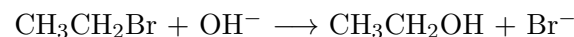


Corrigé partie chimie du DM n°3

1 Substitution sur le bromoéthane

On étudie, à 25°C, l'action d'une solution de soude diluée sur le bromoéthane ; la réaction totale a pour équation :



1. (a) Pour une réaction d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, on peut écrire :

$$v = k [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

où k est la constante de vitesse.

Comme les coefficients stœchiométriques des deux réactifs sont égaux et que leurs concentrations initiales sont égales, nous avons à tout instant $t > 0$:

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}] = [\text{OH}^-]$$

et donc :

$$v = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k [\text{OH}^-]^2$$

ce qui est une équation différentielle à variables séparables. Le temps de demi-réaction est celui pour lequel $[\text{OH}^-](\tau_{1/2}) = C_0/2$, ce qui conduit à :

$$\int_{C_0}^{C_0/2} \frac{d[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]^2} = -k \int_0^{\tau_{1/2}} dt = -k\tau_{1/2}$$

et donc :

$$k\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0}$$

Pour montrer que cette loi est vérifiée, il faut montrer que $1/C_0$ est une fonction linéaire de $\tau_{1/2}$. Une régression linéaire sur les couples $(\tau_{1/2}, 1/C_0)$ donne un coefficient de corrélation $r = 0,999984 > 0,99$, ce qui confirme la loi.

- (b) k est la pente de la droite obtenue par la régression linéaire précédente. On trouve alors :

$$k = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

2. D'après la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

En posant $T_1 = 298 \text{ K}$ et $T_2 = 313 \text{ K}$ (températures en K), nous obtenons :

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{\exp(-E_a/RT_2)}{\exp(-E_a/RT_1)} = \exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

et donc :

$$k(T_2) = k(T_1) \exp\left(\frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \stackrel{\text{AN}}{=} 5,1 \cdot 10^{-1} \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

d'où on tire que :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(T_2)C_0} \stackrel{\text{AN}}{=} 39 \text{ min}$$

L'élévation de température a donc fortement augmenté la vitesse de réaction.

3. On a maintenant :

$$[\text{EtBr}] = a ; [\text{OH}^-] = b$$

- (a) À l'instant $t > 0$ les concentrations des deux réactifs deviennent :

$$[\text{EtBr}] = a - x \quad \text{et} \quad [\text{OH}^-] = b - x$$

et

$$v = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k [\text{EtBr}] [\text{OH}^-] \iff \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

ce qui est encore une équation différentielle à variables séparables.

- (b) On obtient donc :

$$\int_0^x \frac{dx'}{(a-x')(b-x')} = k \int_0^t dt' = k t$$

d'où :

$$\frac{1}{b-a} \left[\int_0^x \frac{dx'}{a-x'} - \int_0^x \frac{dx'}{b-x'} \right] = k t$$

et donc :

$$\frac{1}{b-a} [-\ln(a-x) + \ln(a) + \ln(b-x) - \ln(b)] = k t$$

soit finalement :

$$\boxed{\frac{1}{b-a} \ln \left(\frac{(b-x)a}{(a-x)b} \right) = k t}$$

- (c) Le temps de demi-réaction correspond à la disparition du réactif le moins concentré, c'est à dire EtBr puisque $a < b$:

$$[\text{EtBr}](\tau_{1/2}) = a/2 \iff x(\tau_{1/2}) = a/2$$

ce qui entraîne :

$$\boxed{k\tau_{1/2} = \frac{1}{b-a} \ln \left(\frac{2b-a}{b} \right)}$$

A.N. à 25°C : $\tau_{1/2} = 82 \text{ min}$