

Etude de la cinétique d'hydrolyse d'un dérivé halogéné

Présentation

Vous êtes examinateur. Votre rôle est d'évaluer votre camarade lors de la réalisation du sujet proposé. Vous aurez également pour mission d'aller chercher le matériel une fois la liste établie (aucun matériel délivré s'il n'est pas sur la liste...). Il y a trois parties à l'évaluation :

- La discussion orale : réflexion, pose de la problématique, propositions.
- La réalisation des manipulations : vous devez évaluer chaque geste manipulateur et les choix expérimentaux du candidat.
- La correction du compte rendu : à travers la structure et la réponse aux questions. Le compte rendu est à ramasser à la fin du temps imparti, en l'état et avec les impressions éventuelles.

Pour vous aider, il y a un barème à compléter et le corrigé dans la suite. Outre ces éléments, vous devez poser deux questions à l'oral à un moment adéquat pour le candidat, s'il se présente :

- 1) Expliquer le principe de la conductimétrie.
- 2) Expliquer la signification de l'énergie d'activation.

Quelques règles :

- 1) Soyez honnêtes, bienveillants et exigeants pour que chacun puisse progresser.
- 2) Ne donnez aucune réponse. Limitez vous à poser des questions. Faites reformuler les réponses si besoin.
- 3) Le candidat a toujours la possibilité de demander du temps de réflexion. Reculez vous alors pour lui laisser de l'espace.
- 4) Le candidat peut demander le protocole au bout de 10 min s'il le souhaite. Mettez 0 sur le barème à ce qui manquait (sauf les 2 questions encore évaluables).
- 5) Au bout de 30 minutes, si la discussion préalable n'a pas abouti, donner le protocole et mettez 0 sur le barème à ce qui manquait (sauf les 2 questions encore évaluables).
- 6) N'interrompez jamais la manipulation du candidat, même s'il y a une erreur. La seule raison d'interruption est un manque manifeste à la sécurité (gants, lunettes).

Barème

Le barème est une grille individuelle constituée d'un tableau à 4 colonnes qui sont dans cette ordre :

- 1) L'élément de réussite est ce qui valide ou non les points de l'objet évalué.
- 2) Le barème indique la quantité totale de point attribuée à l'objet évalué.
- 3) La réussite est un **entier** entre 0 et 3, inclus. Elle caractérise le degré de réussite de l'objet évalué. En cas d'objet non traité, laissez la case vierge.
- 4) La dernière colonne permet d'inscrire des remarques pour le débriefing. Elle doit permettre de justifier l'absence de point : bulle dans pipette par exemple.

Seules les deux dernières colonnes sont à compléter. Vous complétez en direct les 2 premières parties. Aucun commentaire n'est à faire lorsque vous complétez une case du barème. Par exemple, ne signalez pas une bulle dans la pipette, notez la simplement et dégradez la réussite correspondante dans le barème. La partie compte rendu sera à compléter à la maison, avec le compte rendu. Vous complétez alors la version numérique afin de proposer une note. Et enfin vous pourrez débriefer avec votre candidat.

Correction

Discussion préalable :

Eléments à mentionner :

- Faire un suivi en fonction du temps
- Justification que l'eau n'intervient pas dans la cinétique car elle est le solvant de la réaction
- On peut accepter un suivi pH-métrique ou conductimétrique mais pas spectrophotométrie ni de titrage
- Détail du suivi : loi de Kohlraush si conductimétrie ou suivi pH-métrique
- Suivi à deux températures différentes pour déterminer l'énergie d'activation
- Description globale du protocole : Préparation du solvant, thermostatier les solutions si besoin, ajout rapide de tBuCl et lancement du chrono
- Gants pour TBuCl

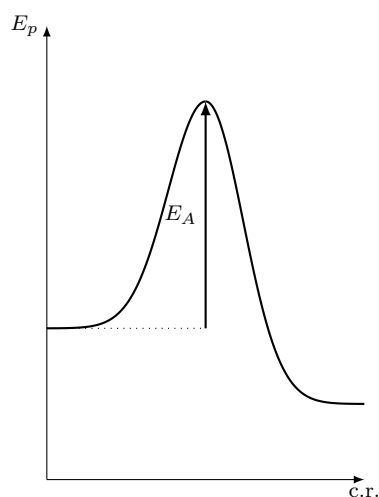
Question à l'oral :

1) Expliquer le principe de la conductimétrie.

La conductimétrie repose sur le principe de la mesure de la résistance de la portion de solution entre les deux électrodes. En présence d'ion, ceux-ci se déplacent en raison de la tension appliquée aux deux plaques de la cellule conductimétrique ce qui induit un courant. La mesure de ce courant permet de remonter à la résistance R et donc à la conductance G de la portion de solution. Cette conductance dépend notamment de la cellule (surface des électrodes et longueur entre elles) et on peut donc calculer la constante de cellule k pour en déduire la conductivité de la solution, grandeur intensive caractéristique de la composition de la solution uniquement.

2) Expliquer la signification de l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation est une énergie, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ généralement, qu'il faut fournir pour accomplir 1 mole de fois une étape élémentaire. Cette énergie est forcément positive. Plus elle est grande, plus l'étape est difficile. On peut la visualiser sur un profil réactionnel :



Questions :

1) Déterminer la concentration initiale en chlorure de tertiobutyle.

On a :

$$n_{\text{tBuCl}} = \frac{m_{\text{tBuCl}}}{M_{\text{tBuCl}}} = \frac{\rho_{\text{tBuCl}} V_{\text{tBuCl}}}{M_{\text{tBuCl}}}$$

Donc :

$$C_o = \frac{\rho_{\text{tBuCl}} V_{\text{tBuCl}}}{M_{\text{tBuCl}} V_{\text{tot}}} = \frac{0,85 \times 0,200}{92,57 \times 50,2 \cdot 10^{-3}} = 36,6 \text{ mmol}$$

- 2) Démontrer l'expression de la concentration en chlorure de tertibutyle en fonction du temps pour les trois ordres habituels.

On a la loi de vitesse :

$$v = kC^m$$

Et :

$$v = -\frac{dC}{dt}$$

On en déduit donc :

$$\frac{dC}{C^m} = -kdt$$

Pour l'ordre 0, on a :

$$d[A] = -\nu kdt$$

On intègre ainsi entre $t=0$ et t quelconques correspondants aux concentrations respectives C_o et C_t :

$$\int_{C_o}^{C_t} dC = -k \int_0^t dt$$

On obtient finalement :

$$C_t = C_o - kt$$

Pour l'ordre 1, l'équation se réécrit :

$$\frac{dC}{C} = -kdt$$

On intègre :

$$\int_{C_o}^{C_t} \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt$$

On obtient donc :

$$\ln(C_t) = \ln(C_o) - kt$$

Enfin, pour l'ordre 2 :

$$\frac{dC}{C^2} = -kdt$$

On intègre :

$$\int_{C_o}^{C_t} \frac{dC}{C^2} = -k \int_0^t dt$$

On obtient finalement :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + kt$$

- 3) Donner l'expression de la conductivité à tout instant en fonction de l'avancement volumique de la réaction et des concentrations initiales.

D'après la loi de Kohlraush, on a :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})x$$

- 4) Justifier que la valeur de σ_o ne soit pas nulle malgré l'expression de la loi de Kohlraush.

Il y a toujours des ions en solution, par exemple du fait de l'autoprotolyse de l'eau ou de la non pureté absolue de l'eau déminéralisée. Cette concentration est supposée constante tout au long de

la réaction donc on a en réalité :

$$\sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})x + \sigma_o$$

- 5) Déterminer l'expression de $\frac{\sigma - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma_o}$ en fonction de t et C_o dans le cas d'un ordre 0.

On a :

$$\sigma - \sigma_o = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})(C_o - C)$$

$$\sigma_\infty - \sigma_o = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})C_o$$

On a donc :

$$\frac{\sigma - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma_o} = \frac{C_o - C}{C_o} = \frac{kt}{C_o}$$

- 6) Déterminer l'expression de $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma}\right)$ en fonction de t dans le cas d'un ordre 1.

On calcule séparément :

$$\sigma_\infty - \sigma_o = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})x_{max} = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})C_o$$

$$\sigma_\infty - \sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})(x_{max} - x) = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})(C_o - x)$$

On a donc :

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

- 7) Déterminer l'expression de $\frac{\sigma - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma}$ en fonction de t et C_o dans le cas d'un ordre 2.

On a :

$$\sigma - \sigma_o = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})(C_o - C)$$

$$\sigma_\infty - \sigma = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})C$$

On a donc :

$$\frac{\sigma - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma} = \frac{C_o - C}{C} = C_o kt$$

- 8) Proposer alors une exploitation des données en exploitant le logiciel de votre choix, permettant d'obtenir les paramètres de l'expérience.

On peut utiliser regressi ou python. Il faut alors tracer les trois courbes $\frac{\sigma - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma_o} = f(t)$, $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma}\right) = f(t)$ et $\frac{\sigma - \sigma_o}{\sigma_\infty - \sigma} = f(t)$. La régression linéaire doit permettre de valider l'ordre 1 uniquement et d'obtenir les deux valeurs k_1 et k_2 . On peut ensuite en déduire la valeur de l'énergie d'activation avec la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

On peut l'appliquer pour les deux températures :

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{et} \quad k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

On a donc :

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

On en déduit alors :

$$E_a = R \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} \times \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$$