

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 (ou en fait partie). Cela signifie que la quantité de matière d'eau est extrêmement importante en comparaison de celle du chlorure de tertio-butyle. On en déduit que la concentration en eau est quasiment constante : 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.

La loi de vitesse de la réaction d'ordre 1 est donc :

$$v = k \cdot [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

... où la constante cinétique k inclut la concentration de l'eau (autrement dit, elle dépend de la composition du solvant).

On réalise alors un tableau d'avancement en concentrations, ce qui est judicieux compte tenu du fait qu'on est dans une solution de volume constant. En notant x l'avancement volumique :

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

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

De plus, la réaction étant d'ordre 1, on peut supposer qu'elle est quantitative.

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 **poser et résoudre l'équation différentielle** de l'ordre 1 (comme dans le cours). L'expression :

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

...s'intègre en :

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

Afin de pouvoir confronter cette loi aux résultats expérimentaux, qui consistent en des mesures de conductivité à différentes dates, il faut convertir cette relation 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. Pour cela, il faut isoler l'exponentielle avant de passer au logarithme :

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

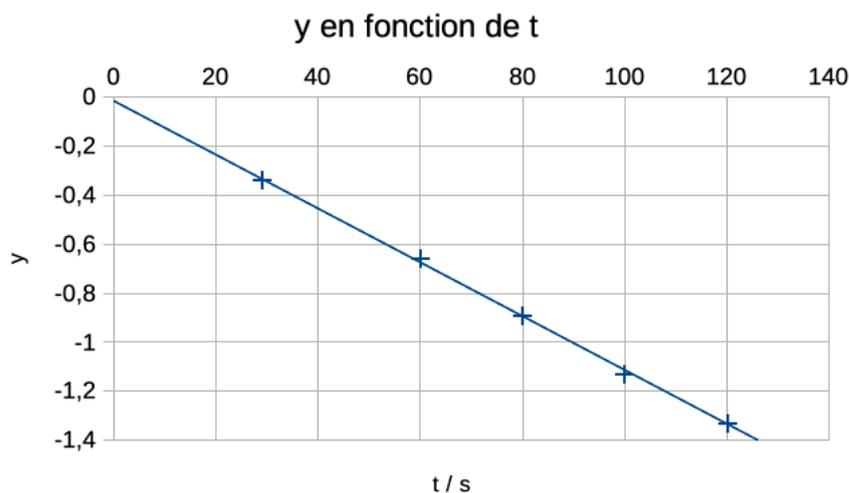
$$\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} = \exp(-kt)$$

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 graphiquement, 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 valider une cinétique d'ordre 1.



Ce graphe est issu du tableau Libre_Office_Calc suivant, dans lequel on a calculé pour chaque point le coefficient de proportionnalité, puis calculé la moyenne, l'écart-type, et l'incertitude-type sur la moyenne des valeurs obtenues.

	A	B	C	D
1	t	y	coef de prop.	
2	s		s-1	
3	0	0		
4	29	-0,34	-1,1724E-02	
5	60	-0,66	-1,1000E-02	
6	80	-0,89	-1,1125E-02	
7	100	-1,13	-1,1300E-02	
8	120	-1,33	-1,1083E-02	
9				
10		moyenne	-1,1246E-02	
11				
12		écart-type	2,9E-04	2,6 %
13				
14		inc-type moy	1,3E-04	1,1 %

On ne dispose d'aucune information sur l'incertitude des données du tableau de l'énoncé. Il n'est donc pas possible de placer de barres d'incertitude ni de calculer de résidu normalisé, ce qui serait indispensable pour valider une corrélation.

On dispose toutefois de plusieurs arguments importants :

- les points semblent très proches de la droite de régression, c'est-à-dire que les résidus semblent très faibles par rapport à l'écart entre les points ;
- les points semblent répartis aléatoirement autour de la droite, ce qui indique que les résidus pourraient être dus à la variabilité expérimentale usuelle des mesures ;
- la droite passe très près de l'origine (l'écart à l'origine semble du même ordre que les autres résidus) ;
- enfin, si on calcule le coefficient de proportionnalité pour chaque point, les résultats sont voisins les uns des autres, l'écart-type étant de 2,6% entre les différentes valeurs.

En conclusion :

Les résultats expérimentaux semblent bien confirmer que la réaction est d'ordre 1.

Selon la loi modèle, la constante cinétique est l'opposé du coefficient de proportionnalité trouvé. On en déduit :

$$k = 1,125 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$u(k) = 0,013 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$