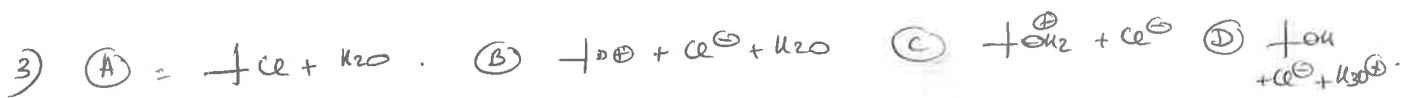
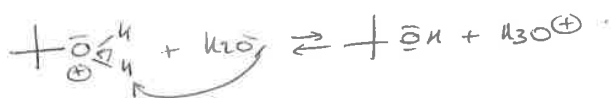


# Cours TP 9. Cinétique d'hydrolyse / par conductimétrie.

- 1) RCl tertiaire  $\Rightarrow$  C électrophile encombré = défavorise SN2  
 $R^{\oplus}$  tertiaire stabilisé par effet donneur des alkyles  
 (hyperconjugaison) = favorise SN1  
 +  $H_2O$  mauvais nucléophile par rapport  $\approx HO^{\ominus}$   
 + solvant polaire protique qui stabilise  $R^{\oplus} \Rightarrow$  favorise SN1



- 4) 1<sup>ère</sup> étape monomoléculaire cinétiquement déterminante  $E_{a1} > E_{a2}, E_{a3}$

$\hookrightarrow v = v_1 = k [RCl]^1$

- 5) 1<sup>ère</sup> étape cinétiquement déterminante avec état de transition tardif.

$\hookrightarrow$  D'après le postulat de Hammond, le 1<sup>er</sup> complexe activé a une structure proche du carbocation chargé.

$\hookrightarrow$  tout ce qui stabilise  $R^{\oplus}$ , stabilise ce complexe activé, donc abaisse  $E_{a1}$  et augmente  $v_1$  donc  $v$

$\hookrightarrow$  l'eau étant  $\oplus$  polaire que l'acétone, l'eau pure stabilisera plus  $R^{\oplus}$  qu'un mélange eau/acétone et augmentera donc la vitesse de la réaction

6)

	$R_{Cl} + k_{20} = R_{O_2} + n^{+} + ce^{-}$				
FI	$c_0$	/	0	0	0
EF	$c_0 - x$	/	$x$	$x$	$x$

$$v = \frac{-d[R_{Cl}]}{dt} = k[R_{Cl}]^1$$

$$\hookrightarrow \text{par int\u00e9gration} : [R_{Cl}] = [R_{Cl}]_0 e^{-kt}$$

$$\Rightarrow (c_0 - x) = c_0 e^{-kt}$$

$$\Rightarrow x = c_0 (1 - e^{-kt})$$

$$\sigma(t) = \lambda^{\circ} n^{+} [n^{+}] + \lambda^{\circ} ce^{-} [ce^{-}]$$

$$\sigma(t) = (\lambda^{\circ} n^{+} + \lambda^{\circ} ce^{-}) x$$

$$\sigma(t) = (\lambda^{\circ} n^{+} + \lambda^{\circ} ce^{-}) c_0 (1 - e^{-kt})$$

7)

$$\begin{aligned} \sigma(t + \Delta t) &= (\lambda^{\circ} n^{+} + \lambda^{\circ} ce^{-}) c_0 (1 - e^{-k(t + \Delta t)}) \\ &= (\lambda^{\circ} n^{+} + \lambda^{\circ} ce^{-}) c_0 (1 - e^{-kt} e^{-k\Delta t}) \\ &= \underbrace{(\lambda^{\circ} n^{+} + \lambda^{\circ} ce^{-}) c_0 (1 - e^{-kt})}_{\sigma(t)} + e^{-kt} - e^{-kt} e^{-k\Delta t} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \sigma(t + \Delta t) = \sigma(t) + (\lambda^{\circ} n^{+} + \lambda^{\circ} ce^{-}) c_0 e^{-kt} (1 - e^{-k\Delta t})$$

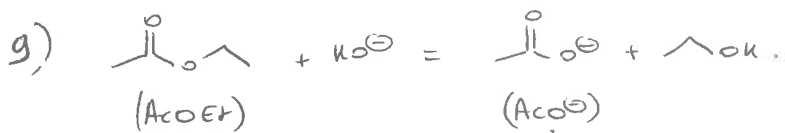
$$\Rightarrow \ln(\sigma(t + \Delta t) - \sigma(t)) = \underbrace{\ln((\lambda^{\circ} n^{+} + \lambda^{\circ} ce^{-}) c_0 (1 - e^{-k\Delta t}))}_{\text{constante } \alpha} - kt$$

$\hookrightarrow \ln(\sigma(t + \Delta t) - \sigma(t))$  est une fonction affine de  $t$  de pente  $-k$

8)  $\sigma = k \cdot G \Rightarrow \ln(kG(t + \Delta t) - kG(t)) = \ln k + \ln(G(t + \Delta t) - G(t)) = \alpha - kt$

$$\Rightarrow \ln(G(t + \Delta t) - G(t)) = \underbrace{\alpha - \ln k}_{\text{constante}} - kt \Rightarrow \text{pas d'impact sur la pente} = -k$$

$\Rightarrow$  pas besoin d'\u00e9talonner



10) Doc 2 = étape 1 ⊕ lente = impose sa vitesse à l'ensemble du processus = étape cinétiquement déterminante →  $v = k [\text{HO}^-]^1 [\text{AcOEt}]^1$

↳ Acte élémentaire → ordres partiels = coef stoechiométriques (loi Van't Hoff)

11) Simplification de l'expression de la vitesse →  $[\text{HO}^-]_0 = [\text{AcOEt}]_0$   
 ↳  $[\text{HO}^-] = [\text{AcOEt}]$ .

↳  $v = -\frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = k[\text{HO}^-]^2$  → intégration possible selon 1 seule concentration

12)

	AcOEt + HO <sup>-</sup> = AcO <sup>-</sup> + EtOH				Na <sup>+</sup>
t=0	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>	0	0	C <sub>0</sub>
t	C <sub>0</sub> -x	C <sub>0</sub> -x	x	x	C <sub>0</sub>
t∞	0	0	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub>

$$v = -\frac{d[\text{HO}^-]}{dt} = -\frac{d(C_0-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[\text{HO}^-]^2 = k(C_0-x)^2$$

$$\text{↳ } \frac{dx}{(C_0-x)^2} = k dt$$

$$\text{↳ par intégration } \frac{1}{C_0-x} - \frac{1}{C_0} = kt \Rightarrow [\text{HO}^-] = C_0-x = \frac{1}{\frac{1}{C_0} + kt}$$

$$[\text{AcO}^-] = x = C_0 - \frac{1}{\frac{1}{C_0} + kt}$$

13) espèces chargées. → suivi par conductimétrie sans oublier le contre ion Na<sup>+</sup>

↳ λ<sup>0</sup>HO<sup>-</sup> >> λ<sup>0</sup>AcO<sup>-</sup> ⇒ forte variation de σ au cours de la réaction.

$$14) \quad \sigma = \lambda^{\circ} \text{Na}^+ [\text{Na}^+] + \lambda^{\circ} \text{HO}^- [\text{HO}^-] + \lambda^{\circ} \text{Aco}^- [\text{Aco}^{\ominus}]$$

$$\sigma = \lambda^{\circ} \text{Na}^+ c_0 + \lambda^{\circ} \text{HO}^- (c_0 - x) + \lambda^{\circ} \text{Aco}^- x$$

$$\sigma_0 = \lambda^{\circ} \text{Na}^+ c_0 + \lambda^{\circ} \text{HO}^- c_0$$

$$\sigma_{\infty} = \lambda^{\circ} \text{Na}^+ c_0 + \lambda^{\circ} \text{Aco}^- c_0$$

$$\Rightarrow \left[ \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma} = \frac{(\lambda^{\circ} \text{Aco}^- - \lambda^{\circ} \text{HO}^-) x}{(\lambda^{\circ} \text{Aco}^- - \lambda^{\circ} \text{HO}^-) (c_0 - x)} = \frac{x}{c_0 - x} = \frac{c_0 - \frac{1}{\frac{1}{c_0} + kt}}{\frac{1}{\frac{1}{c_0} + kt}} = c_0 k t \right]$$

$$15) \quad \hookrightarrow \sigma - \sigma_0 = c_0 k t (\sigma_{\infty} - \sigma)$$

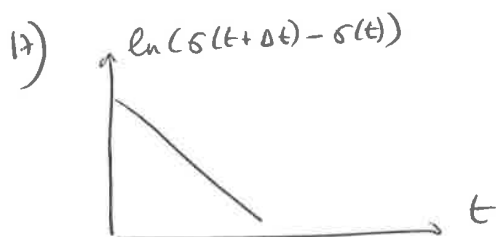
$$\hookrightarrow \frac{\sigma_0 - \sigma}{t} = c_0 k \sigma - c_0 k \sigma_{\infty}$$

$\hookrightarrow$  tracer  $\frac{\sigma_0 - \sigma}{t}$  en fonction de  $\sigma \Rightarrow$  pente =  $c_0 k$  avec droite qui valide ordre global = 2.

$$16) \quad \sigma = K G \quad \rightarrow \quad \frac{K G_0 - K G}{t} = c_0 k K G - c_0 k K G_{\infty}$$

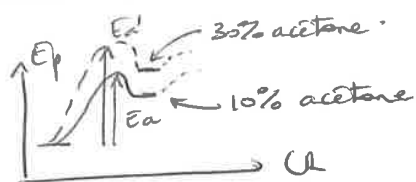
$\hookrightarrow$  la constante de cellule  $K$  se simplifie dans cette relation, sa valeur n'a donc pas d'impact sur le résultat de l'expérience.

$\Rightarrow$  pas besoin d'étalonner le conductimètre

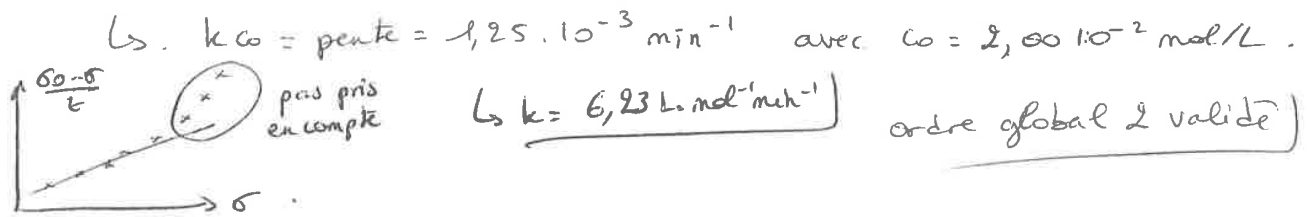


$$\text{pente} = -k \quad \rightarrow \quad k = 1,31 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

18)  $k \hookrightarrow$  donc  $\nu \hookrightarrow$  quand % acétone  $\uparrow$  car la polarité du solvant  $\downarrow$ .  $\Rightarrow$  cohérent avec Q5.



19) Régression linéaire sur les premiers points (d'erreurs trop grandes après)



20) Dégénérescence de l'ordre avec  $[NO^-]_0 \ll [AcOEt]_0 \Rightarrow [AcOEt]_0 \approx [AcOEt]$ .

$$\begin{aligned} \text{↳ } v &= k_{app} [NO^-] & k_{app} &= k [AcOEt]_0 \\ &= -\frac{d[NO^-]}{dt} \end{aligned}$$

par intégration =  $[NO^-] = C_0 \exp(-k_{app}t) = C_0 - x$ .

$$\text{↳ } \sigma - \sigma_{\infty} = (\lambda^{\circ} NO^- - \lambda^{\circ} AcO^-) (C_0 - x) = (\lambda^{\circ} NO^- - \lambda^{\circ} AcO^-) C_0 \exp(-k_{app}t)$$

$$\text{↳ } \ln(\sigma - \sigma_{\infty}) = \ln((\lambda^{\circ} NO^- - \lambda^{\circ} AcO^-) C_0) - k_{app}t$$

↳ tracer  $\ln(\sigma - \sigma_{\infty})$  en fonction de  $t \rightarrow$  droite qui valide un ordre partiel = 1

21) sources d'incertitude =  $\sigma \rightarrow$  précision  $\Delta m.s/m$ .

$t \rightarrow$  précision  $\Delta s$

mais  $\sigma_0 \rightarrow \oplus$  grande imprécision !

1<sup>ère</sup> exp = tracé de  $\ln(\sigma(t+\Delta t) - \sigma(t))$  en fonction de  $t \rightarrow$  pas de  $\sigma_0$  donc moins d'imprécisions

2<sup>ème</sup> exp = tracé de  $\frac{\sigma_0 - \sigma}{t}$  en fonction de  $\sigma$ .

↳ la  $\oplus$  forte imprécision de  $\sigma_0$  impacte le

tracé  $\Rightarrow$  à fort  $\sigma$  (obtenu à  $t$  proche de 0)  $\Rightarrow \frac{\sigma_0 - \sigma}{t}$

donnera donc des points avec une plus grande incertitude qui sortent de l'évolution affine.