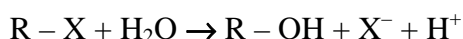


IV/ HYDROLYSE DES SUBSTANCES

La réaction d'hydrolyse peut globalement s'écrire :



Si X est un atome de chlore, la réaction donnera naissance à de l'acide chlorhydrique.

Cette réaction est importante dans le milieu naturel. Cependant, les substances ont plus ou moins d'aptitude à l'hydrolyse. Les tableaux 7 et 8 donnent quelques indications sur les groupes fonctionnels susceptibles de subir une réaction d'hydrolyse ou résistants à l'hydrolyse .

La vitesse de réaction est théoriquement exprimée par la relation

$$K = k (H_2O) (R-X)$$

Mais parce que l'eau est en grande quantité comparée à celle de R-X on admet que la réaction est de 1^{er} ordre, c'est-à-dire que la vitesse de disparition de la substance est uniquement proportionnelle à la concentration de la substance R-X :

$$-d(RX)/dt = k (RX)$$

- k : constante de vitesse de la réaction.

Au temps t la concentration en RX (C_t) peut donc être calculée par la relation

$$C_t = C_0 e^{-kt} \text{ d'où } -kt = \text{Ln } C_t/C_0 \text{ et } \text{Ln } C_0/C_t = kt$$

Pour une température et un ph donnés on peut donc exprimer la constante cinétique à partir de concentrations constatées au temps t=0 et t

$$K_{obs} = 2,303/t \times \text{Log } C_0/C_t$$

- K_{obs} est la constante cinétique observée en jours⁻¹
- t le temps en jours pour constater la concentration C_t
- 2,303 : pour passer des logs népériens aux logs décimaux.

Les concentrations peuvent être exprimées en g/l ou en mole/l

Temps de demi-vie

La cinétique de décomposition étant supposée de 1^{er} ordre

$$\frac{-d(RX)}{dt} = K \cdot (RX)$$

la constante K étant connue, le temps de demi-vie peut se déduire, pour C₀/C_t = 2 , de la relation

$$Kt = \text{Ln}2$$

d'où t = 0,693/K

Les conditions de réaction, pH, température, concentration, ne doivent pas varier trop entre les conditions expérimentales et environnementales. Les conditions de pH sont particulièrement sensibles pour les hydrolyses catalysées par les acides et les bases.

Les types d'hydrolyse sont notés :

K_{OH}	basic
K_H	acide
K_O	neutre

Des corrections de température sont nécessaires compte tenu des températures choisies souvent élevées :

Cette correction résulte de la loi d'Arrhénius

- $\ln k = \ln A - (E_a / RT)$
- Ou $k = A e^{(-E_a/RT)}$

E_A : Énergie d'activation

R : Constante des gaz parfaits $8,3145 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}\text{mole}^{-1}$

T : Température $^\circ\text{K}$

A : Constante spécifique de la réaction.

L'énergie d'activation est en Joules par mole

Une élévation de température de 1°C peut augmenter la vitesse d'hydrolyse de 10%. Pour 10°C d'un facteur de 2 à 2,5.

Lorsque la température passe de T_1 à T_2 la loi d'Arrhénius permet d'écrire

$$\ln k_1/k_2 = -E_a/R \times (1/T_1 - 1/T_2)$$

Il existe des tests de décomposition par hydrolyse en fonction du pH, en particulier le test OCDE 111.

Des logiciels de calcul existent également, par exemple le modèle HYDROWIN, qui fournit les demi-vies de substances susceptibles d'être hydrolysées avec catalyse acide ou basique. HYDROWIN fait partie de la suite de programmes EPI (Estimation Programm Interface) développée par l'US EPA et la Syracuse Research Corporation (voir annexe 2).

Mabey W. et T. Mill du Stanford Research Institute, ont publié en 1978 une compilation des cinétiques d'hydrolyse de 12 familles de substances chimiques, dans le « Journal of physic and chemical reference data, Vol 7 issue 2, 383-415 sous le titre :

« Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions »

Cette publication est accessible en ligne sur <http://www.nist.gov/srd:PDFfiles/jpcrd114.pdf>

Groupes de substances potentiellement susceptibles d'hydrolyse

Amides
 Amines
 Bromures d'alkyle
 Carbamates
 Chlorures d'alkyle
 Epoxydes
 Esters de l'acide carboxylique
 Esters de l'acide phosphoreux
 Esters de l'acide phosphorique
 Esters de l'acide sulfonique
 Esters de l'acide sulfurique
 Nitriles

Tableau 7 : substances potentiellement hydrolysables

Groupes de substances généralement résistants à l'hydrolyse

Acides carboxyliques
 Acides sulfoniques
 Alcanes
 Alçènes
 Alcools
 Aldéhydes
 Aldrine, dieldrine, et autres pesticides halogénés
 Amines aromatiques
 Cétones
 Composés aromatiques nitrés
 Ethers
 Glycols
 Hydrocarbures halogénés PCB
 Hydrocarbures polycycliques aromatiques
 Phénols

Tableau 8 : substances résistant à l'hydrolyse