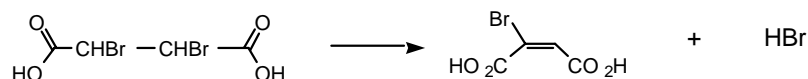


**Exercice I-2 : Méthode de détermination de l'ordre par intégration**
**Énoncé**

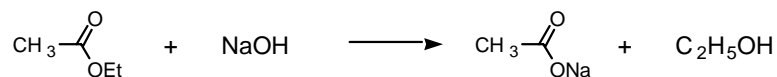
- 1- L'acide dibromosuccinique est décomposé par l'eau chaude en acide bromomaléique et en acide bromhydrique :



Des dosages successifs fournissent les valeurs des fractions d'acide dibromosuccinique transformé en fonction du temps :

t (mn)	36	72	108
fraction d'acide transformée	2/3	8/9	26/27

- Quel est l'ordre de la réaction ?
  - Quelle est la valeur du temps de 1/2 réaction ?
- 2- Etude de la saponification de l'acétate d'éthyle à 25°C :



Les concentrations initiales de soude et d'ester sont égales à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

t (s)	0	180	240	300	360
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$	0	2,6	3,17	3,66	4,11

- Montrer que la réaction admet un ordre global de 2.
- Calculer la constante de vitesse et le temps de 1/2 réaction.

**Correction :**

1- Il s'agit d'une réaction n'ayant qu'un seul réactif. Si la réaction admet un ordre, la vitesse a pour expression :

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^\alpha .$$

La fraction en acide transformé permet de déterminer la fraction d'acide restant à l'instant t puisque :

$$f_{\text{acide transf.}} = \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0} .$$

On en déduit donc :

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = 1 - f_{\text{acide transf.}} ,$$

d'où le tableau de mesure :

t (min)	36	72	108
$\frac{[A]_t}{[A]_0}$	1/3	1/9	1/27

On intègre l'équation différentielle (1) pour différentes valeurs de  $\alpha$  et on cherche une fonction  $F([A])$  fonction affine du temps t.

**Hypothèse :**  $\alpha = 1$

$\ln([A])$  est une fonction affine du temps si l'ordre est de 1 ;

l'hypothèse est donc vérifiée !

On trouve effectivement une droite de pente  $k = 0,031 \text{ min}^{-1}$ .

Le temps de demi-réaction  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$  (voir ci-dessous) vaut 22 min.

2- **Etude de la saponification de l'acétate d'éthyle à 25°C :**

Il faut montrer que la vitesse a pour expression :

$$v(t) = -\frac{d[\text{AcOEt}]}{dt} = k \cdot [\text{AcOEt}]^\alpha \cdot [\text{NaOH}]^\beta$$

avec  $\alpha + \beta = 2$ .

Comme les concentrations initiales de soude et d'ester sont égales à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on peut en déduire d'après l'équation-bilan que ces concentrations restent égales quelque soit le temps  $t$ . Donc la vitesse de la réaction se met sous la forme :

$$-\frac{d[\text{AcOEt}]}{dt} = k \cdot [\text{AcOEt}]^2$$

$$\text{soit après intégration } \frac{1}{[\text{AcOEt}]_t} - \frac{1}{[\text{AcOEt}]_0} = k \cdot t$$

On trace  $\frac{1}{[\text{AcOEt}]_t}$  en fonction du temps avec  $[\text{AcOEt}]_t = [\text{AcOEt}]_0 - [\text{EtOH}]_t$ .

Il s'agit bien d'une droite et la pente permet de déterminer  $k = 0,193 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$$\text{Le temps de demi-réaction vaut : } \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [\text{AcOEt}]_0} = 520 \text{ s}$$