

Etude cinétique d'un équilibre de type cétoénolique

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

On étudie l'équilibre : éno1 $\xrightleftharpoons[k']{k}$ cétoester

On réalise une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle (cétoester) dans le chloroforme, dans laquelle les concentrations en éno1 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'éno1 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'éno1 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'éno1 et par k celle associée à la disparition de l'éno1. On admet que l'ordre partiel par rapport aux deux constituants est de 1.

- Exprimer la vitesse d'apparition de l'éno1 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'éno1 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) :

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

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