Exercice I-26 : Etude cinétique d'un équilibre de type cétoénolique

On étudie l'équilibre : énol $\underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}}$ cétoester

On réalise une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle (cétoester) dans le chloroforme, dans laquelle les concentrations en énol et en cétoester valent respectivement e_0 et c_0 à l'instant $t = 0$ et e et c à l'instant t ?La concentration totale est égale à a_0.

On appelle x_0 et x la fraction molaire d'énol respectivement à l'instant initial et à l'instant *t*. (on rappelle que la fraction molaire est le nombre de mole en un constituant sur le nombre de mole total en constituants).

A l'instant initial, on introduit un catalyseur et on suit l'évolution de la fraction molaire d'énol x au cours du temps. Elle peut être déterminée par RMN ou par dosage rédox. Des prélèvements ont été réalisés à différents instants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t / h	0	71,8	215,8	333,3	506,0	∞
x	$x_0 = 0{,}366$	0,277	0,174	0,130	0,100	$x_e = 0{,}078$

On désigne par *k'* la constante de vitesse associée à la formation de l'énol et par *k* celle associée à la disparition de l'énol. On admet que l'ordre partiel par rapport aux deux constituants est de 1.

1- Exprimer la vitesse d'apparition de l'énol à l'instant *t* en fonction de *k*, *k'*, *e* et *c*.

2- Montrer que : $\dfrac{\mathrm{d}\,x}{\mathrm{d}\,t} = -\left(k + k'\right)\cdot x + k'$

3- Que devient cette expression lorsque x atteint sa valeur d'équilibre x_e ? En déduire une relation entre x_e, fraction molaire d'énol à l'équilibre, *k* et *k'*.

4- Intégrer l'équation différentielle établie en **2** et trouver une relation entre *t*, *k*, *k'*, *x*, x_e et x_0.

5- Vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'expression proposée.

6- Déduire des résultats expérimentaux les valeurs de *k* et *k'*.

Correction

On a d'après l'équation-bilan, le bilan de matière suivant :

	énol $\underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}}$	cétoester	concentration totale
instant $t = 0$	e_0	c_0	$e_0 + c_0$
instant t	e	c	$e + c = e_0 + c_0$

$$\text{avec } x_0 = \frac{e_0}{e_0 + c_0} \text{ et } x = \frac{e}{e + c} = \frac{e}{e_0 + c_0}$$

$$\text{soit } e_0 = x_0 \cdot (e_0 + c_0) \text{ et } e = x \cdot (e_0 + c_0)$$

1- La vitesse d'apparition de l'énol à l'instant *t* s'exprime :

$$\frac{d[\text{énol}]}{dt} = -v + v'$$

soit en admettant des ordres partiels par rapport aux deux constituants de 1 :

$$\frac{d[\text{énol}]}{dt} = -k \cdot [\text{énol}] + k' \cdot [\text{cétoester}]$$

$$\text{soit } \frac{de}{dt} = -k \cdot e + k' \cdot c \qquad (1)$$

2- D'après le bilan de matière :

$$\frac{de}{dt} = (e_0 + c_0) \cdot \frac{dx}{dt}$$

$$\text{et } c = (1 - x) \cdot (e_0 + c_0)$$

d'où en remplaçant dans l'équation (1) :

$$(e_0 + c_0) \cdot \frac{dx}{dt} = -k \cdot (e_0 + c_0) \cdot x + k' \cdot (e_0 + c_0) \cdot (1 - x)$$

$$\text{soit } \frac{dx}{dt} = -k \cdot x + k' \cdot (1 - x)$$

et par simplification :

$$\frac{dx}{dt} = -(k + k')\cdot x + k'$$

3- Lorsque x atteint sa valeur d'équilibre x_e, $\left.\frac{dx}{dt}\right|_{éq} = 0$. Les concentrations en énol et cétoester n'évoluent plus. On a atteint l'équilibre thermodynamique. On a alors :

$$\left.\frac{dx}{dt}\right|_{éq} = 0 = -(k + k')\cdot x_e + k'$$

$$\text{d'où } x_e = \frac{k'}{k + k'}$$

4- L'équation différentielle E.D. établie en **2** est une équation différentielle du 1^er^ ordre avec 2^nd^ membre constant. Cette E.D. s'intègre selon :

$$x_{hom\,ogène} = \lambda \cdot exp[-(k + k')\cdot t]$$

solution de l'E.D. sans 2^nd^ membre

$$\text{solution particulière : } x_{particulière} = \mu$$

constante (car le 2^nd^ membre est indépendant du temps)qui vérifie l'E.D.

$$\text{soit } 0 = -(k + k')\cdot x_{particulière} + k'$$

$$\text{ou } x_{particulière} = \frac{k'}{k + k'}$$

La solution générale de l'E.D. est :

$$x = \lambda \cdot exp[-(k + k')\cdot t] + \frac{k'}{k + k'}$$

$$\text{avec les conditions initiales } x_0 = \lambda + \frac{k'}{k + k'}$$

$$\text{soit } \lambda = x_0 - \frac{k'}{k + k'} = x_0 - x_e$$

$$\text{d'où } x = (x_0 - x_e)\cdot exp[-(k + k')\cdot t] + x_e$$

5- Pour vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'expression proposée, on trace $ln\dfrac{x - x_e}{x_0 - x_e}$ en fonction du temps car il doit s'agir d'une fonction linéaire. En effet :

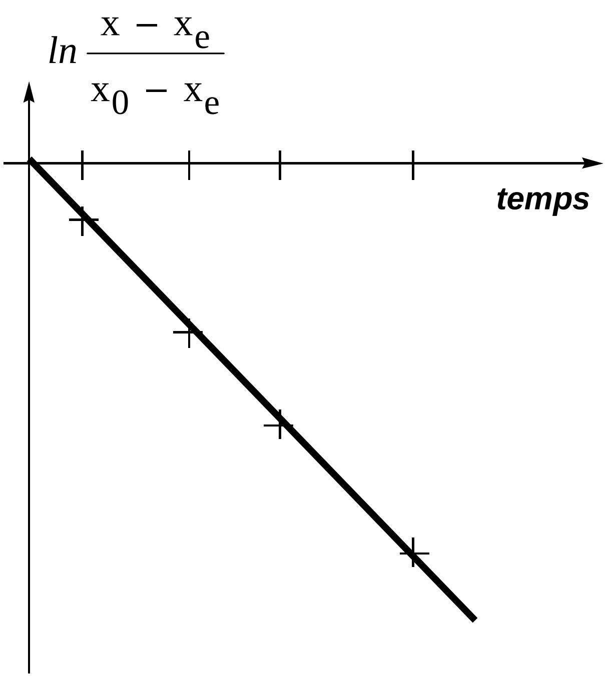
$$\frac{x - x_e}{x_0 - x_e} = exp[-(k + k')\cdot t]$$

donc en passant au ln :

$$ln\frac{x - x_e}{x_0 - x_e} = -(k + k')\cdot t$$

t / h	71,8	215,8	333,3	506,0
$ln\dfrac{x - x_e}{x_0 - x_e}$	-0,370	-1,099	-1,711	-2,572

On trace alors en fonction du temps :



On vérifie bien qu'il s'agit d'une fonction linéaire. La pente est :

$$p = -(k + k') = -5{,}071\cdot 10^{-3}\ h^{-1}$$

$$\text{soit } k + k' = 5{,}071\cdot 10^{-3}\ h^{-1}$$

6- De $x_e = \dfrac{k'}{k + k'}$, en déduit que :

$$k' = x_e \cdot (k + k') = x_e \cdot (-p)$$

$$\text{soit } k' = 0{,}078 \times 5{,}071 \cdot 10^{-3} = 3{,}956 \cdot 10^{-4}\ h^{-1}$$

et de $p = -(k + k')$, on a :

$$k = -p - k' = 5{,}071 \cdot 10^{-3} - 3{,}956 \cdot 10^{-4} = 4{,}675 \cdot 10^{-3}\ h^{-1}$$