

Ex C-1

a) R est un partenaire de choc! Il apporte l'énergie nécessaire à la rupture de liaison de (1) et absorbe l'énergie formée lors de la formation de liaison en (4).

b) $v_3 = -d(RH)/dt = v_2 = k_2 [R\cdot] [Cl_2]$

AFQS à Cl[•]: $\phi = 2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4$
 à R[•]: $\phi = v_2 - v_3$ } $\Rightarrow \begin{cases} v_2 = v_3 \\ v_1 = v_4 \end{cases}$

avec $v_1 = v_4$ on trouve $k_1 [Cl_2] [R\cdot] = k_4 [Cl_2]^2 [R\cdot]$
 $\Rightarrow [Cl_2] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [Cl_2]^{1/2}$
 $\Rightarrow v_3 = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} k_2 [RH] [Cl_2]^{1/2} = k [RH] [Cl_2]^{1/2}$ avec $k = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} k_2$

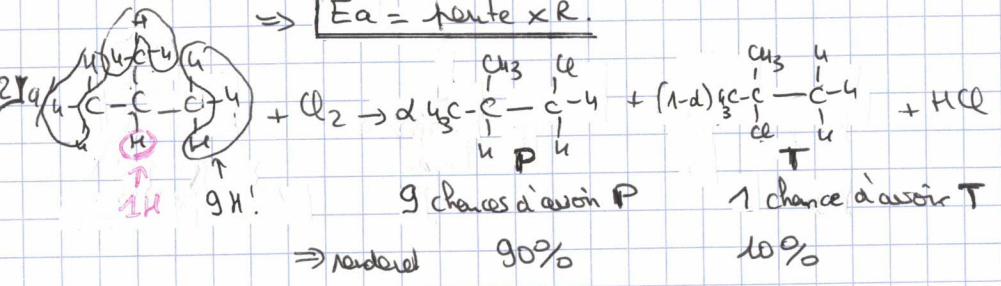
c) AN: $k = 3,05 \cdot 10^{-1} s^{-1} \cdot mol^{-1/2} \cdot L^{1/2}$ $\Delta \Delta \Delta$ unité!

d) $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT}) = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} k_2 = \sqrt{\frac{A_1}{A_4}} A_2 \exp(-\frac{(\frac{1}{2} E_{a1} + E_{a2} - \frac{1}{2} E_{a4})}{RT})$

Par identification: $E_a = \frac{1}{2} E_{a1} + E_{a2} - \frac{1}{2} E_{a4}$

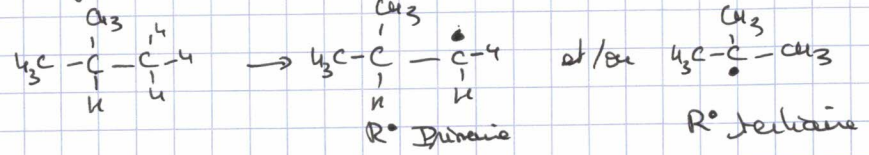
e) Pour déterminer E_a expérimentalement: il faut mener l'ex périence à $\neq T$ en partant de COP particulières (stochionométriques ou dégressives de l'ordre). On peut alors en déduire les valeurs de k pour $\neq T$. Ensuite on trace $\ln k = f(1/T) = \ln A - \frac{E_a/R}{T}$

$\Rightarrow E_a = \text{pente} \times R$



b) $\frac{n(P)}{n(T)} = 2,05 \ll \frac{m(P)}{m(T)} = 9$
 \Rightarrow le site P est \ominus réactif et/ou le site T est \oplus réactif.
 $\Rightarrow \frac{r(P)}{r(T)} = \frac{m(P)}{m(T)}_{theo} / \frac{m(P)}{m(T)}_{reel} = \frac{9}{2,05} = 4,39 = \frac{r(P)}{r(T)}$

En effet, la régiosélectivité est définie par l'étape (2).



or la stabilité des radicaux est proche de celle des Cl_2 , tous 2 étant adjacent p/r à l'octet.

\Rightarrow R° tertiaire est \oplus stable que R° secondaire

\Rightarrow et d'après le postulat de Hammond on favorise T. Ceci est compensé par le pt de vue statistique...

3) a) Casser 1 liaison est un processus endothermique (qui nécessite de l'énergie extérieure): donc le \oplus facile est celui qui coûte le \ominus !

Or la rupture de Cl-Cl est \ominus énergivore que la C-H.

b) (1) $RH + Cl_2 \rightarrow R\cdot + HCl$ $\Delta_r H_{298}^\circ = D(C-H) - D(HCl) = -17 kJ \cdot mol^{-1}$
 (2) $RH + Cl_2 \rightarrow R-Cl + H\cdot$ $\Delta_r H_{298}^\circ = D(C-H) - D(C-Cl) = +84 kJ \cdot mol^{-1}$

\Rightarrow (2) est exothermique alors que (2') est endothermique!
 \Rightarrow (2) est favorisé.

c) $RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl$ $\Delta_r H = D(C-H) + D(Cl-Cl) - D(C-Cl) - D(HCl)$
 $\Delta_r H = -104 kJ \cdot mol^{-1}$

Ex C2:

	$[A]_0$	$[ClO^-]_{exp 1,0}$	$[ClO^-]_{exp 2,0}$
(mol/L) $[]_0$	$\approx 10^{-5}$	$\frac{1 \times 0,4}{25+1} = 0,0154$	$\frac{0,5 \times 0,4}{25+0,5} = 0,00783$

$\Rightarrow [A]_0 \ll [ClO^-]_0 \Rightarrow$ Cas de dégénérescence de l'ordre.

$$\Rightarrow v = k [A]_t^\alpha [ClO^-]_t^\beta \approx k [A]_t^\alpha [ClO^-]_0^\beta = k_{app} [A]_t^\alpha \quad \left| \begin{array}{l} \text{avec } k_{app} = k [ClO^-]_0^\beta \end{array} \right.$$

Supposons un ordre 1 pour A : $\alpha = 1$

$$\text{alors } v = \frac{-d[A]}{dt} = k_{app} [A] \Rightarrow [A] = [A]_0 \exp(-k_{app} t)$$

$$\text{et } \ln [A] = \ln [A]_0 - k_{app} t.$$

\hat{c} $\ln [A] = f(t)$ est linéaire cela confirme que $\alpha = 1$

$$\text{et } \begin{cases} k_{app \text{ exp } 1} = 0,1512 \text{ t}^{-1} = k [ClO^-]_{exp 1,0}^\beta \\ k_{app \text{ exp } 2} = 0,0733 \text{ t}^{-1} = k [ClO^-]_{exp 2,0}^\beta \end{cases}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{k_{app \text{ exp } 1}}{k_{app \text{ exp } 2}} = \beta \ln \frac{[ClO^-]_{exp 1,0}}{[ClO^-]_{exp 2,0}}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{\ln \left(\frac{0,1512}{0,0733} \right)}{\ln \left(\frac{0,0154}{0,00783} \right)} = 1,07$$

$$\Rightarrow \underline{\beta = 1}$$

$$\text{et } k = 0,1512 / 0,0154 = 9,8 \text{ t}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$k = 0,0733 / 0,00783 = 9,4 \text{ t}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{k \approx 9,6 \text{ t}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Ex C-3:

1/ Structure de Lewis de PH_3 : $N_v = 5 + 3 \times 1 = 8 \Rightarrow$ 4 doublets à placer.

$u - \bar{P} - u$
4
Post de type $\text{AX}_3\text{E}_2 \Rightarrow$ pyramide à base Δ .

	4 $\text{PH}_3 \rightarrow$	$\text{P}_4 + 6\text{H}_2$	EF
FI	n_0	/	n_0
Extr	$n_0 - 4s$	s	$n_0 + 3s$
EF	E	$\frac{n_0}{4}$	$\frac{7n_0}{4}$ (car $s = 3n_{\text{ex}} = \frac{n_0}{4}$)

$$\Rightarrow P_{00} = \frac{7n_0}{4} \frac{RT}{V} = \frac{7}{4} P_0 \Rightarrow \boxed{P_0 = \frac{4}{7} P_{00} = 0,658 \text{ bar.}}$$

3/ $[\text{PH}_3] = \frac{(n_0 - 4s)}{V}$ $[\text{PH}_3]_0 = \frac{n_0}{V}$ $P = \frac{(n_0 + 3s)RT}{V}$
 $\text{ou } n_0 - 4s = n_0 - \frac{4}{3} \left(\frac{PV}{RT} - n_0 \right)$ $s = \frac{PV/RT - n_0}{3}$

$$\text{d'où } \frac{[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]_0} = \frac{7n_0 - 4PV/RT}{3n_0} = \frac{7P_0V/RT - 4PV/RT}{3P_0V/RT}$$

$$\boxed{\frac{[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]_0} = \frac{7P_0 - 4P}{3P_0} \quad (1)}$$

4/ Si cinétique d'ordre 1: $v = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{PH}_3]}{dt} = k[\text{PH}_3]$

$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]_0} = -4kt \quad (2')$$

$$\Rightarrow \ln \frac{7P_0 - 4P}{3P_0} = -4kt \quad (2)$$

On trace $\ln \frac{(7P_0 - 4P)}{3P_0} = f(t)$, on trouve une droite d'équation

$$\ln \left(\frac{7P_0 - 4P}{3P_0} \right) = -5,01 \cdot 10^{-3} t + \underbrace{0,00199}_{\text{négligeable } \forall t \neq 0}$$

avec $R^2 = 0,9996$

\Rightarrow c'est bien une droite, l'ordre 1 est confirmé.

$$\text{et } \boxed{k = 5,01 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

5/ Pour $t = t_{1/2}$ $[\text{PH}_3] = [\text{PH}_3]_0 / 2$

$$\text{D'après (1): } \frac{1}{2} = \frac{7P_0 - 4P_{1/2}}{3P_0} \Rightarrow \boxed{P_{1/2} = \frac{11}{8} P_0 = 0,905 \text{ bar.}}$$

$$\text{D'après (2'): } \ln \frac{1}{2} = -4kt_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{4k} = 34,6 \text{ s}}$$