



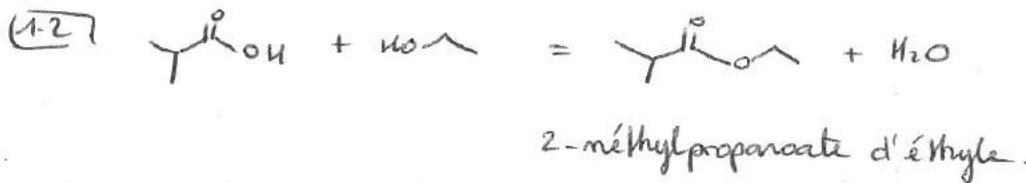
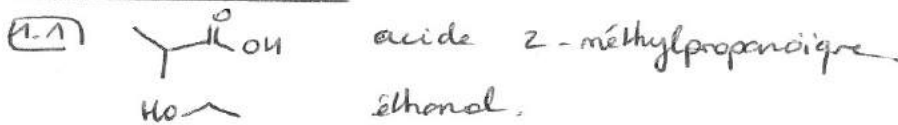
Orbitales moléculaires

Chimie organique : PCSI, Spectroscopies, Mécanisme « A<sub>N</sub>+E »

Cinétique PCSI

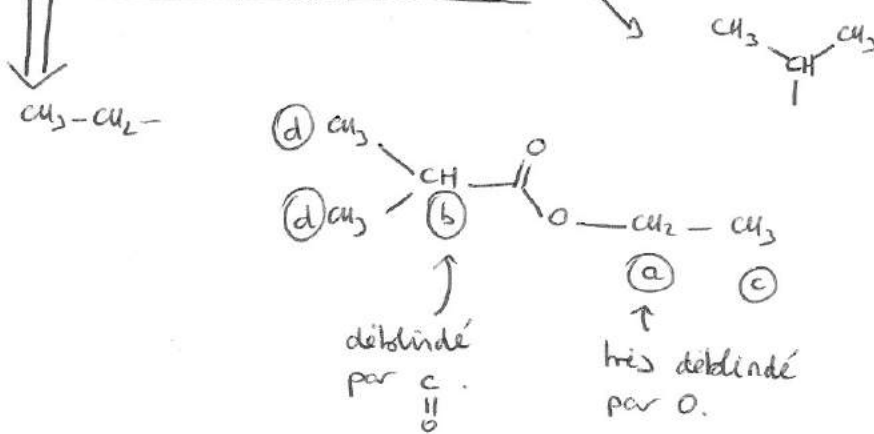
2 - AUTOUR DU MÉCANISME « A<sub>N</sub>+E »

1 - Formation d'ester.



(1.3)

	S	Nbc	multiplicité
a	4,1	2H	quadruplet
b	2,5	1H	heptuplet
c	1,3	3H	triplet
d	1,2	6H	doublet



(1.4) Rapide si

- chauffage
- utilisation d'un catalyseur acide. (activation électrophile de l'ester)

quantitative si

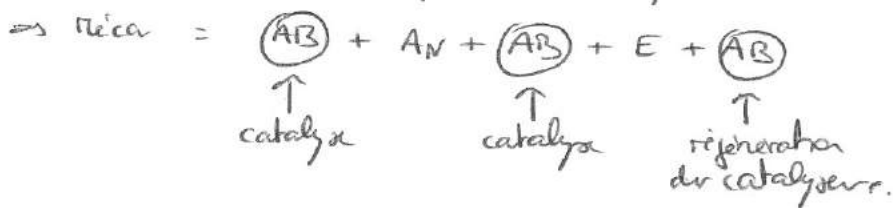
- introduire de l'éthanol (moins cher) en excès.
- éliminer d'un produit en cours de formation (eau par exemple via un montage de Dean-Stark).

Δ équation de R<sup>0</sup>  
⇓  
double conservation charge → matière

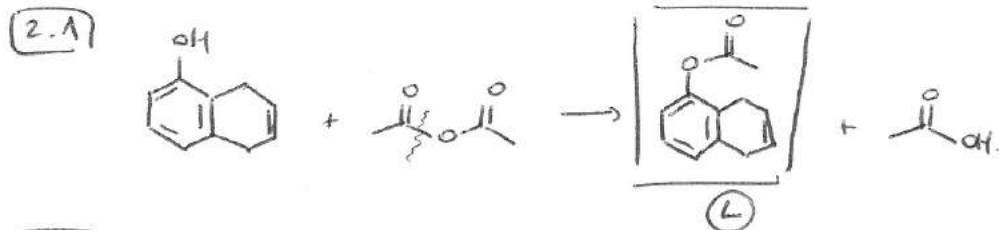
Carre d'intégration.  
Hauteur totale Mx H  
7cm 12H.  
12cm x  
7x = 1,2 x 12 ⇒ x = 2

(1.5) Mécanisme = voir cours.

Acide sert à activer l'étr par permettre l'AN.  
améliorer l'aptitude nucléophile du -OH (E).

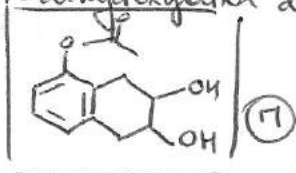


2. Deux étapes d'une synthèse du nadolol.

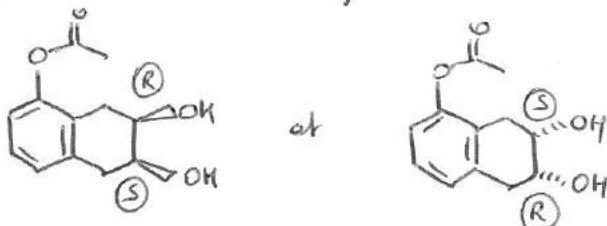


Formation d'estér avec passage par l'anhydride d'acide par utiliser un équivalent plus réactif de l'acide carboxylique.

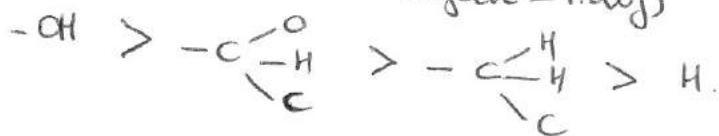
(2.2) (1) Syn-dihydroxylation de la liaison double.



(2) Du fait de l'addition syn, 2 stéréoisomères sont obtenus.



(3) Classement CIP (Cahn-Ingold-Prelog)



(4) Toutes les configurations de carbones asymétriques sont inversées  $\Rightarrow$  les produits sont énantiomères.

(5) la réaction forme 2 C\*, donc potentiellement ici, 4 stéréoisomères de configuration.

Seuls 2 sont obtenus : la réaction est stéréosélective.

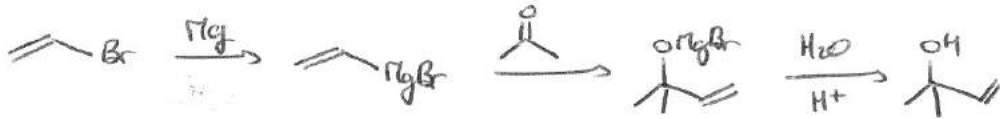
⚠ Aucune réaction au programme ne modifie le cycle aromatique (benzylique ici).

⚠ Classement indépendant

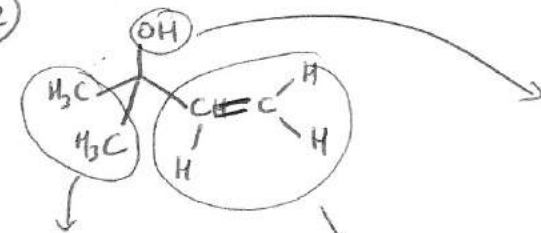
### 3 - SYNTHÈSE DU LINALOL

① Il y a réduction du carbonyle en alcool avec allongement de chaîne carbonée.

⇒ addition d'un organomagnésien mixte sur la cétone.



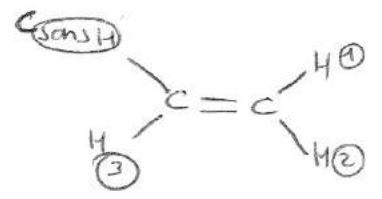
②



6 H équivalents  
Pas de possibilité de couplage avec des H sur C voisin  
⇒ singulet à 1,3 ppm

H échangeable (labile)  
⇒ pas de couplage  
⇒ singulet à 1,9 ppm.

H portés par 1 double liaison  
C=C ⇒ fortement déblindés.  
(8 vs 5-6 ppm).



H<sup>①</sup> couplé avec 1 H<sup>②</sup> et 1 H<sup>③</sup> ⇒ doublet de doublets.  
H<sup>②</sup> couplé avec 1 H<sup>①</sup> et 1 H<sup>③</sup> ⇒ doublet de doublets.  
H<sup>③</sup> couplé avec 1 H<sup>①</sup> et 1 H<sup>②</sup> ⇒ doublet de doublets.

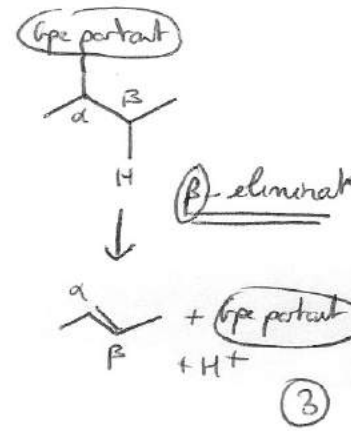
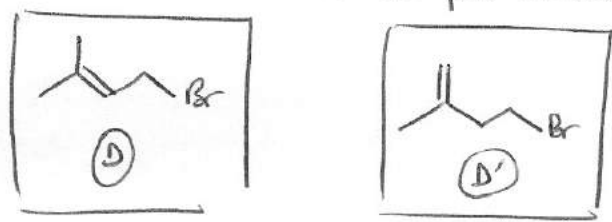
L'impossibilité de rotation autour d'1 liaison double C=C rend impossible l'équivalence des H qui s'y trouvent.  
⇒ existence de couplage entre  
↳ H<sup>①</sup>, H<sup>②</sup> et H<sup>③</sup>

Les 3 signaux sont des doublets de doublets, mais comme les constants de couplage diffèrent, les écarts entre les pics ne sont pas les mêmes pour les 3 signaux.

③ a) L'élimination de -OH étant difficile, travailler en milieu acide permet d'améliorer l'aptitude nucléophile du groupe alors remplacé par H<sub>2</sub>O.

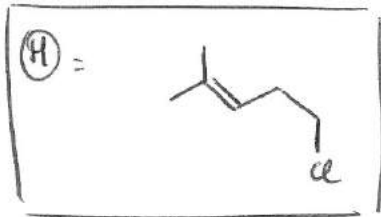
b) la déshydratation de l'alcool est régie par la règle de Zaitsev

⇒ l'alcène majoritaire est celui ds lequel la double liaison est la plus stable (ici, le seul argument est la substitution par des groupes alkyles).



③

- ④ Après formation du magnésien issu de D, addition sur le méthanal, hydrolyse acide et conversion du groupe -OH en -Cl :



- ⑤ Mécanisme d'addition d'un organomagnésien sur un céton :



Le carbonyle étant localement plan, il présente 2 faces. Les 2 faces sont ici d'équivalence équivalent. Aucune approche n'est donc plus favorable : la réaction n'est pas stéréosélective.

⚠ Voir ici les étapes de raisonnement.

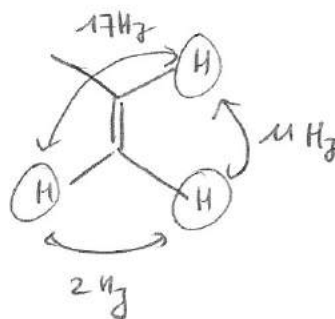
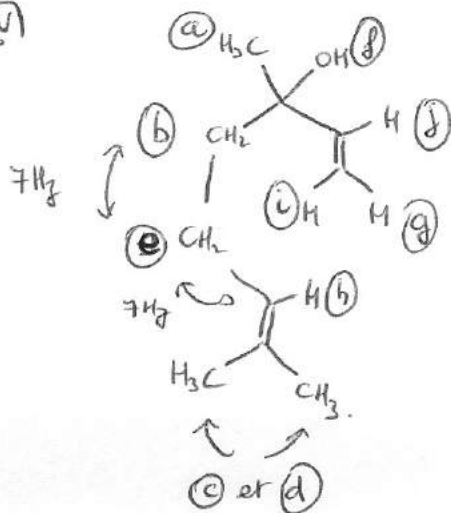
stéréosélective : se dit d'une réaction qui pouvant conduire à plusieurs stéréoisomères de configuration, se forme préférentiellement certains.

stéréospécifique : se dit d'une réaction qui forme des stéréoisomères de configuration différents selon la stéréochimie du réactif.

Ici, le réactif ne présente pas de possibilité de stéréoisomérisation  $\rightarrow$  elle ne peut pas être stéréospécifique.

- ⑥ **IR** 1642 et 1674  $cm^{-1}$   $\rightarrow$  vibration des liaisons C=C.  
 2930 et 3025  $cm^{-1}$   $\rightarrow$  C-H.  
 3390  $cm^{-1}$   $\rightarrow$  O-H.

**RMN**



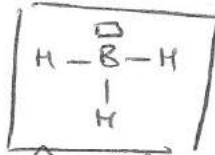
g, h, i et j = H de double liaison C=C  
 vs la valeur du déplacement chimique

c et d non équivalents du fait de l'impossibilité de rotation autour de C-C mais, environnements semblables  $\rightarrow$  8 protons ④

4 - DIAGRAMME D'ORT de  $\text{BH}_3$

① B:  $1s^2 2s^2 2p^1$   
 H:  $1s^1$   
 $\left. \begin{array}{l} \text{B: } 1s^2 2s^2 2p^1 \\ \text{H: } 1s^1 \end{array} \right\} \text{BH}_3 \text{ a } \underline{6e^- \text{ de valence.}}$

② Schéma de Lewis:  $6e^- \text{ de valence} \Rightarrow 3 \text{ doublets}$



③ (a)

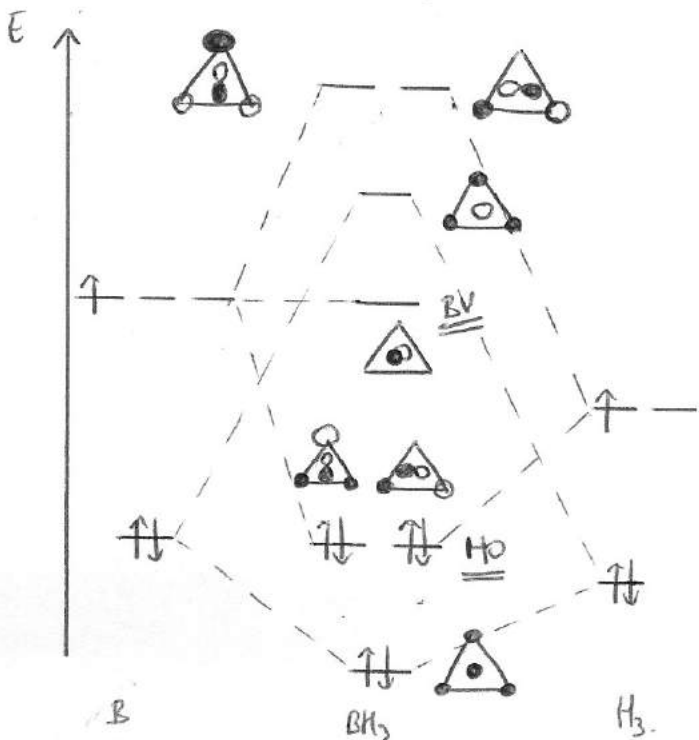
(xy)	S	S	S	S	S	S	A
(yz)	S	A	S	S	S	A	S
rotato (Az)	S	NS	NS	S	NS	NS	S
Resumé	SSS	SA(NS)	SS(NS)	SSS	SS(NS)	SA(NS)	ASS
	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_3$	$z_0$	$z_{px}$	$z_{py}$	$z_{pz}$

NS a été mis pr désigner le cas d'une orbitale qui ne présente ni symétrie, ni anti-symétrie.

⑤ Après vérification de la non-nullité des recouvrements, on peut conclure aux interactions vivantes:

- \* SSS:  $\phi_1$  et  $z_0$ .
- \* SA:  $\phi_2$  et  $z_{py}$ .
- \* SS(NS):  $\phi_3$  et  $z_{px}$ .
- \* non liante ASS:  $z_{pz}$ .

④



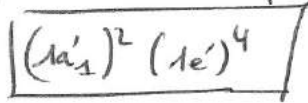
Li | Be | B | C | N | O | F | Ne  
 ↑  
 3e<sup>-</sup> de valence.

⚠ Ne pas omettre la lacune (point non attribué si ouï).

B est au centre de l'édifice: ses orbitales sont dessinées au centre du triangle.

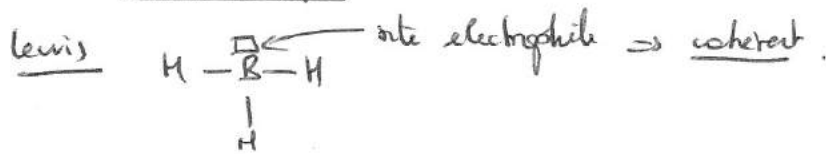
L'utilisation de l'axe de rotation est rendue nécessaire pr discriminer les orbitales SS si on se limite aux plans de symétrie.

⑤ Configuration électronique de la molécule BH<sub>3</sub>.

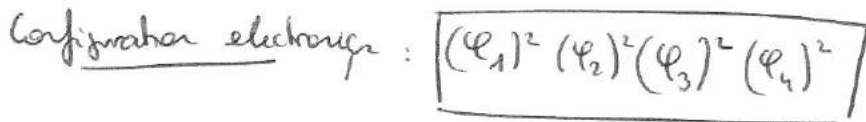


⑥ Site électrophile  $\Rightarrow$  orbitale BV.  $\Rightarrow$  

Cette orbitale est uniquement développée sur le bor: cet atome est le site électrophile.

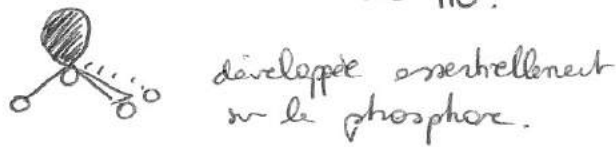


⑦ P a 5 e<sup>-</sup> de valence  $\Rightarrow$  PH<sub>3</sub> a 8 électrons de valence

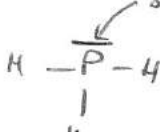


⑧ S'il agit comme ligand, PH<sub>3</sub> apporte 2 e<sup>-</sup>  $\Rightarrow$  nucléophile.  
 $\Rightarrow$  HO.

Sa HO est  $\psi_4$ :



$\Rightarrow$  P est le site nucléophile de PH<sub>3</sub>.

Cohérent avec le modèle de Lewis: 

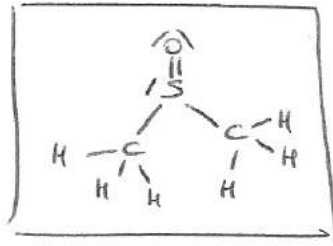


① Utiliser les niveaux d'énergie de la molécule par la configuration électronique de la molécule.

# 5 - DECOMPOSITION DU DMSO.

- ① S : 6 e de valence  
 O : 6  
 C : 4  
 H : 1

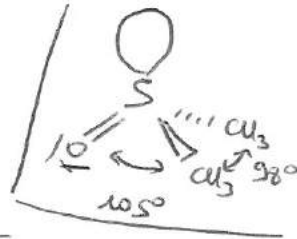
$$2 \times 4 + 2 \times 3 \times 1 + 6 + 6 = 26 \Rightarrow 13 \text{ doublets}$$



S peut être hypovalent mais pas les autres atomes.

- ② Environnement du soufre décrit par  $AX_3E_1$

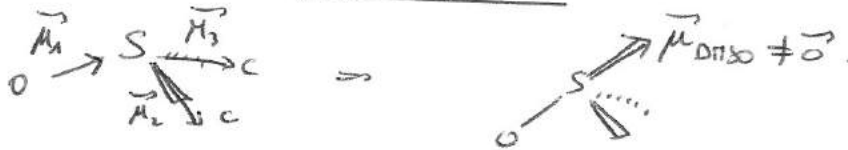
$3 + 1 = 4 \Rightarrow$  environnement tétraédrique  
 mais géométrie pyramidale



La double liaison étant plus dense en e<sup>-</sup>, elle exerce une répulsion plus élevée sur les autres doublets

Δ distinction à faire entre la géométrie et l'environnement ou la figure de réplon

- ③ Toutes les liaisons sont polaires et les moments dipolaires ne se compensent pas  $\Rightarrow$  molécule polaire.



Δ angles valenciel = angles entre les doublets liés.

Aucun H n'est lié à 1 atome très électro-négatif  $\Rightarrow$  solvant aprotique.

- ⑤ Par que la réaction ait lieu, il faut que le sel NaCN, constitué des ions  $Na^+$  et  $CN^-$  se sépare en deux. On doit donc avoir 1 solvant dissociant  $\Rightarrow E_r$  élevé. En revanche, le solvant ne doit pas céder de  $H^+$  à l'ion  $CN^-$  ( $[C \equiv N]^-$ ) sous peine d'annuler son action en tant que nucléophile  $\Rightarrow$  solvant doit être aprotique.

$\Rightarrow$  DMSO = meilleur solvant

(l'eau est très dissociante mais protique).

L'attraction cation-anion peut être modélisée par une loi électrostatique:

$$F_{vide} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$$F_{milieu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$$\Rightarrow F_{milieu} = \frac{F_{vide}}{\epsilon_r}$$

$\Rightarrow$  si  $E_r$  élevée, l'attraction cation-anion est diminuée.

- ④ DMF, acétonitrile, HMPA et acétone sont polaires et aprotiques.

- ⑥ Le DMSO solvate mieux les cations car son pôle négatif est plus déchargé (groupes  $CH_3$  côté positif), ce qui laisse l'ion  $CN^-$  plus libre  $\Rightarrow$  + réactif.

⑧ Méthode différentielle :  $\ln v = f(\ln [O_2SO]) \rightarrow$  pente  $\alpha$ .

⑦ Vitesse initiale :  $v_0 = -\left(\frac{d[O_2SO]}{dt}\right)_{t=0} \Rightarrow$  ⊖ pente de la tangente à la courbe  $[O_2SO]=f(t)$  à l'origine.

⑨ Tracé  $\ln v_0 = f(\ln [O_2SO]_0)$  : coefficient de corrélation : 0,99998.

Par identification α = pente = 1

⑩ Schéma de Lewis 
 $\begin{array}{c} H \\ \diagdown \\ C^\bullet - H \\ \diagup \\ H \end{array}$ 
  $\rightarrow$  c'est un radical.

⑪ AEQS à  $^{\bullet}CH_3$  :  $\frac{d[CH_3]}{dt} = 0 = v_1 - v_2 + v_3 - v_4$  (1)

à  $SOCH_3$  :  $\frac{d[SOCH_3]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 - v_4$  (2)

(1) - (2)  $\Rightarrow v_1 = 2v_4 \Rightarrow k_1 [CH_3SOCH_3] = 2k_4 [CH_3][CH_2SOCH_3]$

$$\Rightarrow [CH_2SOCH_3] = \frac{k_1 [CH_3SOCH_3]}{2k_4 [CH_3]}$$

⑫ Par définition de l'avancement,  $v = v_3 [CH_4] = \frac{d[CH_4]}{dt}$ .

D'après le mécanisme,  $\frac{d[CH_4]}{dt} = v_2 = k_2 [CH_3][CH_2SOCH_3]$ . (\*)

Pr exprimer  $[CH_3]$ , utilisons l'équation (2):

$$v_2 - v_3 - v_4 \approx v_2 - v_3 \Rightarrow v_2 = v_3.$$

↑  
raison :  $v_4 \ll v_2$  et  $v_3$

$$\text{donc } k_2 [CH_3][CH_2SOCH_3] = k_3 [CH_2SOCH_3] = \frac{k_3 k_1 [CH_3SOCH_3]}{2k_4 [CH_3]}$$

↑  
d'après (1)

$$\Rightarrow 2k_4 [CH_3]^2 [CH_2SOCH_3] = k_1 k_3 [CH_3SOCH_3]$$

$$\Rightarrow [CH_3] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{2k_4}} \Rightarrow v = k_2 \sqrt{\frac{k_1 k_3}{2k_4}} [CH_3SOCH_3]$$

↑  
d'après (\*)

⑬ la réaction admet, dans l'hypothèse où  $v_4 \ll v_2$  et  $v_3$ , un ordre égal à 1 par rapport au  $O_2SO$ , ce qui est cohérent avec l'étude expérimentale.

Point méthode

Avant de remplacer les  $v_i$  par leurs expressions avec les concentrations, il est préférable de chercher à simplifier les équations en combinant les AEQS. (ici, (1) - (2) par exemple).



## Diagnostic Cinétique Chimique

Au cours de la réaction :  $2 \text{N}_2\text{O}_5 = 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ , la vitesse de disparition de  $\text{N}_2\text{O}_5$  vaut, à un instant  $t$  donné,  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .  
Que vaut la vitesse globale de la réaction à cette date ?

$$v_d(\text{N}_2\text{O}_5) = - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} \quad \text{or} \quad v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} \Rightarrow \underline{v = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Que vaut la vitesse de formation de  $\text{NO}_2$  à cette date ?

$$v_f(\text{NO}_2) = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \quad \text{or} \quad v = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \Rightarrow \underline{v_f(\text{NO}_2) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Quelle différence faites-vous entre vitesse de réaction et loi de vitesse ?

Vitesse de réaction :  $v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[C_i]}{dt}$  (intens volumique,  $V = \text{cte}$ )

Loi de vitesse : loi modèle que l'on cherche à associer à  $v$  pour obtenir une équation différentielle à résoudre.

Expl :  $v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$   
↓ définition de  $v$       → loi de vitesse

Quel est le principe de la dégénérescence de l'ordre ?

Mettre en très grand excès l'un des réactifs et considérer sa concentration constante malgré la réaction qui le consomme.

Quel en est l'intérêt ?

Cette concentration constante, la loi de vitesse ne semble plus dépendre de cette concentration.  
Loi de vitesse simplifiée  $\Rightarrow$  exploitation mathématique plus aisée.

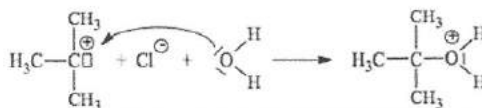
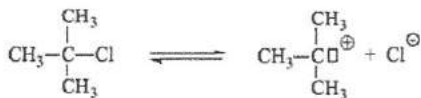
Soient 2 processus élémentaires opposés  $A + B \rightleftharpoons C$  (ctes de vitesse :  $k_1$  pour le sens direct et  $k_{-1}$  pour le sens inverse).  
Ecrire la loi de vitesse de la réaction en sens direct et celle de la réaction en sens inverse.

Processus élémentaires  $\Rightarrow$  loi unique de van't Hoff  $\left\{ \begin{array}{l} v_1 = k_1[A][B] \\ v_{-1} = k_{-1}[C] \end{array} \right.$

Quelle relation mettant en jeu les constantes de vitesse peut-on écrire quand l'équilibre chimique est atteint ?

Equilibre chimique atteint quand  $v_1 = v_{-1}$   
 $k_1[A][B] = k_{-1}[C] \Rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[A][B]}$  ( $K^0$  si A, B et C sont des solutés)

Soit une séquence de deux étapes (constantes de vitesse :  $k_1$  et  $k_{-1}$  pour la première étape,  $k_2$  pour la seconde) :



En quoi consiste l'AEQS ?

Dans l'AEQS, on considère la concentration d'un intermédiaire réactionnel constamment proche de 0  $\Rightarrow \frac{d[\text{IR}]}{dt} = 0$  (après un temps dit d'induction)

A quelle condition est-il possible d'utiliser cette approximation pour ce mécanisme ?

↳ Pour arriver à cela, il faut que l'intermédiaire soit consommé dès sa formation  $\Rightarrow k_{\text{formation IR}} \ll k_{\text{consommation IR}} \Rightarrow k_1 \ll k_{-1} \text{ et } k_2$

En déduire la loi de vitesse de formation de l'espèce  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH}_2^+$ .

$$v = v_f(\text{H}_3\text{C}-\text{OH}_2^+) = \frac{d[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH}_2^+]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{C}^+][\text{H}_2\text{O}]$$

$$\text{AEQS à } \text{C}^+ \text{ (carbocation)} = \frac{d[\text{C}^+]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2$$

$$\Rightarrow [\text{C}^+] = \frac{k_1 [(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCl}]}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCl}][\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1} [\text{Cl}^-] + k_2 [\text{H}_2\text{O}]}$$

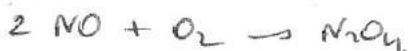
On suppose cette fois l'AEQS non applicable. Quelle aurait été la loi de vitesse de formation de l'espèce  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{OH}_2^+$  en supposant que la première étape ( $k_1, k_{-1}$ ) est un équilibre rapide ?

AEQS non applicable car formation plus rapide que consommation.

$$\text{Equilibre} \Rightarrow v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1 [(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCl}] = k_{-1} [\text{C}^+][\text{Cl}^-]$$

$$\text{or } v = v_2 = k_2 [\text{C}^+][\text{H}_2\text{O}] \Rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCl}][\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1} [\text{Cl}^-]}$$

Soit la réaction  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  conduite dans un réacteur fermé. A l'instant initial, le système a la composition suivante : 0,7 mol de NO, 0,5 mol de  $\text{O}_2$  et 0,2 mol de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Quel est le réactif limitant ?



$$\frac{n_{\text{NO}}}{2} = 0,35 \text{ inférieur} \Rightarrow \text{NO limitant.}$$

$$\frac{n_{\text{O}_2}}{1} = 0,5$$

A un instant  $t$ , il reste 0,3 mol de NO. Quel est l'avancement de la réaction à cet instant ? Quel est le taux d'avancement ?

	2 NO	+ O <sub>2</sub>	= N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
EI	0,7	0,5	0,2
t	0,7 - 2ξ	0,5 - ξ	0,2 + ξ
	= 0,3		

$$\Rightarrow \xi = 0,2 \text{ mol.}$$

$$\text{Taux d'avancement: } \tau = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$$

$$\xi_{\text{max}} = 0,35 \text{ mol.}$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{0,20}{0,35} = 0,57 \text{ (57\%)}$$

On s'intéresse à la réaction en phase gaz :  $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) = 4 \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ . Le système est fermé. La température  $T$  et le volume  $V$  sont maintenus constants ( $T = 298 \text{ K}$ ;  $V = 10 \text{ L}$ ). A l'état initial, l'enceinte contient seulement  $n_0 = 1,2 \text{ mol}$  de  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Calculer la pression initiale  $P_0$  dans l'enceinte.

Loi GP: 
$$P_0 = \frac{n_0 RT}{V} = \frac{1,2 \times 8,314 \times 298}{10 \cdot 10^{-3}} = 3,0 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

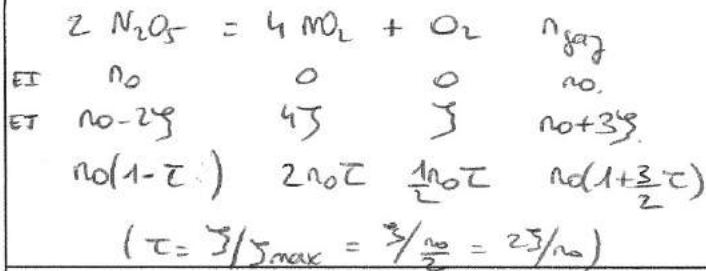
$$P_0 = 3,0 \text{ bar.}$$

Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

Temps de demi-réaction: temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée.

ici, un seul réactif  $\Rightarrow t_{1/2} \Leftrightarrow [\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{2}$ .

Calculer la pression partielle en  $\text{N}_2\text{O}_5$  à l'instant  $t = t_{1/2}$ .



A  $t_{1/2}$ ,  $n_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{n_0}{2} \Rightarrow \tau = 0,5$ .

$\Rightarrow n_{\text{N}_2\text{O}_5} = 0,6 \text{ mol}$

$\Rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_5}(t_{1/2}) = 1,5 \text{ bar.}$

Calculer la pression totale dans l'enceinte à l'instant  $t = t_{1/2}$ .

Si  $\tau = 0,5$ , alors quantité totale de gaz  $n_{\text{gaz}} = n_0(1 + \frac{3}{2} \times 0,5) = 1,75n_0$ .

$\Rightarrow P_{\text{tot}}(t_{1/2}) = 5,2 \text{ bar.}$

$\Delta$  Pression totale:  $P = \frac{n_{\text{tot gaz}} RT}{V}$   
 Pression partielle:  $P_i = \frac{n_i RT}{V}$   
 $\tau_{\text{gaz } i}$ .

Soit la réaction  $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ . Les mesures de vitesse initiale de formation de  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $v_0$  (en  $\text{mmol} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), pour différentes valeurs de concentrations initiales (en  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en réactifs  $\text{NO}$  et  $\text{O}_2$  sont rassemblées dans le tableau suivant.

Expérience	$[\text{NO}]_0$	$[\text{O}_2]_0$	$v_0$
1	1	1	2
2	2	1	8
3	2	2	16

Calculer les ordres partiels et l'ordre global.

En écrivant  $v_0 = k [\text{NO}]_0^\alpha [\text{O}_2]_0^\beta$ .

Expériences 1 et 2:  $[\text{O}_2]_0$  identiques:  $\frac{v_{01}}{v_{02}} = \left( \frac{[\text{NO}]_{01}}{[\text{NO}]_{02}} \right)^\alpha$

$\ln\left(\frac{v_{01}}{v_{02}}\right) = \alpha \ln\left(\frac{[\text{NO}]_{01}}{[\text{NO}]_{02}}\right) \Rightarrow \alpha = 2$

Expériences 2 et 3:  $\beta = 1$

En déduire la valeur de la constante de vitesse  $k$ .

$$k = \frac{v_0}{[\text{NO}]_0^2 [\text{O}_2]} = 2 \cdot \text{L}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mmol}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k = 2 \cdot 10^{-3} \text{L}^2 \cdot \text{mmol}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

Soit la réaction  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ . La concentration en peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été mesurée à différentes dates.

t (min)	0	30	60	120	240
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,50	0,40	0,30	0,18	0,06

Montrer que l'ordre 1 convient.

$$v = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}_2] \Rightarrow \ln [\text{H}_2\text{O}_2] = \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - kt$$

Trace  $\ln [\text{H}_2\text{O}_2] = f(t) \Rightarrow$  coefficient de corrélation: 0,9997.  
 et points répartis aléatoirement de part et d'autre de la droite  
 $\Rightarrow$  ordre 1 valide.

Déterminer la valeur de la constante de vitesse k.

Identification loi théorique et loi modèle :

$$\left. \begin{aligned} \ln [\text{H}_2\text{O}_2] &= \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - kt \\ \ln [\text{H}_2\text{O}_2] &= -0,67 - 8,9 \cdot 10^{-3} t \end{aligned} \right\} k = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$$

$\hookrightarrow$   $\Delta$  unité du temps à adapter en fonction des données.

Nommer et énoncer la loi traduisant la dépendance de la constante de vitesse avec la température.

loi d'Arrhenius :  $k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

La constante de vitesse k de la réaction de décomposition de l'éthanal a été déterminée à plusieurs températures.

T (°C)	427	487	537	727
k (L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,0110	0,105	0,789	145

Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

Trace  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  } corrélation 0,9996  $\left\{ \begin{aligned} \ln k &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ \ln k &= 27,3 - \frac{22306}{T} \end{aligned} \Rightarrow E_a = 185 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Quel est l'ordre de la réaction ?

k en L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>  $\Rightarrow$  réaction d'ordre 2.