

**Etude quantitative  
de la réaction d'oximation**

Par

**A. NATTAGHE et A. PETITJEAN**

*(Laboratoire de Chimie)*





Nous avons abordé l'étude quantitative de la formation des cétoximes par action de l'hydroxylamine sur une série de cétones de structures diverses, afin de déterminer l'influence structurale sur la vitesse de la réaction d'oximation.

D'après le mécanisme généralement admis (A) la formation d'oxime passe par plusieurs étapes et suivant le domaine de pH choisi, l'étape déterminante diffère notablement.

Ces premiers travaux ont été effectués sur un petit nombre de cétones et à un pH voisin de la neutralité où l'étape lente est celle de la deshydratation du carbinolamine. L'apparition de l'oxime a été suivie en fonction du temps par spectrophotométrie à  $\lambda = 2.300 \overset{\circ}{\text{A}}$ .

Nombreuses sont les études effectuées sur l'action de l'ammoniac ou de dérivés contenant de l'azote, hydroxylamine, semi-carbazide (8) phényl hydrazine, et aussi bien d'autres substances acide cyanhydrique (15)  $\beta \text{H}_4 \text{Na}$  [20] sur les cétones et plus particulièrement sur les cétones cycliques. Différents modes d'études ont été entrepris.

C'est ainsi que nous trouvons des études par dosages Red-Ox et polarographie (1 à 5) alcalimétrie ou acidimétrie (3 à 7) polarimétrie (11) spectroscopie (8) et plus récemment par calorimétrie différentielle. Il semble que pour chacune de ces séries de mesures, les résultats sont incomplets et peut-être même parfois contradictoires. Tous ceux-ci admettent des paramètres qui sont autant de pièges intervenant de façons différentes dans les conditions de mesures choisies.

JENCKS (8) avec ses travaux publiés en 1958, s'est plus particulièrement attaché à l'étude des oximes.

Les travaux de JENCKS sont assez séduisants du point de vue expérimental. Il étudie soit l'apparition du composé final, soit la disparition du groupement carbonyle, aux longueurs d'onde déterminantes des différentes fonctions présentes.

\*

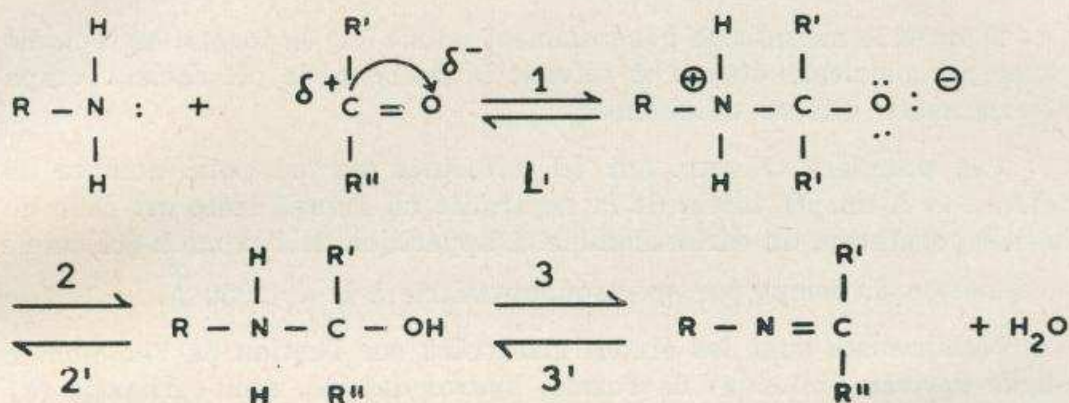
\*\*

L'intérêt que présente la méthode est l'étude à de très faibles concentrations ( $5.10^{-4}$  mol/litre) de produits intervenant au cours de la réaction, ce qui nous permet d'avoir ainsi un rapport très grand entre les produits réagissants.

D'une façon générale l'ammoniac et plusieurs de ses dérivés : hydroxylamine, semi-carbazide, O-méthyl hydroxylamine, peuvent s'ajouter au groupement carbonyle par le don d'une paire d'électrons libres de l'azote au carbone porteur de l'oxygène. Déjà BARTLETT (10) et SCHAFFEL (11) ont montré l'influence des acides et des bases sur les cons-



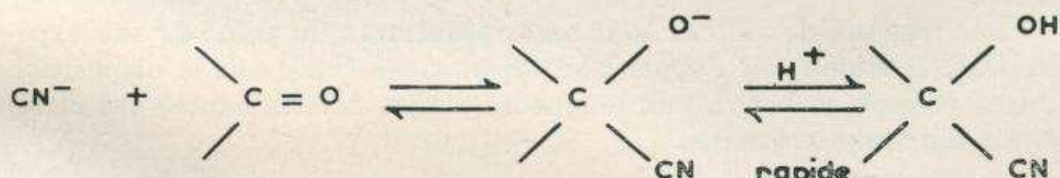
tantes de vitesse, posant ainsi le fait que la réaction est sujette à une catalyse acide-base généralisée. La réaction semble se produire en deux étapes tour à tour prédominante suivant les conditions de pH (18)



Des différentes études effectuées (18) il ressort qu'à un pH proche de 7 l'attaque par le composé azoté sur le carbonyle se produit rapidement alors que l'étape 3 est lente. On constate ainsi que la vitesse totale de la réaction dépendra de cette dernière qui constitue l'étape prédominante. Par contre, pour un pH acide, c'est l'étape 1 qui serait lente et ainsi commanderait la vitesse totale.

Pour des pH supérieurs à 7, le réactif nucléophile attaquant est dans sa forme basique et possède ainsi une paire d'électrons libres ce qui facilite la réaction 1.

Ceci a été vérifié au début du siècle par BARRETT et LAPWORTH (13) pour l'ion cyanure.



La formation de l'oxime présente une vitesse proportionnelle à la concentration en ion  $\text{CN}^-$ . Toutefois, pour un grand excès de base, la déshydratation du produit intermédiaire se fait à une vitesse constante. Nous avons pu vérifier que la vitesse était d'ordre 2 pour des concentrations équivalentes en carbonyle et hydroxylamine. Par contre, si l'on opère avec un très grand excès de base par rapport à la cétone, la première étape dans le mécanisme (A) se fait d'une façon quasi instantanée.

Nous nous sommes par la suite placés dans une zone telle que la vitesse de la première étape soit instantanée et où seule intervient la déshydratation du produit intermédiaire s'effectuant alors suivant une réaction d'ordre 1. Nous avons pu ainsi commencer une étude sur

3 cétones en se fixant des conditions expérimentales identiques : pH, force ionique, température et concentration.

Après avoir déterminé la valeur pour laquelle l'étape n° 1 devenait instantanée, nous avons suivi la formation de l'oxime.

Pour une température égale à 297° K une force ionique  $\mu = 0,5$ , un pH = 8,3, nous avons trouvé les valeurs suivantes :

<i>Produit</i>	<i>K exp.</i> en $\text{mn}^{-1}$	<i>Vitesse relative</i>
Cyclohexanone .....	1,01      »	13
2 méthyl Cyclohexanone .....	0,299      »	3
Cyclopentanone .....	0,075      »	1

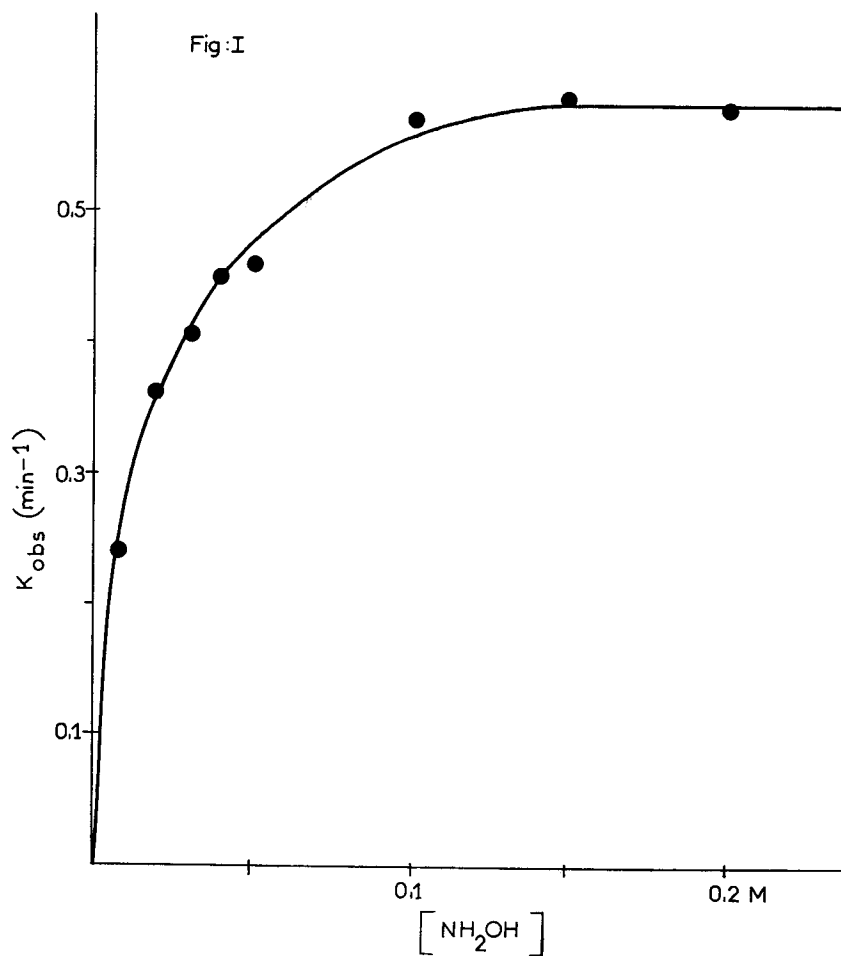
Sans prétendre apporter des conclusions, nous pouvons toutefois remarquer le ralentissement très net entre la 2 méthyl-cyclohexanone et la cyclohexanone. Le groupement méthyl pourrait introduire un effet inductif assurant à pH neutre ou légèrement basique, une plus grande stabilité du composé intermédiaire. Ce dernier étant plus stable sous cette forme, ne se déshydraterait que plus lentement. Par contre, entre la cyclopentanone et la cyclohexanone, le ralentissement encore plus considérable ferait intervenir plusieurs principes dont notamment celui d'interaction de non-liaison.

Le changement de l'ordre d'une réaction, fonction de la concentration en hydroxylamine, a été étudié pour le pyruvate. Pour une faible concentration en hydroxylamine, seulement une faible fraction de pyruvate est convertie en produit d'addition et la vitesse de la réaction est proportionnelle alors à la concentration en  $\text{NH}_2\text{OH}$  (19). Il est possible de tracer la courbe (Fig. I) :

$$K = f(\text{concentration en } \text{NH}_2\text{OH})$$

On remarque sur le schéma que la valeur de K devient constante lorsque le rapport  $\text{NH}_2\text{OH}/\text{pyruvate} = 10^{-1}/3 \cdot 10^{-4} \approx 300$ .

Pour notre part, nous avons repris le même processus pour déterminer la valeur de K. Nous sommes abouti à des concentrations en cétone voisine de  $5 \cdot 10^{-4}$  et en  $\text{NH}_2\text{OH}$   $5 \cdot 10^{-1}$  soit un rapport de 1.000. Chaque détermination est le résultat de plusieurs séries de mesures les cinétiques étant très rapides. Nous avons pris soin de maintenir d'une façon rigoureuse la température, le pH et la force ionique, chacun de ces trois facteurs pris isolément intervenant de façon notable sur la valeur de K.



Effet de la concentration en hydroxylamine sur la constante du pseudo-premier ordre, pour la réaction de  $3 \cdot 10^{-4}$  mole de pyruvate en milieu, tamponné par le phosphate : 0,1 mole, pH 6,9  $t = 25^\circ$  ; la force ionique étant maintenue à 1 par une solution de KCL, expérience suivie à  $240 \text{ m}\mu$  (8).

### CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

#### 1. — Les diverses solutions

##### A) Solutions gardées en permanence.

1) Le solvant lui-même. Le solvant que nous avons adopté est un mélange que nous appelons eau-alcool à 50 %.



Pour ceux-ci 1 litre d'eau distillée est complétée à 2 litres par de l'éthanol Merck Uvasol à 95 %. La volume est agité à 18° après 12 h de repos. On solubilise dans le mélange ainsi obtenu (74,4 mg) d'E.D.T.A. (Éthylène Diamine Tetraacétique Acide) soit  $10^{-4}$  mole/litre pour éviter d'éventuelle décomposition par des métaux lourds.

2) De façon à faciliter les dilutions nous avons préparé une solution contenant une mole de chlorure de sodium par litre.

3) La solution de soude utilisée pour chaque neutralisation de chlorhydrate d'hydroxylamine est obtenue à partir d'une solution 2N tritrisol dans l'eau, à 25 cm<sup>3</sup> de soude ; on ajoute le volume d'alcool nécessaire pour obtenir 50 cm<sup>3</sup> de mélange.

4) Les différentes cétones sont d'abord distillées sous vide et seule la fraction centrale est retenue. On gardera pour des durées restreintes, des solutions contenant 0,1,  $2 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-3}$  mole/litre.

#### B) Solutions préparées avant chaque mesure.

Étant donnée la grande instabilité des solutions et les nombreuses erreurs dues à leur vieillissement, nous avons choisi de préparer avant chaque mesure, les solutions suivantes :

1) On pèse 1,390 g de NH<sub>2</sub>OH, HCl (FLUKA, purum) que l'on solubilise dans 20 cc de solvant de façon à obtenir une solution normale.

2) A 10 cm<sup>3</sup> de la solution précédente, dont le pH est voisin de 2,8, on ajoute de la soude normale, de façon à obtenir une nouvelle solution dont le pH sera égal à 8,3. D'une façon générale la quantité de soude sera variable de façon à obtenir un pH variable.

Les mesures de pH n'étant pas effectuées dans l'eau mais dans le solvant, il s'ensuit qu'en toute rigueur, elles ne correspondent pas aux concentrations en ion H<sup>+</sup>. Nous nous sommes posés comme valeurs de pH celles lues sur les appareils Tacussel type TS 4 munis de deux électrodes (verre et calomel). L'appareil a été avant chaque mesure étalonné à l'aide de deux solutions tampons tritrisol, solution aqueuse de pH 1 et 7.

Le pH étant ajusté à la valeur désirée le volume est complété à 20 cm<sup>3</sup>. En effet, le volume de soude nécessaire pour faire passer le pH de 2,8 à 8,3 est pour le cas présent de l'ordre de 9,2 cm<sup>3</sup>. Le pK de l'hydroxylamine étant de 7,97, nous sommes dans la zone de virage de ce produit.

On obtient ainsi une solution de pH défini et dont la concentration en ion Cl<sup>-</sup> est égale à 0,5. Par pesée on ajoute alors 584 mg de chlorure de sodium soit 0,5 mole/litre. La nouvelle solution obtenue a donc une concentration en ion Cl<sup>-</sup> égale à 1.



Il nous sera aisé désormais de faire varier la concentration en hydroxylamine sans faire varier pour autant la concentration en ion  $\text{Cl}^-$  par dilution de celle-ci avec la solution (A-2).

Nous avons parfois rencontré en début d'expérience, alors que la concentration en hydroxylamine n'est guère plus grande que celle de la cétone, des déplacements dans une zone négative.

C'est ainsi que nous en sommes venus à compenser la quantité d'hydroxylamine disparaissant au cours de la réaction.

## 2. — Appareillage

L'appareil dont nous disposons est un spectrophotomètre Jobin et Yvon Mark V. à simple faisceau équipé de cellule de mesure thermostatizable. La thermostatization est assurée par une circulation d'eau provenant d'un bac à froid, le tout est dans une salle climatisée de façon à éviter une trop grande variation de température. Toutes nos solutions sont conservées du reste dans cette pièce.

## 3. — Conduite d'une mesure

Les mesures sont effectuées à des longueurs d'onde correspondantes aux produits que l'on introduit. Alors que l'on ne rencontre aucun ennui pour l'absorption du groupement carbonyl :  $\lambda = 2.800 \overset{\text{O}}{\text{Å}}$ , il nous est impossible de descendre plus bas que  $\lambda = 2.300 \overset{\text{O}}{\text{Å}}$  lorsque nous étudions l'apparition de l'oxime : le témoin contenant le mélange hydroxylamine chlorure de sodium étant trop absorbant. Fort heureusement bien qu'ayant un maximum situé près  $1.900 \overset{\text{O}}{\text{Å}}$  les oximes ont un coefficient d'absorption  $\varepsilon 2.000$  (21).

La répartition entre les cuves est alors la suivante ; pour exemple :

<i>Témoin</i>				<i>Référence</i>			
Volume	Produit	C	$\mu$	Volume	Produit	C	$\mu$
1 cc	$\text{NH}_2\text{OH}$	0,2	1	1 cc	$\text{NH}_2\text{OH}$	0,2	1
2 cc	sol.			1 cc	$\text{NH}_2\text{OH}$	0,002	1
1 cc	$\text{ClNa}$		1	1 cc	$> \text{C} = \text{O}$	0,002	
				1 cc	Sol.		
Nous obtenons ainsi :				$\text{NH}_2\text{OH} = 0,0505$ $\mu = 0,5$ et cétone = 0,0005			
$\text{NH}_2\text{OH} = 0,05$ avec $\mu = 0,5$							



Dans le cas où le rapport est plus élevé, nous n'avons pu comparer la quantité de  $\text{NH}_2\text{OH}$  disparu ; de toutes façons comme on le verra plus loin nous n'étions pas tenu de connaître les variations pour  $t = 0$ . Les mesures sont alors commencées le plus tôt possible après le mélange et sont ensuite prises toutes les 15 ou 30 secondes pour les réactions très rapides telle que la cyclohexanone. Les intervalles de temps peuvent être de l'ordre de la minute pour les autres.

Nous lisons ainsi sur le galvanomètre les différentes valeurs de  $\log I_0/I$ , nous obtenons ainsi une succession de nombre allant croissant. La première lecture ne se faisant qu'une minute après le début de la réaction et il s'ensuit que l'on ignore tout de la déviation au temps 0. Un étaonnage est inutile, la moindre variation de réactif produit un écart très grand, de plus, les cuves ne sont pas identiques. Par contre nous pouvons aisément vérifier, que la différence de déviation à deux temps donnés, est la même pour une série d'expériences analogues.

Ne connaissant en fait que des déviations correspondant à des temps donnés, nous avons utilisé la méthode de Guggenheim pour le calcul de  $k$ , ce qui nous dispense de connaître les concentrations initiales et finales (16).

#### *Rappel de la méthode.*

Une réaction du premier ordre est régie par l'équation suivante :

$$kt = 2,3 \log \frac{a}{a - x}$$

$$\text{ou } a - x = a e^{-kt}$$

pour un autre temps  $t_1$  distant de  $\Delta$  du précédent.

$$\text{Nous pouvons écrire : } a - x' = a e^{-kt_1}$$

$$\text{ou } a - x' = a e^{-k(t + \Delta)}$$

En retranchant membre à membre on obtient :

$$x' - x = a e^{-kt} [1 - e^{-k\Delta}]$$

$$\log (x' - x) = -kt + \log a (1 - e^{-k\Delta})$$

pratiquement on mènera  $x$  à divers temps  $t_1, t_2, t_3$  puis  $x'$  aux temps  $t_1 + \Delta, t_2 + \Delta$ .

Le deuxième terme du second membre étant constant on doit obtenir en portant  $\log (x' - x)$  en fonction de  $t$  une droite de pente  $-k$ .

L'intervalle  $\Delta$  doit être choisi de l'ordre de 2 à 3 fois  $t_{1/2}$  pour obtenir la meilleure précision. (Voir plus loin détermination de  $t_{1/2}$ ).

L'avantage que peut aussi présenter la méthode de Guggenheim est par extrapolation au temps  $t = 0$ , la détermination de la déviation initiale.



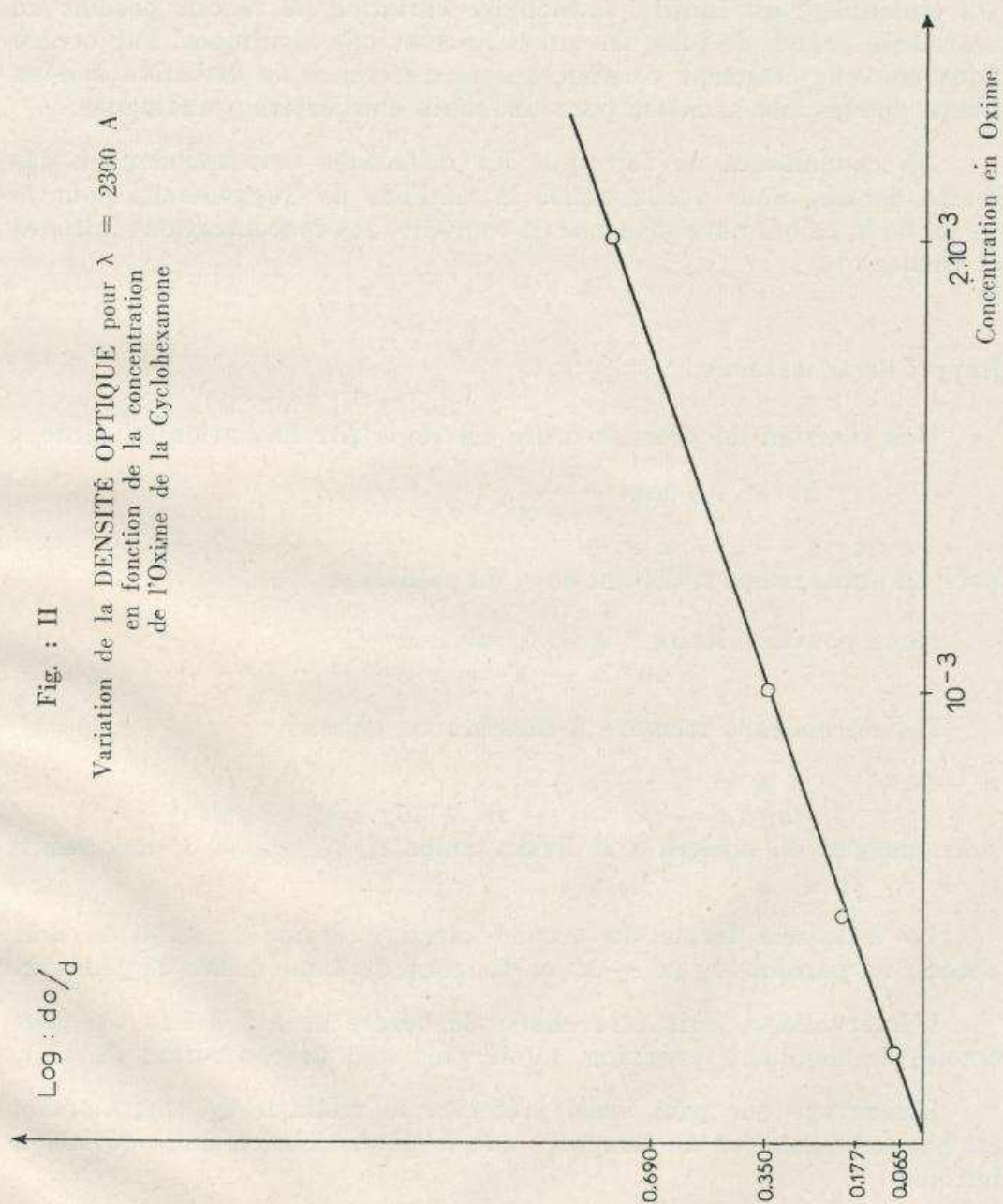
Si donc l'on peut connaître  $d_0$  et  $d_\infty$ , il nous est alors facile de tracer  $kt = 2,303 \log 10 \frac{a}{a-x}$  puisque  $a = \alpha (d_\infty - d_0)$  et  $x = \alpha (d_\infty - dt)$ .

$$kt = 2,303 \log \frac{\alpha (d_\infty - d_0)}{\alpha (dt - d_0)}$$

l'équation peut aussi s'écrire :

$$kt = 2,3 \log \frac{1}{1-x}$$

$$\text{ou } X = \frac{100 dt}{d_\infty}$$





## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Après avoir préparé les oximes des différentes cétones étudiées selon la méthode décrite dans Vogel (17), nous les avons étudiées en spectroscopie Ultra violette à différentes longueurs d'onde et différentes concentrations de façon à déterminer  $\lambda$  en fonction des possibilités permises. Nous avons de même vérifié la loi de Beer pour  $\lambda = 2.300 \overset{\circ}{\text{Å}}$  (longueur d'onde choisie) pour les différentes oximes.

Nous avons ainsi obtenu pour ne citer que l'étude faite sur celle de la cyclohexanone, les résultats suivants :

Concentration oxime en mole par litre	log do/d
$2.10^{-4}$	0,065
$5.10^{-4}$	0,175
$10^{-3}$	0,350
$2.10^{-3}$	0,690

Cette étude a été faite dans un mélange eau-alcool (solvant des expériences).

En portant log do/d en ordonnée et les concentrations en abscisse l'on obtient une droite passant par l'origine (Fig. II).

Ayant ainsi vérifié la proportionnalité entre la concentration et la densité optique, nous pouvons en étudiant la variation de cette dernière au cours du temps, en déduire la variation de concentration en oxime. Par la méthode citée ci-dessus, nous avons pu calculer la valeur des différentes constantes k.

Sur les tableaux ci-après on trouvera un exemple détaillé pour la 2 méthyl cyclohexanone, selon les conditions citées ci-après.

## PREMIER TABLEAU

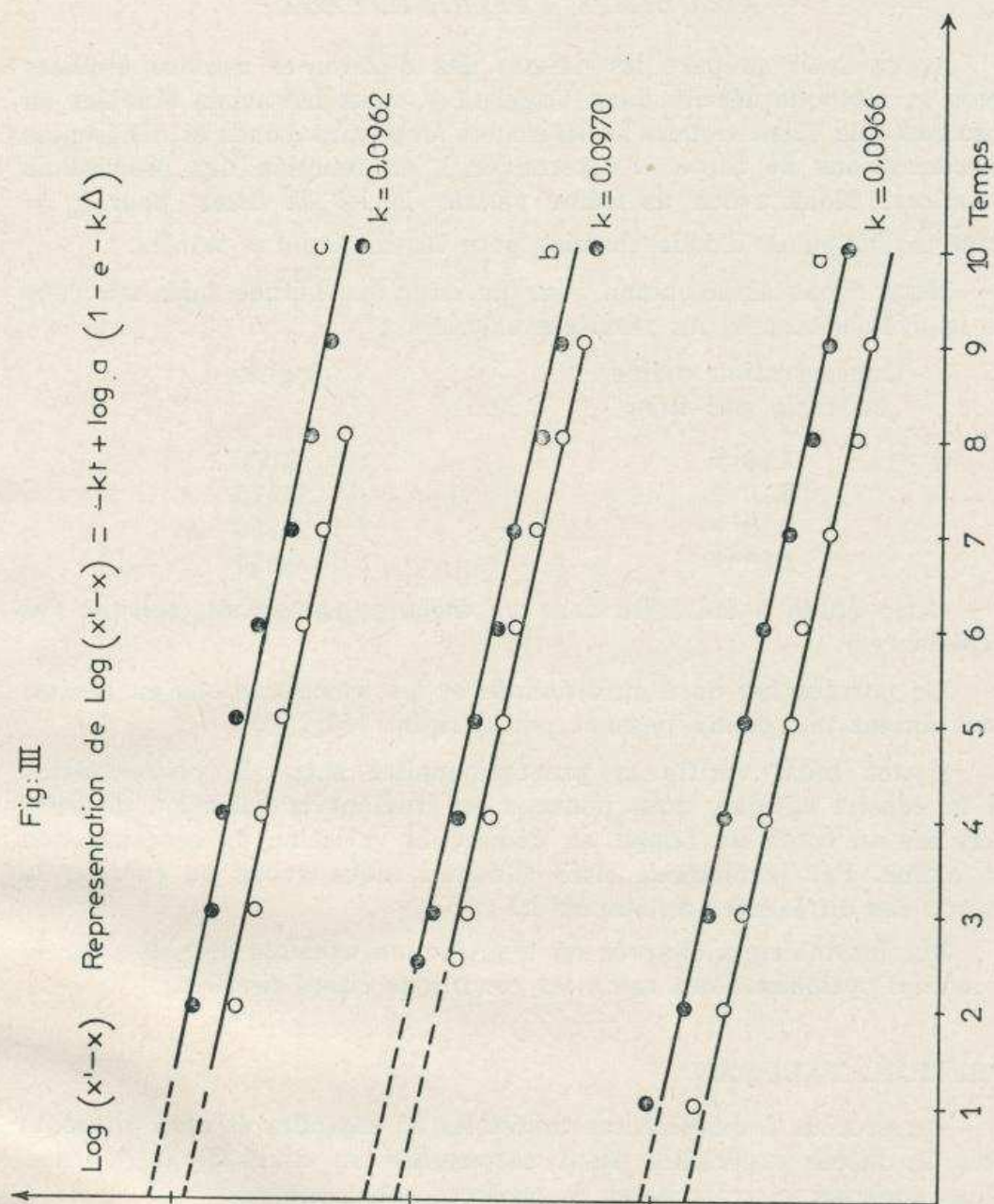
On procède à des lectures toutes les 30 secondes et ceci, plusieurs fois, la même expérience étant renouvelée au cours de la journée. Nous donnons ici trois séries de mesure.

## DEUXIÈME TABLEAU

Il correspond aux détails des opérations effectuées. Les valeurs de log (d'-d) sont alors portées en ordonnées alors que le temps est mis en abscisse. L'on obtient ainsi des séries de droites dont la pente calculée selon la méthode du Barycentre nous donne la valeur de la constante k. (Fig. III).

Cet ensemble de tableaux et courbes ne nous donne la valeur désirée que pour un rapport de concentration donnée.





## TROISIÈME TABLEAU

Nous avons résumé ici les valeurs obtenues pour les constantes expérimentales de vitesse des trois cétones étudiées en fonction du rapport de concentration  $[\text{NH}_2\text{OH}]/[\text{cétone}]$ .

Sur la figure IV nous avons porté le rapport des concentrations en abscisse et  $k$  expérimental en ordonnées. Les valeurs portées en page 73 sont des valeurs trouvées par extrapolation pour des rapports infinis.



TABLEAU I

Temps	d <sub>A</sub>	d <sub>B</sub>	d <sub>C</sub>	Temps	d <sub>A</sub>	d <sub>B</sub>	d <sub>C</sub>	Temps	d <sub>A</sub>	d <sub>B</sub>	d <sub>C</sub>
0			1	11	115	95	130	21	145	122,5	160
1	30		48	11,30	119	99	133	21,30	145,5	123	160
1,30			58	12	120	101,5	135	22	147	124	160,5
2	46		64	12,30	124	104,5	138	22,30	148	124	160,5
2,30		23	68	13	124	107	139,5	23	148	125	160,5
3	54		76	13,30	124	108	141	23,30	150	126	162
3,30		28	80	14	127	109	142	24	150	127	163,5
4	58		84	14,30	128	110,5	144	24,30	151	128	164
4,30		36	90	15	129,5	112,5	145,5	25	151	128	165
5	66		93	15,30	131	114	147,5	25,30	—	—	—
5,30		42	96	16	133	116	149	26	153	130	—
6	70		100	16,30	135	116	150	26,30	—	—	—
6,30		46,5	104,5	17	138	117,5	150	27	153	131,5	—
7	74		107	17,30	138	119	151	28	154	132,5	—
7,30		52,5	110	18	140	120	152	29	155	132,5	—
8	79		113,5	18,30	141	120,5	154	30	156	134	—
8,30		54	116	19	141	121	155				
9	85		119	19,30	142	122	155,5				
9,30		57,5	121	20	144	122	157				
10	89		125	20,30	145	122	158,5				
10,30		61,5	127								
	93										
	95										
	100										
	101										
	107										
	109										
	114										

Ce tableau a été dressé en suivant l'apparition de l'oxime de la 2-méthyl-cyclohexanone.

Concentration  $\text{NH}_2\text{OH}$   $5.10^{-2}$  Concentration en cétone  $5.10^{-4}$

Force ionique 0,5 Température  $15^\circ$

pH = 8,3 Longueur d'onde =  $2.300 \text{ \AA}$

$d_A$  représente la déviation lue au cours du temps pour une première expérience.

$d_B$  et  $d_C$  le sont pour deux autres expériences.



TABLEAU II

TEMPS	d	d'	d' - d	log (d' - d)	d' <sub>I</sub>	d' - d <sub>I</sub>	log (d' - d) <sub>I</sub>
1	30	109	85	929	133	103	
1 1/2	46	115			135		
2	54	119	74	869	138	92	963
2 1/2	56	120	70	845	138	84	924
3	58	124	68	832	140	84	924
3 1/2	62	124	66	819	141	33	919
4	66	127	65	812	141	79	897
4 1/2	70	128	62	792	142	76	880
5	74	129 1/2	59 1/2	774	144	74	869
5 1/2	79	131	57	755	145	71	851
6	85	133	54	732	145 1/2	66	819
6 1/2	89	135	50	699	145	60 1/2	781
7	93	138	49	690	147	58	765
7 1/2	95	138	45	653	148	55	740
8	100	140	45	653	148	53	724
8 1/2	101	141	41	612	150	50	699
9	107				150	49	690
9 1/2	109				151	44	643
10					151	42	623

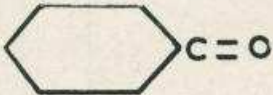
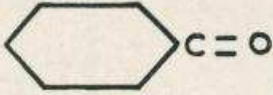

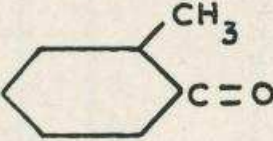
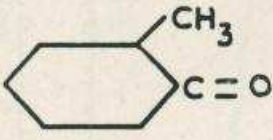
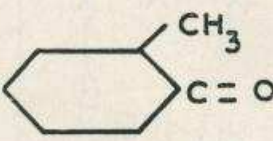
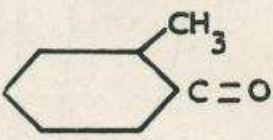
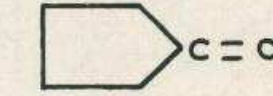
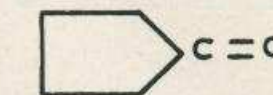
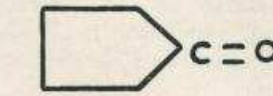
D 4 après la méthode citée plus avant l'on peut déduire du tableau précédent que le temps  $t_{1/2}$  est de l'ordre de 7 minutes, on a donc considéré ici deux valeurs de  $\Delta$  : 1<sup>re</sup> exp. 10 minutes, 2<sup>e</sup> 15 minutes.

- d correspond à la déviation lue au temps t
- d' correspond à la déviation lue au temps t + 10'
- d'<sub>I</sub> correspond à la déviation lue au temps t + 15'

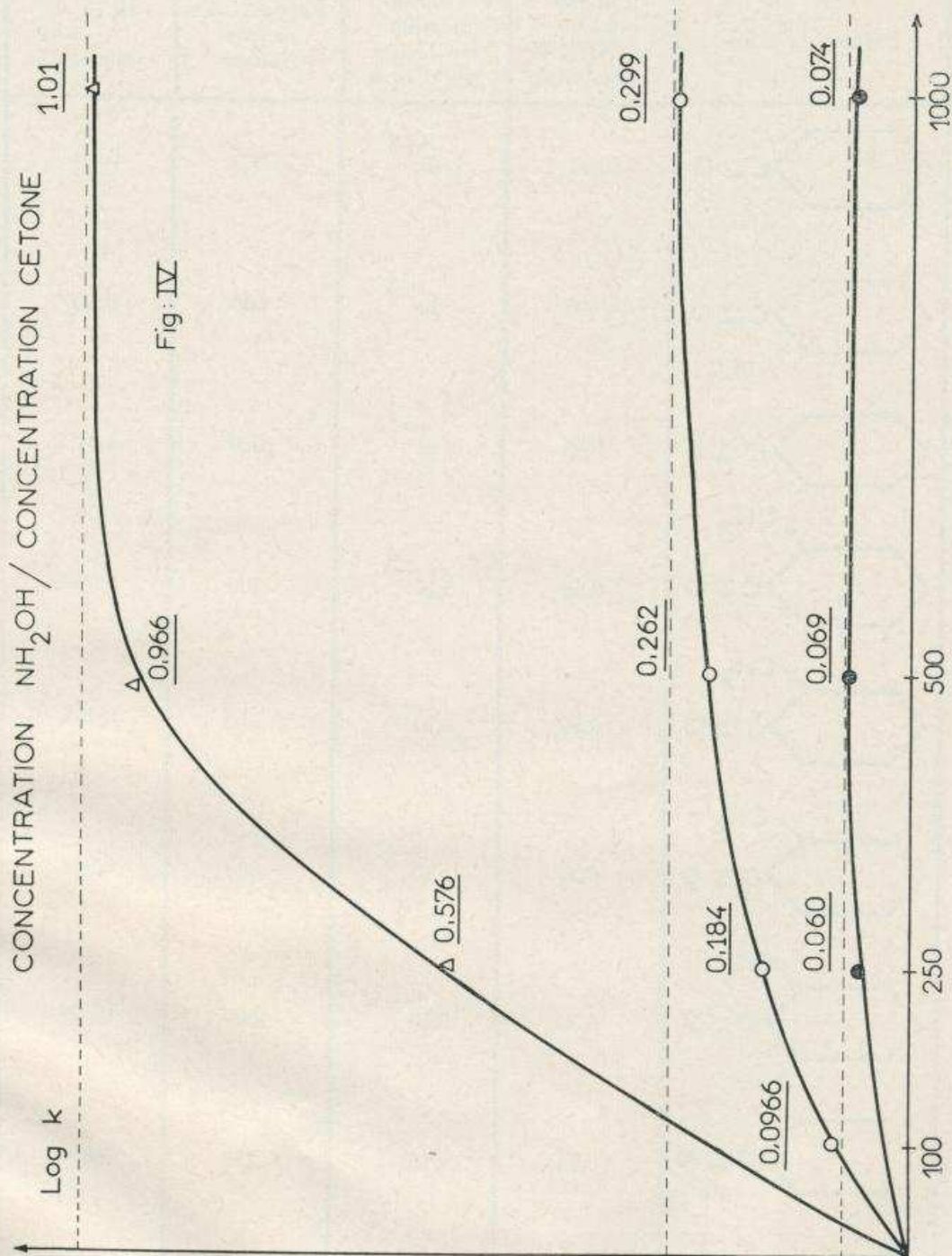
\* Nous n'avons porté sur le tableau que la mantisse des nombres.



**TABLEAU III**  
**Tableau récapitulatif des valeurs expérimentales**  
**des constantes de vitesse**

Produit étudié	Concentration en $\text{NH}_2\text{OH}$ mole/litre	Concentration en cétone mole/litre	Rapport des concentrations	$K_{\text{exp}}$ en $\text{minute}^{-1}$
 $\text{C}=\text{O}$	0,25	$10^{-3}$	250	0,576
 $\text{C}=\text{O}$	0,50	$10^{-3}$	500	0,966
 $\text{C}=\text{O}$	0,50	$5 \cdot 10^{-4}$	1000	1,01
 $\text{C}=\text{O}$	0,50	$5 \cdot 10^{-3}$	100	0,0966
 $\text{C}=\text{O}$	0,50	$2 \cdot 10^{-3}$	250	0,184
 $\text{C}=\text{O}$	0,50	$10^{-3}$	500	0,262
 $\text{C}=\text{O}$	0,50	$5 \cdot 10^{-4}$	1000	0,299
 $\text{C}=\text{O}$	0,25	$10^{-3}$	250	0,060
 $\text{C}=\text{C}$	0,50	$10^{-3}$	500	0,069
 $\text{C}=\text{O}$	0,50	$5 \cdot 10^{-4}$	1000	0,074





Effet de la concentration en hydroxylamine sur la constante du pseudo-premier ordre, pour la réaction de la cyclohexanone de la 2-methyl cyclohexanone et de la cyclopentanone à des concentrations variables : pH 8,3,  $t = 15^\circ$ , la force ionique étant maintenue constante par l'adjonction de chlorure de sodium = 0,5, expérience suivie à 230  $m\mu$ .



### DÉTERMINATION DU TEMPS DE DEMI-RÉACTION (\*)

On peut rapidement déterminer la valeur du temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1 et partant de là en déduire les valeurs de la constante de vitesse selon l'équation  $Kt_{\frac{1}{2}} = 0,693$ , alors même que les concentrations initiales et finales demeurent inconnues ne connaissant uniquement que les accroissements aux temps  $t_1, t_2, \dots, t_n$ . Cette donnée est surtout utile lorsque l'on utilise la méthode de Guggenheim (1) comme méthode de calcul :

$$\log(x' - x) = -kt + \log a(1 - e^{-k\Delta})$$

où  $\Delta$  est de l'ordre de 2 à 3 fois le temps  $\frac{1}{2}$ .

Partant de l'équation régissant la réaction d'ordre 1,

$$kt = \text{Log} \frac{C_0}{C}$$

En passant aux exponentielles, on a  $C = C_0 e^{-kt}$ .

Pour des temps  $t_1, t_2, t_3$ , nous avons donc :

$$\begin{aligned} C_1 &= C_0 e^{-kt_1} \\ C_2 &= C_0 e^{-kt_2} \\ C_3 &= C_0 e^{-kt_3} \end{aligned}$$

On tire :

$$\begin{aligned} C_2 - C_1 &= C_0 (e^{-kt_2} - e^{-kt_1}) \\ C_3 - C_1 &= C_0 (e^{-kt_3} - e^{-kt_1}) \end{aligned}$$

en faisant le rapport des équations ci-dessus et en multipliant tous les termes par  $e^{kt_1}$ , on en déduit :

$$\frac{C_3 - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{e^{-k(t_3 - t_1)} - 1}{e^{-k(t_2 - t_1)} - 1}$$

Considérons les temps qui justifient les relations,

$$\begin{aligned} t_2 - t_1 &= t_0 \\ t_3 - t_1 &= 2 t_0 \end{aligned}$$

L'équation précédente peut alors s'écrire :

$$\frac{C_3 - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{e^{-2kt_0} - 1}{e^{-kt_0} - 1}$$

(\*) Nous remercions M. DUFLOS (Faculté des Sciences de Tananarive) qui nous a aidé à établir cette relation.



$$\text{Or, } (e^{-2kt_0}) = (e^{-kt_0})^2$$

$$\text{Ainsi, } \frac{C_3 - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{(e^{-kt_0})^2 - 1}{e^{-kt_0} - 1}$$

$$\frac{C_3 - C_1}{C_2 - C_1} = e^{-kt_0} + 1$$

$$\text{et } \frac{C_3 - C_1 - C_2 + C_1}{C_2 - C_1} = e^{-kt_0}$$

$$\text{ou } \frac{C_3 - C_2}{C_2 - C_1} = e^{-kt_0}$$

$$kt_0 = 2,303 \log \frac{C_2 - C_1}{C_3 - C_2}$$

Ne connaissant que les déviations respectives aux temps  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$ , on peut écrire :  $C_1 = b'(a + x_1)$ ,  $C_2 = b'(a + x_2)$ ,  $C_3 = b'(a + x_3)$ .

$a + x_n$  étant une déviation et  $b$  le coefficient reliant la concentration à la déviation. L'expression devient :

$$kt_0 = 2,303 \log \frac{x_2 - x_1}{x_3 - x_2}$$

Il suffit de rechercher un écart  $x_2 - x_1$  tel qu'il soit égal à 2 ( $x_3 - x_2$ ). Nous aurons alors  $kt_0 = 2,303 \times \log 2$  et par analogie avec  $kt_{1/2} = 2,303 \log 2$ , on tire  $t_0 = t_{1/2}$ .

#### *Application de la méthode.*

On considère une déviation lue pour un temps donné, choisissant alors un écart  $t_0$  quelconque, on calcule de part et d'autre la différence de déviation au temps  $t - t_0$  et  $t + t_0$ . Trois cas se présentent alors :

- 1) Le rapport entre la différence de déviation est inférieur à deux : le temps  $t_0$  choisi est inférieur à  $t_{1/2}$  ;
- 2) Le rapport entre la différence de déviation est supérieur à deux : le temps  $t_0$  choisi est supérieur à  $t_{1/2}$  ;
- 3) Le rapport est égal à deux :  $t_0 = t_{1/2}$ .

Suivant le cas rencontré il suffira de recommencer en choisissant le temps d'une façon convenable.



## BIBLIOGRAPHIE

1. — A. OLANDER : *Z. Phys. chem.*, 129, 1927, p. 1.
2. — L. RUZICKA et J.B. BUIJS : *Helv. chem. acta*, 15, 1932, p. 8.
3. — G. VAVON et P. ANZIANI : *Bull. Soc. Chim. E.* (5) 6, 1939, p. 949.
4. — R. JACQUEMIN et P. GALLIOT : *C.R.*, 221, 1945, p. 105.
5. — R. JACQUEMIN et P. GALLIOT : *Ann. Chim.* (12), 1, 1946, p. 262.
6. — F.W. FITZPATRICK et J.D. GETTLER : *Jour. Am. Chem. Soc.* 78, 1956, p. 530.
7. — P.G. KLETZKE : *J. or. Chem.* 6/29, 1964, p. 1363.
8. — W.P. JENKS : *Jour Am. Chem. Soc.* 81, 1959, p. 475.
9. — J.E. DUBOIS, W. WOLF, H. HERZOG : *C.R. Acad. Sc.*, série C 349, 1966.
10. — J.B. CONANT et P.D. BARTLETT : *Jour. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2824.
11. — G.H. STEMPEL et G.S. SCHAFFEL : *Jour. Am. Chem. Soc.*, 1944, 66, 1158.
12. — VAVON et ANZIANI : *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2026.
13. — BARRETT et LAPWORTH : *Jour. Chem. Soc.*, 93, 85 (1908).
14. — ACRÉE and A. JONHSON : *Jour. Am. Chem. Soc.*, 38 (308), 1907.
15. — G. LAMATY : *Thèse Doctorat*, 1959, Montpellier.
16. — G. PANNETIER et P. SOUCHAY : *Chimie Générale*, Masson Ed., 1964.
17. — A.I. VOGEL : *Practical Organic Chemistry*, 3<sup>e</sup> Ed., Longmans, p. 345-743.
18. — THE LATE ELLIOT ALEXANDER : *Ionic Organic Reactions*, 1957.
19. — JACK HINE : *Physical Organic Chemistry*, 2<sup>e</sup> Ed., 1962, p. 254.
20. — BROWN (H.C.) et BORKOWSKI (M.) : *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74.
21. — A. SCOTT : *Interpretation of Ultraviolet Spectra*, Pergamon Press, 1964.