

Corrigé exercice 7

HYDROLYSE DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE

1) La première remarque à formuler est la suivante : puisqu'il s'agit d'une **hydrolyse**, le réactif eau est également le solvant. Cela signifie que la quantité de molécules d'eau est extrêmement importante en comparaison de la quantité de molécules de chlorure de tertio-butyle. La concentration en eau est donc quasiment constante et il y a **dégénérescence de l'ordre**. L'expérience ne peut donner accès qu'à l'ordre de la réaction par rapport au chlorure de tertio-butyle. Lorsque l'énoncé parle de réaction d'ordre 1, il s'agit donc de l'ordre **par rapport au chlorure de tertio-butyle**. Autrement dit, la constante cinétique notée k dans l'énoncé est en réalité une constante cinétique apparente.

On réalise alors un tableau d'avancement (en concentrations) :

	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	H_3O^+	Cl^-
$t = 0$	C_0	0	traces	0
t	$C_0 - x$	x	x	x
$t \rightarrow +\infty$	0	C_0	C_0	C_0

Remarque : Les traces d'ions H_3O^+ présentes initialement et négligeables par la suite proviennent de l'autoprotolyse de l'eau.

Mais attention, **il faut toujours utiliser les notations de l'énoncé**, c'est-à-dire que l'on note C la concentration de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ à l'instant t . Par conséquent, $C = C_0 - x$; la concentration commune à H_3O^+ et Cl^- est donc $x = C_0 - C$.

L'énoncé demande de vérifier que la réaction est d'ordre 1, ce qui suggère d'utiliser la méthode intégrale.

On commence donc par **intégrer la loi de vitesse** de l'ordre 1 comme dans le cours. L'expression :

$$v = k \cdot C^1 = \frac{dx}{dt} = -\frac{dC}{dt}$$

...s'intègre en :

$$C = C_0 \exp(-kt)$$

Il faut alors convertir cette expression en conductivité.

On utilise pour cela la **loi de Kohlrausch**.

En notant $\lambda_{i,0}$ les conductivités ioniques molaires, constantes en solution assez diluée, on exprime la conductivité à un instant t :

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+,0} + \lambda_{\text{Cl}^-,0})x = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+,0} + \lambda_{\text{Cl}^-,0}) \cdot (C_0 - C)$$

Or d'après la relation de vitesse intégrée :

$$(C_0 - C) = C_0(1 - \exp(-kt))$$

D'où :

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+,0} + \lambda_{\text{Cl}^-,0})C_0(1 - \exp(-kt))$$

Le problème à ce stade est qu'on ne connaît pas les conductivités molaires des ions.

Pour éliminer des constantes inconnues, il faut penser à utiliser les points particuliers du tableau de valeurs, en général l'instant initial ou bien la « très longue durée » ($t \rightarrow +\infty$).

Ici, la conductivité initiale n'a pas d'intérêt car elle est due essentiellement aux impuretés. En

revanche, lorsque la réaction est terminée, les ions H_3O^+ et Cl^- atteignent leur concentration maximale égale à C_0 . On peut donc exprimer la conductivité à $t \rightarrow +\infty$:

$$\sigma_\infty = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+,0} + \lambda_{\text{Cl}^-,0})C_0$$

En introduisant cette valeur dans la relation précédente, on trouve :

$$\sigma = \sigma_\infty(1 - \exp(-kt))$$

Il reste à **linéariser** l'expression :

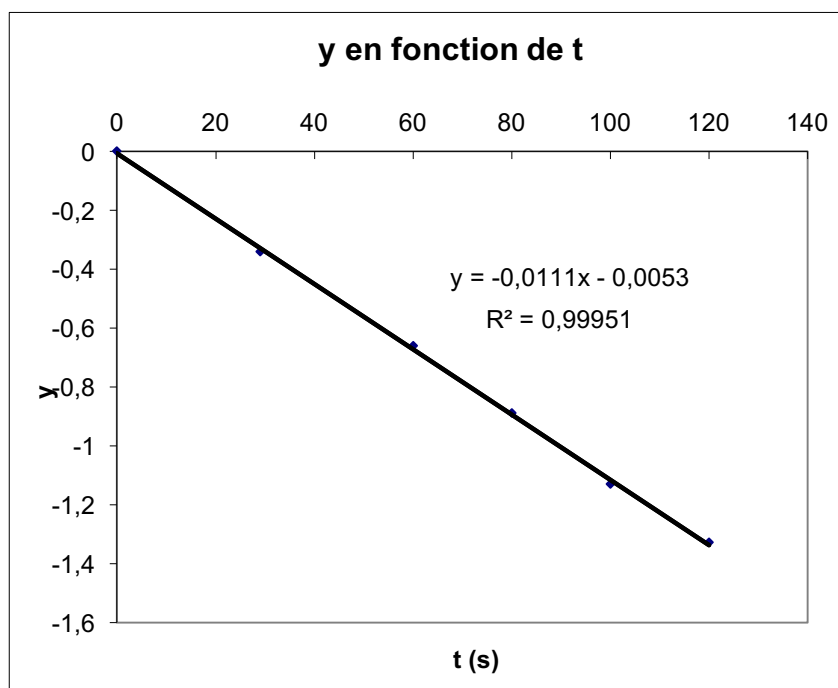
$$\sigma - \sigma_\infty = -\sigma_\infty \exp(-kt)$$

$$\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} = \exp(-kt)$$

Et finalement :

$$\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -kt$$

2) La réaction est d'ordre 1 si, et seulement si, la conductivité suit la loi modèle précédente. Pour le vérifier, on porte donc $y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right)$ en fonction de t . Si les points sont alignés avec l'origine, alors on pourra conclure à une cinétique d'ordre 1.



Les points apparaissent bien alignés. On perçoit à peine les écarts entre les points et la droite de régression. Le coefficient de corrélation est bon : $R^2 = 0,9995$. Les points sont équitablement répartis de part et d'autre de la droite de régression, sans courbure apparente.

L'ordonnée à l'origine vaut $-0,0053$, ce qui est inférieur à la précision donnée sur chaque ordonnée et donc compatible avec un passage par l'origine.

Les points expérimentaux sont bien alignés avec l'origine, ce qui valide l'ordre 1.

k peut être identifié à l'opposé de la pente de la droite de régression, soit :

$$k = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$