Correction

Cinétique chimique

Hydrolyse d'halogénoalcanes

1 La réaction implique des ions de conductivités différentes, elle peut donc être suivie par conductimétrie. D'après la loi de Kohlrausch,

$$\sigma(t) = \lambda_{X^-}[X^-] + \lambda_{HO^-}[HO^-] + \lambda_{Na^+}[Na^+]\,.$$

Les ions Na^+ sont spectateurs, donc leur concentration ne varie pas, et ils sont apportés en même concentration que HO^-, donc

$$[Na^+](t) = [HO^-]_0\,.$$

De plus, un tableau d'avancement montre que

$$\begin{cases} [X^-] = x(t) \\ [HO^-](t) = [HO^-]_0 - x(t) \end{cases} \qquad \text{d'où} \qquad [X^-](t) = [HO^-]_0 - [HO^-](t)\,.$$

En injectant dans la loi de Kohlrausch et en réorganisant,

$$\sigma(t) = (\lambda_{X^-} + \lambda_{Na^+})[HO^-]_0 + (\lambda_{HO^-} - \lambda_{X^-})[HO^-](t)$$

et par conséquent

$$\boxed{[HO^-](t) = \frac{\sigma(t) - (\lambda_{X^-} + \lambda_{Na^+})[HO^-]_0}{\lambda_{HO^-} - \lambda_{X^-}}\,.}$$

A - Hydrolyse du 1-bromopropane

2 À partir des expériences 1 à 3, on constate que la vitesse initiale v_0 est **proportionnelle à $[RBr]_0$** lorsque $[HO^-]_0$ est fixée. À partir des expériences 1, 4 et 5, on constate qu'elle est également **proportionnelle à $[HO^-]_0$** lorsque $[RBr]_0$ est fixée.

3 La vitesse initiale dépend des deux concentrations, on peut donc exclure un mécanisme de type S_N1 et imaginer qu'il s'agit d'une S_N2 avec $p = q = 1$,

$$\boxed{v = k[RX][HO^-]\,.}$$

On détermine la constante de vitesse à partir d'une des expériences (n'importe laquelle),

$$\boxed{k = \frac{v_0}{[RBr]_0[HO^-]_0} = 8{,}0 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}\,.}$$

4 On se place dans les conditions de l'expérience ❻, donc $[RBr]_0 = [HO^-]_0$ et plus largement $[RBr](t) = [HO^-](t)$ car le nombre stœchiométrique est le même. La loi de vitesse s'écrit donc sous forme apparente

$$v = k[HO^-]^2$$

d'où on déduit

$$v \underset{\text{BM}}{\uparrow} = -\frac{d[HO^-]}{dt} \underset{\text{LV}}{\uparrow} = k[HO^-]^2$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

que l'on intègre par séparation des variables,

$$-\int_{[HO^-](0)}^{[HO^-](t)} \frac{d[HO^-]}{[HO^-]^2} = k\int_0^t dt$$
$$\frac{1}{[HO^-](t)} - \frac{1}{[HO^-]_0} = kt$$
$$\frac{1}{[HO^-](t)} = \frac{1+k[HO^-]_0 t}{[HO^-]_0}$$
$$\boxed{[HO^-](t) = \frac{[HO^-]_0}{1+k[HO^-]_0 t}.}$$

5 Le calcul précédent montre que la courbe représentant $1/[HO^-](t)$ en fonction de t est une droite de pente k si l'hypothèse est valable. Le calcul et le tracé de la figure 1 confirment la validité de l'hypothèe.

t (s)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$[HO^-](t)$ (mmol · L^{-1})	10,0	8,33	7,14	6,25	5,56	5,00	4,55	4,17	3,85
$1/[HO^-](t)$ (L · mmol^{-1})	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,22	0,24	0,26

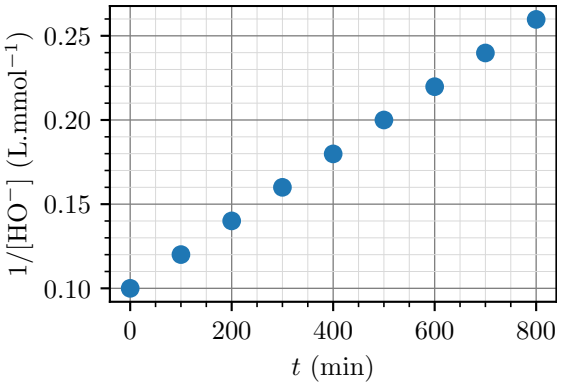


Figure 1 – Hydrolyse du 1-bromopropane.

> *Il y a une erreur dans l'énoncé, la valeur de la constante de vitesse que l'on peut déduire de la courbe est incohérente avec celle déterminée précédemment.*

B - Hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane

6 On part toujours de proportions stœchiométriques. Dans l'hypothèse d'un mécanisme de type S_N2, les calculs sont identiques au cas précédent, mais les points ne sont pas du tout alignés, comme le montre la figure 2.

t (s)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$[HO^-](t)$ (mmol · L^{-1})	10,00	8,20	6,75	5,50	4,52	3,71	3,04	2,47	2,04
$1/[HO^-](t)$ (L · mmol^{-1})	0,10	0,12	0,15	0,18	0,22	0,27	0,33	0,40	0,49
$\ln \frac{[HO^-](t)}{[HO^-]_0}$	0,0	−0,20	−0,40	−0,60	−0,80	−1,00	−1,19	−1,40	−1,60

7 Dans l'hypothèse d'un mécanisme S_N1 d'ordre global 1,

$$v \underset{\uparrow \text{BM}}{=} -\frac{d[HO^-]}{dt} \underset{\uparrow \text{LV}}{=} k[HO^-]$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr

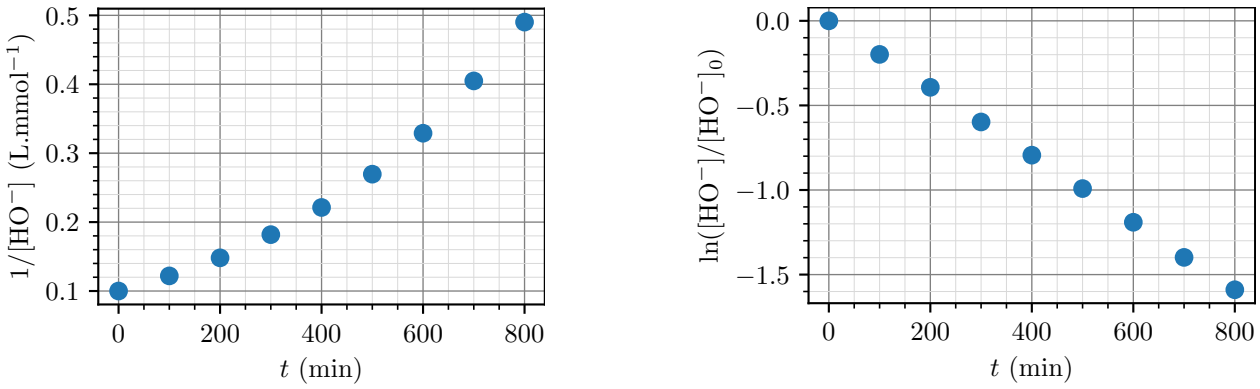


Figure 2 – Hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane.

que l'on intègre par séparation des variables jusqu'à trouver une expression linéaire,

$$\int_{[\mathrm{HO}^-](0)}^{[\mathrm{HO}^-](t)} \frac{\mathrm{d}[\mathrm{HO}^-]}{[\mathrm{HO}^-]} = -k \int_0^t \mathrm{d}t$$

$$\boxed{\ln \frac{[\mathrm{HO}^-](t)}{[\mathrm{HO}^-]_0} = -kt}$$

La courbe, tracée figure 2, montre des points bien alignés, ce qui valide l'hypothèse. La constante de vitesse correspond à l'opposé du coefficient directeur,

$$\boxed{k = 2 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}\,.}$$

BY-NC-SA

© Étienne Thibierge, www.etienne-thibierge.fr