

But: Retrouver k_1 par $\neq$ température pour obtenir Ea.

Réf: Chimie Organique Expérimentale
 R. Blanchard-Descor, Bruno Fomet
 François Guyot, Ludovic Jullien,
 Serge Palacin
 Hermann p167

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

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

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

$$k_1 = Ln \left(\frac{a}{a-x} \right) \text{ et } k (t_2 - t_1) = Ln \left(\frac{a-x_1}{a-x_2} \right)$$

et donc:

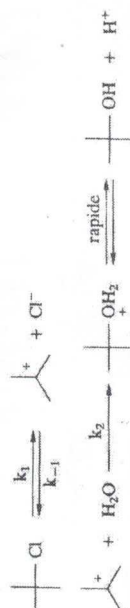
$$x_1 = a [1 - \exp [k(t_2 - t_1)]] + x_2 \exp [k(t_2 - t_1)]$$

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 $1/R_n + 1$. 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:

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

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 $v = k_1 [\text{RCI}]$.

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.

Aquisition Latis Pro | On peut faire $\oplus$ court
 - Tc $\approx$ 30s | pas besoin de moy
 ne dépasser pas

2) SOLVOLYSE DU CHLORURE DE TERTIBUTYLE

\$

⊖ ⊕



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

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:

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

α dépend de la cellule de mesure.

CC. coeff dir 1,02
 Br. coeff dir 1,32

SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES

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.

Solvolyse du chlorure de Tertiobutyle

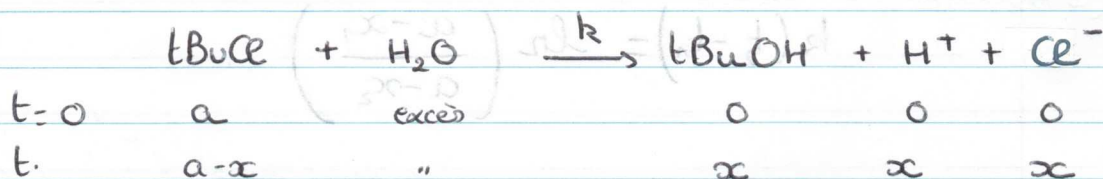
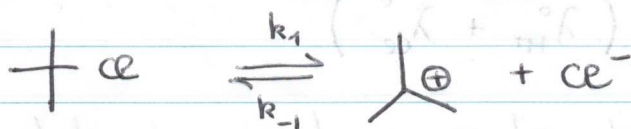
Blandford p167

But retrouver k pour $\neq T^\circ$ et obtenir E_a .

→ Méthode de Guggenheim:

mesure de R ($1/\sigma$) à des intervalles de tps $\Delta t = t_2 - t_1$ égaux et avoir $\frac{1}{R} = f(1/R_{n+1})$. La courbe obtenue (dans le cas d'une cinétique d'ordre 1) est une droite de pente $\exp(k \Delta t)$.

→ Cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle



Ordre 1 par rapport à $tBuCl$:

$$v = k[tBuCl] = k(a-x)$$

$$v = -\frac{d[tBuCl]}{dt} = \frac{d[H^+]}{dt}$$

$$-\frac{d[a-x]}{dt} = \frac{d(x)}{dt}$$

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

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

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

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

Conductivité de la solution donnée par :

$$\sigma = \lambda_{H^+}^{\circ} [H^+] + \lambda_{ce^-}^{\circ} [ce^-]$$

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

D'après la loi de vitesse au temps t_1 et t_2 on a :

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

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

$$\exp[k(t_2 - t_1)] = \frac{a-x_1}{a-x_2}$$

$$(a-x_2) \left(\exp[k(t_2 - t_1)] \right) = a-x_1$$

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

$$a(1 - \exp[k(t_2 - t_1)])$$

$$x (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{ce^-}^{\circ})$$

$$\underbrace{x_1 (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{ce^-}^{\circ})}_{\sigma_1} = \underbrace{x_2 (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{ce^-}^{\circ})}_{\sigma_2} \exp[k(t_2 - t_1)] + a (\lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{ce^-}^{\circ}) [1 - \exp[k(t_2 - t_1)]]$$

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

$$\downarrow$$

$$a(\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{ce^-}^0) [1 - e^{k(t_2 - t_1)}]$$

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

La conductivité de la solution est donnée par :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{H^+}^0 [H^+] + \lambda_{Cl^-}^0 [Cl^-] \\ &= x \lambda_{H^+}^0 + x \lambda_{Cl^-}^0\end{aligned}$$

$$\sigma = x (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)$$

D'après la loi de vitesses on a :

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{Or } \sigma = x (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)$$

$$\Rightarrow \underbrace{x_1 (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)}_{\sigma_1} = a (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \left[1 - e^{k(t_2 - t_1)} \right]$$

$$+ \underbrace{x_2 (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)}_{\sigma_2} e^{k(t_2 - t_1)}$$

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

avec
constante = $a (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \left[1 - e^{k(t_2 - t_1)} \right]$

car tous les intervalles de temps sont égaux

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

$T = 17^{\circ}\text{C}$		$T_2 =$	$T_3 = 4^{\circ}\text{C}$	
t	σ (mS/cm)	49.54 ms/cm 305:457		
1 min	0,381	7,48	0,112	
2	0,613	12,48	0,173	
3	0,902	17,11	0,212	
4	1,179	23,47	0,238	
5	1,442	24,89	0,257	
6	1,698	27,77	0,273	
7	1,930	29,05	0,257	
8	2,166	30,79	0,273	
9	2,389	32,44	0,293	
10	2,638	33,53	0,304	
11	2,837	34,35	0,299	
12	3,0021	35,36	0,313	
13	3,304	35,80	0,325	
14	3,509	36,30	0,332	
15	3,712	36,68	0,344	
16	3,899	37,21	0,355	
17	4,084	37,50	0,365	
18	4,35	37,69	0,376	
19	4,63	37,94	0,386	
20	4,87	38,15	0,396	
21	5,17	38,36	0,404	
22	5,36	38,50	0,422	
23	5,51	38,78	0,432	
24	5,75	38,92	0,441	
25	5,95	39,05	0,451	
26, 175	6,18	39,33	0,460	
27	6,29	39,40	0,469	
28	6,48	39,44	0,478	
29	6,64	39,49	0,486	
30	6,79	39,59	0,495	