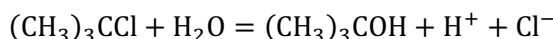


TP n°4

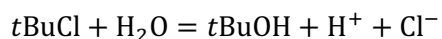
Cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

Introduction :

Mis en solution dans un solvant contenant une forte proportion d'eau, le chlorure de tertiobutyle, ou 2-chloro-2-méthylpropane $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, s'hydrolyse selon la réaction dont l'équation est :



... que l'on pourra également écrire :



Cette réaction est l'exemple type d'une réaction de **substitution nucléophile** se déroulant selon le mécanisme $\text{S}_\text{N}1$. Le « 1 » signifie que l'étape du mécanisme réactionnel qui détermine la vitesse de la réaction est de molécularité 1, c'est-à-dire que la molécule de chlorure de tertiobutyle s'y décompose seule dans le solvant.

Les conséquences cinétiques d'un tel mécanisme sont que, dans des conditions expérimentales particulières où la réaction n'est quasiment pas renversable (milieu homogène, concentrations en H^+ et Cl^- assez faibles), **la réaction est d'ordre cinétique 1** par rapport au chlorure de tertiobutyle. C'est cette propriété que l'on se propose de vérifier expérimentalement.

Objectifs :

On souhaite :

- 1) **vérifier que la réaction est d'ordre 1** dans les conditions de l'hydrolyse (l'eau faisant partie du solvant) ;
- 2) déterminer la valeur de **la constante cinétique** de la réaction le plus précisément possible, à une température choisie ;
- 3) **vérifier la loi d'Arrhenius** et déterminer ses paramètres ;
- 4) constater le rôle de la **composition du solvant** sur la valeur de la constante cinétique.

Travail à réaliser

❑ Le chlorure de tertiobutyle n'étant pas soluble dans l'eau pure, il faut mener l'expérience dans un solvant constitué d'un mélange d'eau et d'un solvant organique miscible à l'eau.

Vous disposez de deux solvants : l'un obtenu en mélangeant des volumes égaux d'eau et d'acétone (propanone), l'autre en mélangeant des volumes égaux d'eau et d'éthanol. Vous travaillerez avec l'un ou l'autre de ces solvants, suivant la moitié de classe à laquelle vous appartenez.

Prélever environ 50 mL de solvant et les introduire dans un becher thermostaté. Y placer un thermomètre. Allumer le becher thermostaté à une température entre 23°C et 45°C, en répartissant les valeurs de température entre les différents binômes travaillant avec le même solvant.

❑ Pendant que la régulation thermique se met en place, **mettre au point le mode opératoire**.

Lors de l'élaboration de ce protocole, on sera amené à proposer une valeur pour le volume de chlorure de tertiobutyle à introduire. Il faudra pour cela prendre en compte différentes contraintes, notamment :

- une quantité de tBuCl suffisamment petite par rapport à la quantité d'eau (indispensable pour la vérification de l'ordre, expliquer pourquoi...)
- une quantité de tBuCl ni trop petite, ni trop grande, pour des contraintes liées à la conductimétrie (lesquelles ?..).

Résumer ce protocole sur une fiche (que l'on joindra au compte-rendu) et la présenter oralement au professeur pour validation.

❑ **Mettre en œuvre le protocole.**

Quelques remarques pour réussir au mieux l'expérience :

- après avoir ajouté le chlorure de tertiobutyle, maintenir une agitation magnétique pendant environ 30 secondes pour que la solution soit parfaitement homogène. Arrêter ensuite l'agitation.
- réaliser des mesures de conductivité avec un intervalle de temps parfaitement constant, par exemple $\Delta t = 15$ s, ceci afin de pouvoir mettre en œuvre ensuite la méthode de Guggenheim (voir ci-après).

- continuer les mesures tant que l'écart entre deux points consécutifs est largement supérieur à l'incertitude du conductimètre indiquée dans le manuel, et au maximum pendant 30 minutes.

□ Réaliser l'**exploitation des résultats**. Pour cela, démontrer tout d'abord que la loi modèle suivie par la conductivité, dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 1, est : $\ln(\sigma_\infty - \sigma) = \ln \sigma_\infty - kt$.

Dans la loi précédente apparaît la « conductivité infinie σ_∞ », c'est-à-dire la valeur vers laquelle tend la conductivité si on laisse la réaction se dérouler très longtemps (jusqu'à ce qu'elle soit quantitative). Pour vérifier expérimentalement la loi modèle, la connaissance de la valeur de σ_∞ est donc indispensable. Or on ne peut pas attendre des heures pour commencer à exploiter les données (et on ne sait même pas combien de temps attendre pour considérer la réaction comme terminée...). La **méthode d'extrapolation de Guggenheim** permet d'obtenir la valeur de σ_∞ à partir du nombre limité de points dont on dispose, à condition qu'ils soient tous relevés avec un intervalle de temps Δt parfaitement régulier.

Fondement de la méthode :

Si la réaction est d'ordre 1, la conductivité à un instant t_i et à un instant $t_{i+1} = t_i + \Delta t$ vérifient :

$$\sigma_\infty - \sigma_i = \sigma_\infty \exp(-kt_i) \text{ et } \sigma_\infty - \sigma_{i+1} = \sigma_\infty \exp(-kt_{i+1})$$

En faisant le quotient de ces deux équations, on trouve :

$$\frac{\sigma_\infty - \sigma_{i+1}}{\sigma_\infty - \sigma_i} = \exp(-k\Delta t)$$

On peut en déduire la **loi modèle de Guggenheim** :

$$\sigma_{i+1} = \sigma_\infty(1 - \exp(-k\Delta t)) + \sigma_i \exp(-k\Delta t)$$

La première étape de votre exploitation consistera à **vérifier si vos points expérimentaux suivent la loi modèle de Guggenheim** ci-dessus. Ceci sera une première validation que la réaction est bien d'ordre 1.

Pour cela, entrer vos valeurs ($t_i; \sigma_i$) dans Regressi, puis recopier la colonne contenant les valeurs de conductivité dans une nouvelle colonne, en la décalant d'une ligne vers le haut, de telle sorte qu'à côté de la valeur σ_i se trouve la valeur σ_{i+1} . Tracer alors le graphe de σ_{i+1} en fonction de σ_i , faire la modélisation affine, commenter l'alignement, conclure...

L'intérêt de cette modélisation de Guggenheim consiste à remarquer que si on attend très longtemps, la réaction n'évoluera plus : il n'y aura donc théoriquement plus de différence de conductivité entre deux points consécutifs. Autrement dit, quand $i \rightarrow +\infty$, σ_i et σ_{i+1} tendent à s'égaliser à la valeur σ_∞ , ce qu'on montre aisément en posant $\sigma_i = \sigma_{i+1}$ dans la loi modèle, cela conduit immédiatement à montrer que $\sigma_i = \sigma_\infty$.

En conclusion, **l'intersection de la droite de Guggenheim avec la droite d'équation $y = x$ donne la valeur de σ_∞ que l'on recherche**. Ainsi, en posant $y = x$ dans l'équation de la droite de régression, vous devriez ainsi obtenir la meilleure approximation possible de σ_∞ .

Réalisez cette détermination, et estimez σ_∞ et son incertitude $\Delta\sigma_\infty$, que l'on entrera comme un paramètre dans Regressi. Commentez aussi la cohérence de cette valeur au vu des valeurs de conductivité affichées par votre conductimètre à ce stade de la séance...

En théorie, l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur de la droite de Guggenheim permettent également de retrouver la valeur de la constante cinétique k . Mais comme $\exp(-k\Delta t)$ est très proche de 1, le passage au logarithme entraîne une incertitude relative beaucoup trop grande sur la valeur de k que l'on déterminerait ainsi. Maintenant que σ_∞ est connue, il est bien plus judicieux de **valider directement la loi modèle de l'ordre 1** ($\ln(\sigma_\infty - \sigma) = \ln \sigma_\infty - kt$) et **d'en déduire k** : ceci constituera donc la deuxième étape de votre exploitation.

□ Lorsque tous les binômes (ou presque) auront validé les objectifs 1) et 2) et inscrit la valeur de k trouvée accompagnée de leur température de travail, il vous restera à **exploiter l'ensemble de ces résultats pour répondre aux objectifs 3) puis 4)**.

NOM :

Grille d'évaluation TP n°4

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Formuler les objectifs, énoncer ou rechercher la définition des termes utilisés Rechercher les informations sur le matériel et les produits utilisés				
Analyser	Concevoir un protocole expérimental permettant de déterminer des paramètres cinétiques : ordre, constante de vitesse, énergie d'activation, influence du solvant Adapter les quantités utilisées à différentes contraintes (précision, sécurité, coût, vitesse, limitation des rejets, dégradation de l'ordre...)				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Utiliser le matériel de manière adaptée et autonome (voir détails ci-dessous) Évaluer l'incertitude associée à une mesure (voir détails ci-dessous) Placer les résultats des mesures sur des graphes				
Valider	Confronter un modèle linéaire à des résultats expérimentaux et en extraire des paramètres cinétiques (voir détails ci-dessous) Analyser des résultats de manière critique				
Communiquer	Présenter ses résultats à l'écrit de manière synthétique, organisée, compréhensible, avec un vocabulaire adapté Encadrer les résultats numériques essentiels ; souligner les mots les plus importants S'appuyer sur des graphes commentés Présenter les résultats numériques avec leur unité, un nombre de chiffres significatifs cohérent et une incertitude				
Faire preuve d'initiative	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente				

Capacités spécifiques
<i>utilisation du matériel</i>
Étalonner un conductimètre Réaliser un suivi cinétique par conductimétrie Utiliser un becher thermostaté Mesurer des volumes avec la verrerie adaptée
<i>mesures et incertitudes</i>
Identifier les sources d'erreur lors d'une mesure et évaluer l'incertitude Évaluer une incertitude de type B
<i>vérification d'un modèle linéaire</i>
Réaliser une régression linéaire avec un logiciel (modélisation affine) et en extraire les résultats, dont la pente et l'ordonnée à l'origine, avec leurs incertitudes, et le coefficient de corrélation Juger si des données expérimentales sont en accord avec une loi affine Extraire des paramètres cinétiques (constante de vitesse, énergie d'activation) d'un modèle affine validé

Note :

--