

Exercice I-1 :**Détermination de la loi de vitesse par la méthode différentielle****Énoncé**

8 ampoules renferment chacune 9 cm^3 d'une solution alcoolique d'éthanolate de sodium de concentration $1/9 \text{ mol.L}^{-1}$, conservées à basse température. A chacune d'elles, on ajoute rapidement, et toujours à froid, 1 cm^3 d'une solution alcoolique fraîche de chlorure de benzyle (1-chloro-1-phénylméthane) de concentration 1 mol.L^{-1} , puis on scelle rapidement et on porte brusquement dans un thermostat.

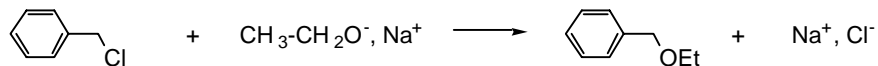
Les diverses ampoules sont retirées du thermostat après des temps variables et rapidement brisées dans un mélange d'acide sulfurique dilué et d'éther. Ce traitement provoque une trempe instantanée de la réaction. Le dosage de l'ion chlorure Cl^- dans la phase aqueuse donne les résultats suivants :

t (mn)	10	20	30	40	60	90	120	240
Cl^- (mmol.L ⁻¹)	17	28	37	44	55	64	70	83

- 1- Ecrire l'équation de la réaction. Interpréter et expliquer les différentes opérations préparatoires du dosage.
- 2- Pourquoi le traitement à l'acide provoque-t-il une trempe ?
- 3- Tracer $[\text{Cl}^-] = f(t)$.
- 4- Dédurre de ce graphe les valeurs de la vitesse v de la réaction aux différents temps du tableau précédent. Préciser son unité.
- 5- Tracer la courbe $\log_{10}v = f[\log_{10}(\text{Eth})]$. En déduire l'ordre de la réaction ainsi que la constante de vitesse. Préciser l'unité de cette constante.

Correction :

- 1- Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile (le chlore est remplacé par le groupe EtO^- : cf. *Cours halogénures d'alkyle*). Il faut donc déterminer s'il s'agit d'une SN_1 ou d'une SN_2 . L'équation-bilan est :



- 2- Le suivi cinétique par une méthode chimique met en oeuvre :
- Prélèvement d'un échantillon, ici des ampoules thermostatées de 10 mL ;
 - Une trempe chimique par dilution avec de l'éther et consommation de l'ion éthanolate (réactif), base forte, selon une réaction acido-basique par de l'acide sulfurique dilué :

$$\text{EtO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EtOH}$$
 - Le dosage des ions chlorure peut se faire par potentiométrie à l'aide d'une électrode d'argent et d'une électrode de référence (électrode au sulfate mercurique ou électrode au calomel protégée) par addition d'une solution de nitrate d'argent (cf. Cours *Oxydoréduction*).

Remarque :

L'éthanol formé est plus mauvais nucléophile que l'ion éthanolate ainsi la vitesse de la réaction de substitution avec l'éthanol est beaucoup plus lente qu'avec l'éthanolate. On peut donc considérer qu'à l'issue de cette trempe, les concentrations en réactifs et en produits n'évoluent plus.

Ainsi la concentration en ions chlorure permet de déterminer connaissant la concentration en réactif initiale, les concentrations à tout instant. On part donc d'un mélange équimolaire de chlorure de benzyle, noté BzCl , et d'éthanolate de sodium, en concentration égale dans le mélange de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le bilan en concentration conduit à :

$$[\text{EtO}^-]_t = [\text{BzCl}]_t = [\text{BzCl}]_0 - [\text{Cl}^-]_t$$

- 3- Le tracé de la courbe, $[\text{Cl}^-] = f(t)$, permet de mesurer à l'instant t la pente de la tangente.

- 4- On obtient ainsi une mesure de la vitesse volumique instantanée, $v(t)$, car :

$$v = \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt}$$

Si la réaction admet un ordre, alors la vitesse s'exprime selon :

$$v(t) = k(T) \cdot [\text{BzCl}]^\alpha \cdot [\text{EtO}^-]^\beta$$

et d'après le bilan établi à la question 1 : $v(t) = k(T) \cdot [\text{BzCl}]^{\alpha+\beta}$.

- 5- Pour déterminer l'ordre et la constante de vitesse, on trace la courbe $\ln v(t)$ en fonction $\ln [\text{EtO}^+]$. Il s'agit d'une droite de pente 2, l'ordre global vaut donc 2. Il s'agit donc d'une SN_2 . L'ordonnée à l'origine permet de déterminer $\ln k(T)$.

On mesure $k(T) = 18,9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.