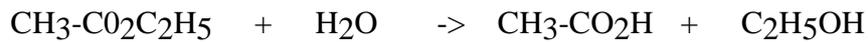


**Exercice I-4 :**

**Détermination de l'ordre par la méthode basée sur la dégénérescence de l'ordre.**

**Énoncé**

On étudie l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle :



On opère dans l'eau et on constate qu'à acidité constante l'ordre global est égal à 1. En opérant dans des milieux diversement tamponnés, on détermine la constante de vitesse :

$[\text{H}^+] \text{ mol.L}^{-1}$	0,0002	0,001	0,01	0,1	0,5
$k \text{ (mn}^{-1}\text{)}$	0,0013	0,0065	0,0654	0,648	3,38

En déduire la loi de vitesse de la réaction.

**Correction :**

- L'hydrolyse de l'acétate d'éthyle en acide acétique (ou acide éthanoïque) et éthanol est réalisée dans l'eau. On observe donc une dégénérescence de l'ordre, puisque la concentration en eau (solvant) reste pratiquement constante :

$$v(t) = -\frac{d[\text{AcOEt}]}{dt} = k \cdot [\text{AcOEt}]^\alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}]^\beta \approx k_{\text{app}} \cdot [\text{AcOEt}]^\alpha$$

$$\text{avec } k_{\text{app}} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0^\beta$$

- On constate qu'à acidité constante l'ordre global est égal à 1. Donc d'après l'expression de la vitesse, on peut donc conclure que l'ordre partiel de l'acétate d'éthyle vaut 1.
- En opérant dans des milieux diversement tamponnés, on détermine la constante de vitesse (apparente ici) ; celle-ci varie en fonction de  $[\text{H}^+]$ . On peut donc en conclure que :

$$k_{\text{app}} = k \cdot [\text{H}^+]^\beta.$$

- Pour déterminer  $\beta$ , il suffit de tracer  $\ln k_{\text{app}}$  ou  $\log k_{\text{app}}$  en fonction du pH. La pente doit être négative et de valeur  $-\beta$ .

On détermine alors  $\beta = 1$  et l'ordonnée à l'origine permet de déterminer  $\log k$ .

D'où  $k = 6,5 \text{ min}^{-1}$ .

On en déduit la loi de vitesse :

$$v(t) = -\frac{d[\text{AcOEt}]}{dt} = k \cdot [\text{AcOEt}] \cdot [\text{H}^+].$$