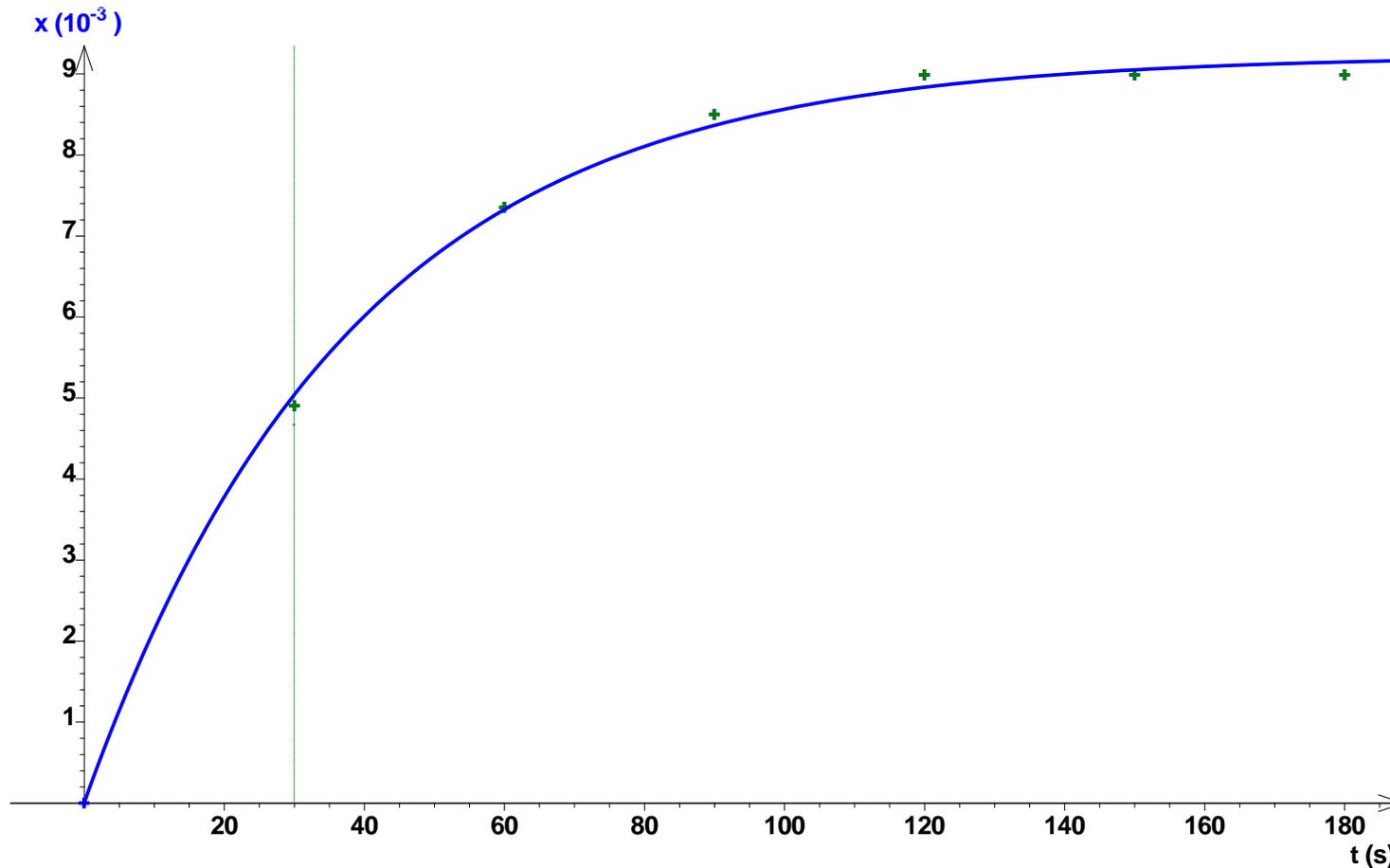


Tout ce qu'il y a derrière un **suivi cinétique**
(tout ce qu'il peut nous apporter) :



- *Vitesse de réaction*
- *Ordre d'une réaction*
- *Validation d'un mécanisme réactionnel*
- *Détermination d'une énergie d'activation*

1^{ère} partie :

*Validation d'un mécanisme réactionnel
par l'exploitation d'un suivi cinétique*

« *mécanisme réactionnel* »

« *suivi cinétique* »

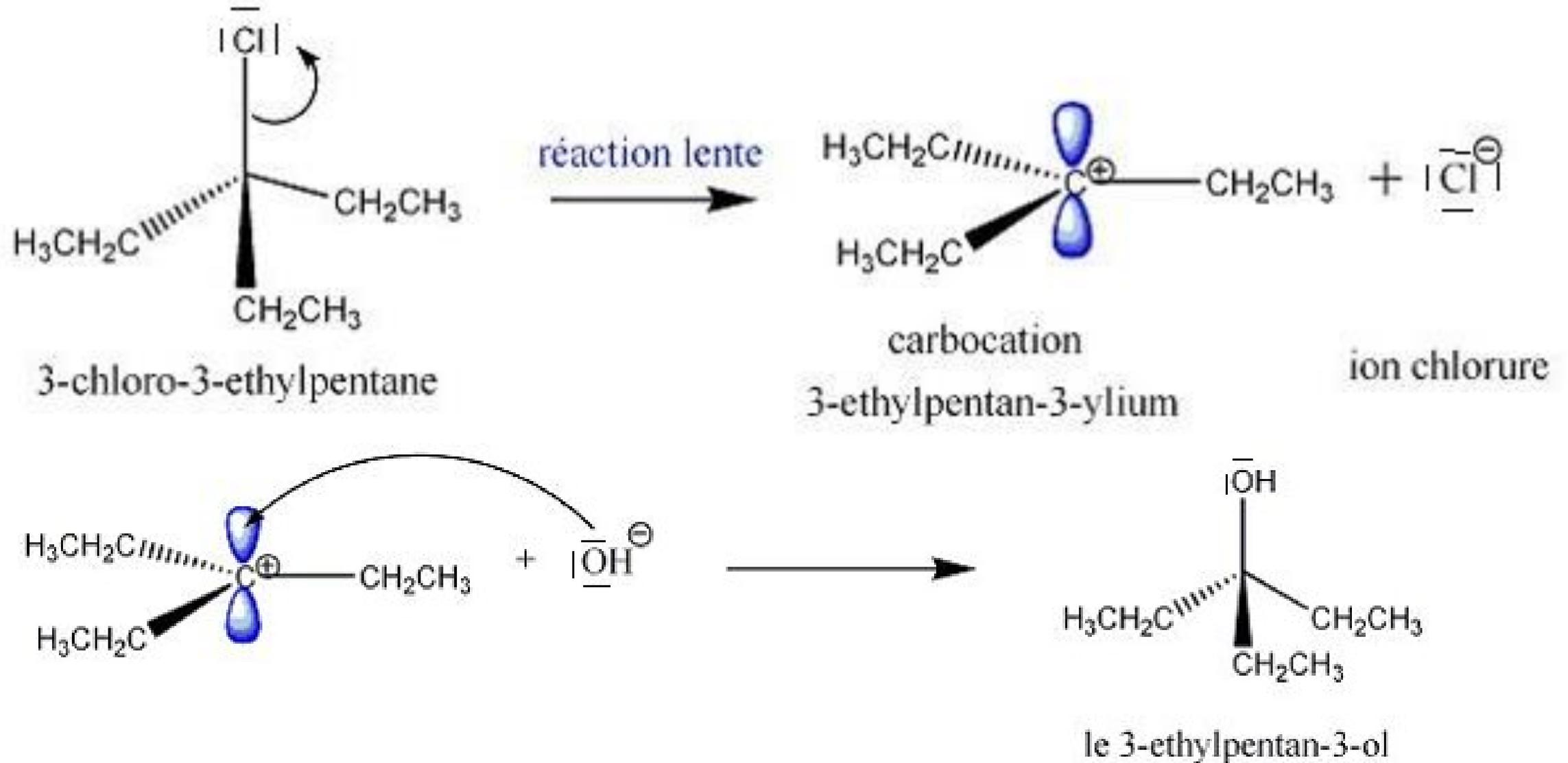
La réaction : $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Substitution De Cl par OH

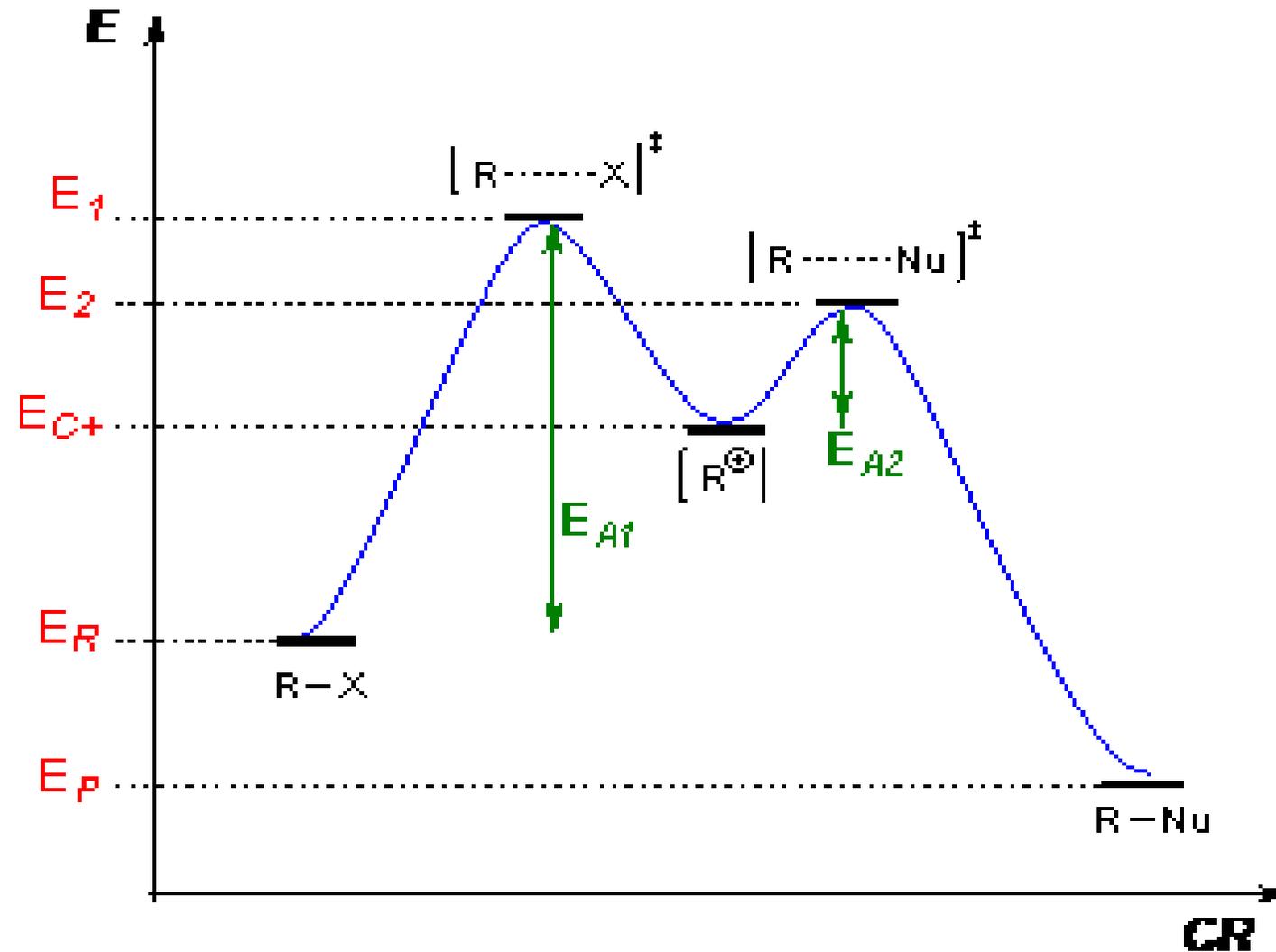
Substitution *nucléophile*

Deux mécanismes envisagés : « **SN1** » ou « **SN2** »

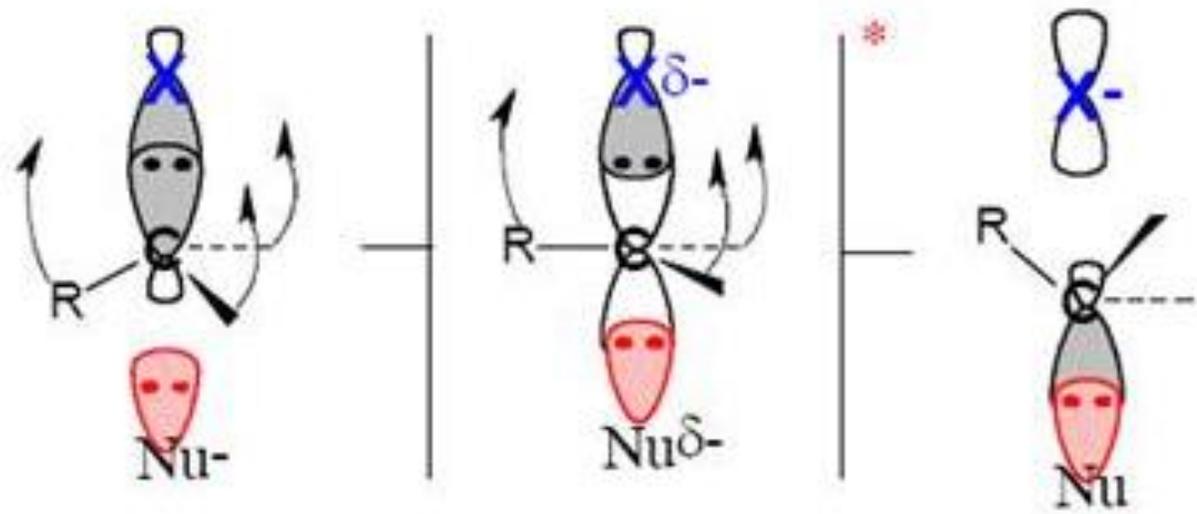
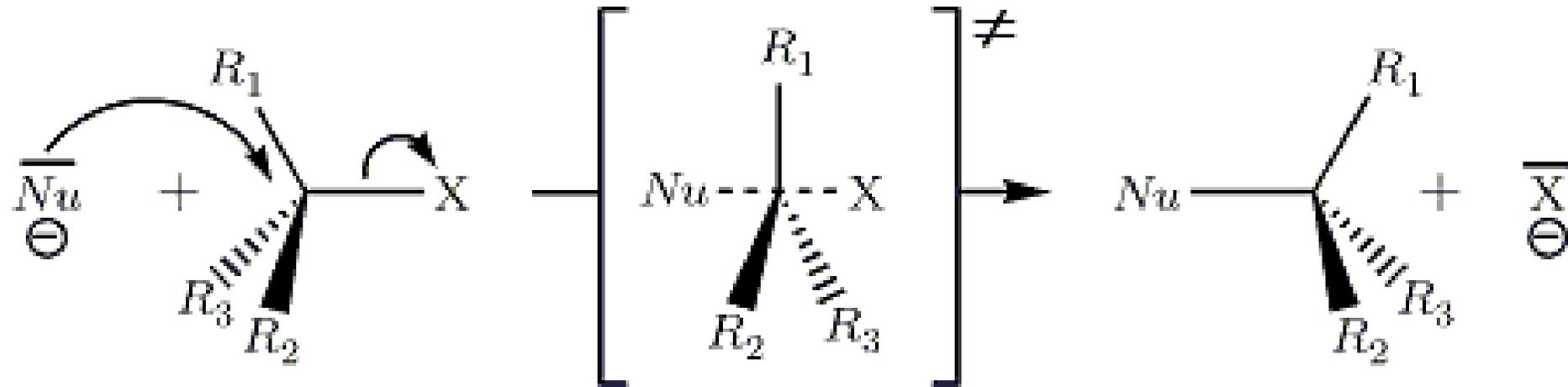
SN1. le mécanisme:



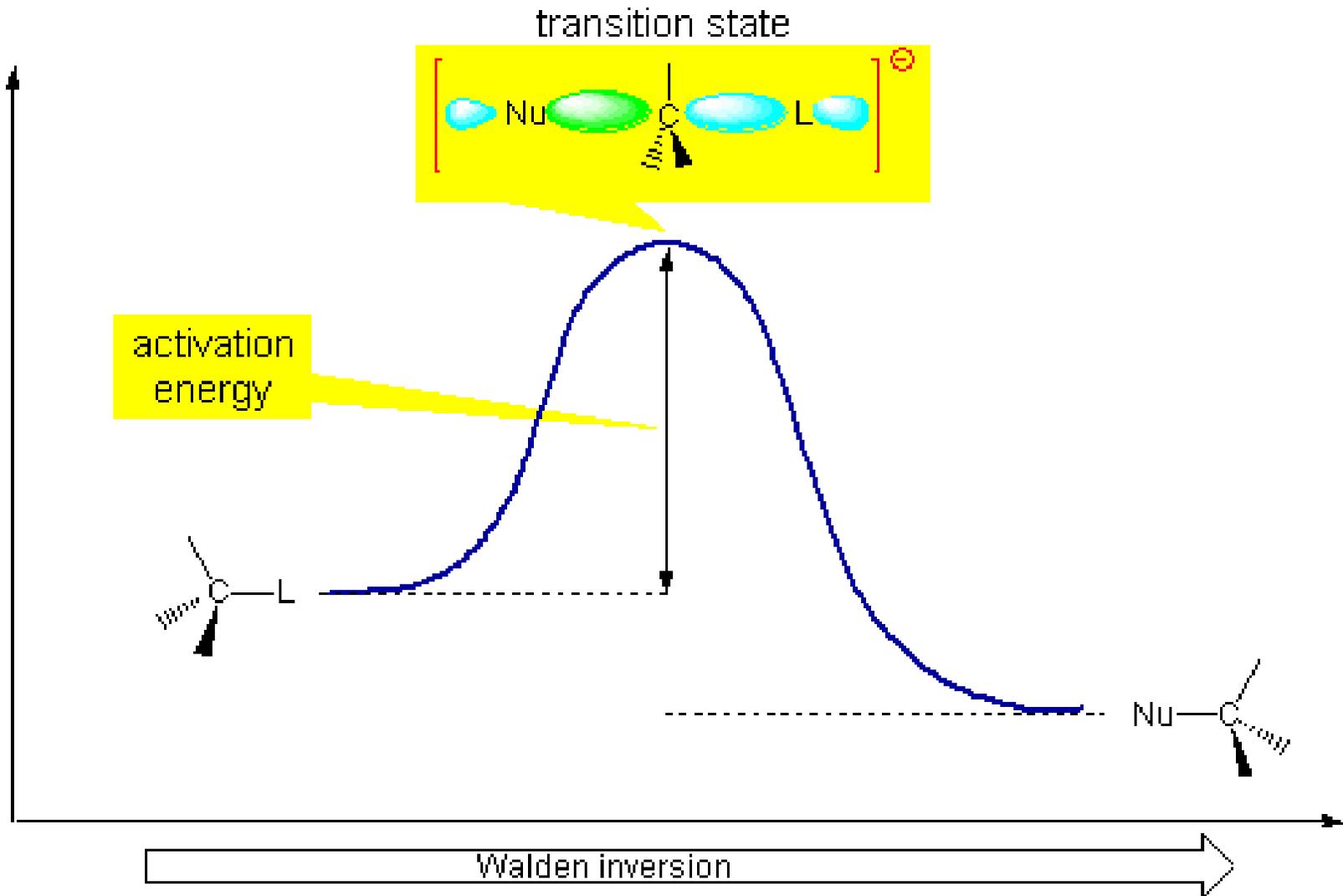
SN1, le profil énergétique :



SN2, le mécanisme :



SN2, le profil énergétique :



Quatre questions à propos de la SN :



1) Comment prévoir le mécanisme (SN1 ou SN2) ?

(La discussion doit porter sur R, sur X et sur Nu...)

2) Que veulent dire le 1 et le 2 des dénominations « SN1 » et SN2 » ?

3) Comment vérifier expérimentalement le mécanisme choisi ?

4) **Stéréochimie** de ces réactions ?

Éléments de réponses à la question 1) :

(Comment prévoir le mécanisme (SN1 ou SN2) ?)

Un bon nucléophile...

Un substrat encombré...

(R est très ramifié et prend beaucoup de place)

Des effets électroniques stabilisants...

(Conjugaison, influences électronégatives,...)

Un groupe X qui se décroche facilement...

(parce qu'il est gros ?)

Et le solvant ?

Le fait qu'il soit plutôt polaire ou plutôt apolaire influence-t-il le mécanisme de la SN ?

2) Que veulent dire le 1 et le 2 des dénominations « SN1 » et SN2 » ?

Elles ont à voir avec une notion nouvelle : l'ordre de la réaction.

Prenons notre exemple de SN : $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

« ordre 1 » : la vitesse de la réaction est proportionnelle à une concentration en réactif à la puissance 1...

Ici, par exemple :

$$v = k \times [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]$$

« ordre 2 » : la vitesse de la réaction est proportionnelle à une concentration en réactifs à la puissance 2...

$$v = k \times [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]^2$$

Ou :

$$v = k \times [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}] \times [\text{H}_2\text{O}]$$

Ou :

$$v = k \times [\text{H}_2\text{O}]^2$$

(etc. Et il existe aussi des réactions sans ordre...)

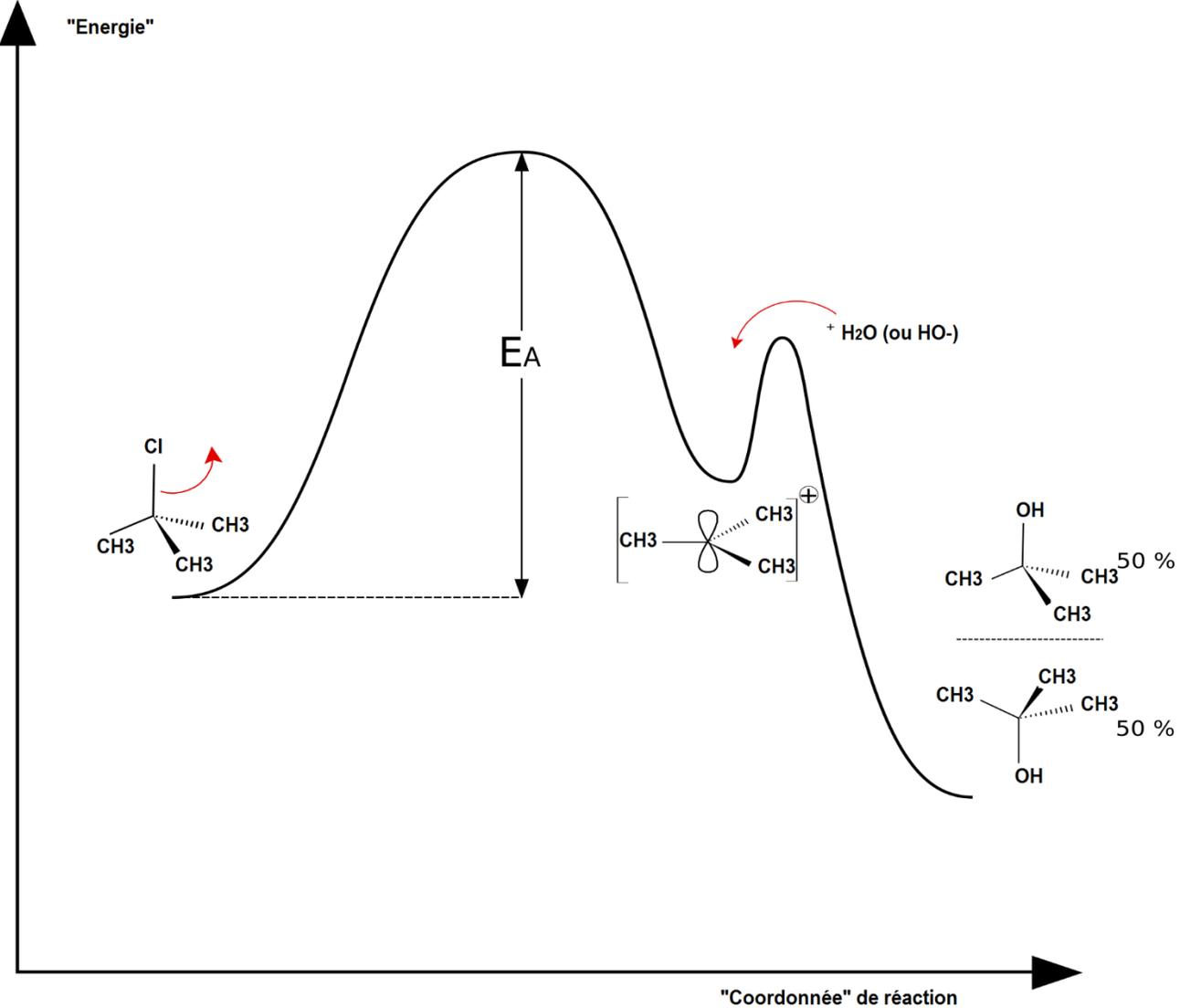
Revenons à notre réaction :



Pour cette réaction, nous penchons plutôt pour une SN1, d'ordre 1...

$$v = k \times [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]$$

**Profil énergétique
associé au
mécanisme proposé :**



Comment une expérience de suivi cinétique, menant au tracé d'une courbe $x = f(t)$, va-t-elle nous permettre de vérifier que nous avons choisi le bon mécanisme ?

Nous allons avoir besoin de présenter quelques nouvelles notions...

Vitesse d'une réaction chimique

Sans doute une sorte de taux de variation de l'avancement par rapport au temps... ... en mol.s⁻¹

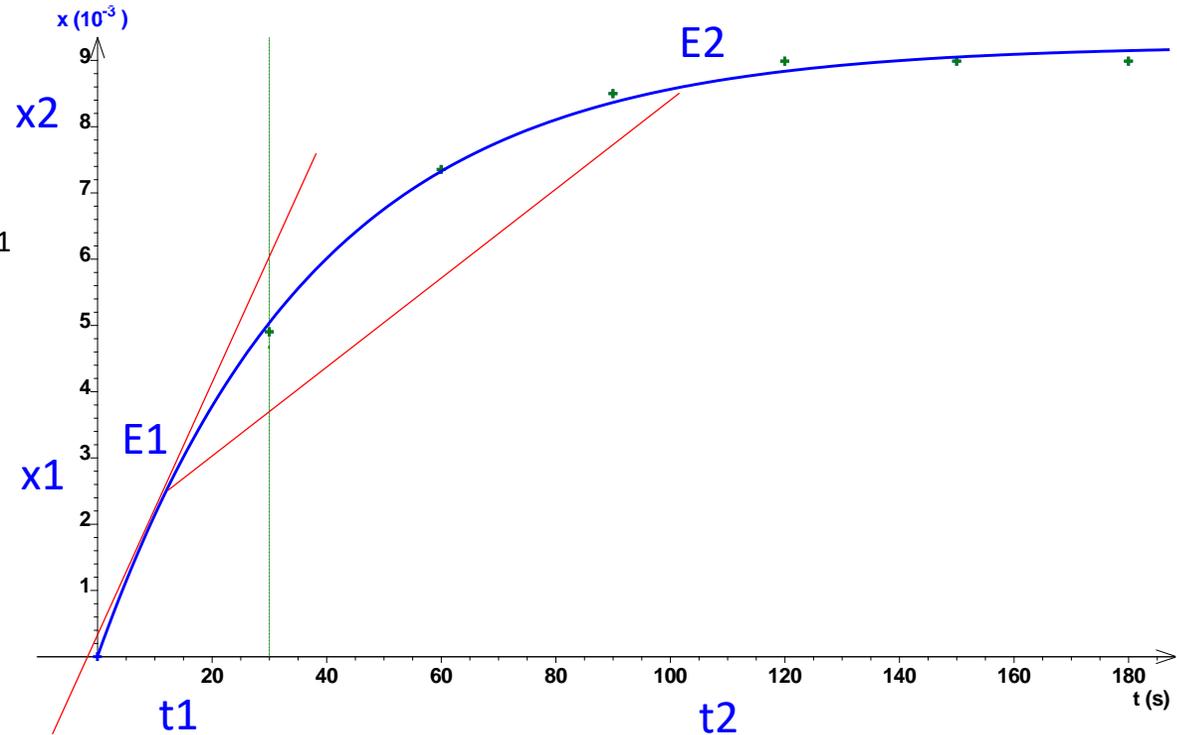
Vitesse moyenne entre les états E1 et E2 :

$$v = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

Vitesse instantanée à la date t1 :

- Coefficient directeur de la tangente au point E1

- Dérivée $\frac{dx}{dt}$ à la date t1



Nous travaillerons souvent avec la vitesse volumique de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

(en mol.L⁻¹.s⁻¹)

(V majuscule est le volume de milieu réactionnel, de solution)

*Dressons un tableau d'avancement pour
notre réaction et réfléchissons :*



$$\text{Donc : } \frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]}{dt} = -v$$

Donc, si la réaction est d'ordre 1 :

$$\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]}{dt} = -k \times [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]$$

Une équation différentielle !

Ça se résoud :

$$[(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}] = Ae^{-kt}$$

Avec :

A = $[(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]_0$, concentration initiale en chlorure de tertio-butyle

e la fonction exponentielle (écouter et lire la présentation)

Comme nous savons aussi que : $[(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}] = [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]_0 - \frac{x}{V}$

On peut arriver à :

$$x = [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]_0 \times V \times (1 - e^{-kt})$$

Points expérimentaux
obtenus (croix vertes) après
traitement des mesures (de
conductimétrie) pour un
suivi à 53 °C :

+

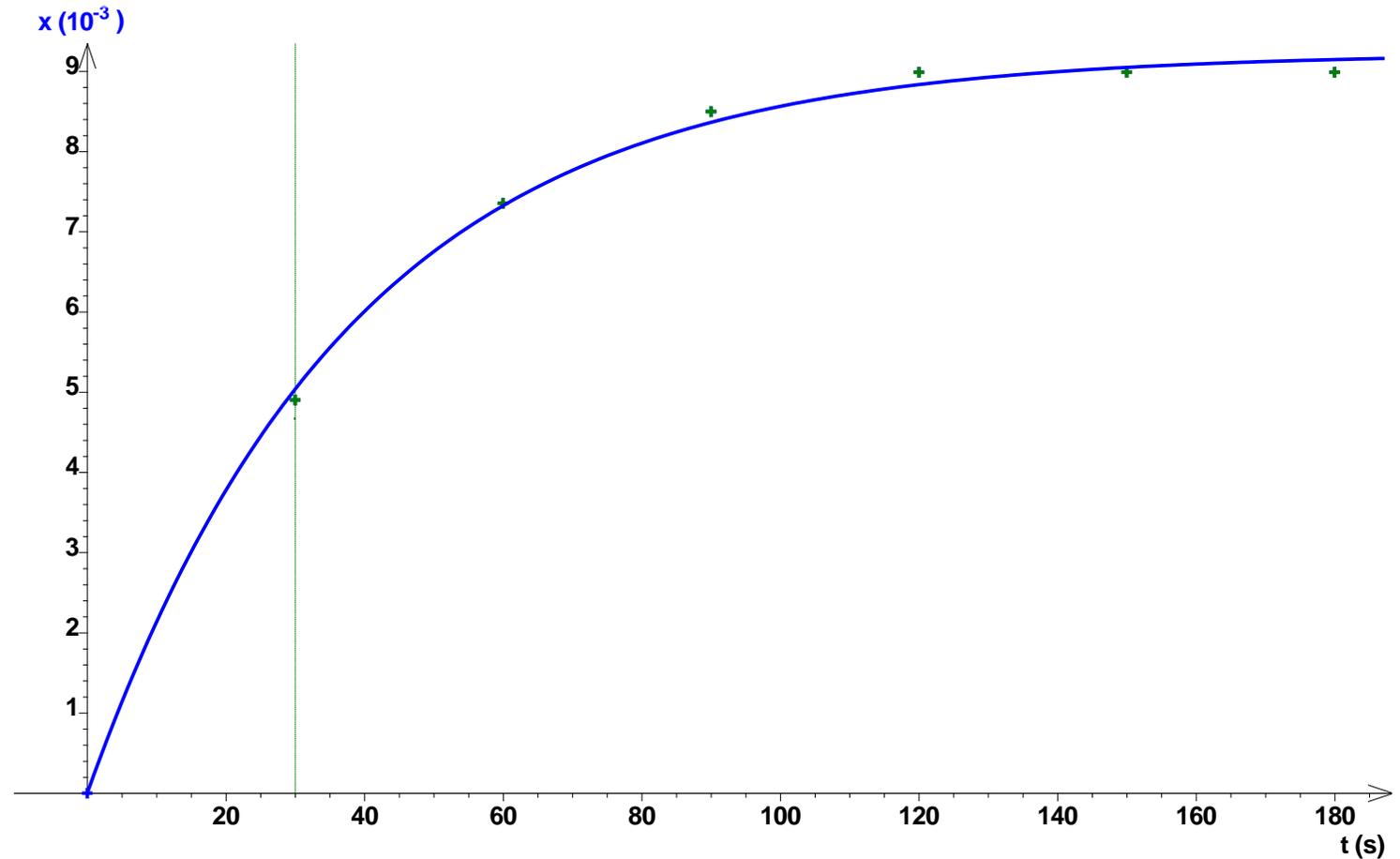
Courbe modélisée en bleu :

Expression du modèle :
 $x(t) = a * (1 - \exp(-t/\tau))$

Ecart relatif $x(t) = 1.5 \%$

$a = 9.23 \pm 0.29 \cdot 10^{-3}$

$\tau = 38.0 \pm 4.6 \text{ s}$



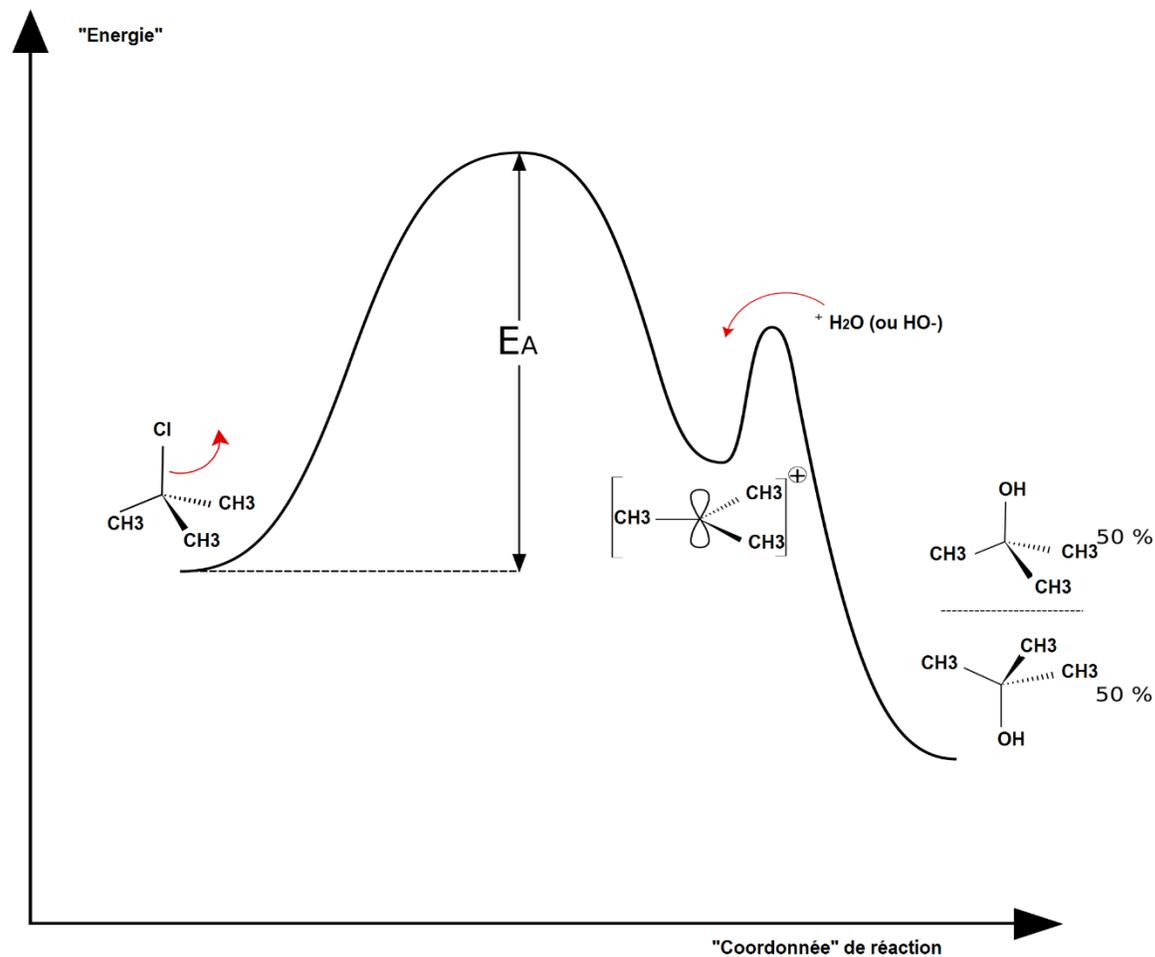
Notre réaction est bien d'ordre 1 !!

Ça coïncide!

Nous pouvons valider le mécanisme SN1 !!!

2^{ème} partie :

A la recherche de l'énergie d'activation de la réaction



E_A = ?

$$k = B e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

k : constante de vitesse de la réaction (dans $v = k \times [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]$)

B : *coefficient constant*

e : fonction exponentielle

E_A : l'énergie d'activation cherchée

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : *température en kelvin*



Discussion : sens du produit RT , la constante de Boltzmann, l' E_c des particules microscopiques, la valeur de la fonction $e^{-\frac{E_A}{RT}}$ selon que E_A est plus petit ou plus grande que RT , etc.

k_B : lien entre énergie thermique et température en kelvin au niveau microscopique

$$E_{\text{thermique}} = \frac{1}{2} k_B \times T$$

(multiplié par un facteur supplémentaire selon le degré de complexité de la particule et de son état, par exemple liée ou pas)

$$k_B = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(Discussion par rapport à R)

Suite à nos suivis cinétiques à trois températures différentes, nous avons exploités nos courbes et déterminé trois valeurs de k correspondantes.

T (K) :	273	293	333
t_{1/2} (s) :	24	258	2580
k (s⁻¹) :	2,7×10⁻⁴	2,7×10⁻³	2,9×10⁻²

QUE TRACER AFIN DE VALIDER $k = B e^{-\frac{E_A}{RT}}$??

Quelque chose qui devrait donner une droite...

(discussion, travail sur les fonctions exponentielle et logarithme)

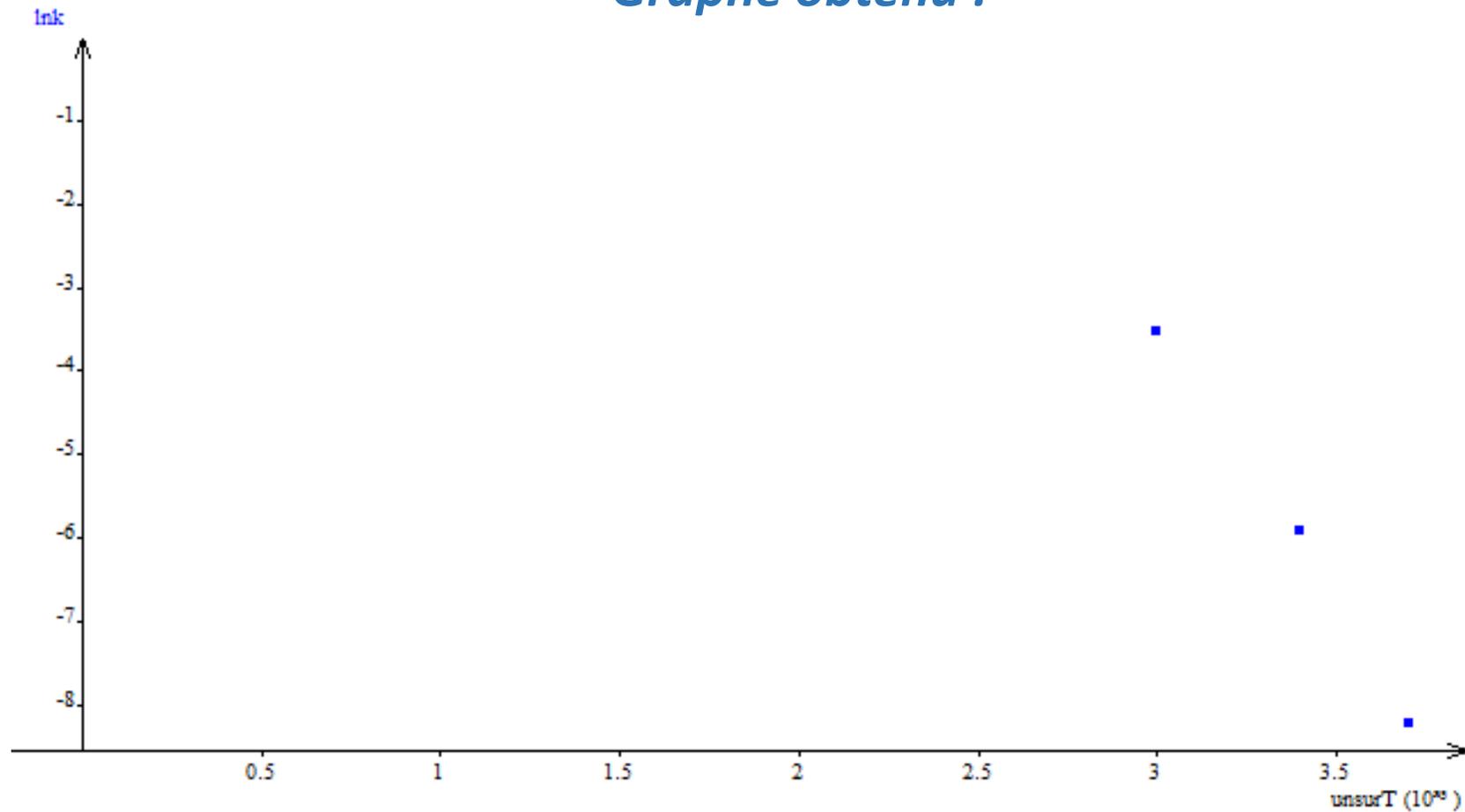
Résultat : $\ln k = \ln B - \frac{E_A}{RT}$

On trace $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$

ln k -8,22 -5,91 -3,54

$\frac{1}{T}$ (K⁻¹) **$3,7 \times 10^{-3}$** **$3,4 \times 10^{-3}$** **$3,0 \times 10^{-3}$**

Graphe obtenu :



Demandons à Regressi de comparer à un modèle affine :

$$\ln k(\text{un sur } T) = a * \text{un sur } T + b$$

$$a = -6645$$

$$b = 16,5$$

$$\text{Ecart relatif } \ln k(\text{un sur } T) = 2.3 \%$$

En accord avec $\ln k = \ln B - \frac{E_A}{RT}$:

$$-6645 = - \frac{E_A}{R}$$

$$E_A = 55000 \text{ J.mol}^{-1} \text{ (55 kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

valeur officielle trouvée en se documentant :

Énergie de liaison C-Cl : 331 kJ.mol⁻¹ (mais c'est à l'état pur, voire même gazeux sans considérer d'interactions entre molécules voisines) **Ordre de grandeur 10³ kJ.mol⁻¹** (en tenant compte des effets du solvant éthanol/eau)

Notre résultat est cohérent

