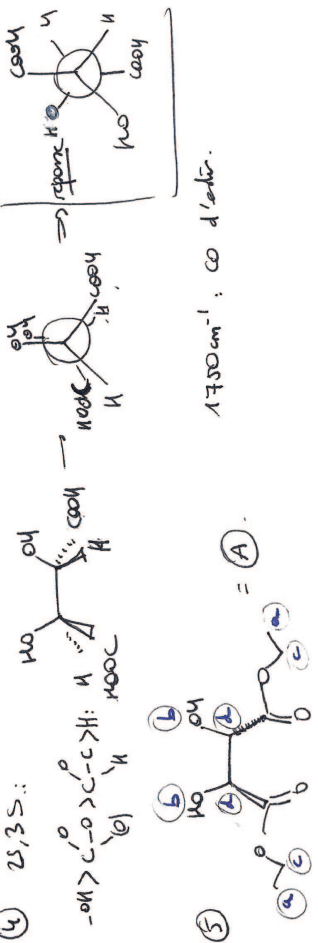
⑤ et ⑥ très déblindés car très proches de O



② Ne de dessus:

- $C_3: S$
- $C_6: R$
- $C_5: S$
- $C_2: S$

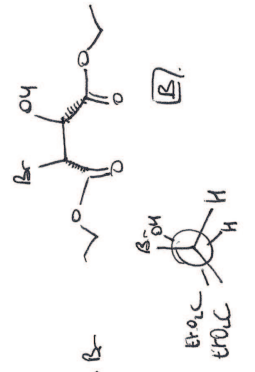
④ 2S,3S:



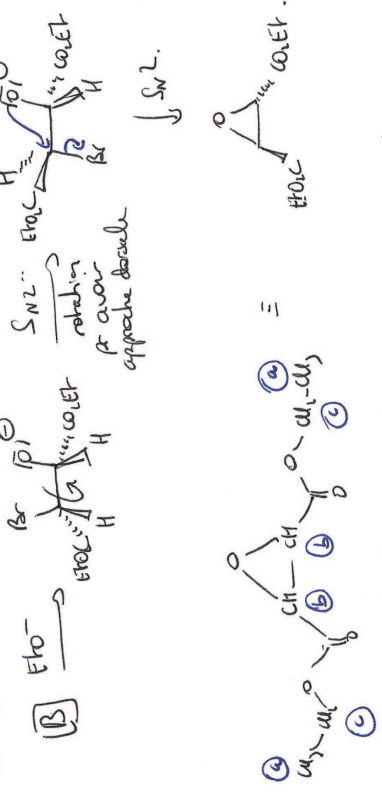
⑥ 1 signal supplémentaire en RMN ⇒ perte de la symétrie.

FR: ester toujours présent (1750 cm⁻¹) alcool aussi (3300 cm⁻¹: O-H).

mais 1-OH a été remplacé par 1-Br



⑦ éthanolate: base forte ⇒ forme tétracaté, puis SN2 intramoléculaire avec le dérivé halogéné.



entre K₁: pas de complexe car H symétriques.

⑧ ouverture de tétracycle par Al₂O₃.

↳ esters restant (1755 cm⁻¹)

1 groupe alcool apparaît (3470 cm⁻¹)

⑤ SUIVI CINÉTIQUE PAR RMN 1H.

① $\nu_{ac} = \frac{\nu_{rac}}{\nu_{ac}} = \frac{\nu_{rac} \cdot \nu_{ac}}{\nu_{rac}} = \frac{154 \times 10 \times 1.0}{114} = 13.5 \text{ mmol}$

$\nu_d = 0.857 \text{ mmol}$

Acide introduit en très large excès ⇒ désintégration de l'ordre.

vitesse de formation de l'ester $v = \frac{d[\text{ester}]}{dt}$

or ester formé par la R^o directe et consommé par la R^o inverse:

$v = v_{\text{direct}} - v_{\text{inverse}} \Rightarrow \frac{d[\text{ester}]}{dt} = v_{\text{direct}} - v_{\text{inverse}} = k_{\text{direct}} [\text{alcoo}]^{\beta} - k_{\text{inverse}} [\text{alcoo}]^{\beta}$

$v = \frac{d[\text{ester}]}{dt} = k_{\text{dir}} [\text{acide}]^{\alpha} [\text{alcoo}]^{\beta} = k_{\text{app}} [\text{alcoo}]^{\beta} \rightarrow$ l'expérience se permettrait d'accéder qu'à β .

② signal = quadruplet ⇒ correspond au groupement CH₂ relié à CH₃.

Le groupement existe dans les 2 composés (alcool et ester) ⇒ d'où l'existence de 2 signaux.

A bout de t = 2400 s (= 40 min), le signal correspondant au déplacement chimique le + faible a disparu: c'est donc celui des CH₂ de l'alcool qui avait disparu précocement à t = 300 s (au début de la R^o).

$\delta = 3.9 \text{ ppm} \Leftrightarrow \text{CH}_2 \text{ de l'ester}$

$\delta = 3.4 \text{ ppm} \Leftrightarrow \text{CH}_2 \text{ de l'alcool}$

③ hauteur de la marche proportionnelle au nb de H responsables de ce signal.

2H de chaque éthanol pr ce signal ⇒ hauteur = A x 2 x [éthanol] = B [éthanol]

$v = \frac{d[\text{ester}]}{dt} = - \frac{d[\text{alcoo}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{alcoo}]^{\beta} \Rightarrow - \frac{dh}{dt} = k_{\text{app}} B^{\beta} h^{\beta} = C t^{\beta} h^{\beta}$

Hypothèse $\beta = 0 \Rightarrow h = f(t) \text{ droite}$: coef de corrélation = -0.968.

Hypothèse $\beta = 1 \Rightarrow h h = f(t) \text{ droite}$: $\frac{-0.9997}{-0.9997} = 0.9999$

Hypothèse $\beta = 2 \Rightarrow \frac{1}{h} = f(t) \text{ droite}$: $\frac{0.9699}{0.9699} = 0.9699$

ordre partiel de 1 validé par l'éthanol