

## **Pistes et Données pour réaliser avec succès le suivi cinétique par conductimétrie de la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle (appelé aussi 2-chloro-2-méthylpropane)**

*Dans tout ce qui suit, « Me » signifie « groupe méthyle », c'est-à-dire « CH<sub>3</sub> ». S, l'unité de conductance signifie « siemens ».*

### Principe



*Notons que les réactifs sont électriquement neutres et qu'il y a des ions (électriquement chargés) parmi les produits formés. Nous en déduisons que le milieu réactionnel, initialement isolant électrique, conduira de mieux en mieux le courant au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Nous envisageons donc de suivre cet avancement de la réaction en mesurant la conductivité du milieu au cours du temps.*

### Rappels conductivité

*Si un milieu conduit le courant électrique, c'est qu'il contient des espèces chargées mobiles (des porteurs de charge). Dans les solides conducteurs, ce sont des électrons, dans les solutions, ce sont des ions dissous.*

*Quels facteurs influencent la valeur de la conductivité (symbole :  $\sigma$ , unité :  $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ ) d'une solution (plus  $\sigma$  augmente, plus la solution est conductrice) ?*

- La nature de l'ion (sa taille, le nombre de charge qu'il porte, ...), caractérisée par une grandeur, appelée conductivité molaire, notée  $\lambda$  et d'unité le  $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  (version simplifiée)
- La concentration des ions.

*D'où une formule de conductivité tout à fait cohérente concernant la conductivité de notre milieu réactionnel, dans lequel on considère que les seuls ions éventuellement présents sont  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  :*

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] \quad (1) \quad (\text{généralement : } \sigma = \sum_i \lambda_i c_i)$$

*(attention toutefois à l'homogénéité des unités)*

*Ici, les deux ions sont en permanence présent en même quantité et cette quantité est  $x$  l'avancement de la réaction :*

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{x}{V_{\text{sol}}}$$

*L'expression (1) devient :* 
$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times \frac{x}{V_{\text{sol}}} + \lambda_{\text{Cl}^-} \times \frac{x}{V_{\text{sol}}} = \frac{x}{V_{\text{sol}}} (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$$

***D'où un avancement proportionnel à la conductivité du milieu.***

**Si nous souhaitons connaître l'évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps, nous pouvons mesurer l'évolution de la conductivité au cours du temps et nous aurons une bonne idée de ce qui se passe, puisque ces deux grandeurs,  $x(t)$  et  $\sigma(t)$ , sont ici proportionnelles.**

### Mise en œuvre

Les réactifs sont donc l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  (75 mL apportés) et le chlorure de tertio-butyle  $\text{Me}_3\text{CCl}$  (1,0 mL apporté). On rajoute un peu d'éthanol pour « lier la sauce », c'est à dire pour obtenir un mélange homogène, parce que  $\text{Me}_3\text{CCl}$  n'est pas soluble dans l'eau et que la réaction serait vraiment trop lente si on se contentait d'agiter un simple mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_3\text{CCl}$ .

*(Par ailleurs, on choisit d'ajouter 24 mL d'éthanol afin de considérer un volume de mélange réactionnel à peu près égal à 100 mL, ce qui permet de simplifier les calculs lors des passages des concentrations aux quantités de matière ou l'inverse)*

On dispose par ailleurs d'un conductimètre et d'un chronomètre.

On se propose de mélanger les deux réactifs à une date notée  $t = 0$  et de suivre l'évolution de la réaction d'**hydrolyse** (que l'on peut aussi appeler substitution nucléophile) grâce à des mesures de la conductivité du mélange au cours du temps. Les données sont ensuite entrées sous la forme d'un fichier Regressi afin de tracer la courbe  $\sigma(t)$ .

Nous pourrions alors judicieusement créer des grandeurs afin d'obtenir la courbe d'avancement  $x(t)$ .

### Les questions qu'il faut se poser

- Avec quelle verrerie dois-je prélever les volumes de réactifs ?
- A quel moment dois-je déclencher le chronomètre ?
- Est-il intéressant de connaître la conductivité initiale  $S_0$  du mélange ?
- Si j'ai une valeur initiale non nulle pour  $S_0$  alors que je cherche à obtenir une courbe  $x = f(t)$  qui devrait partir du point  $(0, 0)$  (puisque initialement l'avancement de la réaction est nul), il faudra que je fasse attention aux grandeurs créées lors de l'exploitation avec Regressi (*pas de panique,  $\sigma_0$  sera probablement nulle*).

### Aide

- Le conductimètre est sur le calibre  $0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ .
- Je pense à **convertir les volumes apportés en quantités de matière apportées** afin de prévoir la valeur de  $x_{\text{max}}$  (la réaction est considérée comme totale).
- **Attention : connaissant maintenant la valeur de  $x_{\text{max}}$  et ayant déterminé la valeur maximum de  $\sigma$  ( $\sigma_{\text{max}}$ ) correspondant ici à la valeur finale de  $\sigma$  mesurée, (la réaction étant connue pour être totale), on peut trouver le coefficient de proportionnalité reliant  $x(t)$  et  $\sigma(t)$ , l'utiliser pour créer la grandeur  $x$  avec Regressi, puis tracer la courbes  $x = f(t)$ .**

### Données

Eau :  $m_1 = 1000 \text{ g.L}^{-1}$       Me<sub>3</sub>CCl :  $d = 0,85$     pureté 99%    M :  $92,5 \text{ g.mol}^{-1}$

### Compte rendu :

- Présenter le mode opératoire ;
- Présenter la courbe  $x = f(t)$ . Sur celle-ci doivent clairement apparaître les valeurs des grandeurs suivantes :  $x_{\text{final}}$  et  $t_{1/2}$  ( $t_{1/2}$  est **le temps de demi-réaction**).
- En observant des courbes de suivis cinétiques de la même réaction à réalisés respectivement à  $4^\circ\text{C}$  et à  $54^\circ\text{C}$ , répondre à la question : La température est-elle un **facteur cinétique** ?
- Justifier d'après une des courbes (n'importe laquelle, mais à priori la votre...) que la vitesse de la réaction diminue au cours du temps. En déduire l'existence, ici, d'un autre facteur cinétique.
- Pourquoi la réaction serait-elle plus lente sans éthanol dans le milieu ?

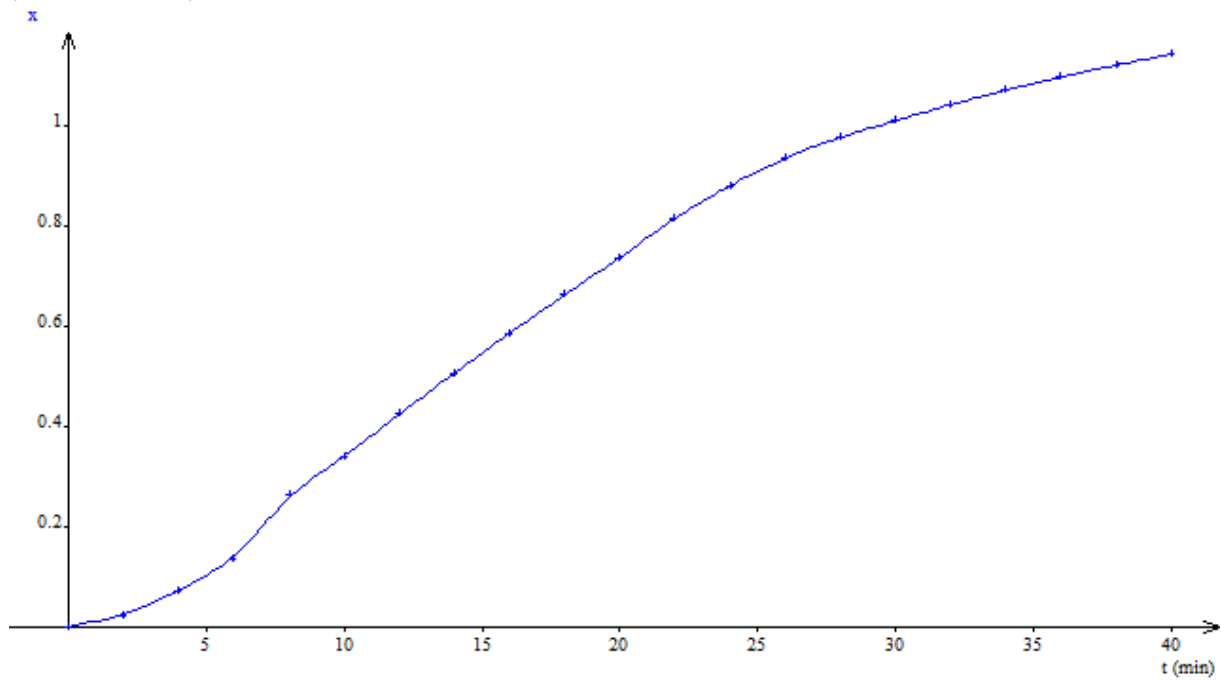
En **italique gras** : des notions nouvelles qu'il faut définir (recherches)

$x_{\text{final}}$  : valeur finale de l'avancement, obtenue lorsque  $x$  ne varie plus, lorsque  $x$  est devenu constant.

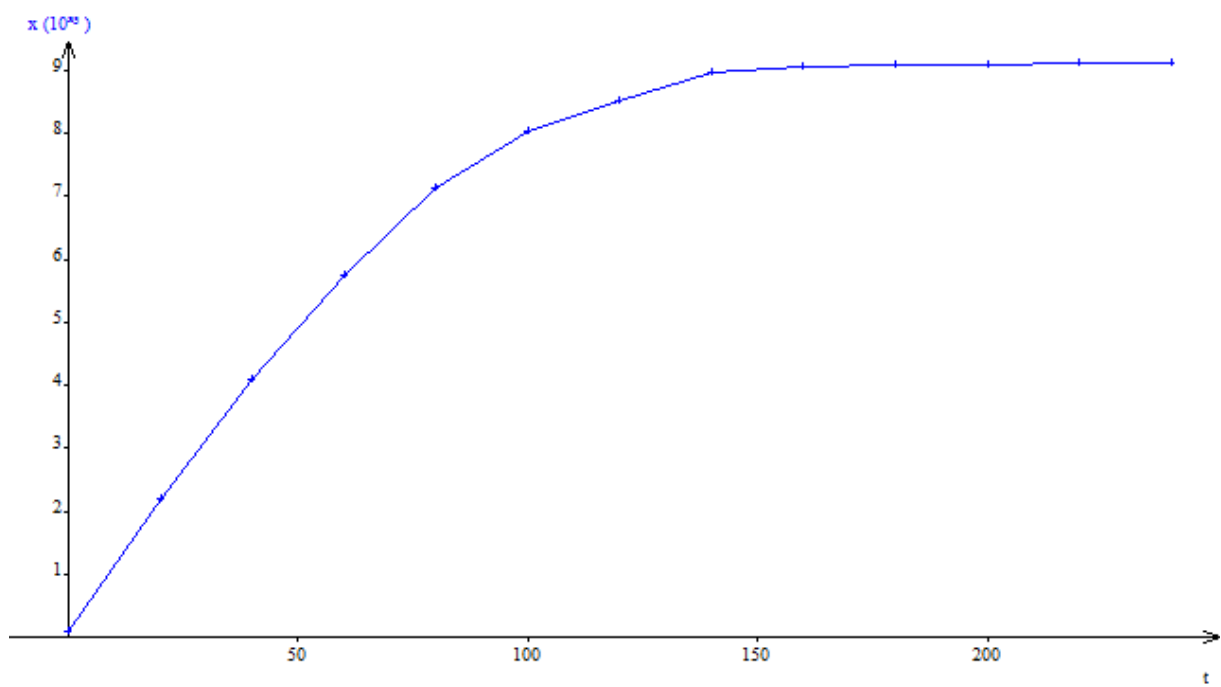
$t_{1/2}$  : la durée au bout de laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale. Autrement dit :

$$\text{à } t = t_{1/2}, \text{ on a } x = \frac{x_f}{2}$$

**A 4°C :**  
(en ordonnée  $\times 10^{-3}$ )



**A 54 °C :**  
(en ordonnée  $\times 10^{-3}$ )



(s)