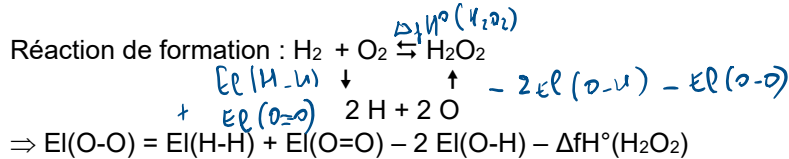
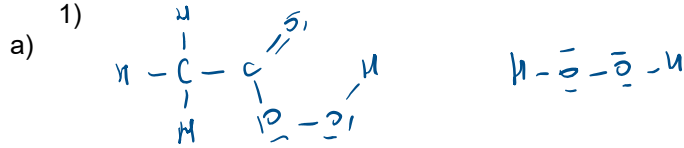
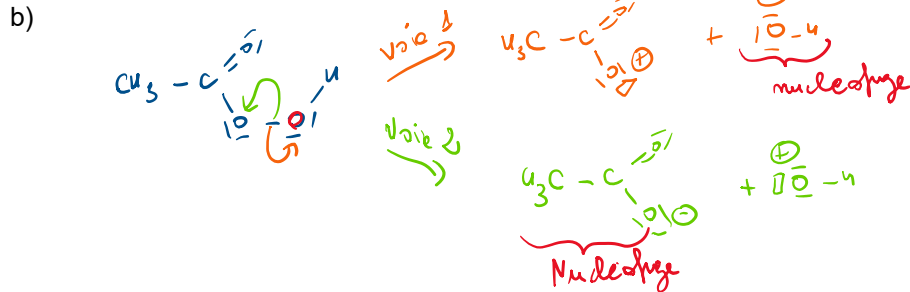


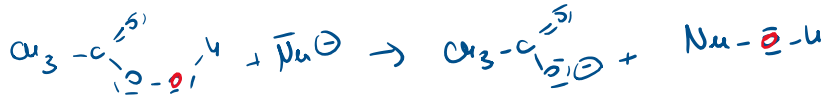
2015 : l'APA



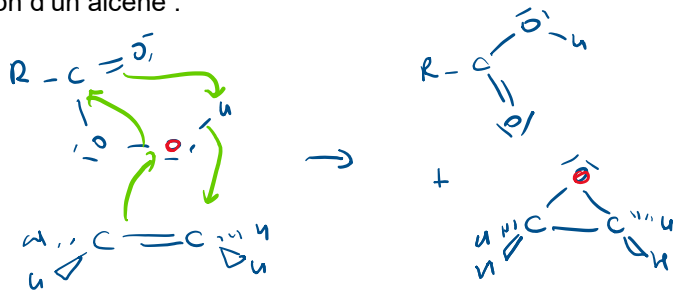
AN : $E(O-O) = 142 \text{ kJ/mol} \Rightarrow$ liaison très fragile
 EN considérant que la liaison O-O de H_2O_2 est la même que celle de l'APA



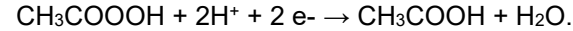
CH_3COO^- est meilleur nucléofuge que HO^- car le $pK_a(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-)$ est plus faible que $pK_a(H_2O/HO^-)$, donc CH_3COO^- est plus stable que HO^- . Donc la voie 2 est la plus facile : le O lié au H est le plus électrophile.



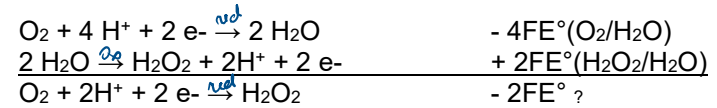
Epoxydation d'un alcène :



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

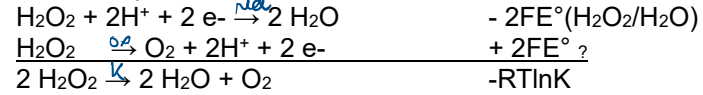


2.a.



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

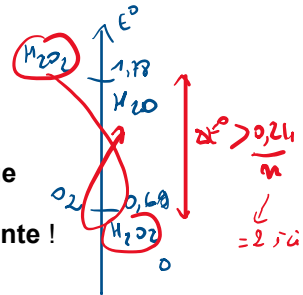
b. Graphiquement on voit que la réaction de dismutation de H_2O_2 est quantitative :



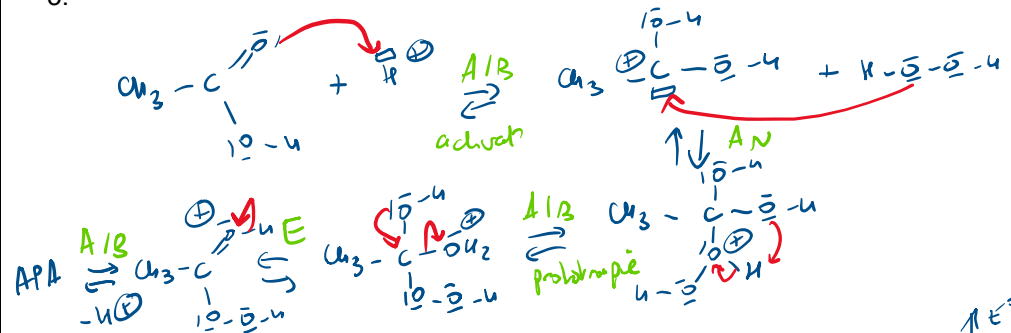
$\Rightarrow \log K = 2 \times (E^\circ(H_2O_2/H_2O) - E^\circ ?) / 0.06 = 36.7$

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

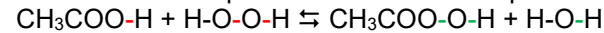
c. solution métastable : la réaction de dismutation est très lente !



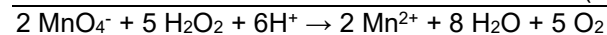
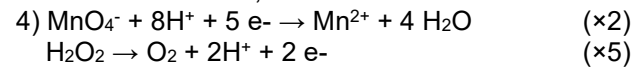
3.



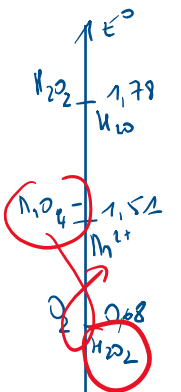
On s'attend à ce que cette réaction soit équilibrée puisque le bilan est :



Au bilan rupture de 2 liaisons O-H et 1 O-O et formation de 2 liaisons O-H et 1 O-O $\Rightarrow \Delta_r H^\circ \approx 0$ et le désordre reste sensiblement le même, donc $\Delta_r S^\circ \approx 0 \Rightarrow K \approx 1$, ici on annonce $K=2$



A l'équivalence :



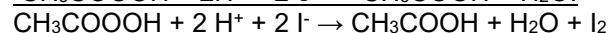
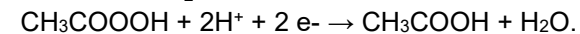
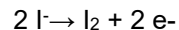
$$\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \Big|_0 = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} \Big|_{\text{eq1}} \Rightarrow n(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \times \text{CV}_{1/2}$$

$$\text{Et } m(\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) \times 5 \times \text{Cveq}/2 = 34 \times 5 \times 2.00 \cdot 10^{-2} \times 13.4 \cdot 10^{-3}$$

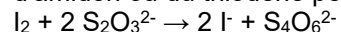
$$m(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.56 \cdot 10^{-2} \text{g} = 45.6 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow \% \text{H}_2\text{O}_2 = 45.6/437 = 10.4 \%$$

On ajoute les I^- qui réagissent quantitativement avec CH_3COOOH selon :



Puis on titre les I_2 formés par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (en ajoutant de l'empois d'amidon ou du thiodène peu avant l'équivalence), selon :



C'est donc 1 dosage indirect.

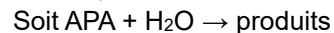
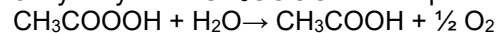
$$n(\text{CH}_3\text{COOOH})_0 = n(\text{I}_2)_{\text{produit}} = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{eq2}}/2$$

$$\Rightarrow m(\text{CH}_3\text{COOOH})_0 = M(\text{CH}_3\text{COOOH}) \times \text{CV}_{2/2} = 76 \times 0.200 \times 18.3 \cdot 10^{-3}/2$$

$$\text{Soit } m(\text{CH}_3\text{COOOH})_0 = 0.139 \text{ g}$$

$$\% (m(\text{CH}_3\text{COOOH})) = 31.8\%$$

5. hydrolyse de CH_3COOOH selon par exemple :



On est dans le cas d'une dégénérescence de l'ordre puisque $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{constante}$

$$\Rightarrow v = k [\text{APA}]^\alpha \text{ avec } \alpha \text{ l'ordre associé à APA}$$

Supposons un ordre partiel 1 : $\alpha = 1$

$$\Rightarrow v = -\frac{d[\text{APA}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{APA}]$$

En intégrant $[\text{APA}] = [\text{APA}]_0 \exp(-k_{\text{app}} t)$

Et le temps de demie-réaction, qu'on assimilera à la $\frac{1}{2}$ vie est :

$$[\text{APA}]_0/2 = [\text{APA}]_0 \exp(-k_{\text{app}} t_{1/2}) \Rightarrow \ln 2 / t_{1/2} = k_{\text{app}}$$

$$\text{Soit } k_{\text{app}} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 5.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

6. APA est dit « oxydant fort », ce qui semble indiquer qu'il est au moins aussi oxydant que H_2O_2 .

Les solutions à l'équilibre contiennent 40% de APA + 45% d'AA (acide acétique) + H_2O_2 + H_2O

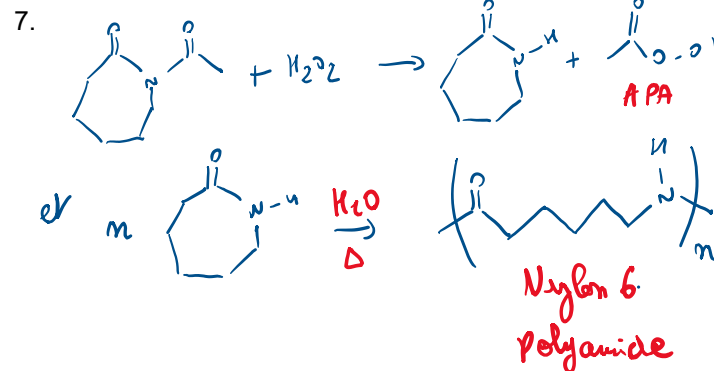
Donc la réaction $\text{APA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AA} + \text{H}_2\text{O}_2$ (-3) semble légèrement favorisée dans le sens direct puisque $\% \text{APA} < \% \text{AA}$, donc APA devrait être légèrement

plus oxydant que H_2O_2 . Ceci est incohérent avec K° de la question 3, où $K_3^\circ = 2$, donc $K_3 = \frac{1}{2}$.

$$\text{Rmq : si } K_3 = 2 = 10^{\frac{E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{APA}/\text{AA})}{0.03}}$$

$$\text{Alors } E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{APA}/\text{AA}) + 0.09$$

$$\text{Donc } E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \approx E^\circ(\text{APA}/\text{AA})$$



L'économie d'atomes est alors de 100%, car tous les atomes des réactifs servent dans les produits : l'APA et le Nylon

Il n'y a donc pas de présence de AA : donc pas d'odeur forte de vinaigre.