

Expérience 2: étude cinétique des substitutions nucléophiles

par

**Dans le cadre du cours
CHM2523: Laboratoire de chimie organique II**

Présenté au TA: Roxana Filip

**Université d'Ottawa
Département de Chimie - Faculté des Sciences**

Le jeudi 6 octobre 2016

INTRODUCTION

La cinétique d'une réaction – c'est à dire sa vitesse – est un facteur important à considérer lorsqu'on veut déterminer sa sécurité et sa praticabilité au niveau industriel et scolaire. Une réaction à vitesse trop lente n'est peu profitable et utiliserait trop de ressources, tandis qu'une réaction trop rapide risque de devenir dangereuse et donc non-sécuritaire.

Pour qu'une réaction s'effectue, il faut nécessairement avoir des réactifs; s'il n'y a pas, il n'y a pas de réaction, tout simplement. Cependant, plus il y a de réactifs, plus il y a de molécules qui peuvent réagir ensemble. Donc, plus la concentration des réactifs est haute, plus la vitesse de réaction sera élevée.

D'en découle l'équation de vitesse de réaction, v :

$$v = k[A]^x[B]^y$$

L'équation ci-dessus représente la vitesse d'une réaction, où k est la mesure de la constante de vitesse – qui varie des conditions et du type de réaction – multipliée par les concentrations du / des réactifs. Les exposants x et y dénotent l'ordre de la réaction (ordre 0, 1 ou 2), et leur somme identifiera l'ordre global de la réaction.

De façon grossièrement simplifiée, l'ordre global d'une réaction, et l'ordre des réactions par rapport aux réactifs indique la dépendance des produits formés par rapport aux concentrations des réactifs.

Si la formation du produit C et D dépend de $[A]$ et non pas $[B]$, la réaction est de premier ordre par rapport à $[A]$ et d'ordre zéro par rapport à $[B]$.

Leur notation dans l'équation sera d'abord $[A]^1$ et $[B]^0$, et évidemment, la réaction est globalement d'ordre un.

Si les deux ordres des réactifs étaient 0, donnant un ordre de réaction global 0, aucune réaction ne serait possible. Donc, en général, les réactions d'ordre 0 se font uniquement par rapport aux concentrations des réactifs, en autant que l'ordre des autres sont supérieurs.

Si l'ordre de la réaction est du premier ordre, on peut utiliser cette formule pour déterminer la loi de vitesse :

$$\ln([A]_t) = -kt + \ln([A]_0)$$

$[A]_0$ représente la concentration initiale et $[A]_t$ représente la concentration de A à un temps.

Si l'ordre de la réaction est du second ordre, on peut utiliser cette formule différentielle pour déterminer la loi de vitesse :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^x[B]^y$$

L'équation est du second ordre si elle dépend de la concentration *deux* réactifs pour former les produits ou si la formation des produits dépend du carré d'un des réactifs (et non l'autre).

Cependant, si la réaction est globalement de premier ordre par rapport aux concentrations des réactifs, on peut étudier la réaction en utilisant des concentrations égales de réactifs. Cela nous donnant donc l'équation du second ordre simplifiée :

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Nous avons donc tous les outils nécessaires pour déterminer les lois de vitesses pour des réactions d'ordre 0, 1 et 2. En fait, c'est ce que nous cherchons à déterminer lors de cette expérience. Cette expérience est divisée en 2 parties.

Tout d'abord, au cours de la partie A, il fallait réaliser une réaction de substitution nucléophile en faisant réagir du KOH (nucléophile) avec du 1-chlorobutane ou 1-bromobutane. Pour déterminer la nature de la substitution, soit S_N1 ou S_N2 (substitution nucléophile d'ordre 1 ou 2), un titrage est effectué. Essentiellement, il faut aussi déterminer les constantes de vitesse (k) ainsi que l'ordre de la réaction.

Ensuite, au cours de la partie B, il fallait effectuer l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane, plus communément connu comme t-BuCl, ou chlorure de tert-butyle. Pour se faire, une substitution nucléophile se déroulait par moyen d'hydrolyse. Essentiellement, il faut aussi déterminer les constantes de vitesse (k), ainsi que l'ordre de la réaction et son type.

Plusieurs réactions chimiques impliquent des nucléophiles et des électrophile. Dans le cas des nucléophiles, ils portent normalement une paire d'électrons libres, tandis que les électrophiles vont avoir tendance à accepter les électrons libres afin de former des liaisons.

Dans le présent laboratoire, les réactions de substitution nucléophile sont étudiées.

Il en existe deux types : S_N1 et S_N2.

Dans le cas de la substitution nucléophile 2, le nucléophile attaque l'électrophile avec un angle de 180° et ce, avant le départ du groupe partant. Il est donc possible de tirer deux conclusions. Premièrement, une attaque à 180° se transposera en un changement de configuration d'un point de vue stéréochimique. En effet, une molécule étant conformation R (R pour Rectus, signifiant droite) deviendra S (S pour Sinister, signifiant gauche) et vice-versa. Deuxièmement, le fait que le nucléophile attaque avant le départ du groupe partant signifie qu'il y aura formation d'un état de transition dans lequel le groupe partant, ainsi que le nucléophile, seront tous les deux reliés au carbone.

Dans le cas d'une réaction de substitution nucléophile 1, la réaction s'effectue par étapes. Tout d'abord, le groupe partant commencera par partir, laissant ainsi le carbone alpha avec une liaison en moins, changeant par le fait même sa charge formelle et le faisant devenir un carbocation. Ensuite, le nucléophile attaquera le carbocation de n'importe quel côté, créant ainsi un mélange racémique, c'est-à-dire un mélange dans lequel il y a 50% des molécules qui sont R et 50% qui sont de conformation S. De plus, les réactions S_N1 ne dépendent pas de la concentration du nucléophile, contrairement à la substitution nucléophile 2 qui elle dépend de la concentration de l'électrophile et du nucléophile. En effet, la S_N1 ne dépend que de la concentration de l'électrophile.

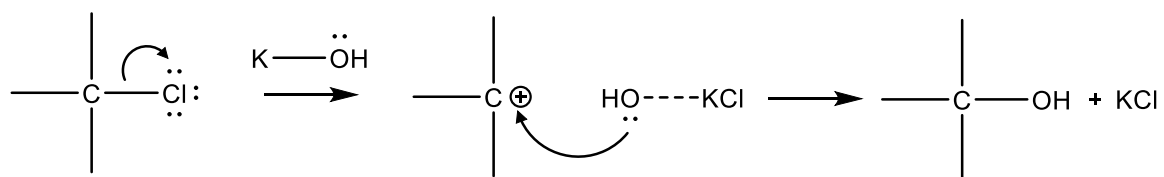
Afin d'aisément différencier entre une réaction de substitution nucléophile 1 ou 2, il suffit de regarder la conformation du carbone alpha. Dans le cas où le carbone est tertiaire, il s'agira d'une S_N1 , puisque le carbone sera trop encombré pour réaliser une substitution à 180° . Ensuite, si le carbone est primaire ou secondaire, il s'agira, la plupart du temps, d'une Substitution nucléophile 2. Quelques fois, avec un carbone secondaire, il est possible d'effectuer une substitution nucléophile de type 1.

Quelques facteurs peuvent également influencer la vitesse des réactions. En effet, il est possible de diminuer l'énergie d'activation requise en augmentant la polarisation de la liaison entre le carbone et le groupe partant. Plus une molécule est grande, plus elle aura tendance à quitter rapidement. La présence de groupements attracteurs forts ainsi que la résonance influencent aussi la vitesse des réactions.

PARTIE A

MÉCANISME – PARTIE A

1. Substitution Nucléophile du C₄H₉Cl avec du KOH



1. Substitution Nucléophile du C₄H₉Br avec du KOH

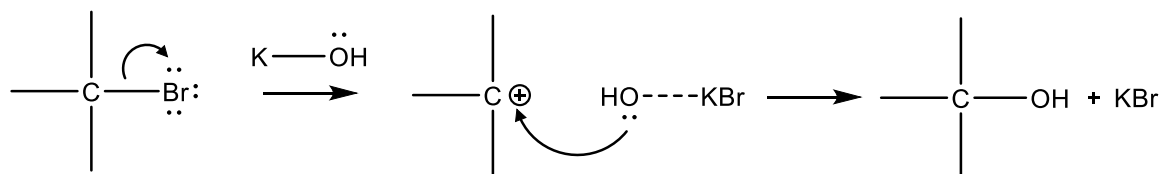


Tableau des réactifs – partie A

| Réactifs | Masse molaire (g/mol) | Quantité (mg // mL) | Mmol (M) | Équivalents |
|----------------------------------|-----------------------|---------------------|----------|-------------|
| C ₄ H ₉ Cl | 92.567 | 40 | 0.5 | 1 |
| C ₄ H ₉ Br | 137.018 | 40 | 0.5 | 1 |
| KOH | 56.105 | 10 | 2.0 | 1 |

Protocole expérimental

Se reporter au manuel de laboratoire CHM2523, entre la page 35 et la page 46. Il n'y a aucune modification au protocole pour la partie A.

Observations

| Étapes clés | Observation |
|--------------------|--|
| 8 | À l'ajout de la phénolphtaléine, le mélange était teint de rose. |
| 9 | À la fin de la titration, au point de virage, le mélange est devenu clair. |

Tableau des résultats – avec 1-chlorobutane

| Temps de réaction | 2 minutes | 15 minutes | 30 minutes | 45 minutes | 60 minutes |
|---|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| V aliquote (mL) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| V_i HCl (mL) | 25 | 25 | 25 | 25 | 43 |
| V_f HCl (mL) | 5 | 5 | 1.4 | 0 | 14.6 |
| ΔV HCl (mL) | 20 | 20 | 23.6 | 25 | 28.4 |
| HCl titré (mol) | 0.002 | 0.002 | 0.00236 | 0.0025 | 0.00284 |
| KOH neutralisé (mol) | 0.002 | 0.002 | 0.00236 | 0.0025 | 0.00284 |
| [KOH] titré (M) | 0.4 | 0.4 | 0.472 | 0.5 | 0.568 |
| \bar{x} [KOH] titré par le groupe (M) | 0.33 | 0.32 | 0.31 | 0.31 | 0.3 |
| ln([KOH]) par le groupe | -1.1087 | -1.1394 | -1.1712 | -1.1712 | -1.1204 |
| 1/[KOH] par le groupe | 3.0303 | 3.125 | 3.2258 | 3.2258 | 3.3333 |

Le tableau ci-dessus représente les données obtenues durant la partie A de l'expérience, en utilisant le 1-chlorobutane. La dernière rangée note la moyenne des données collectives du groupe CHM2523_AA, à titre de comparaison. Effectivement, nous avons effectué la partie A en utilisant le 1-chlorobutane.

Tableau des résultats – avec 1-bromobutane

| Temps de réaction | 2 minutes | 15 minutes | 30 minutes | 45 minutes | 60 minutes |
|---|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| \bar{x} [KOH] titré par le groupe (M) | 0.34 | 0.23 | 0.18 | 0.15 | 0.13 |
| $\ln([\text{KOH}])$ par le groupe | -1.0788 | -1.4697 | -1.7148 | -1.8971 | -2.0402 |
| $1/[\text{KOH}]$ par le groupe | 2.9412 | 4.3478 | 5.5556 | 6.6667 | 7.6923 |

Le tableau ci-dessus représente les données obtenues durant la partie A de l'expérience, en utilisant le 1-bromobutane. La rangée note la moyenne des données collectives du groupe CHM2523_AA. Évidemment, nous n'avons pas effectué la partie A en utilisant le 1-bromobutane, expliquant le manque de données.

CALCULS – PARTIE A

*Les données utilisées sont celles recueillies à 2 minutes pour le 1-chlorobutane

Calcul 1 : Calcul de la quantité de HCl titré, en moles

$$\begin{aligned}n &= C_{HCl} \cdot V_{HCl} \\n &= 0.1 \text{ mol/L} \cdot 0.02L \\n &= 0.002 \text{ mol}\end{aligned}$$

0.002 moles de HCl ont été titrées

Calcul 2 : Calcul de la quantité de KOH neutralisé avec un rapport 1 :1 entre le KOH et le HCL

$$\begin{aligned}n_{HCl} &= n_{KOH} \\0.002 \text{ mol} &= 0.002 \text{ mol}\end{aligned}$$

0.002 moles de KOH ont été titrées

Calcul 3 : Calcul de la concentration du KOH titré

$$\begin{aligned}C_{KOH} &= \frac{n_{KOH}}{\text{Volume d'aliquote}} \\C_{KOH} &= \frac{0.002 \text{ mol}}{0.005 \text{ L}} \\C_{KOH} &= 0.4 \text{ M}\end{aligned}$$

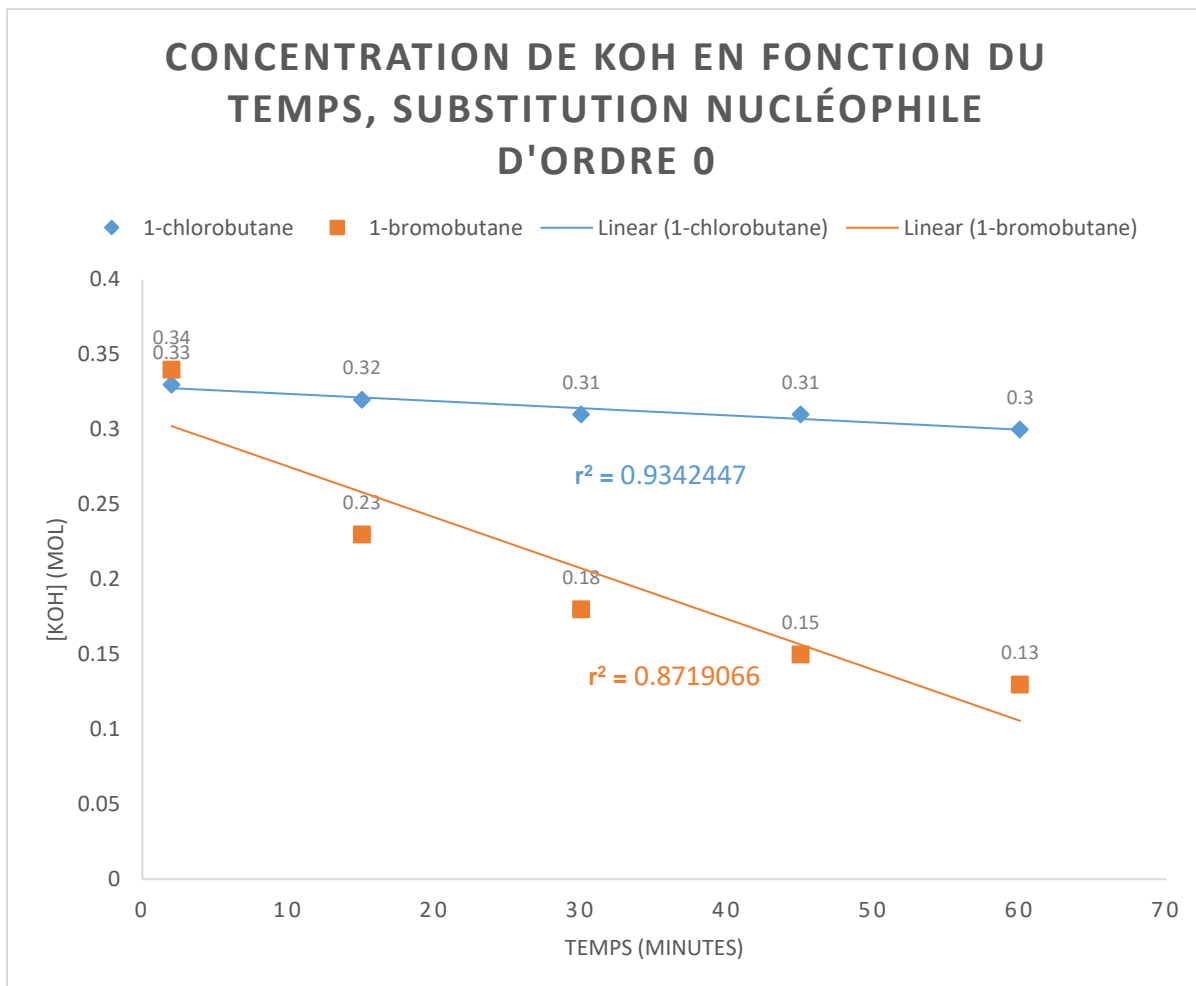
Calcul 4 : Calcul du logarithme naturel de la concentration de KOH à deux minutes en utilisant la concentration moyenne de KOH obtenue par le groupe

$$\begin{aligned}\ln([KOH]) &= \ln(0.33) \\ \ln(0.33) &= -1.1087\end{aligned}$$

Calcul 5 : Calcul de 1/(la concentration de KOH) à deux minutes en utilisant la concentration moyenne de KOH obtenue par le groupe

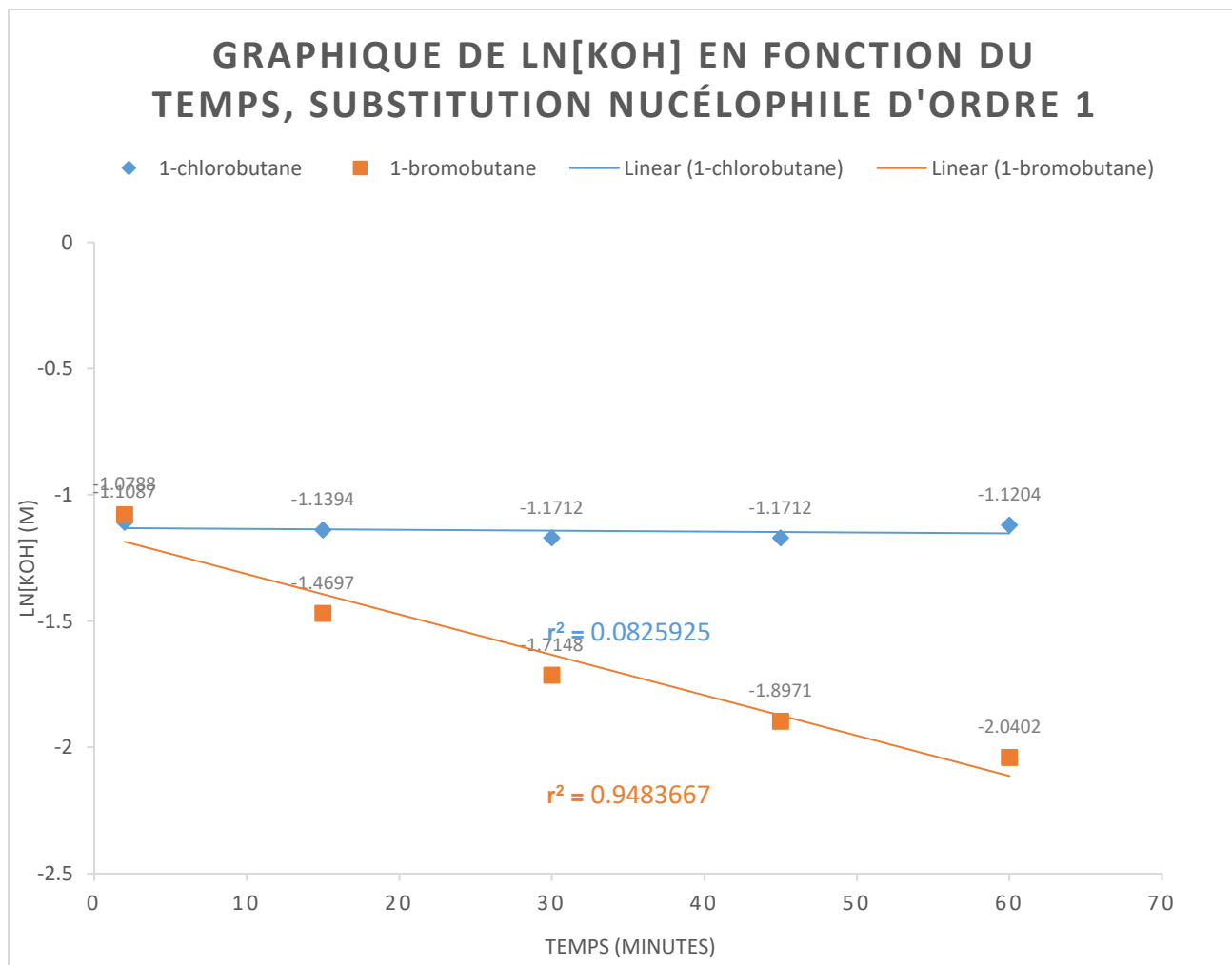
$$\begin{aligned}\frac{1}{[KOH]} &= \frac{1}{0.33} \\ \frac{1}{0.33} &= 3.0303\end{aligned}$$

GRAPHIQUES – PARTIE A – GRAPHIQUE 1/3



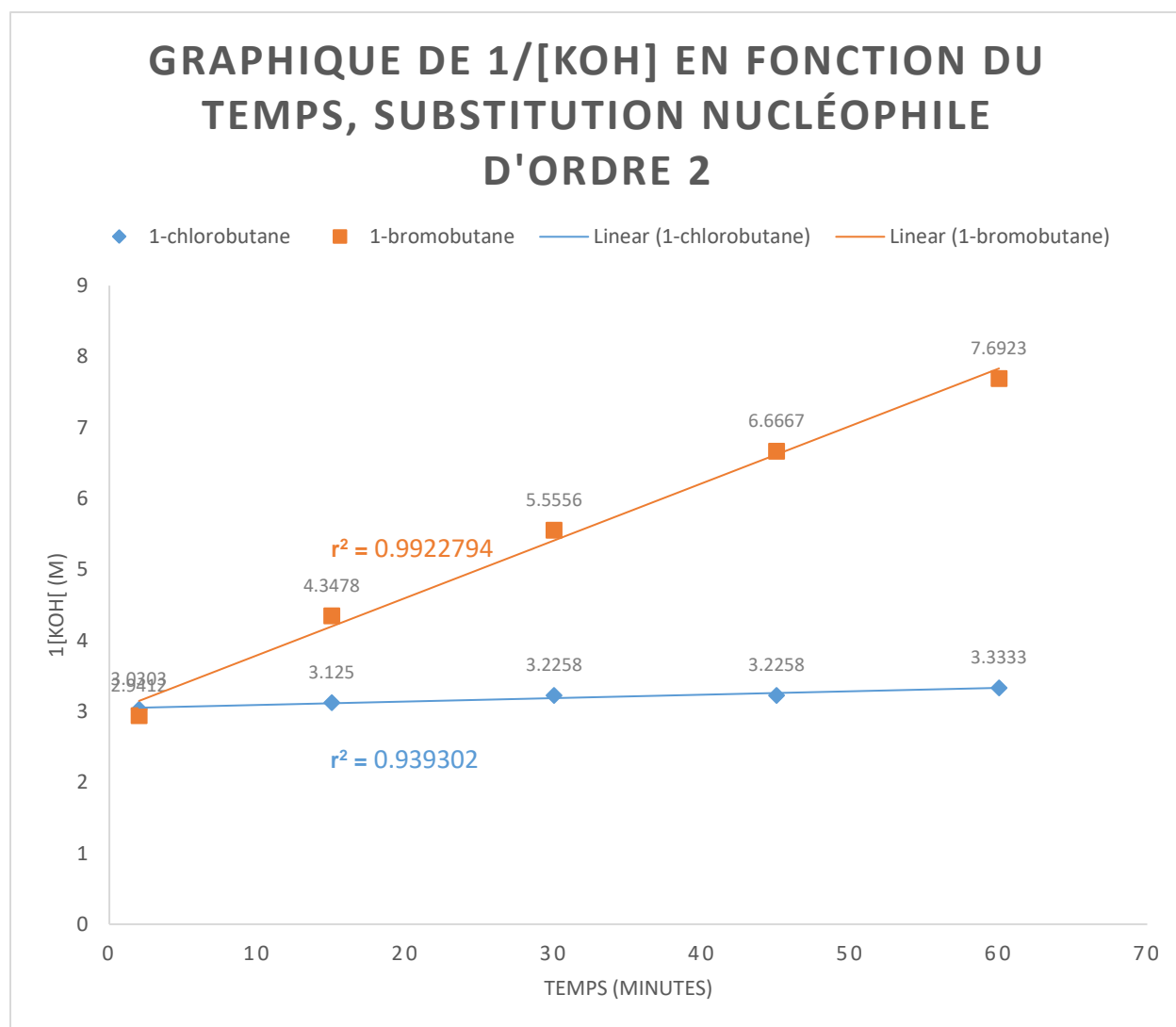
| 1-chlorobutane | | 1-bromobutane | |
|----------------------|--------------|----------------------|--------------|
| Équation | $y = mx + b$ | Équation | $y = mx + b$ |
| r² | 0.9342447 | r² | 0.8719066 |
| Pente / m (k) | -6.66 e -4 | Pente / m (k) | -29.996 |
| b | 0.034 | b | 0.033 |

GRAPHIQUES – PARTIE A – GRAPHIQUE 2/3



| 1-chlorobutane | | 1-bromobutane | |
|----------------------|--------------|----------------------|--------------|
| Équation | $y = mx + b$ | Équation | $y = mx + b$ |
| r² | 0.0825925 | r² | 0.9483667 |
| Pente / m (k) | -0.00212 | Pente / m (k) | -0.01634 |
| b | -1.0788 | b | -1.0189 |

GRAPHIQUES – PARTIE A – GRAPHIQUE 3/3

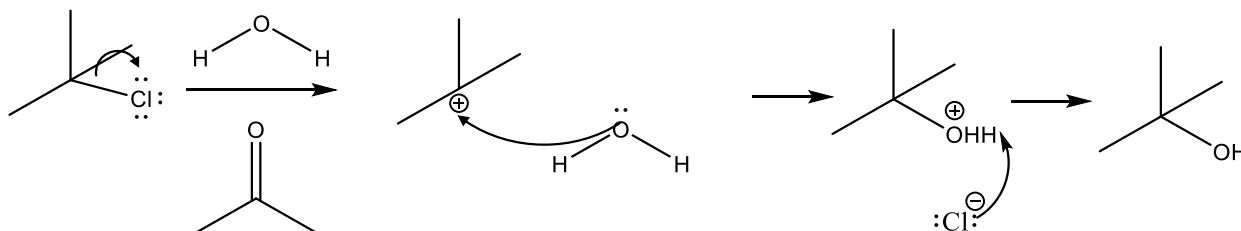


| 1-chlorobutane | | 1-bromobutane | |
|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| Équation | $y = mx + b$ | Équation | $y = mx + b$ |
| r^2 | 0.939302 | r^2 | 0.9922794 |
| Pente / m (k) | 0.00672 | Pente / m (k) | 0.08052 |
| b | 3.0303 | b | 2.9412 |

PARTIE B

MÉCANISME – PARTIE B

1. Substitution Nucléophile du *t*-BuCl avec une solution H₂O : Acétone à 85 :15



2. Substitution Nucléophile du *t*-BuCl avec une solution H₂O : Acétone à 70 : 30

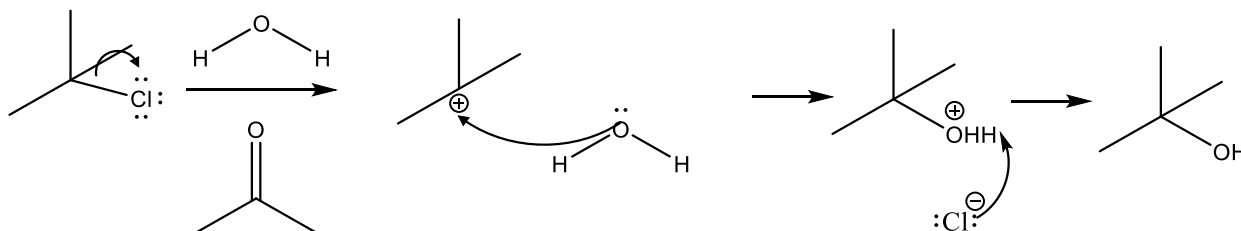


Tableau des réactifs – partie B

| Réactifs | Masse molaire (g/mol) | Quantité (mg // mL) | Mmol (M) | Équivalents |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------|----------|-------------|
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ | 92.567 | 3 | 0.10 | 1 |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ | 58.08 | 3 | 0.50 | 1 |
| NaOH | 56.105 | [1.0-6.0] | 0.02 | 1 |

Protocole expérimental

Se reporter au manuel de laboratoire CHM2523, entre la page 35 et la page 46. Il n'y a aucune modification au protocole pour la partie B.

Observations

| Étape clé | Observation |
|------------------|---|
| 3 | À l'ajout du bleu de bromothymol, les mélanges sont devenus bleu. |
| 4 | À la fin de la réaction, au point de virage, les mélanges sont devenus clairs / jaunes. |

Tableau des résultats – avec H₂O : Acétone à 85 : 15

| % de conversion | 10% | 20% | 30% | 40% |
|--|------------|------------|------------|------------|
| <i>t</i>BuCl dans l'acétone à 0.10M (mL) | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| NaOH dans l'eau à 0.02M (mL) | 1.5 | 3.0 | 4.5 | 6.0 |
| Eau distillée (mL) | 15.5 | 14.0 | 12.5 | 11.0 |
| Temps avant le changement de couleur n° 1 (s) | 12 | 34 | 71 | 104 |
| Temps avant le changement de couleur n° 1 (s) | 11.75 | 30 | 70 | 130 |
| Temps avant le changement de couleur n° 1 (s) | 14 | 34 | 84 | 215 |
| \bar{x} Temps essais 1-3 (s) | 12.56 | 32.66 | 75 | 149.66 |
| \bar{x} Temps pour le groupe (s) | 15.6 | 35.2 | 63.7 | 127.4 |
| [<i>t</i>BuCl] dans la solution (M) | 0.0135 | 0.012 | 0.0105 | 0.009 |
| <i>ln</i>([<i>t</i>BuCl]) | -4.3051 | -4.4228 | -4.5564 | -4.7105 |
| $\frac{1}{[tBuCl]}$ | 74.0741 | 83.3333 | 95.2381 | 111.1111 |

Le tableau ci-dessus représente les données obtenues durant la partie B de l'expérience, en utilisant le *t*BuCl et du NaOH dans une solution d'eau.

Tableau des résultats – avec H₂O : Acétone à 70 : 30

| % de conversion | 10% | 20% | 30% | 40% |
|--|------------|------------|------------|------------|
| <i>t</i>BuCl dans l'acétone à 0.10M (mL) | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| NaOH dans l'eau à 0.02M (mL) | 1.5 | 3.0 | 4.5 | 6.0 |
| Eau distillée (mL) | 12.5 | 11.0 | 9.5 | 8.0 |
| Acétone (mL) | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| Temps avant le changement de couleur n° 1 (s) | 36 | 92 | 296 | 407 |
| Temps avant le changement de couleur n° 1 (s) | 39 | 320 | 439 | 435 |
| Temps avant le changement de couleur n° 1 (s) | 46 | 371 | 449 | 478 |
| \bar{x} Temps essais 1-3 (s) | 40.33 | 261 | 394.66 | 440 |
| \bar{x} Temps pour le groupe (s) | 54.5 | 146.1 | 302 | 483.5 |
| [<i>t</i>BuCl] restant dans la solution (M) | 0.0135 | 0.012 | 0.0105 | 0.009 |
| <i>ln</i>([<i>t</i>BuCl]) | -4.3051 | -4.4228 | -4.5564 | -4.7105 |
| $\frac{1}{[tBuCl]}$ | 74.0741 | 83.3333 | 95.2381 | 111.1111 |

Le tableau ci-dessus représente les données obtenues durant la partie B de l'expérience, en utilisant le *t*BuCl, du NaOH dans une solution d'acétone.

CALCULS – PARTIE B

Calcul 6 : Calcul de la concentration de Chlorure de tert-butyle dans la solution H₂O : acétone à 85 :15 à 10% de conversion

$$\begin{aligned}C_{tBuCl}V_{tBuCl} &= C_{tBuCl}V_{tBuCl} \\0.1 M \cdot 0.003 L &= C_{tBuCl} \cdot 0.02 L \\0.015 M &= C_{tBuCl}\end{aligned}$$

La concentration de Chlorure de tert-butyle dans la solution créée est de 0.015 M

Calcul 7 : Calcul de la concentration de Chlorure de tert-butyle restant dans la solution H₂O : acétone à 85 :15 à 10% de conversion

$$\begin{aligned}C_{tBuCl} \text{ restant} &= C_{tBuCl} \cdot \% \text{ non converti} \\C_{tBuCl} \text{ restant} &= 0.015 M \cdot 0.9 \\C_{tBuCl} \text{ restant} &= 0.0135 M\end{aligned}$$

La concentration de Chlorure de tert-butyle non converti est de 0.0135 M lors d'une conversion de 10% dans la solution H₂O : acétone à 85 :15

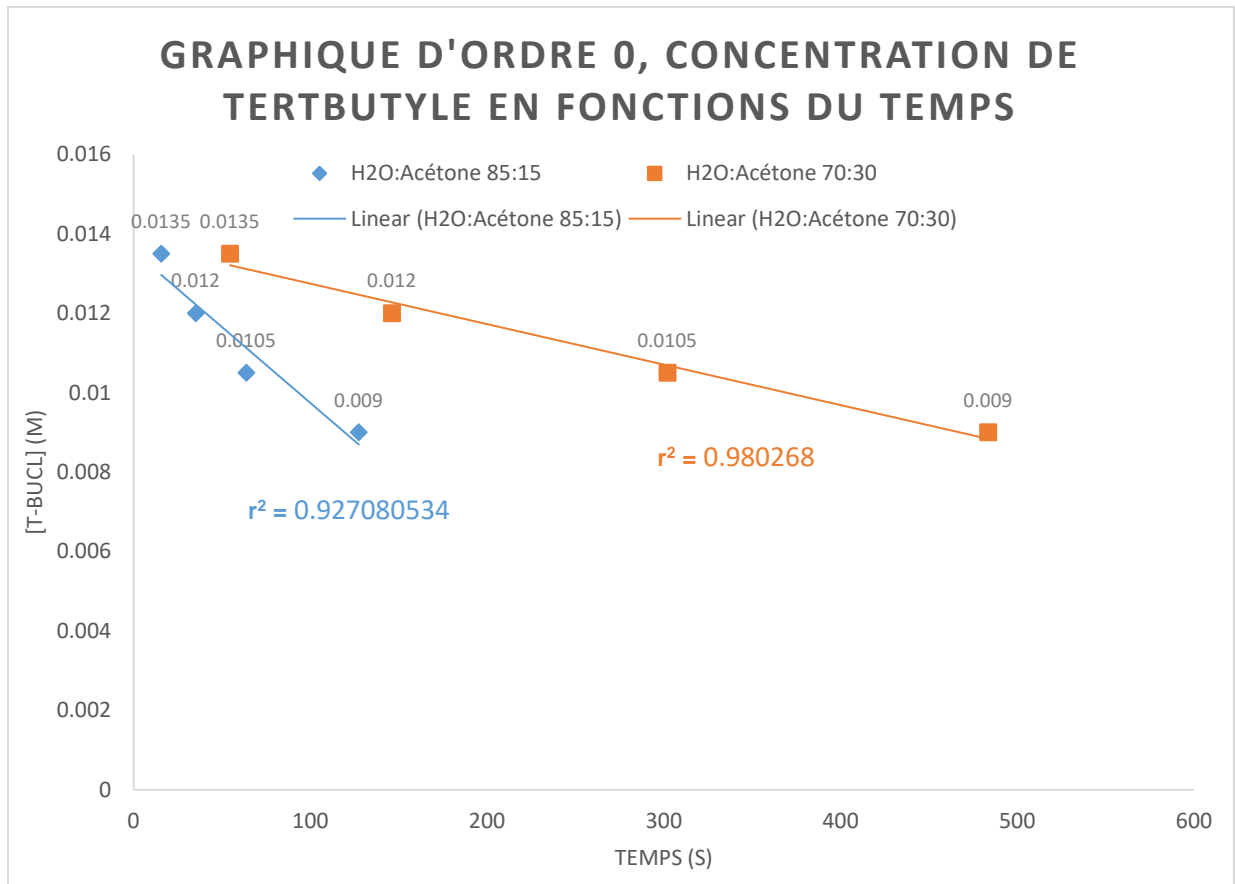
Calcul 8 : Calcul du logarithme naturel de la concentration de Chlorure de tert-butyle restant dans la solution H₂O : acétone à 85 :15 à 10% de conversion

$$\begin{aligned}\ln([tBuCl]) &= \ln([0.0135]) \\ \ln([tBuCl]) &= -4.3051\end{aligned}$$

Calcul 9 : Calcul de 1/(la concentration de Chlorure de tert-butyle restant dans la solution H₂O : acétone à 85 :15 à 10% de conversion)

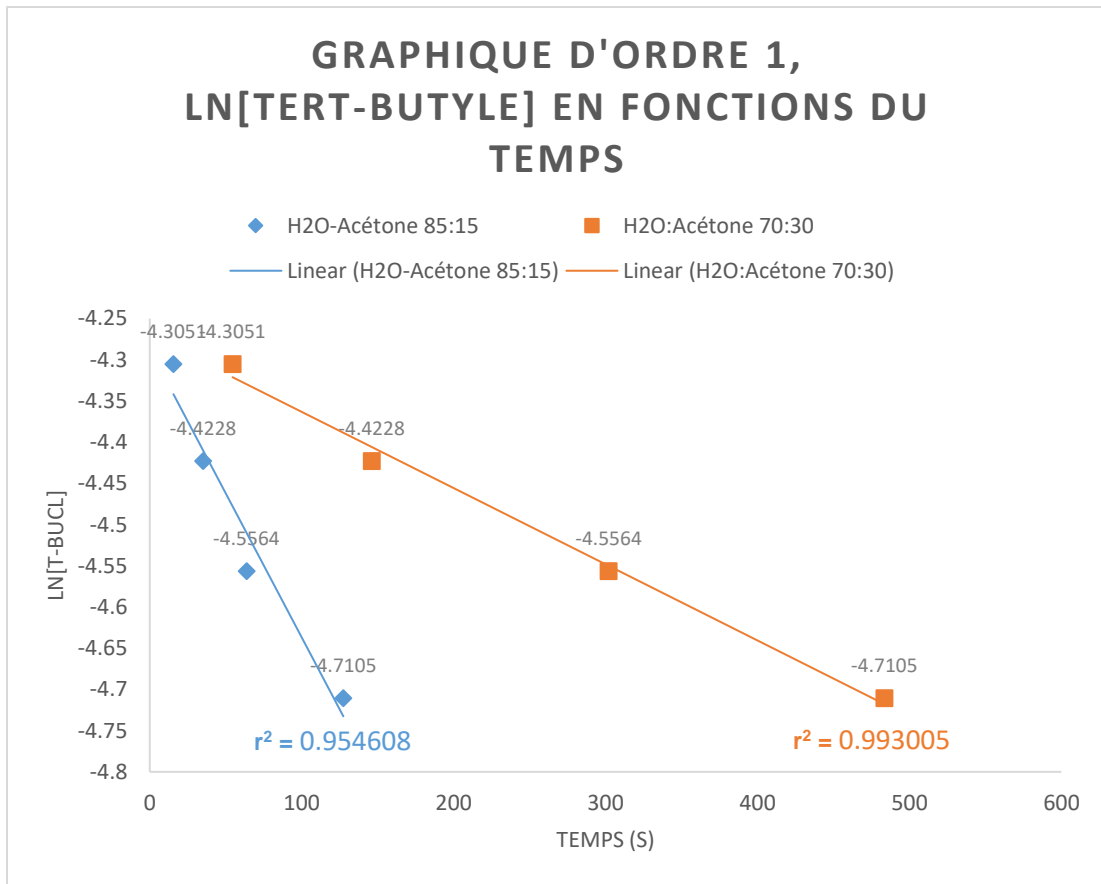
$$\begin{aligned}\frac{1}{[tBuCl]} &= \frac{1}{0.0135} \\ \frac{1}{[tBuCl]} &= 74.0741\end{aligned}$$

GRAPHIQUES – PARTIE B – GRAPHIQUE 1/2



| H₂O : Acétone 85 : 15 | | H₂O : Acétone 70 : 30 | |
|---|---------------|---|--------------|
| Équation | $y = mx + b$ | Équation | $y = mx + b$ |
| r² | 0.927080534 | r² | 0.980268 |
| Pente / m (k) | -5.26315 e -5 | Pente / m (k) | -9.6215 e -6 |
| b | 0.0135 | b | 0.0135 |

GRAPHIQUES – PARTIE B – GRAPHIQUE 1/2



| H₂O : Acétone 85 : 15 | | H₂O : Acétone 70 : 30 | |
|---|------------|---|------------|
| Équation | y = mx + b | Équation | y = mx + b |
| r² | 0.954608 | r² | 0.993005 |
| Pente / m (k) | -0.004678 | Pente / m (k) | -4.45202 |
| b | 0.0135 | b | 0.0135 |

DISCUSSION

L'objectif de la partie A était de déterminer la nature d'une substitution nucléophile à partir du titrage, soit Sn1 ou Sn2. Le réactif utilisé, dans ce cas, était du 1-chlorobutyl – un électrophile – réagissant avec du KOH, un nucléophile. Alternativement, le 1-bromobutyle aurait pu substituer comme électrophile; d'autres élèves de la section de laboratoire l'ont utilisé.

Initialement, il s'agit de chauffer le 1-chlorobutyle jusqu'à ce qu'il y a un reflux dans un ballon à fond rond. Le réfrigérant à reflux permet aux gaz échappés – dont notre réactif – de retourner dans le ballon à l'état liquide, permettant davantage la réaction. Lorsqu'il y a reflux, le KOH est ajouté, déclenchant ainsi la réaction.

Ceci est une réaction de substitution nucléophile de type 2 – une Sn2. Une Sn2 est une réaction qui se produit en qu'une étape. Lors de la substitution du chlore pour l'alcool sur le carbone alpha du butyle, l'alcool – chargé négativement – vient remplacer le chlore sur le carbone alpha, puisque le chlore lui induit une charge partiellement positive. Cela permet la séparation.

Afin de déterminer la concentration de nucléophile qui restait à la fin de la réaction, un titrage utilisant de l'acide chlorhydrique (HCl) est utilisé, pour faire virer de la phénolphthaléine de couleur rose à couleur clair. À 2, 15, 30, 45 et 60 minutes, 5 mL de la solution passe le test de virage. Plus il y a du HCl consommé, plus il reste de KOH acide. Évidemment, moins il y en a de consommé, il y a moins de KOH qui reste. Ceci est la trajectoire attendue d'une telle réaction.

Afin de déterminer le type de réaction de cette partie, il a fallu calculer la constante de vitesse, k , pour une réaction d'ordre 0, 1 et 2.

En utilisant un graphique qui met en fonction le temps et l'équation de vitesse d'une réaction d'ordre 0, on peut voir que les points ne forment pas une droite, mais plutôt une courbe, caractéristique d'une réaction d'ordre 0. Son r^2 est 0.9342447.

Ceci démontre aussi que la réaction n'est pas d'ordre 1, ni 2. Comme mentionné dans l'introduction, une réaction d'ordre 0 indique que les produits ne dépendent pas de la concentration des réactifs – essentiellement, si elle était d'ordre 0, il n'y aurait pas eu de réaction.

Concernant le deuxième graphique – celui d'ordre 1 – on peut voir que les points forment une courbe eux aussi. r^2 est 0.0825925, relativement moins bon.

En se référant à l'introduction, une réaction d'ordre 1 va dépendre uniquement d'un des réactifs pour former les produits. Ceci n'est pas le cas, puisqu'on doit nécessairement dépendre des concentrations des deux réactifs pour former le produit voulu.

Le dernier graphique – celui d'ordre 2 – démontrent que les points suivent une droite. La droite est caractéristique d'une réaction d'ordre 2, et démontre aussi que la réaction est influencée par la concentration des *deux* réactifs, non pas juste un ou aucun. Effectivement, cette réaction est une Sn2. La valeur de r^2 est de 0.939302, ce qui est plus fort.

À titre de comparaison, en utilisant les données de tout le groupe, la constante k de la réaction S_N2 était de 0.000692 vs. la nôtre qui était aux alentours de 0.00672.

Notre réaction était d'un ordre de plus! Ceci peut être expliqué en comparant le nombre de mol de KOH titré comparé à la moyenne. Pour chaque temps de marqué, nos concentrations étaient toujours plus élevées que les moyennes. Les moyennes demeuraient aux alentours de 0.33 mol de KOH titré et diminuait avec le temps, tandis que nos concentrations allaient de 0.4 mol de KOH titré et montaient avec le temps.

Ceci indique évidemment une source d'erreur, et il est fort probable que la titration ne s'est pas fait précisément aux temps requis, voyant des délais de plusieurs secondes pour attendre que le mélange arrête d'ébouillir. Le manque du réfrigérant indique donc qu'il y a beaucoup de 1-chlorobutane qui aurait pu s'évaporer, et donc, puisque ceci est une réaction S_N2 qui dépend sur les concentrations des deux réactifs pour obtenir les produits, la réaction a moins réagi et la concentration de KOH était plus haute, dû au manque de l'autre réactif.

Enfin, il est à noter que le montant de KOH titré comparant 1-bromobutyle et le 1-chlorobutyle est beaucoup plus bas pour le 1-bromobutyle. Ceci peut être expliqué par le fait que le brome est plus bas dans la colonne sur le tableau périodique que le chlore. Plus bas un élément est, plus haute sera sa nucléophile, et voudra garder ses électrons. Par conséquent, le KOH doit être consommé en excès par rapport au composé chloré afin d'obtenir une réaction.

L'objectif de la partie B était de déterminer la durée que prendrait le chlorure de tert-butyle pour s'hydrolyser à 10%, 20%, 30% et 40% dans deux solutions ayant un rapport eau : acétone différente.

Dans le premier cas, le rapport eau : acétone était de 85 :15 et dans le second le rapport était de 70 : 30. Au cours de l'expérience, différents volumes de NaOH et d'eau distillée étaient ajoutés, afin de donner les pourcentages de conversion requis. Dans cette réaction-ci, le NaOH est le nucléophile et l'eau est le solvant.

Dans le cas présent, le carbone alpha du chlorure de tert-butyle est tertiaire, ce qui signifie que la réaction sera de nature S_N1 . Ainsi, la première étape de cette réaction consiste à briser le lien entre le carbone alpha et l'atome de chlore, formant ainsi un carbocation. La seconde étape de cette réaction consiste seulement à accrocher une molécule de OH au carbocation, afin de stabiliser de nouveau la molécule.

L'étape déterminante (l'étape lente) est évidemment l'étape au cours de laquelle l'atome de chlore va se détacher du carbone alpha afin de former le carbocation. Le bleu de bromothymol est un indicateur de pH qui permet de savoir quand le pH de la solution change, en raison de l'hydrolyse du chlorure de tert-butyle.

L'eau favorisant la réaction, il est normal de constater que moins il y avait d'eau dans la solution, moins elle se déroulait rapidement. Ainsi, la conversion de 10% est celle qui s'est produite le plus rapidement, suivie de celle de 20%, puis de 30% et finalement de 40%.

Il est également intéressant de constater que la solution eau acétone de 85 :15 a pris moins de temps que celle 70 :30 avant que la réaction se produise. Cela peut être expliqué encore une fois par le fait qu'il y avait plus d'eau dans la solution 85 :15 que dans celle 70 :30. Cela est dû au fait que l'eau est un solvant protique et polaire, ce qui favorise le bris du lien entre le carbone et le chlore puisque le chlore va tirer ses électrons vers lui.

Les données de chaque équipe de la session de laboratoire ont été recueillies afin d'établir la moyenne de temps pour chaque pourcentage de conversion. Ensuite, le graphique de la concentration de chlorure de tert-butyle en fonction du temps nécessaire pour observer un changement de pH a été tracé dans un graphique de réaction d'ordre 0 et d'ordre 1, comme on peut le voir dans les graphiques de la partie B. Suite à l'analyse des données, il est possible de constater que l'ordre de la réaction semble être *un*, puisque les valeurs de R^2 se rapprochent davantage de 1 dans ce cas-ci (0.9546 et 0.993 pour l'ordre 1 comparativement à 0.9271 et 0.9803 pour l'ordre 2).

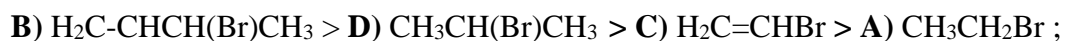
Les valeurs de k étant négatives (-0.0035 et -0.0009) pour les deux courbes confirment également l'hypothèse de l'ordre un, ce qui confirme également l'hypothèse d'une réaction de type substitution nucléophile 1.

Ainsi, il est possible d'affirmer que, pour cette partie du laboratoire, la vitesse des réactions ne dépendait que de la concentration du réactif et non de celle du nucléophile, puisque c'est une réaction S_N1 .

Si l'on regarde du côté des sources d'erreur, il est possible que des erreurs soient survenues lors de la mesure des différents volumes d'eau, d'acétone, de chlorure de tert-butyle ou de NaOH, en raison de l'équipement qui était à notre disposition. En effet, certains cylindres gradués n'ont pas la précision qui aurait été souhaitée pour cette expérience.

QUESTIONS

1. Disposez les halogénoalcanes suivants, du plus réactif au moins réactif, dans une réaction S_N1



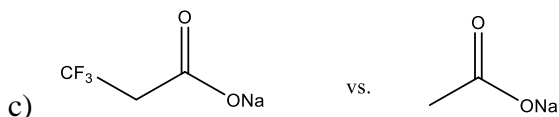
2. Parmi les paires suivantes, prédisez le meilleur nucléophile dans une solution d'éthanol. Justifiez votre réponse.

a) CH_3CH_2OH vs. CH_3CH_2ONa

La terminaison $-OH$ est une base forte, et donc un meilleur nucléophile que le sodium.

b) Br^- vs. I^-

La nucléophilie augmente en descendant d'une colonne sur le tableau périodique. L'iode se situe en dessous du brome, et donc, et meilleur nucléophile.



Le premier composé est le meilleur nucléophile, puisque le groupement fluoré cause un effet inductif électroattracteur, qui lui rend plus nucléophile.

3. Indiquez comment $CH_3CH_2CH_2CH_2CN$ pourrait être préparé par des substitutions nucléophiles

