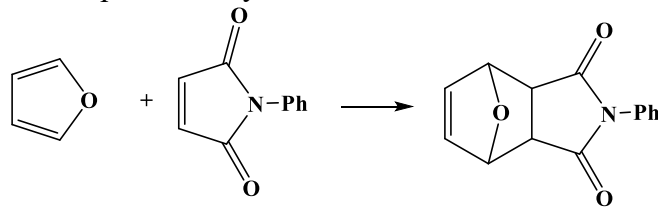
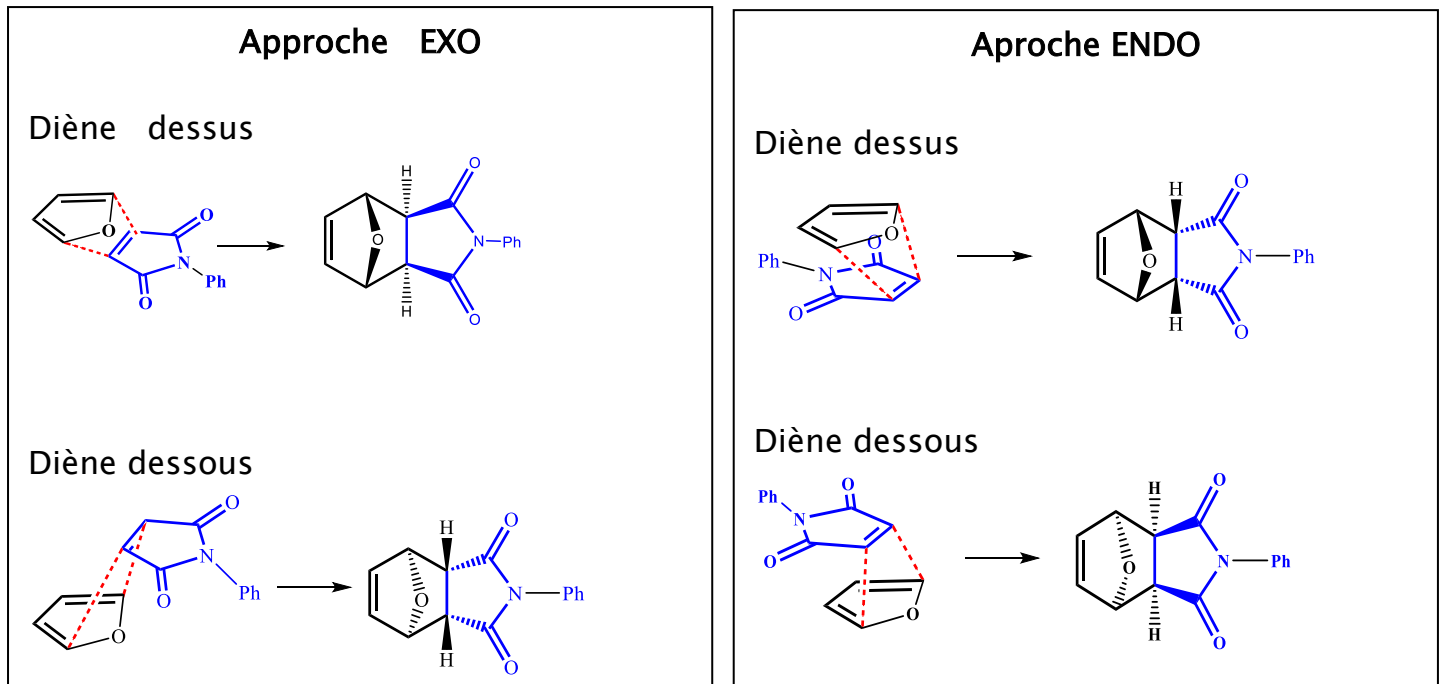


Réaction de Diels Alder / ENDO et EXO

1. On détermine d'abord la formule plane des cycloadduits :

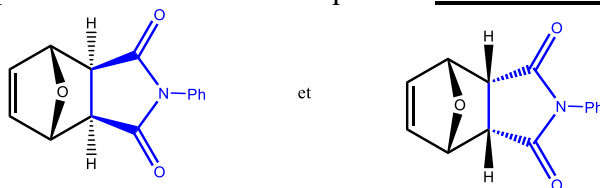


Pour déterminer les stéréochimies possibles, il faut représenter les approches possibles :



Il apparaît que pour les réactifs considérés, les deux approches (diène dessus ou dessous) conduisent aux mêmes produits.

En conclusion, on n'obtient que deux stéréoisomères qui sont **diastéréoisomères**.



3) Pour une durée de réaction fixée (7 jours), l'augmentation de température voit le pourcentage du produit EXO augmenter.

D'autre part, pour une température fixée (température ambiante), l'augmentation de la durée voit aussi le pourcentage du produit EXO augmenter.

Par conséquent, on peut dire

Produit EXO : produit thermodynamique et produit ENDO : produit cinétique

4) Modélisation de l'évolution temporelle des concentrations

A partir des indications fournies les équations différentielles vérifiées par les réactifs et produits s'écrivent :

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -(k_1 + k_2)[A][B] + k_{-1}[ENDO] + k_{-2}[EXO] \\ \frac{d[ENDO]}{dt} &= k_1[A][B] - k_{-1}[ENDO] \\ \frac{d[EXO]}{dt} &= k_2[A][B] - k_{-2}[EXO]\end{aligned}$$

Les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques, on a, à tout instant, $[A] = [B]$.

Le système d'équations différentielles s'écrit donc

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -(k_1 + k_2)[A]^2 + k_{-1}[ENDO] + k_{-2}[EXO] \\ \frac{d[ENDO]}{dt} &= k_1[A]^2 - k_{-1}[ENDO] \\ \frac{d[EXO]}{dt} &= k_2[A]^2 - k_{-2}[EXO]\end{aligned}$$

L'état d'équilibre est par définition l'état à partir duquel il n'y a plus d'évolution, ce qui se traduit par une dérivée par rapport au temps nulle pour toutes les espèces.

Soit

$$\begin{aligned}\left(\frac{d[ENDO]}{dt}\right)_{eq} &= 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{d[ENDO]}{dt}\right)_{eq} = k_1[A]_{eq}[B]_{eq} - k_{-1}[ENDO]_{eq} \\ \left(\frac{d[EXO]}{dt}\right)_{eq} &= 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{d[EXO]}{dt}\right)_{eq} = k_2[A]_{eq}[B]_{eq} - k_{-2}[EXO]_{eq}\end{aligned}$$

$$\text{D'où} \quad k_1[A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-1}[ENDO]_{eq} \quad \text{et} \quad k_2[A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-2}[EXO]_{eq}$$

On en déduit :

$$\boxed{\frac{[ENDO]_{eq}}{[EXO]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_{-2}}{k_2} = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = 0,048}$$

En début de réaction, on peut faire l'hypothèse $[ENDO] \ll [A]$ et $[EXO] \ll [A]$; ainsi on peut négliger les vitesses des réactions dans le sens indirect.

Les équations différentielles se re-écrivent :

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &\approx -(k_1 + k_2)[A][B] \\ \frac{d[ENDO]}{dt} &\approx k_1[A][B] \\ \frac{d[EXO]}{dt} &\approx k_2[A][B]\end{aligned}$$

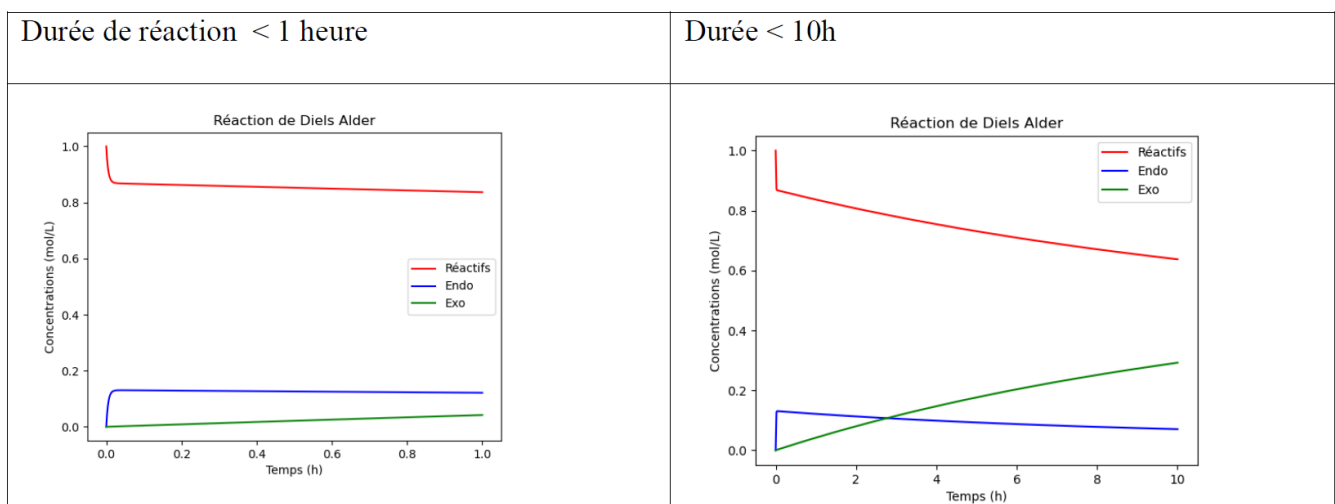
$$\text{On en déduit} \quad \frac{d[ENDO]}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[EXO]}{dt} \quad \text{et par intégration :} \quad \boxed{\frac{[ENDO]}{[EXO]} = \frac{k_1}{k_2} = 448}$$

Résolution numérique :

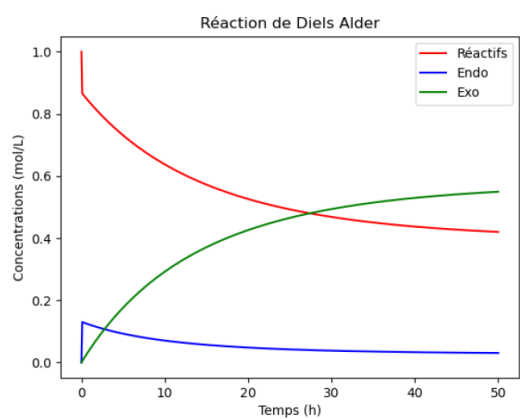
```
# ENDO_EXO_Centrale.py

01| #Sujet Centrale ENDO-EXO#
02|
03| import numpy as np
04| import matplotlib.pyplot as plt
05| from scipy.integrate import odeint
06|
07| # Données relatives à Diels Alder : furane + anhydride maléique
08|
09| k1 = 26          # endo          L.mol-1.h-1
10| km1 = 150       # retro endo    h-1
11| k2 = 5.8e-2     # exo          L.mol-1.h-1
12| km2 = 1.6e-2    # retro exo    h-1
13| C0 = 1          # même concentration en A et B
14|
15|
16| # Partie à modifier/compléter par le candidat
17| tf=50 # borne supérieure de l'intervalle de temps considéré , exprimé en heure"
18| T=np.linspace (0,tf,500) #intervalle de temps : 0 - tf heures
19|
20|
21|
22| def F(X,t):
23|     ENDO,EXO,R =X[0],X[1],X[2]
24|     return (k1*R**2-km1*ENDO,k2*R**2-km2*EXO, -k1*R**2+km1*ENDO-k2*R**2+km2*EXO)
25|
26| sol=odeint(F,[0,0,C0],T)
27|
28| CENDO=sol[:,0]
29| CEXO=sol[:,1]
30| CReactif=sol[:,2]
31|
32|
33|
34| # Tracé des courbes
35|
36| plt.plot(T, CReactif, 'r', label="Réactifs")
37| plt.plot(T, CENDO, 'b', label="Endo")
38| plt.plot(T, CEXO, 'g', label="Exo")
39| plt.xlabel("Temps (h)")
40| plt.ylabel("Concentrations (mol/L)")
41| plt.title("Réaction de Diels Alder")
42| plt.legend()
43| plt.show()
```

Graphes donnant l'évolution temporelle des concentrations



Durée de réaction inférieure à 50 h



Durée de réaction < 100h

