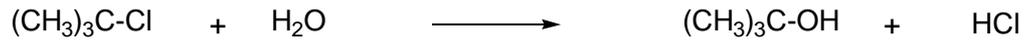


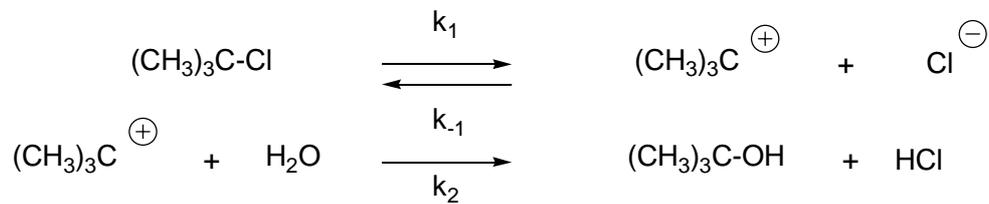
Exercice I-12 : Hydrolyse du chlorure de tertbutyle

Énoncé

L'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertbutyle est :



Etablir à partir du mécanisme écrit ci-dessous que la loi de vitesse est du premier ordre par rapport au dérivé chloré en considérant que les étapes (-1) et 2 sont rapides devant l'étape 1.



Correction :

Il s'agit d'un mécanisme par stade (ou séquence fermée), appelée *substitution nucléophile* d'ordre 1 car la réaction est d'ordre 1. A noter que la réaction s'effectue dans l'eau (hydrolyse), il y aura donc dégénérescence de l'ordre par rapport à ce réactif-solvant.

On applique l'A.E.Q.S. au carbocation, noté R^+ :

$$\frac{d[R^+]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \approx 0$$

En négligeant la vitesse de l'étape (1) devant celles de (-1) et (2), on a :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2 \text{ soit } k_1 \cdot [RCl] \approx k_2 \cdot [R^+] \cdot [H_2O] + k_{-1} \cdot [R^+] [Cl^-]$$

$$[R^+] \approx \frac{k_1 \cdot [RCl]}{k_2 \cdot [H_2O] + k_{-1} \cdot [Cl^-]} \approx \frac{k_1 \cdot [RCl]}{k_2 \cdot [H_2O]} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_{-1} \cdot [Cl^-]}{k_2 \cdot [H_2O]}}$$

En exprimant les variations de concentration en réactif et produits :

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -v_2 ;$$

$$\frac{d[RCl]}{dt} = -v_1 + v_{-1} \approx -v_2 ;$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = v_2 ;$$

$$\frac{d[Cl^-]}{dt} = v_1 - v_{-1} \approx v_2$$

$$\text{D'où } v \approx v_2 \approx k_2 \cdot [R^+] [H_2O] \text{ soit } v \approx \frac{k_1 \cdot [RCl]}{1 + \frac{k_{-1} \cdot [Cl^-]}{k_2 \cdot [H_2O]}}$$

La réaction admet un ordre si le processus (2) est plus rapide que (-1) :

$$\text{soit } k_2 \cdot [H_2O] \gg k_{-1} \cdot [Cl^-]$$

$$\text{ou } \frac{k_{-1} \cdot [Cl^-]}{k_2 \cdot [H_2O]} \ll 1.$$

Remarque :

On obtient beaucoup plus rapidement l'expression de la vitesse, en remarquant que dans un processus par stade, la vitesse de la réaction dépend de *l'étape cinétiquement déterminante*, soit l'étape (1).

$$\text{Donc } v \approx v_1 \approx k_1 \cdot [RCl]$$