

## TP S1.5 : Cinétique d'une hydrolyse suivie par conductimétrie

### 1. Principe

La réaction de substitution nucléophile du groupe chloro (Cl) par le groupe hydroxy (OH) dans le dérivé chloré 2-chloro-2-méthylpropane est une réaction lente, supposée totale, d'équation :



L'un des réactifs étant l'eau d'un mélange de solvant (eau/propanone), son influence cinétique se traduit par une valeur différente de la constante de vitesse apparente  $k'$  en fonction du rapport des deux solvants.

L'évolution de la réaction est suivie par conductimétrie ; le milieu est très peu conducteur en début de manipulation, mais il le devient de plus en plus du fait de l'apparition des ions chlorure et oxonium.

Si on néglige les quelques ions provenant de l'autoprotolyse de l'eau, on peut admettre qu'à chaque instant, la conductivité  $\sigma$  du milieu est proportionnelle à la concentration commune en ions chlorure et oxonium.

On se propose pour le mélange de solvant choisie :

- de vérifier que cette réaction est d'ordre 1 par rapport au dérivé chloré, noté RCl :  $v = k' [\text{RCl}]$  ;
- de déterminer sa constante de vitesse  $k'$  à différentes températures ;
- d'en déduire l'énergie d'activation de la réaction et l'expression de  $k'(T)$ .

### 2. Équation cinétique et conductimétrique (à préparer avant le TP)

Soit  $[\text{RCl}]_0 = a$  ;  $[\text{RCl}]_{(t)} = (a - x)$  ;  $[\text{Cl}^-]_{(t)} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(t)} = x$  ; établir :

- le tableau d'avancement de la réaction en concentration en supposant le volume du milieu réactionnel constant (à l'EI, à  $t$  quelconque, à l'EF pour une réaction totale) ;
- la relation entre la conductivité et les concentrations des ions présents (à EI  $\sigma_0$ , à  $t$   $\sigma(t)$ , à EF  $\sigma_\infty$ ) ;
- l'équation cinétique pour l'ordre 1 (RCl) en précisant quelle hypothèse on utilise pour le réactif  $\text{H}_2\text{O}$  ;
- en déduire la relation affine qui relie  $[\text{RCl}]_{(t)}$ ,  $a$ ,  $k'$  et  $t$  ;
- en déduire la relation de la conductivité  $\sigma(t)$  en fonction de  $\sigma_\infty$ ,  $k'$  et  $t$  ;
- montrer que dans notre expérience cela revient aussi à étudier la relation :  $\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k' t$  .
- déduire de toutes ces relations la relation (1) :  $\ln\left(\frac{\sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma}\right) = k' t$  , comment doit-on l'utiliser ?

### 3. Manipulation

#### 3.1. Étalonnage du conductimètre

● Après avoir repéré la température  $\theta_{\text{étalon}}$  de la solution étalon de chlorure de potassium à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  étalonner le conductimètre. Il faut que la valeur de la conductivité lue sur l'appareil corresponde à celle du tableau ci-dessous pour la température mesurée.

$\theta_{\text{étalon}} (\text{°C})$	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
$\sigma (\text{mS.cm}^{-1})$	10,95	11,19	11,43	11,67	11,91	12,15	12,39	12,64	12,88	13,13

● Ne pas oublier que les mesures de conductimétrie sont sensibles à tous les ions ; il faut donc bien rincer et égoutter la cellule avant de la plonger dans le mélange réactionnel.

#### 3.2. Prise des mesures pour un mélange de solvants propanone/eau

● Dans une bouteille, introduire avec des pipettes jaugées 20 mL de propanone et 20 mL d'eau distillée. Agiter la bouteille, placer la dans le bain thermostaté. Rincer et égoutter la cellule de mesure puis la plonger dans la solution, attendre que l'équilibre thermique s'établisse (la température  $\theta_0$  mesurée par la sonde doit être constante.)

● Noter  $\sigma_0$  et  $\theta_0$ . Commenter la valeur de la conductivité. Pouvons-nous la négliger par la suite.

● Introduire 0,500 mL de 2-chloro-2-méthylpropane dans la solution. Très rapidement, boucher la bouteille, agiter énergiquement le mélange et **simultanément** déclencher le chronomètre. Déboucher la bouteille, replacer la dans le bain thermostaté et plonger y la cellule de conductimétrie fixée à un porte-électrode ; les premières mesures doivent être faites environ à partir de 30 secondes après le déclenchement. Relever les valeurs de  $\sigma$  toutes les 30 secondes (30, 60, 90, 120, 150, ...) pendant 10 minutes (600 s). Noter la température de la solution  $\theta_{\text{exp}}$  indiquée par la cellule à la moitié du temps de l'expérience (300 s).

● Au bout des 10 minutes, enlever la cellule de conductimétrie, boucher la bouteille en la laissant dans le bain thermostaté et attendre plus de 30 minutes. Reprendre la valeur de la conductivité de la solution et supposer que celle-ci correspond à  $\sigma_\infty$  du mélange, si elle n'évolue plus. Vérifier que  $\theta_\infty = \theta_{\text{exp}}$ .

### 4. Exploitation des mesures

#### 4.1. Détermination des constantes de vitesse

Le traitement des valeurs permet de déterminer les constantes de vitesse de la réaction. Pour cela, vous allez tracer et modéliser les courbes  $\sigma = f(t)$  et  $\ln\left(\frac{\sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma}\right) = g(t)$  avec python.

Donner les 2 valeurs de la constante de vitesse apparente  $k'$ , son incertitude-type et la température  $\theta_{\text{exp}}$  correspondant à votre expérience. Comparer avec celles des autres groupes.

#### 4.2. Détermination de l'énergie d'activation

À partir des résultats ci-dessous, calculer l'énergie d'activation de la réaction étudiée. Justifier la méthode utilisée.

Valeurs obtenues lors de la préparation	$k' (\text{s}^{-1})$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$	$14 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-4}$
	$\theta_{\text{exp}} (\text{°C})$	24	25	27	28	31	32	34	38

Donner l'expression de la constante de vitesse apparente  $k'$  en fonction de la température.