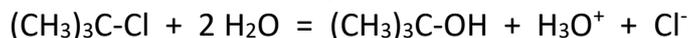


Éléments de CORRECTION du TP n°9
Etude cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane

Objectifs :

On étudie l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane dans un solvant constitué d'un mélange eau/éthanol (réaction considérée comme totale) :



Les objectifs sont les suivants :

- déterminer si la réaction admet un ordre partiel par rapport au 2-chloro-2-méthylpropane
- déterminer la valeur de cet ordre partiel, s'il existe, puis le vérifier par une autre méthode
- déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Principe de la démarche pour la détermination de l'ordre partiel :

On recherche un ordre partiel. Il faut donc penser à utiliser la méthode de **dégénérescence de l'ordre**. On recherche l'ordre partiel par rapport au chlorure de tertiobutyle, il faut donc se placer en dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau. Pour cela il faut que l'eau soit en grand excès. Le solvant étant un mélange eau/éthanol, avec les volumes imposés par l'énoncé, on est bien dans les conditions adéquates. Alors $v = k_{\text{app}} \cdot C^q$

Un ordinateur étant à disposition et l'énoncé ne fournissant pas d'indication quant à l'ordre de la réaction, la méthode à privilégier est la **méthode différentielle** (inconvenient : nécessite de dériver une fonction obtenue à partir de mesures discrètes ; avantage : il est inutile de faire des hypothèses sur l'ordre, ce qui gagne du temps).

Il faut donc obtenir l'évolution de la concentration en chlorure de tertiobutyle (notée C) en fonction du temps. D'après le matériel mis à notre disposition, on pense à un **suivi conductimétrique**. En effet les réactifs étant neutres et les produits ioniques, on s'attend à une augmentation de la conductivité de la solution au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Par ailleurs, l'indice fourni par l'énoncé nous indique que l'on peut démontrer que

$$[\text{tBuCl}] = C = c_0 \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

Ainsi la connaissance de σ , σ_0 et σ_∞ nous permet de connaître C. On peut donc mesurer $\sigma(t)$, σ_0 , et σ_∞ puis demander à l'ordinateur de calculer C(t). Pour déterminer σ_∞ on se base sur la valeur du temps de demi-réaction indiqué dans l'énoncé. On peut considérer que l'état final est atteint au bout de quelques $t_{1/2}$.

Une fois C(t) déterminée. On dérive : **$v(t) = -dC/dt$** . Or, si la réaction admet un ordre partiel par rapport au chlorure de tertiobutyle, alors on peut écrire : $v = k_{\text{app}} \cdot C^q$. Soit $\ln(v) = \ln(k_{\text{app}}) + q \cdot \ln(C)$. On trace **$\ln(v) = f(\ln(C))$** . Si la courbe est une droite, c'est que la réaction admet bien un ordre partiel par rapport au chlorure de tertiobutyle. **On détermine l'ordre grâce à la pente de la droite.**

Remarque : Il n'est pas nécessaire de connaître exactement C. En particulier l'utilisation de c_0 n'est pas nécessaire, d'autant plus que sa valeur n'est pas très précise du fait de l'introduction rapide du réactif à l'aide de la micropipette, il y a un risque que l'on n'ait pas introduit très exactement 1,00 mL. La valeur de σ_0 n'est pas connue précisément non plus.

$$v = k_p C^q$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_p C^q$$

$$-\frac{d}{dt} \left(C_0 \frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} \right) = k_p \left(C_0 \frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} \right)^q$$

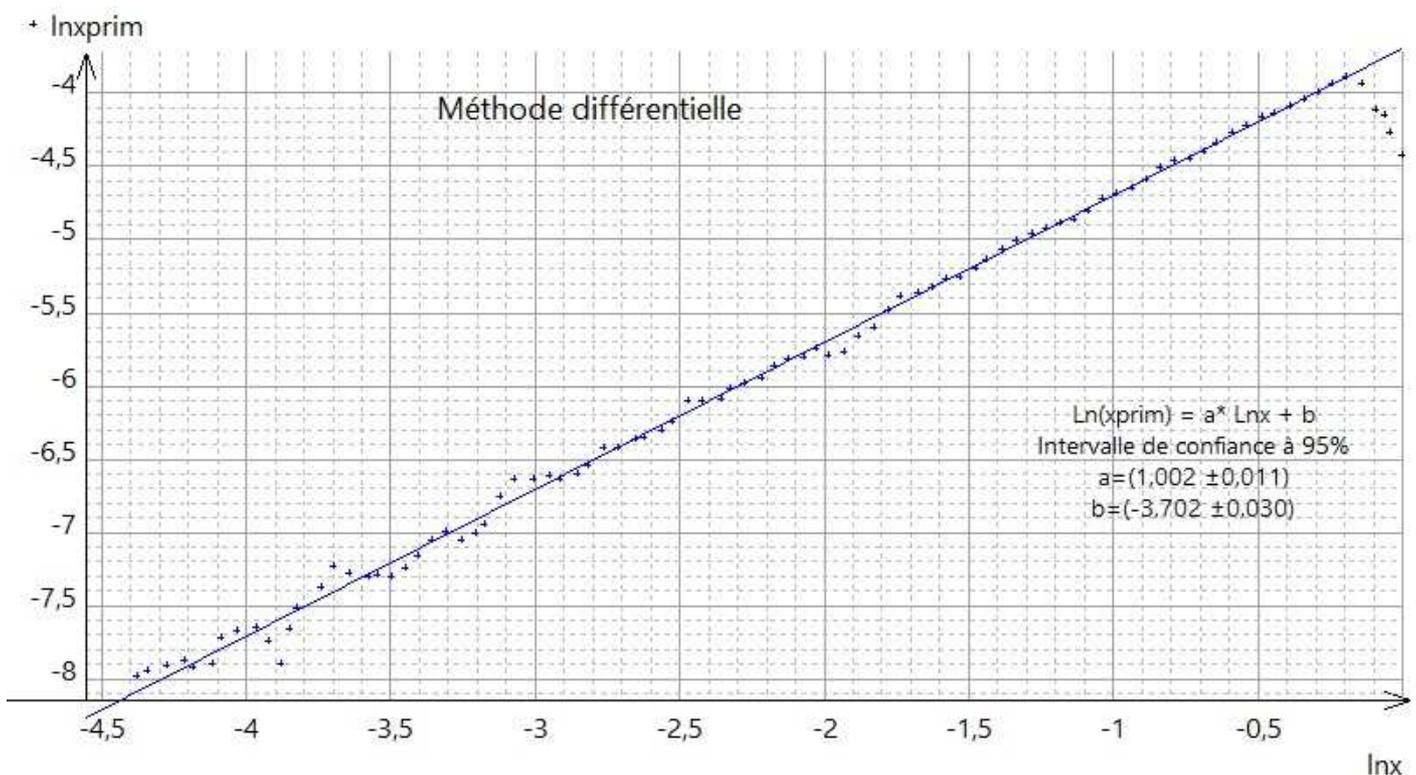
$$-\frac{C_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0} \frac{d\sigma}{dt} = \frac{k_p C_0^q}{(\sigma_{\infty} - \sigma_0)^q} (\sigma_{\infty} - \sigma)^q$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) = q \ln(\sigma_{\infty} - \sigma) + \text{cste}$$

On trace $\ln \left(\frac{d\sigma}{dt} \right) = f(\ln(\sigma_{\infty} - \sigma))$

Si la réaction admet un ordre global apparent q alors on obtient une droite de pente q .

Résultats : (T = 24°C)



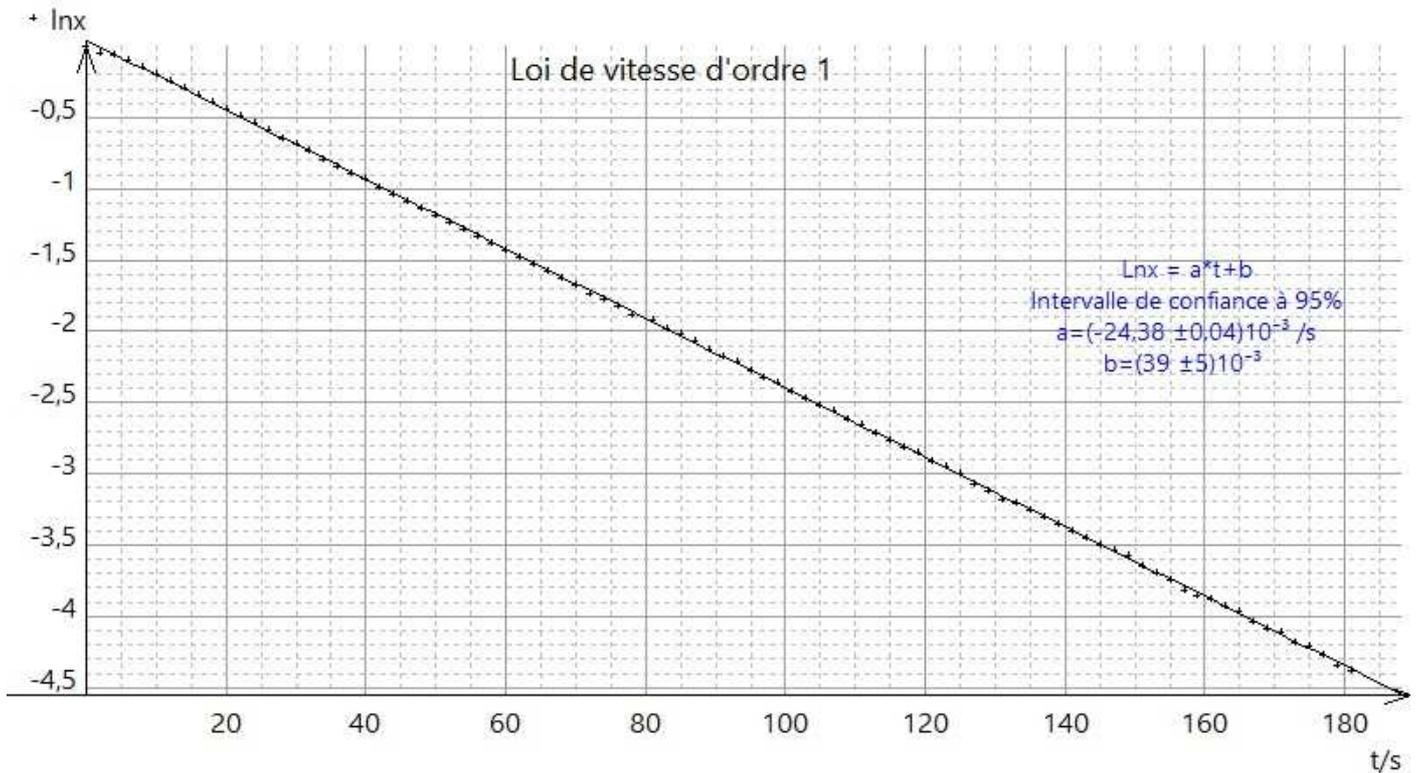
La pente de 1,002 nous indique que l'ordre q vaut 1.

Autre méthode :

Une fois l'ordre déterminé grâce à la méthode différentielle, on peut très facilement le vérifier grâce à la **méthode intégrale**. On suppose l'ordre égal à 1. Il faut donc tracer $\ln(C) = f(t)$ (voir démonstration dans le cours). Si l'on obtient une droite, on a vérifié l'ordre 1.

Là encore **on préfère tracer $\text{Ln}(\sigma_\infty - \sigma) = g(t)$** . Ce qui nous évite d'avoir à déterminer la valeur de c_0 et de σ_0 . En effet si $C(t) = c_0 \cdot \exp(-k_{\text{app}}t)$ alors $\text{Ln}(C) = -k_{\text{app}}t + \text{Ln}c_0$ et donc $\text{Ln}\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}\right) = -k_{\text{app}}t$ et enfin

$\text{Ln}(\sigma_\infty - \sigma) = -k_{\text{app}}t + \text{Ln}(\sigma_\infty - \sigma_0)$ qui est aussi une droite de pente $-k_{\text{app}}$.



L'ordre 1 est vérifié. $k_{\text{app}} = 0,0244 \text{ s}^{-1}$ à 24°C .

Démonstration de la formule donnée en indice :

Soit x l'avancement à l'instant t

$$[{}^t\text{BuCl}] = c_0 - x \quad \sigma_\infty = \sigma_0 + c_0 (\lambda^{\circ}\text{H}_3\text{O}^+ + \lambda^{\circ}\text{Cl}^-)$$

$$\sigma = \sigma_0 + x (\lambda^{\circ}\text{H}_3\text{O}^+ + \lambda^{\circ}\text{Cl}^-)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \sigma_\infty - \sigma = (c_0 - x) (\lambda^{\circ}\text{H}_3\text{O}^+ + \lambda^{\circ}\text{Cl}^-) \\ \sigma_\infty - \sigma_0 = c_0 (\lambda^{\circ}\text{H}_3\text{O}^+ + \lambda^{\circ}\text{Cl}^-) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0} = \frac{c_0 - x}{c_0} \quad \Rightarrow [{}^t\text{BuCl}] = c_0 - x = c_0 \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

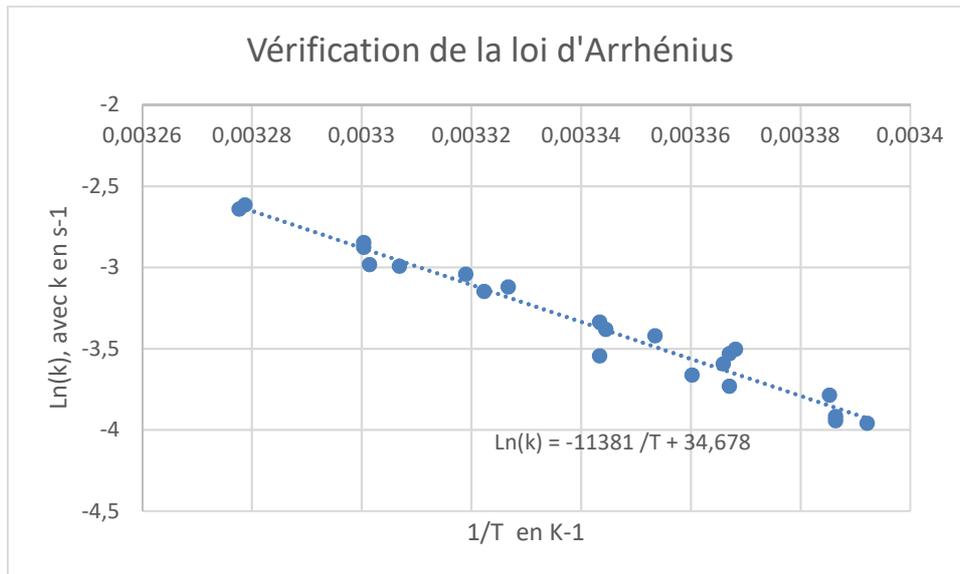
Détermination de l'énergie d'activation :

D'après la loi d'Arrhénius : $k = A \cdot \exp(-E_a/(RT))$ et donc $k_{\text{app}} = A_{\text{app}} \cdot \exp(-E_a/(RT))$.

En regroupant les résultats de la classe, le tracé de $\text{Ln}(k_{\text{app}}) = f(1/T)$ nous permet d'obtenir une droite de pente $-E_a/R$. Attention, les températures sont en Kelvins.

Remarque : Si l'on ne peut réaliser que deux expériences, on ne trace pas de droite mais on calcule :

$$k_{\text{app}1}/k_{\text{app}2} = \exp(-E_a/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) \quad \text{Soit } E_a = R \cdot \text{Ln}(k_{\text{app}1}/k_{\text{app}2}) / (1/T_2 - 1/T_1)$$



On retrouve une tendance affine, la loi semble vérifiée.

Soit $E_a = R \cdot 11381 = 95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En conclusion, on a pu déterminer que les résultats expérimentaux étaient compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport au substrat et que l'énergie d'activation de la réaction vaut $95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.