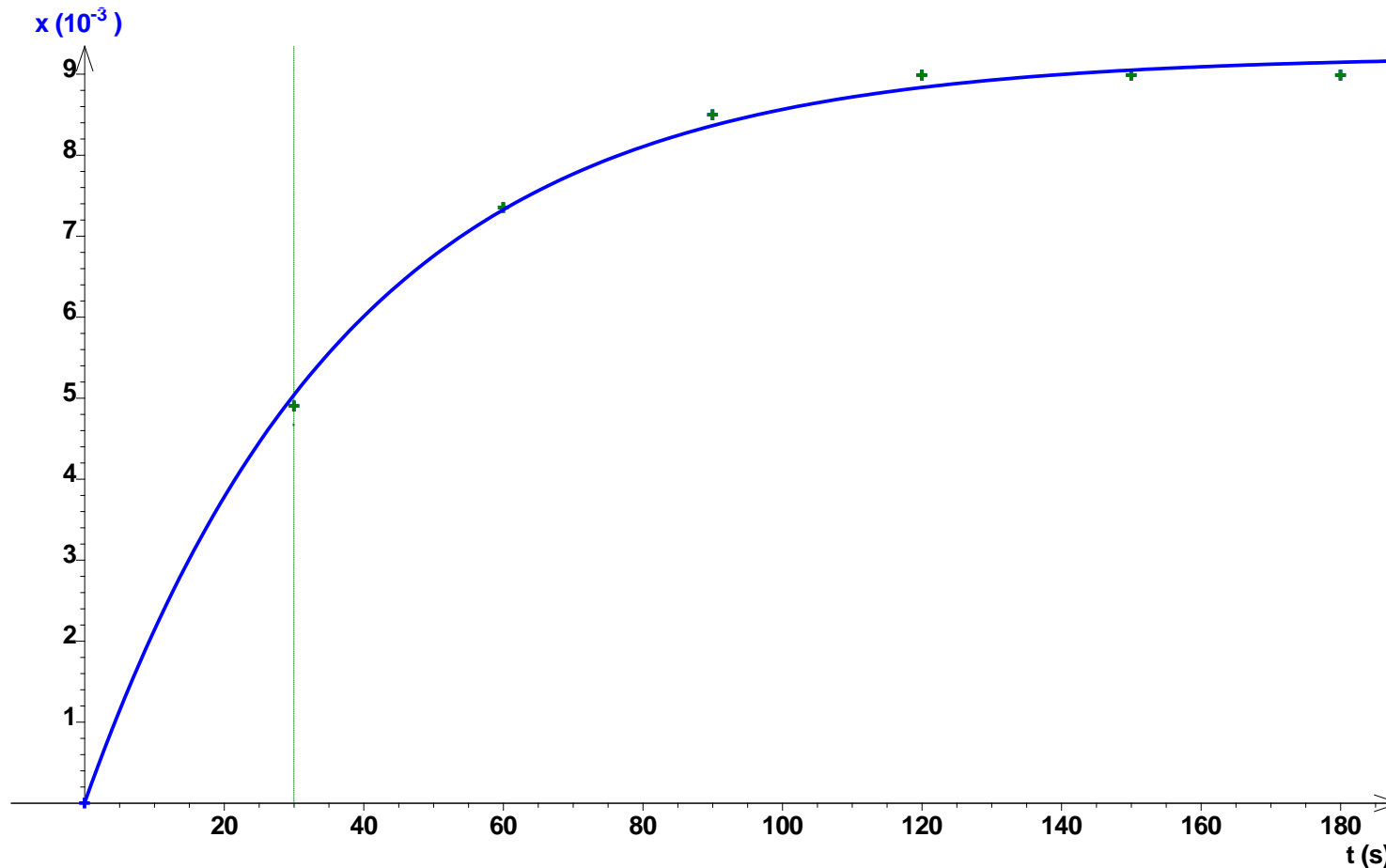


Tout ce qu'il y a derrière un **suivi cinétique**  
(tout ce qu'il peut nous apporter) :



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

1<sup>ère</sup> partie :

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

« *mécanisme réactionnel* »

« *suivi cinétique* »

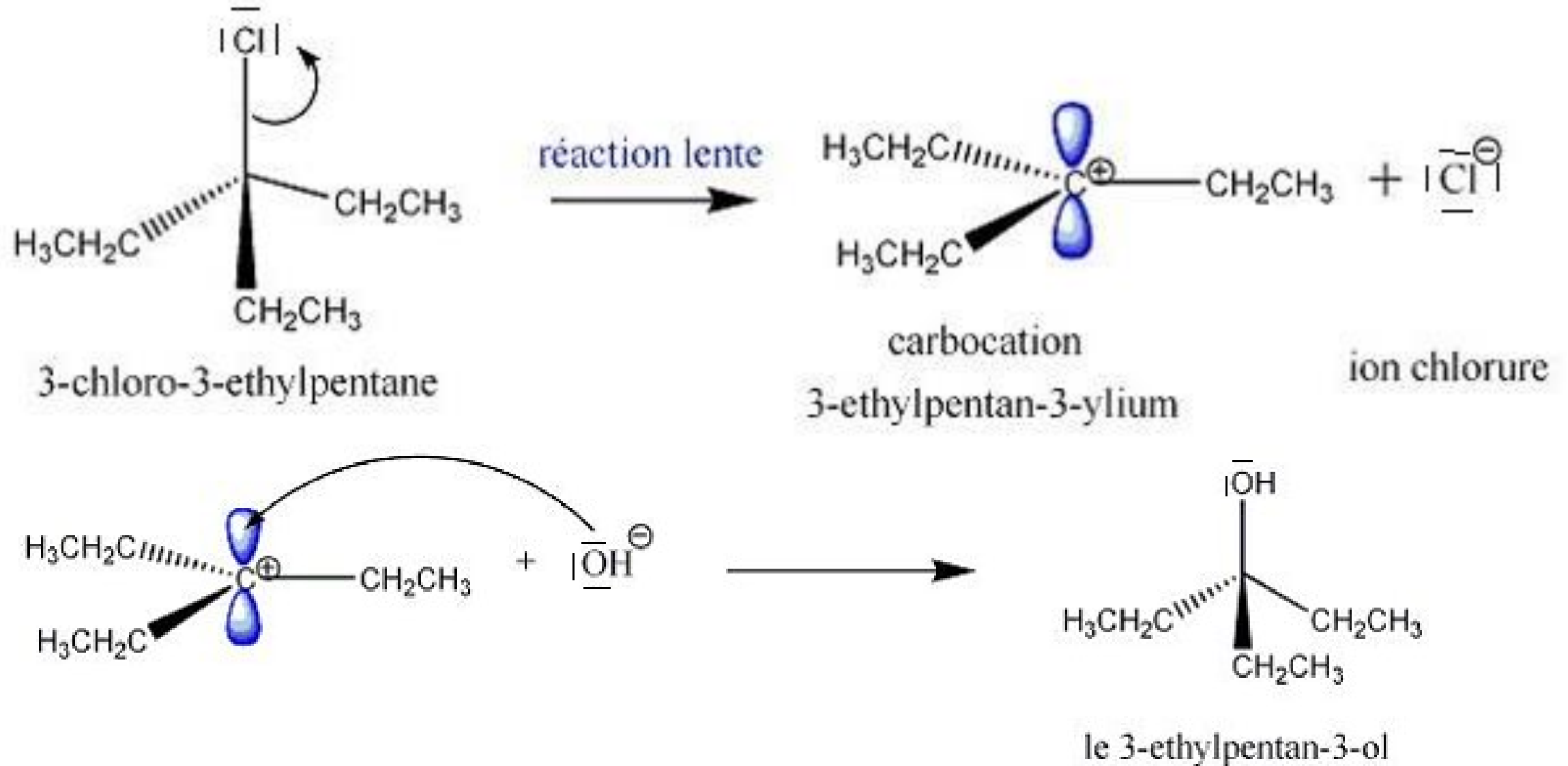
La réaction :  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Substitution De Cl par OH

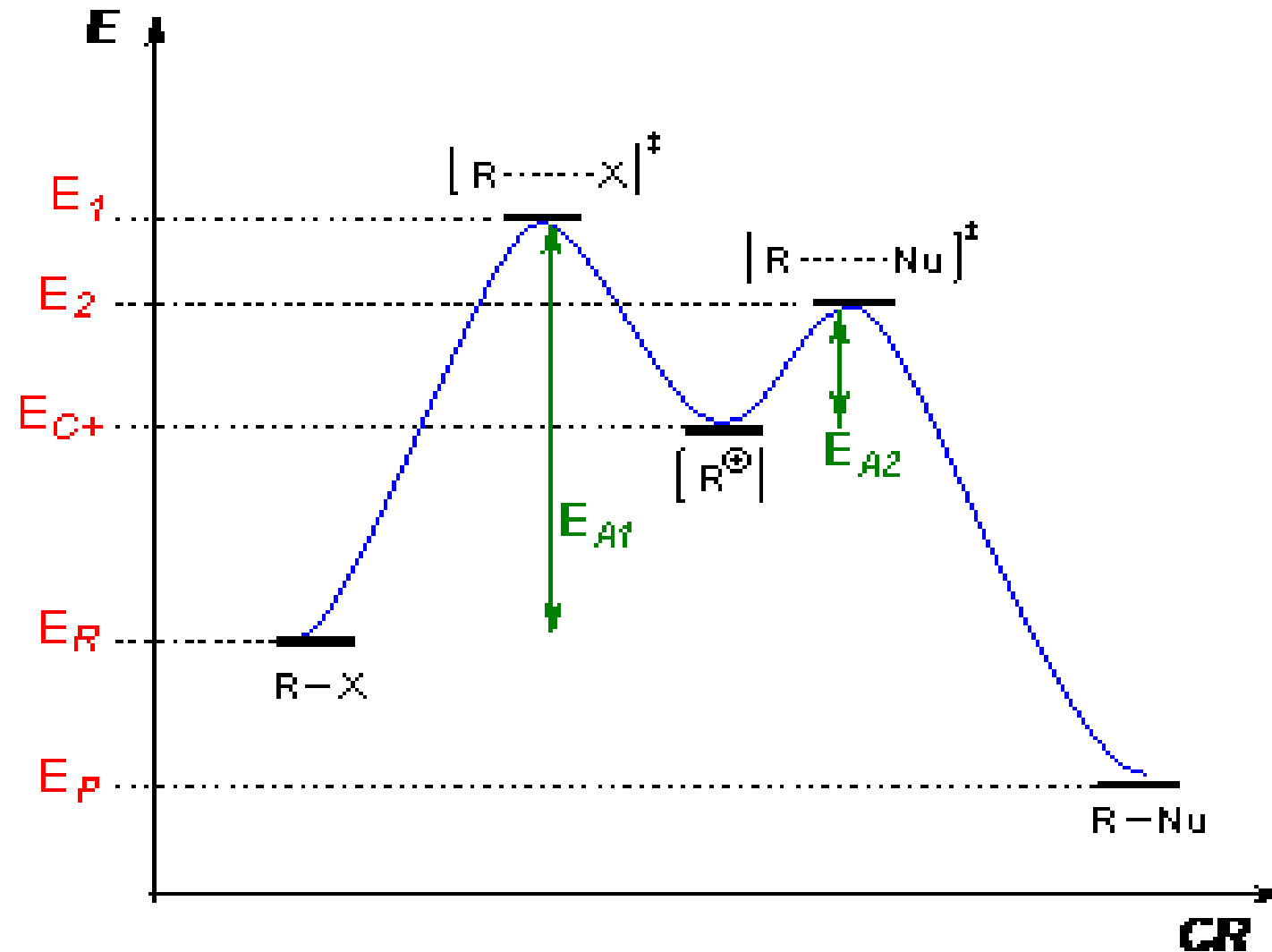
Substitution *nucléophile*

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

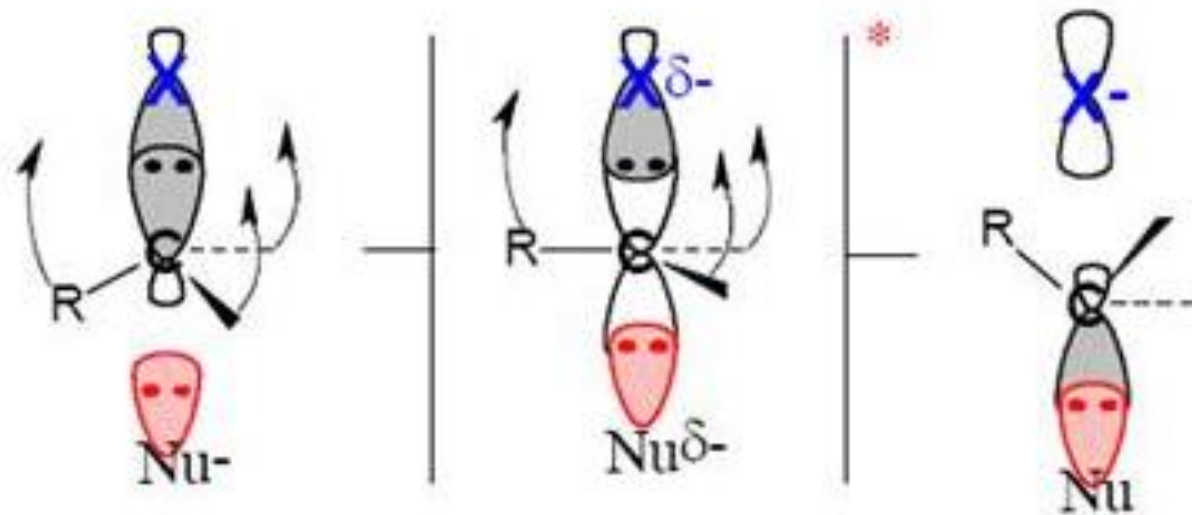
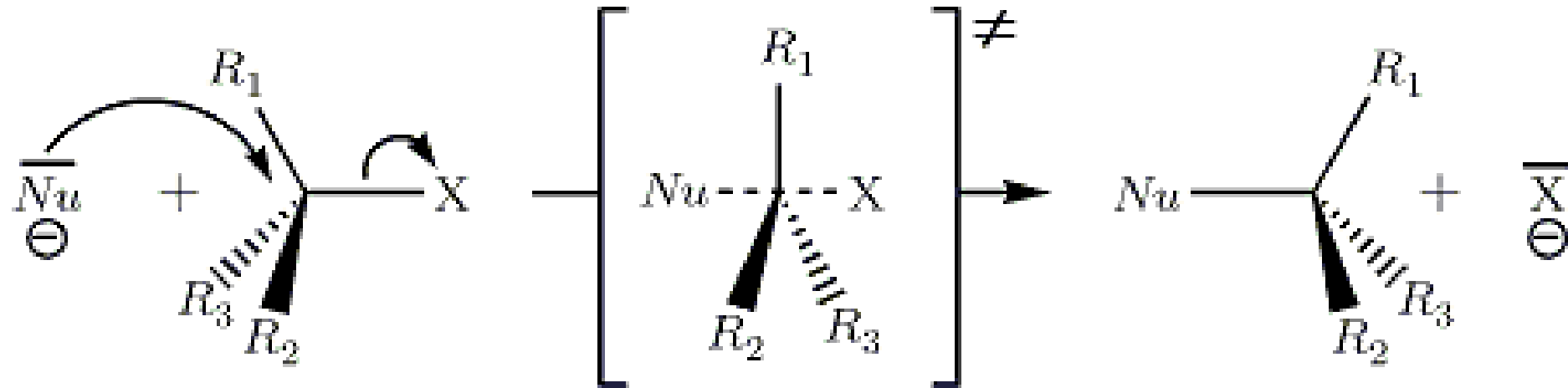
# *SN1. le mécanisme:*



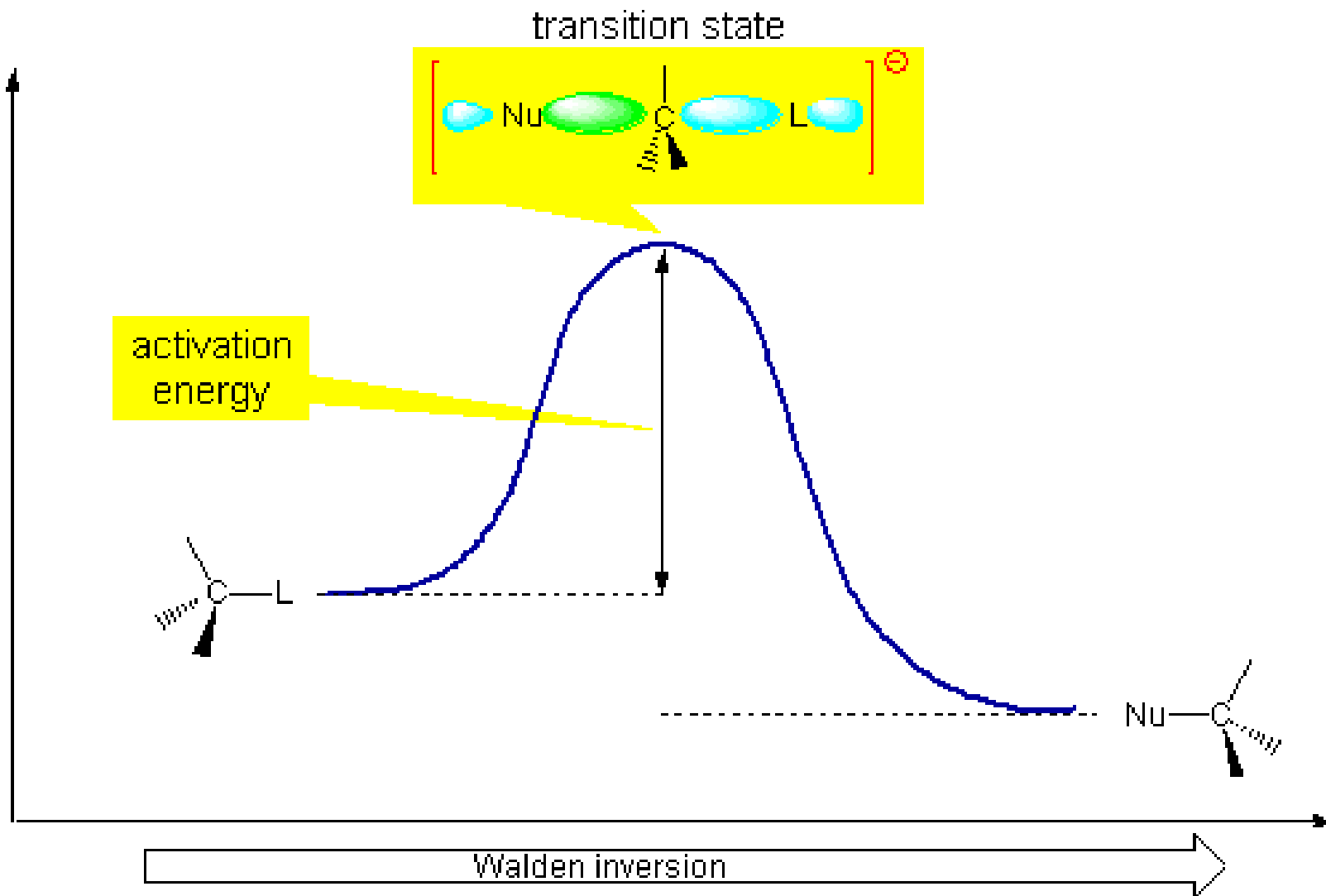
## *SN1, le profil énergétique :*



## *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...)

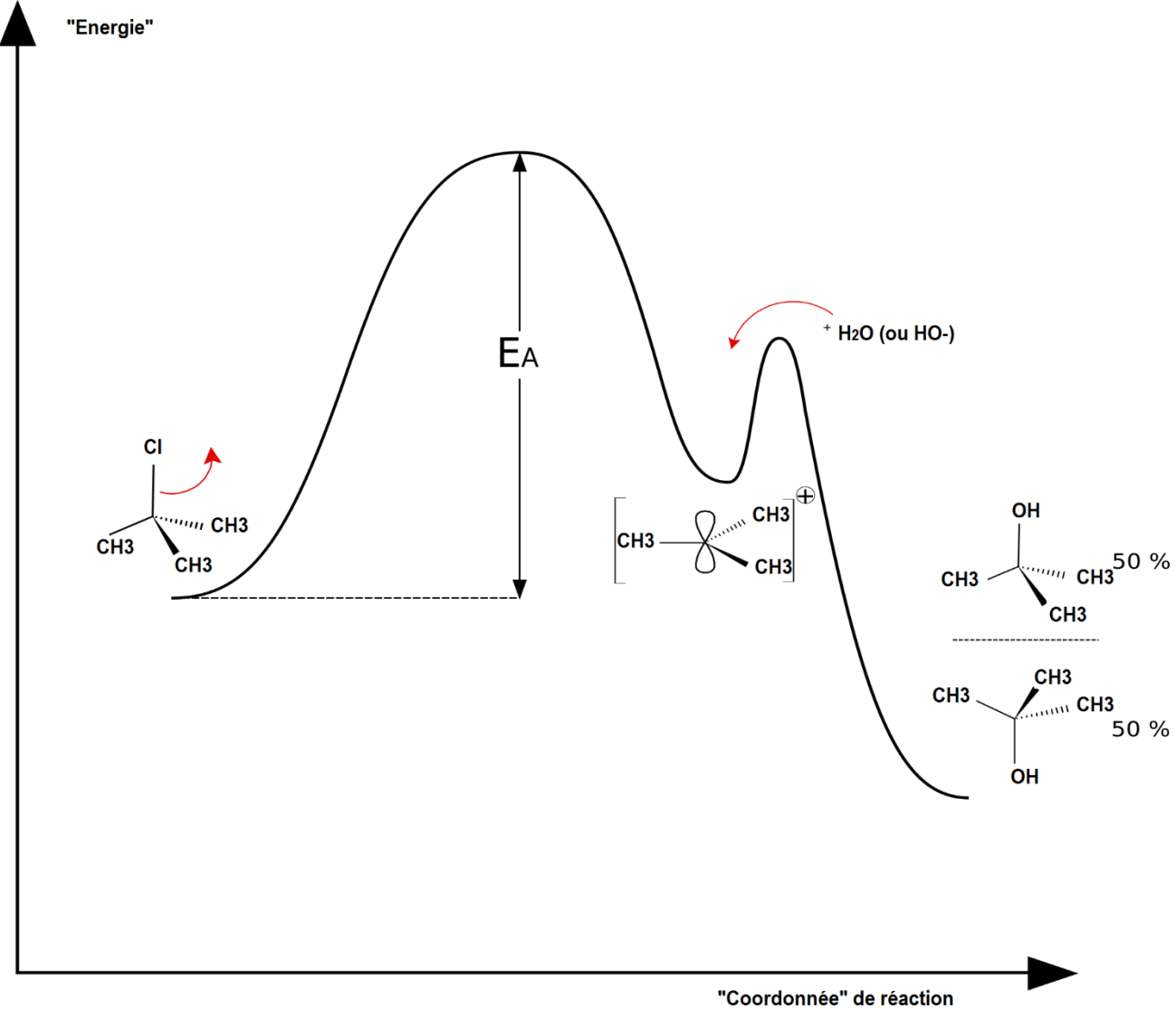
*Revenons à notre réaction :*



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<sup>-1</sup>

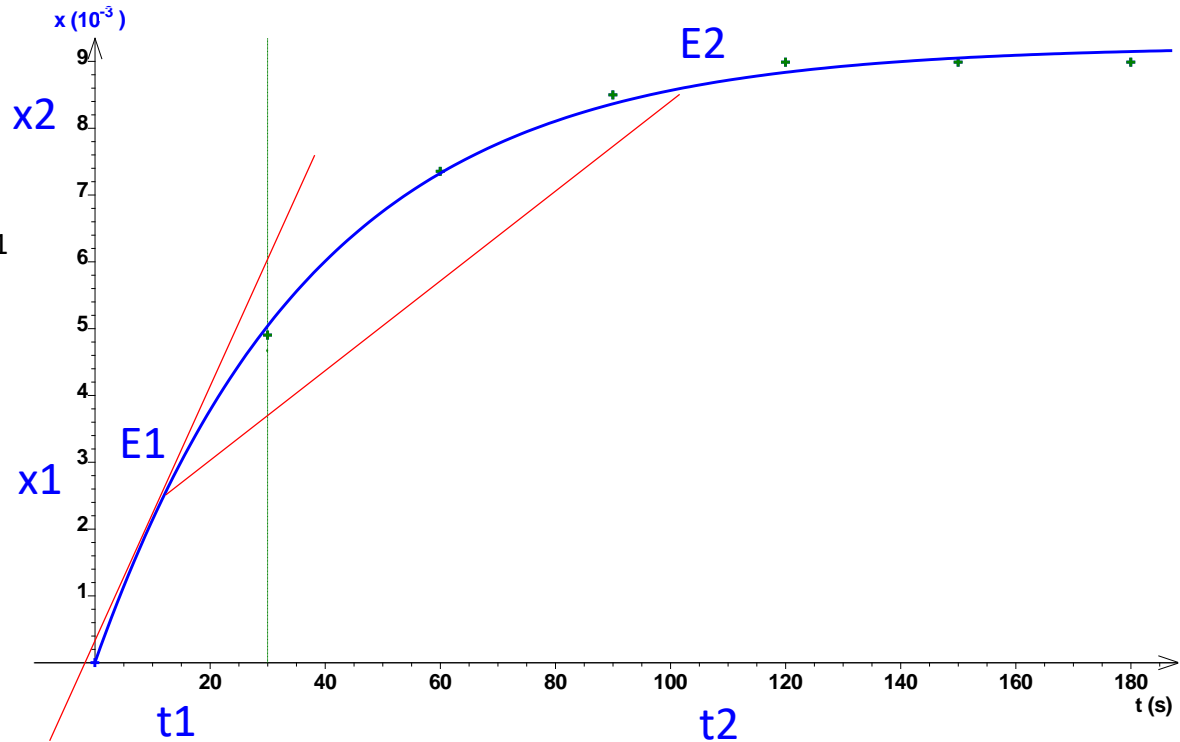
**Vitesse moyenne entre les états E1 et E2 :**

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

**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<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

*(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 :**

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

**Une équation différentielle !**

**Ça se résoud :**  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}] = Ae^{-kt}$

**Avec :**

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

**e la fonction exponentielle** (écouter et lire la présentation)

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

*On peut arriver à :*

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

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

+

Courbe modélisée en bleu :

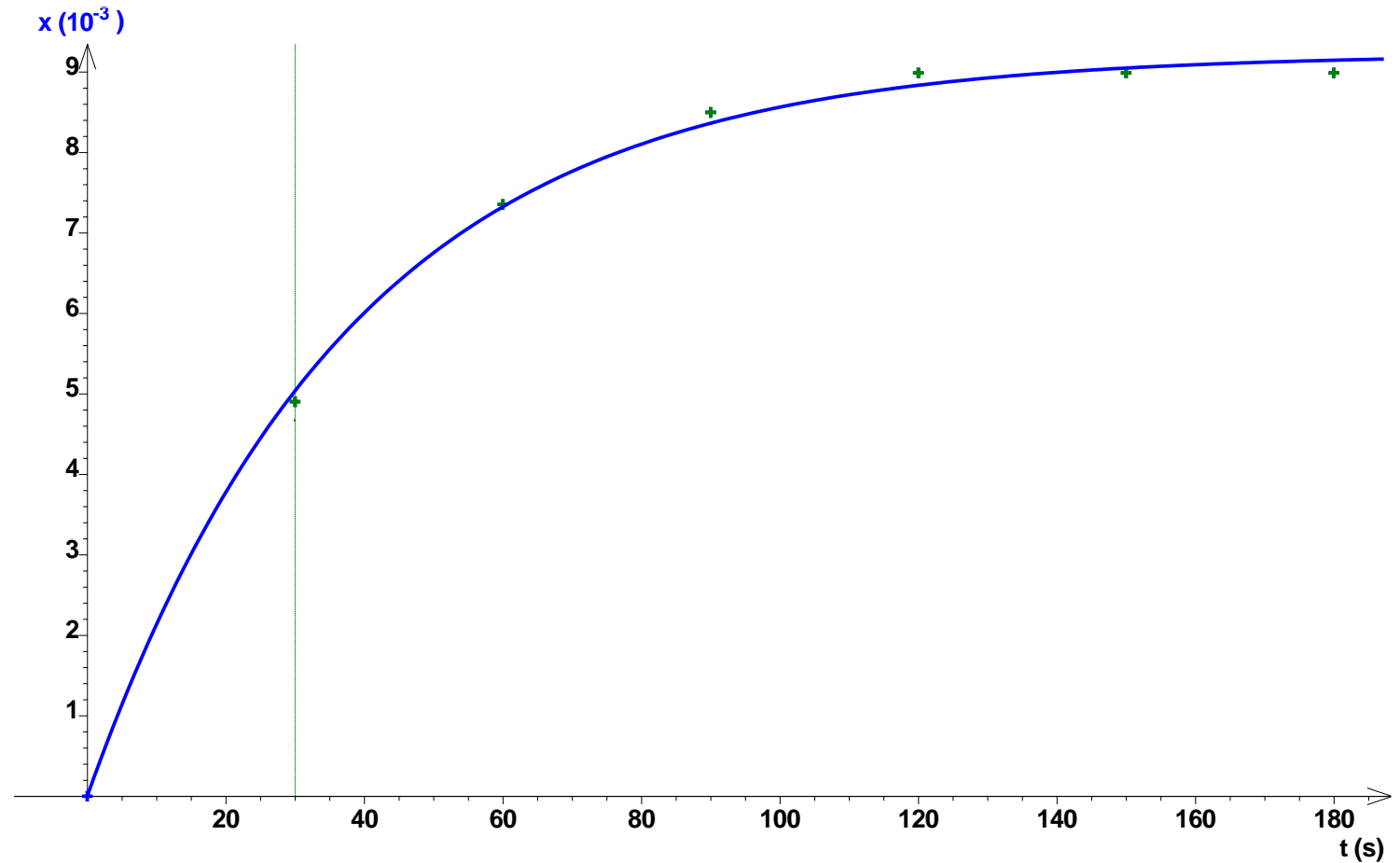
Expression du modèle :

$$x(t) = a * (1 - \exp(-t/\tau))$$

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 !!**

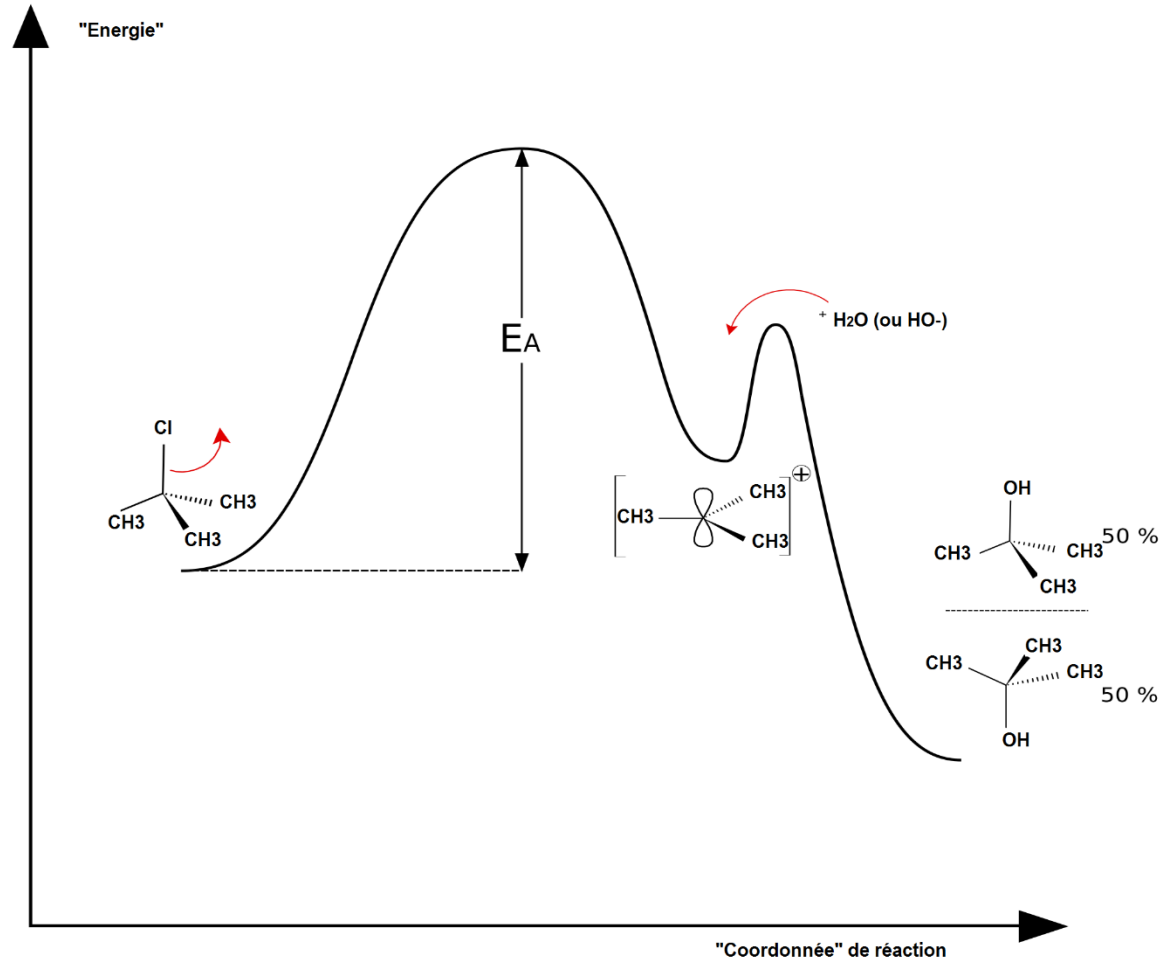
**Ça coïncide!**

**Nous pouvons valider le mécanisme SN1 !!!**



2<sup>ème</sup> partie :

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



**E<sub>A</sub> = ?**

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

$k$  : 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.

<b>T (K) :</b>	<b>273</b>	<b>293</b>	<b>333</b>
<b>t<sub>1/2</sub> (s) :</b>	<b>24</b>	<b>258</b>	<b>2580</b>
<b>k (s<sup>-1</sup>) :</b>	<b>2,7×10<sup>-4</sup></b>	<b>2,7×10<sup>-3</sup></b>	<b>2,9×10<sup>-2</sup></b>

**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)*

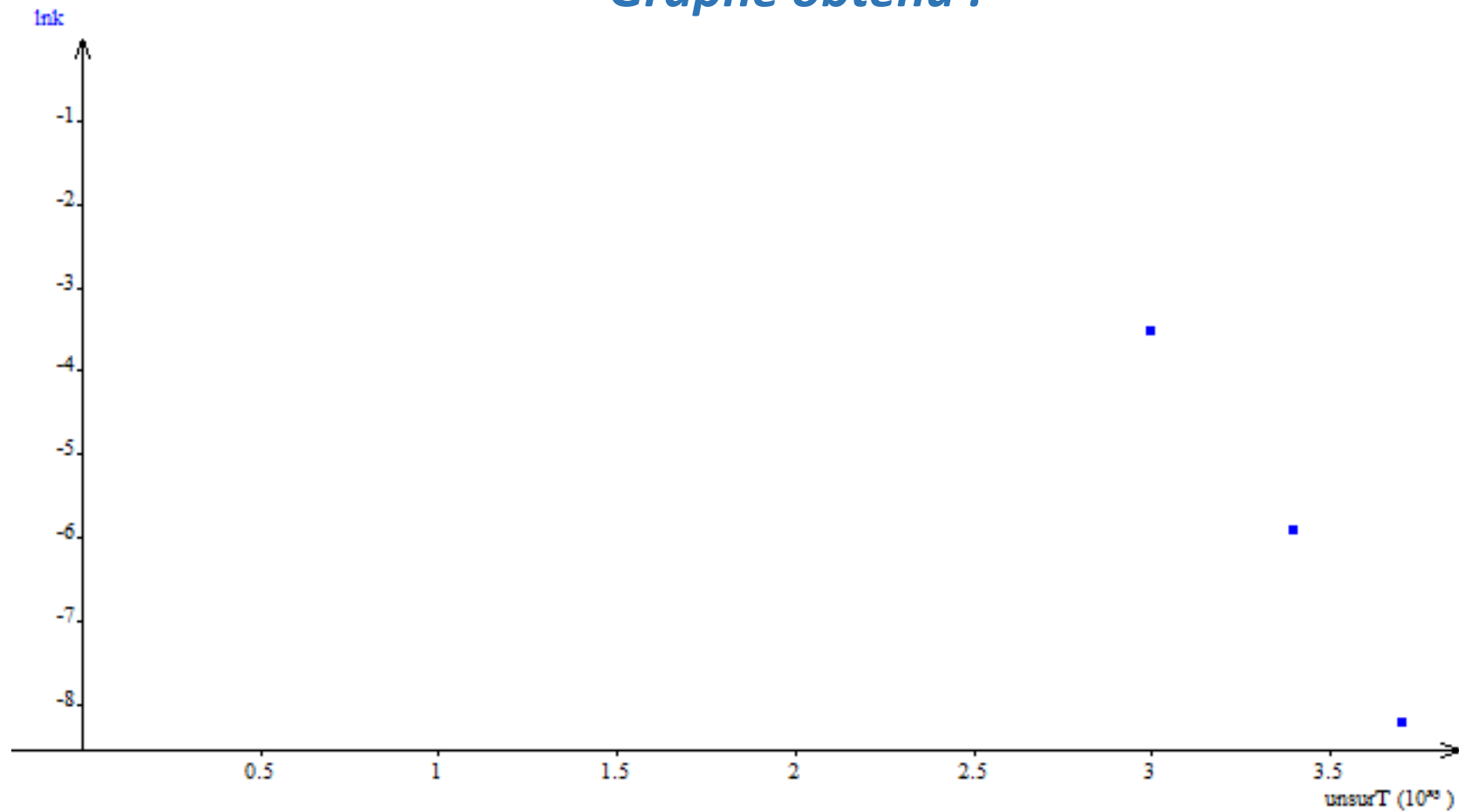
**Résultat :**  $\ln k = \ln B - \frac{E_A}{RT}$

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

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

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

*Graphe obtenu :*



**Demandons à Regressi de comparer à un modèle affine :**

$$\ln k(\text{unsurT}) = a * \text{unsurT} + b$$

$$a = -6645$$

$$b = 16,5$$

$$\text{Ecart relatif } \ln k(\text{unsurT}) = 2.3 \%$$

**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 :  $531 \text{ kJ.mol}^{-1}$**  (mais c'est l'état pur, voire même gazeux sans considérer d'interactions entre molécules voisines) (en tenant compte des effets du solvant éthanol/eau)

**Notre résultat est cohérent**

