

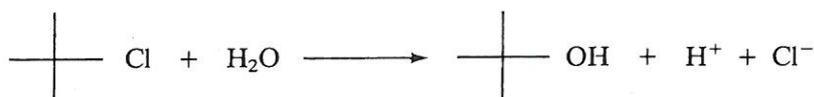
Réf: Chimie Organique Expérimentale
 n Blanchard-Desce, Bruno Fosset
 François Guyot, Ludovic Jullien,
 Serge Palacin
 Hermann p167

2) SOLVOLYSE DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE

\$

⊖

⊕



M

- bechers de 100 ml et de 50 ml
- bain thermostaté
- conductimètre
- cellule conductimétrique
- chronomètre
- agitateur en verre
- bain de glace

P

- chloro-2 méthyl-2 propane (chlorure de tertiobutyle)
- acétone
- eau distillée

Mode opératoire

Placer dans un becher de 100 ml 25 g d'eau (25 ml). Préparer dans un becher de 50 ml une solution de 1 ml de chlorure de tertiobutyle dans 25 g d'acétone (31,5 ml). Introduire les deux bechers dans le bain thermostaté ($t = 20^\circ\text{C}$). Plonger la cellule conductimétrique dans l'eau. Ajouter la solution de chlorure de tertiobutyle et déclencher à cet instant le chronomètre. Mesurer la résistance de la cellule toutes les minutes pendant environ trente minutes. Les intervalles de temps doivent être impérativement constants. Agiter régulièrement la solution avec la baguette en verre ; la solution ne doit pas être agitée lors des mesures conductimétriques.

Reproduire l'expérience avec les conditions expérimentales suivantes :

- 20 g d'eau, 30 g d'acétone et 1 ml de chlorure de tertiobutyle.
- 30 g d'eau, 20 g d'acétone et 0,2 ml de chlorure de tertiobutyle.

Reproduire l'expérience à des températures variables.

Discussion

1) En première approximation, la conductance d'une solution (inverse de la résistance R) est une fonction linéaire des concentrations des différents ions.

Dans le cas présent, en négligeant les ions du solvant, nous obtenons :

$$1/R = \alpha (\lambda_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-])$$

α dépend de la cellule de mesure.

Soit a la concentration initiale en chlorure de tertibutyle et $a - x$ la concentration à l'instant t :

$$1/R = \alpha (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) x$$

En supposant une loi de vitesse du premier ordre en chlorure d'alkyle, nous obtenons :

$$kt = Ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \quad \text{et} \quad k(t_2 - t_1) = Ln \left(\frac{a-x_1}{a-x_2} \right)$$

et donc :

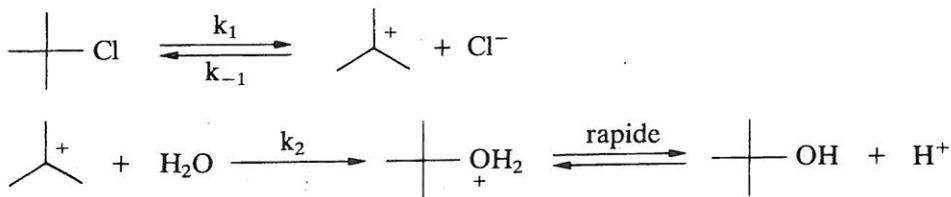
$$x_1 = a [1 - \exp [k(t_2 - t_1)]] + x_2 \exp [k(t_2 - t_1)]$$

En multipliant cette dernière expression par $\alpha (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})$ nous obtenons :

$$1/R_1 = \alpha a (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) [1 - \exp [k(t_2 - t_1)]] + 1/R_2 \exp [k(t_2 - t_1)].$$

La méthode de Guggenheim consiste à mesurer R à des intervalles de temps $\Delta t = t_2 - t_1$ égaux et à porter $1/R_n = f(1/R_{n+1})$. La courbe obtenue (dans le cas d'une cinétique d'ordre 1) est une droite de pente $\exp(k\Delta t)$. L'avantage de cette méthode est de s'affranchir de la détermination précise de a .

2) Le mécanisme réactionnel admis pour les réactions de substitutions nucléophiles SN_1 est :



En appliquant l'hypothèse d'une concentration quasi-stationnaire en carbocation, la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k_1 [\text{RCl}] \left(1 + \frac{k_{-1} [\text{Cl}^-]}{k_2 [\text{H}_2\text{O}]} \right)^{-1}$$

Dans l'hypothèse où $k_{-1} [\text{Cl}^-]$ est négligeable devant $k_2 [\text{H}_2\text{O}]$ (ce qui est le cas, vu les différences de concentration et de nucléophilie des deux espèces), la loi de vitesse s'écrit $v = k_1 [\text{RCl}]$.

La constante de vitesse k_1 dépend du pouvoir ionisant et dissociant du solvant. Ceci est en partie mesuré par la permittivité diélectrique relative du solvant.

Constantes diélectriques relatives des mélanges eau-acétone :

% en eau (poids)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
ϵ_r	78,0	73,0	67,0	61,0	54,6	48,2	41,8	35,7	29,6	24,0	19,1

Le pouvoir ionisant et surtout dissociant décroît avec ϵ_r ; donc, pour différents mélanges eau-acétone, k_1 décroît lorsque le solvant est enrichi en acétone.

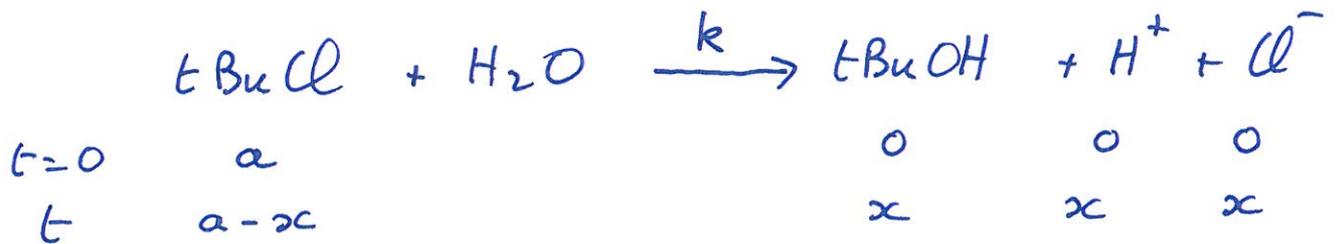
3) La mesure de k_1 à différentes températures permet de mesurer l'énergie d'activation de la réaction en supposant la loi d'Arrhénius vérifiée $k_1 = A \exp(-E_a/RT)$ et en traçant $\text{Log } k_1$ en fonction de $1/T$.

Bibliographie

J. Rose, *Advanced Physico-Chemical Experiments*, p. 153, Sir Isaac Pitman and Sons Ltd.

Cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertibutyle :

précision sur la démonstration



ordre 1 par rapport à $t\text{BuCl}$:

$$v = k[t\text{BuCl}] = k(a-x)$$

$$\begin{aligned} \text{or } v &= -\frac{d[t\text{BuCl}]}{dt} = \frac{d[\text{H}^+]}{dt} \\ &= -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x) \Rightarrow \frac{dx}{a-x} = k dt$$

$$\left[-\ln(a-x) \right]_0^x = k \left[t \right]_0^t$$

$$-\ln(a-x) - (-\ln a) = kt$$

$$\ln a - \ln(a-x) = kt$$

$$\boxed{\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt}$$

La conductivité de la solution est donnée par :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{H^+}^{\circ} [H^+] + \lambda_{Cl^-}^{\circ} [Cl^-] \\ &= x \lambda_{H^+}^{\circ} + x \lambda_{Cl^-}^{\circ}\end{aligned}$$

$$\sigma = x (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ})$$

D'après la loi de vitesse on a :

$$k t_2 = \ln \frac{a}{a-x_2} \quad k t_1 = \ln \frac{a}{a-x_1}$$

$$\begin{aligned}k(t_2 - t_1) &= \ln \frac{a}{a-x_2} - \ln \frac{a}{a-x_1} \\ &= \ln \frac{a}{a-x_2} + \ln \frac{a-x_1}{a}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow k(t_2 - t_1) = \ln \left(\frac{a-x_1}{a-x_2} \right)$$

$$\searrow \quad e^{k(t_2 - t_1)} = \frac{a-x_1}{a-x_2}$$

$$a e^{k(t_2 - t_1)} - x_2 e^{k(t_2 - t_1)} = a - x_1$$

$$a \left[e^{k(t_2-t_1)} - 1 \right] - x_2 e^{k(t_2-t_1)} = -x_1$$

$$x_1 = a \left[1 - e^{k(t_2-t_1)} \right] + x_2 e^{k(t_2-t_1)}$$

$$\text{Or } \sigma = x \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{\text{ac}^-}^{\circ} \right)$$

$$\Rightarrow x_1 \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{\text{ac}^-}^{\circ} \right) = a \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{\text{ac}^-}^{\circ} \right) \left[1 - e^{k(t_2-t_1)} \right] + x_2 \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{\text{ac}^-}^{\circ} \right) e^{k(t_2-t_1)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\sigma_1 = \text{constante} + \sigma_2 e^{k(t_2-t_1)}}$$

avec

$$\text{constante} = a \left(\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{\text{ac}^-}^{\circ} \right) \left[1 - e^{k(t_2-t_1)} \right]$$

car tous les intervalles de temps sont égaux

$$\Rightarrow \sigma_n = f(\sigma_{n+1}) \text{ est une droite de pente } e^{kat}$$