

## Etude cinétique d'un équilibre de type cétoénolique

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

On étudie l'équilibre : énoI  $\xrightleftharpoons[k']{k}$  cétoester

On réalise une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle (cétoester) dans le chloroforme, dans laquelle les concentrations en énoI 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'énoI 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'énoI  $x$  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	$\infty$
$x$	$x_0 = 0,366$	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'énoI et par  $k$  celle associée à la disparition de l'énoI. On admet que l'ordre partiel par rapport aux deux constituants est de 1.

- Exprimer la vitesse d'apparition de l'énoI à l'instant  $t$  en fonction de  $k$ ,  $k'$ ,  $e$  et  $c$ .
- Montrer que :  $\frac{dx}{dt} = -(k + k') \cdot x + k'$
- Que devient cette expression lorsque  $x$  atteint sa valeur d'équilibre  $x_e$  ? En déduire une relation entre  $x_e$ , fraction molaire d'énoI à l'équilibre,  $k$  et  $k'$ .
- Intégrer l'équation différentielle établie en 2 et trouver une relation entre  $t$ ,  $k$ ,  $k'$ ,  $x$ ,  $x_e$  et  $x_0$ .
- Vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'expression proposée.
- Déduire des résultats expérimentaux les valeurs de  $k$  et  $k'$ .

## Etude cinétique d'un équilibre de type cétoénolique

**Correction**

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

	$\begin{array}{c} \xrightarrow{k} \\ \xleftarrow{k'} \end{array}$		
	énol	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 :

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

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

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) :

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

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