

Deux mélanges A et B seront étudiés ; leur composition (préparations décrites dans le paragraphe suivant) est reportée dans le tableau III.1-1.

Tableau III.1-1 : Composition des deux mélanges étudiés.

	Eau	Acétone	^t BuCl
Mélange A	30 g	20 g	1 mL
Mélange B	25 g	25 g	1 mL

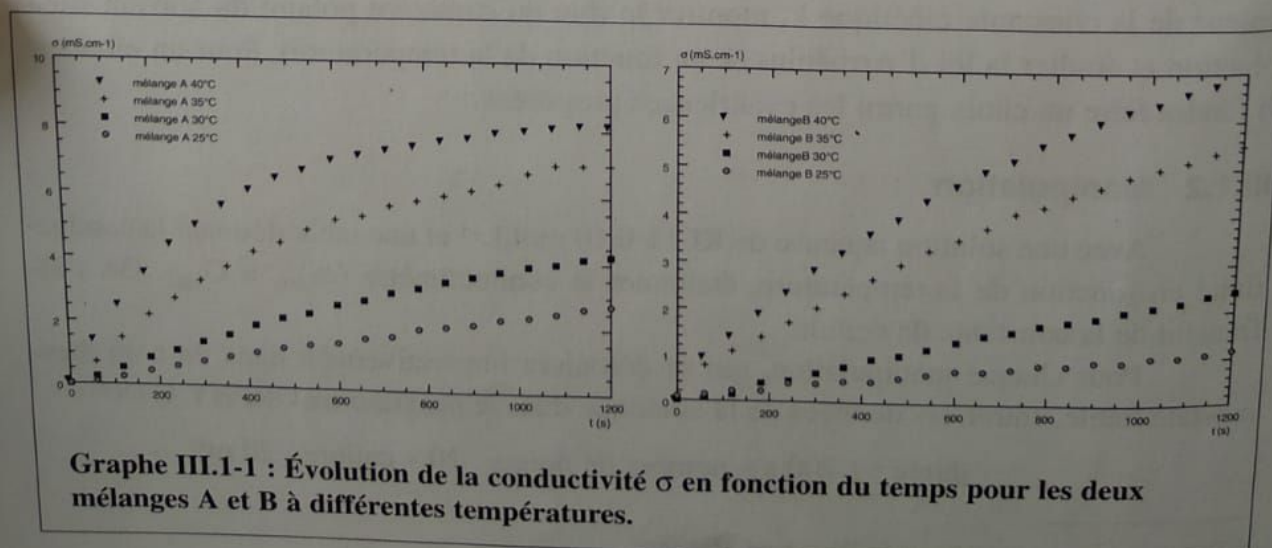
Pour chaque mélange (A et B), on procédera comme suit : peser l'eau et l'acétone dans un bécher de 100 mL. Mettre ce bécher dans un bain thermostaté. Quand l'équilibre thermique est atteint, mesurer et noter la température exacte (cette étude est tout d'abord menée à 25 °C ; par la suite, on la mènera à différentes températures). Plonger la cellule conductimétrique dans le bécher et mettre sous agitation. Ajouter 1,00 mL de chlorure de tertibutyle à l'aide de la micropipette. Mélanger une seconde, puis arrêter l'agitation et déclencher le programme informatique ORPHY® en appuyant sur la barre d'espace. Cette étude est menée durant 20 minutes.

À la fin de l'expérience, appuyer sur <<entrer>> puis <<fin>> et enregistrer.

Remarque : On pourra agiter avec une baguette en verre si l'agitation magnétique ne fonctionne pas.

La conductivité σ évolue au cours du temps. Le graphe III.1-1 illustre cette évolution pour le mélange A et pour le mélange B à différentes températures.

Remarque : Le traitement des données stockées dans l'ordinateur sera abordé dans le paragraphe suivant. Il sera essentiel de déterminer la valeur limite que peut atteindre σ : σ_{∞} .



III.1.3 Traitement des résultats expérimentaux

III.1.3.1 DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE LA CONDUCTIVITÉ LIMITE σ_{∞}

Toutes les courbes donnant σ en fonction du temps tendent vers une limite σ_{∞} . Les quantités de réactifs et de produits évoluent comme suit :

	$t^{\text{Bu}} - \text{Cl}$	+	H_2O	\rightarrow	$t^{\text{Bu}} - \text{OH}$	+	Cl^-	+	H^+
$t = 0$	a		excès		0		0		0
t	a-x		excès		x		x		x
t_{∞}	ε		excès		a		a		a

et donc :

$$t = 0 \quad \sigma = \sigma_0$$

$$t \quad \sigma = (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) \cdot x + \sigma_0$$

$$t = \infty \quad \sigma_{\infty} = (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0) \cdot a + \sigma_0$$

Dans le cas d'une hypothèse d'ordre 1 par rapport au $t^{\text{Bu}}\text{Cl}$:

$$v_{\text{réaction}} = v_1 = -d[t^{\text{Bu}}\text{Cl}]/dt = k_1[t^{\text{Bu}}\text{Cl}] = k_1(a-x)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t = kt \quad (1)$$

L'équation (1) se transforme en :

$$\ln \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_t} = k_1 t = kt$$

σ_{∞} est supposée identique pour deux expériences (mélanges A et B) à même température et à quantité de $t^{\text{Bu}}\text{Cl}$ égale (en toute rigueur, elle dépend des conditions de solvant, mais les mélanges A et B étant de composition assez proche, on pourra faire cette approximation). Cette valeur est plus rapidement atteinte si le solvant est polaire : on la détermine donc dans ces conditions.

Dans le cas du mélange A, le palier σ_{∞} est atteint dans la durée de l'expérience (20 min) aux deux plus hautes températures. On pourra déterminer σ_{∞} en supposant que σ_{∞} varie de manière linéaire en fonction de la température dans l'intervalle considéré (25 à 40 °C). Le tableau III.1-2 donne les valeurs de σ_{∞} aux différentes températures pour le mélange A. Ces valeurs seront prises également pour le mélange B.

Tableau III.1-2 : Valeurs de σ_{∞} en fonction de la température.

	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
σ_{∞} (mS.cm ⁻¹)	7,2	7,6	8,0	8,4

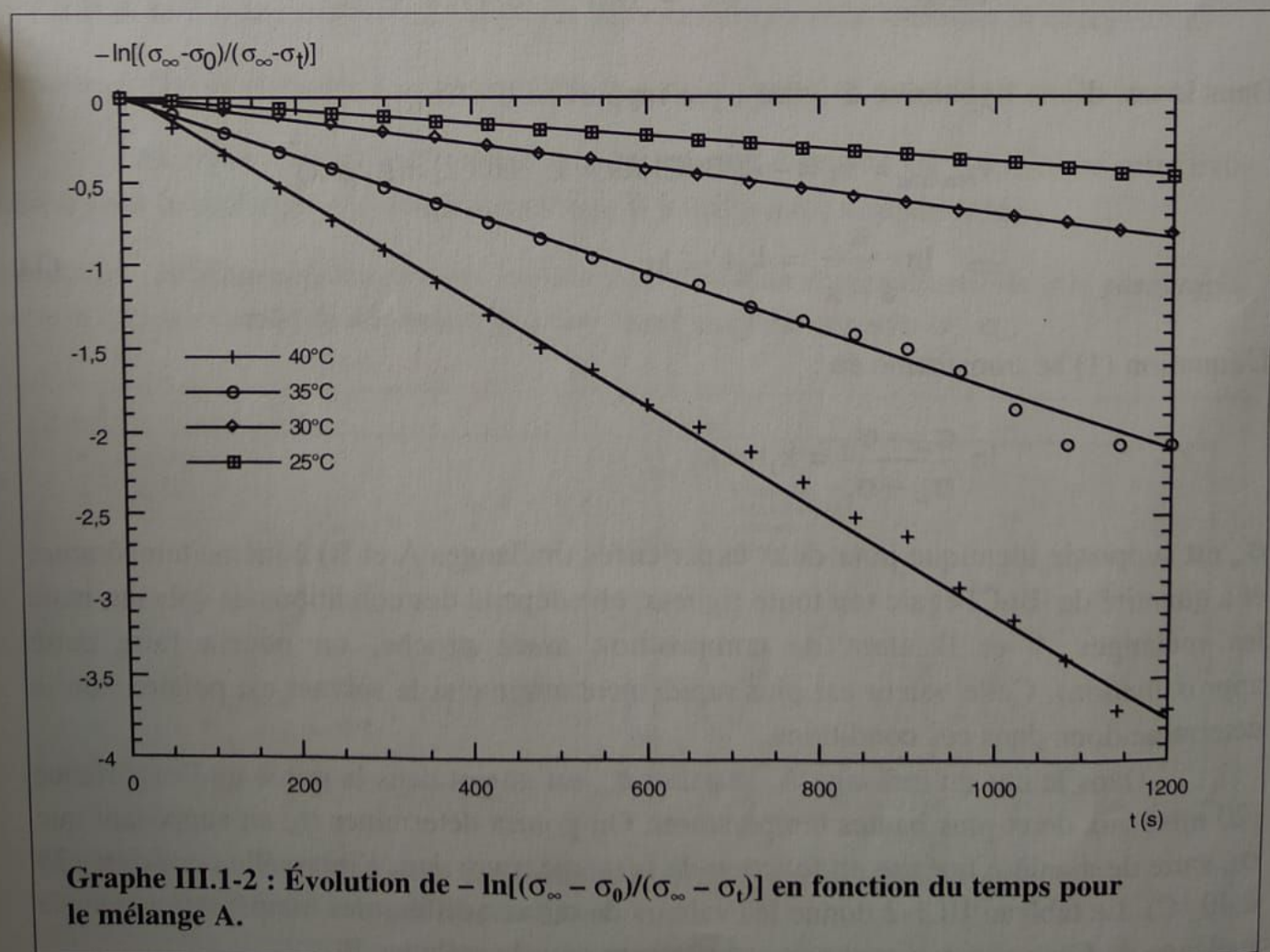
Remarque : Il est conseillé de recalculer à l'aide des indications ci-dessus les valeurs de σ_{∞} qui peuvent légèrement changer par rapport aux valeurs indiquées.

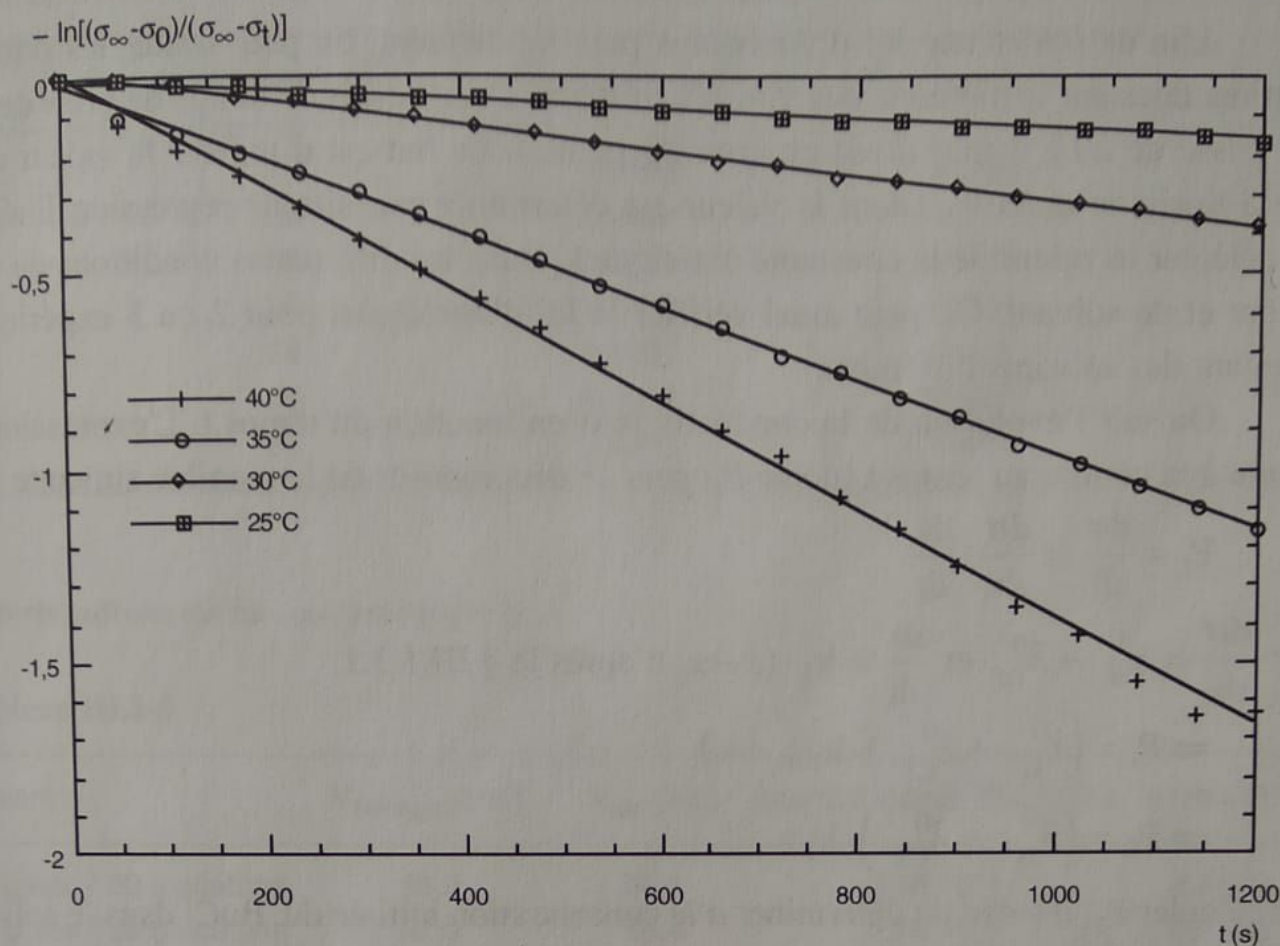
III.1.3.2 VÉRIFICATION DE L'ORDRE DE LA RÉACTION

À l'aide du logiciel REGRESSI®, tracer la courbe $\ln \frac{\sigma_{\infty} - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_t} = f(t)$. Les résultats

obtenus pour le mélange A et pour le mélange B sont présentés sur les graphes III.1-2 et III.1-3.

L'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 est confirmée (on obtient des coefficients de régression linéaire allant de 0,996 à 0,999 pour les mélanges A et B).





Graph III.1-3 : Évolution de $-\ln[(\sigma_{\infty} - \sigma_0)/(\sigma_{\infty} - \sigma_t)]$ en fonction du temps pour le mélange B.

On en déduit la constante de vitesse k pour les différentes températures et pour les deux mélanges A et B (tableau III.1-3).

Remarque : Si la réaction admet aussi un ordre par rapport à l'eau, ce dernier est masqué par la dégénérescence d'ordre (excès d'eau qui est à la fois solvant et réactif).

Tableau III.1-3 : Résultats du suivi cinétique pour les mélanges A et B à différentes températures.

Eau / acétone / ^t BuCl	Mélange A (30 g / 20 g / 1 mL)				Mélange B (25 g / 25 g / 1 mL)			
Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
θ (°C)	25	30	35	40	25	30	35	40
T (K)	298	303	308	313	298	303	308	313
$1/T \cdot 10^3$	3,36	3,30	3,25	3,19	3,36	3,30	3,25	3,19
$k \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	401,9	703,2	1 769	3 180	133,5	330,9	947,7	1 396
ln (k)	-7,82	-7,25	-6,34	-5,75	-8,92	-8,01	-6,96	-6,57

Tableau III.1-4 : Conductivités ioniques molaires limites en fonction de la température.

température (°C)	$\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ (S.m ² .mol ⁻¹)	$\lambda_{\text{H}^+}^0$ (S.m ² .mol ⁻¹)
25	0,0763	0,350
28	0,0809	0,371
30	0,0839	0,385
32	0,0870	0,399
34	0,0900	0,413
36	0,0931	0,427
38	0,0961	0,441

Détermination de la concentration a

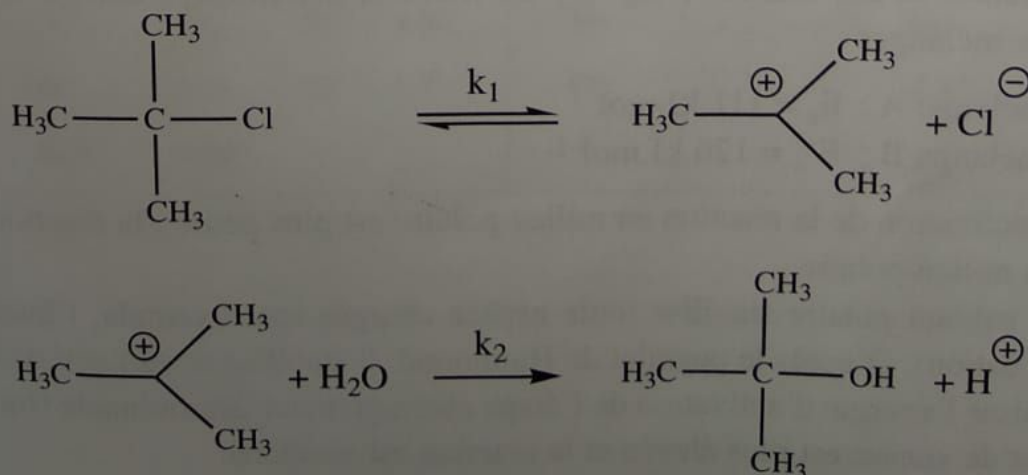
Tableau III.1-5

solvant	$V_{\text{théorique}}$ (mL)	$V_{\text{réel}}$ (mL)	quantité initiale ^t BuCl(mol)	a (mol.L ⁻¹)
30 g eau / 20 g acétone	56,3	54,1	$9,08 \cdot 10^{-3}$	0,1678
25 g eau / 25 g acétone	57,6	55,4	$9,08 \cdot 10^{-3}$	0,1640
20 g eau / 30 g acétone	58,9	56,8	$9,08 \cdot 10^{-3}$	0,1598

III.1.4 Discussion³

III.1.4.1 L'HYDROLYSE DU ^tBuCl : UN MÉCANISME PAR ÉTAPES

L'hydrolyse de ^tBuCl (2-chloro,2-méthylpropane) est une substitution nucléophile qui passe majoritairement par un mécanisme d'ordre 1 (S_N1). Elle se déroule en 2 étapes :



³ Chimie organique (t. 1 & 2). Mesnil. Vuibert.

Le profil énergétique de la réaction est représenté figure III.1-1. L'énergie d'activation de l'étape (k_1) est la plus grande : cette étape impose sa vitesse à la réaction ($v_{\text{réaction}} = v_1$).

Remarque : On néglige la réaction inverse (k_{-1}).

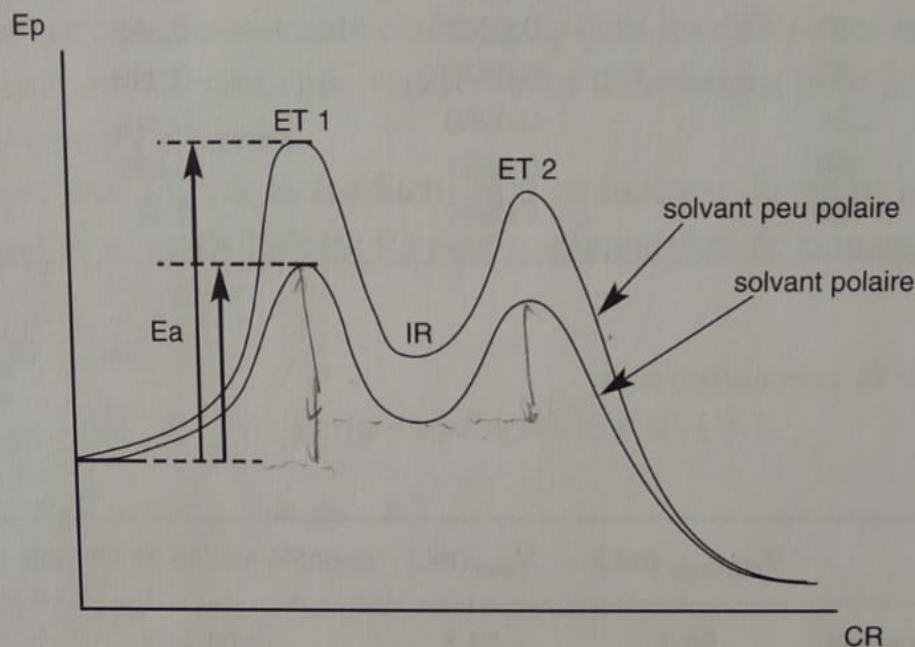


Figure III.1-1 : Profil de l'énergie potentielle E_p en fonction des coordonnées de réaction.

III.1.4.2 DÉTERMINATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION. LOI D'ARRHÉNIUS

Une constante de vitesse de réaction obéit à la loi empirique d'Arrhénius :

$$\ln k = -\frac{E_a}{R T} = \ln A$$

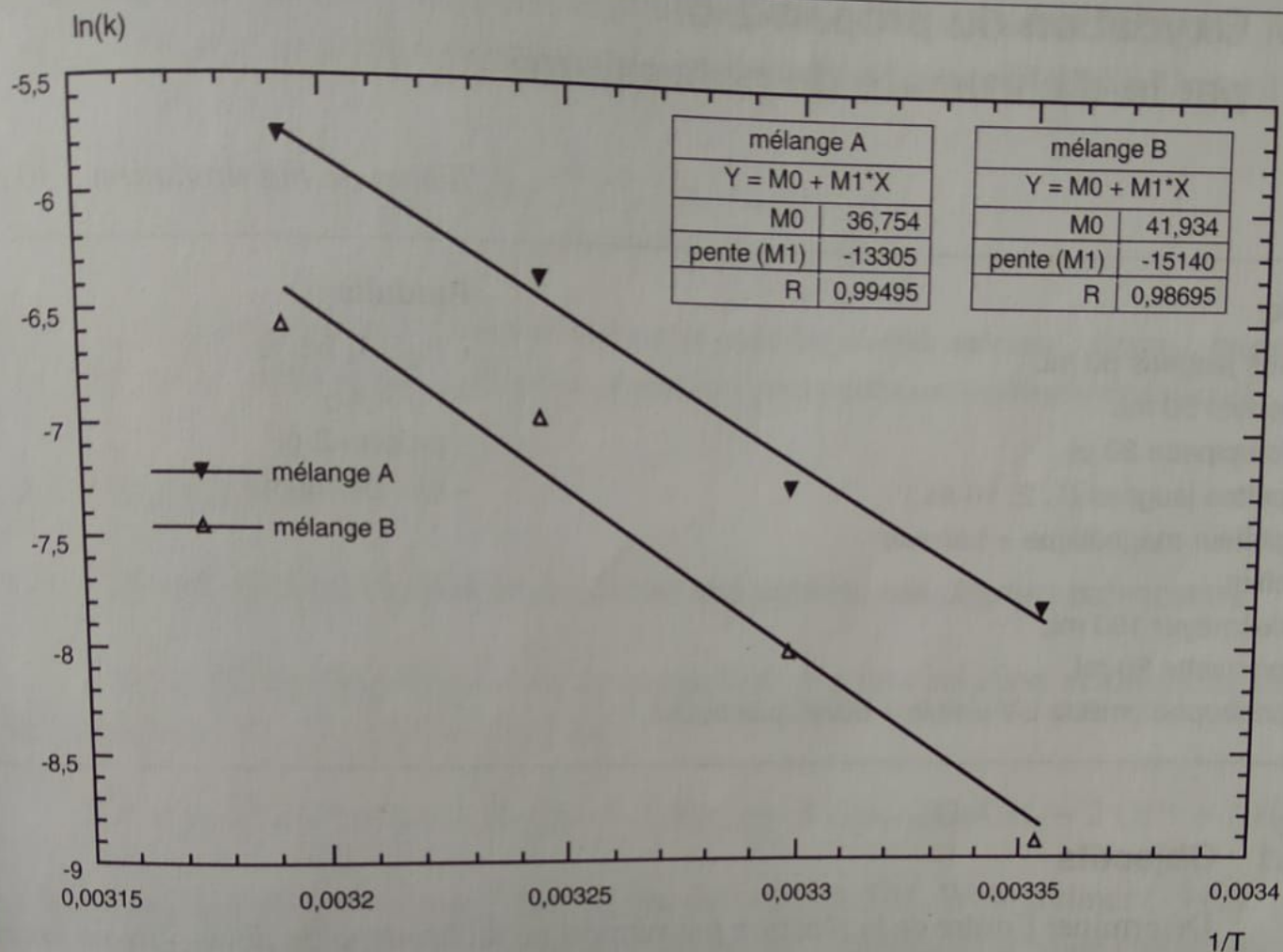
Les courbes $\ln(k) = f(1/T)$ sont présentées pour les deux mélanges A et B sur le graphe III.1-4. Les pentes de ces courbes ($-E_a/R$) permettent de déterminer l'énergie d'activation pour les deux mélanges :

- mélange A : $E_a = 111 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- mélange B : $E'_a = 126 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'énergie d'activation de la réaction en milieu polaire est plus petite ; la réaction est donc accélérée en milieu polaire.

Un solvant polaire stabilise toute espèce chargée (par exemple, l'intermédiaire réactionnel cation). D'après le postulat de Hammond, il stabilise aussi l'état de transition (ET_1) et abaisse l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante (fig. III.1-1). La constante de vitesse est plus élevée et la réaction est accélérée.

Postulat de Hammond : Dans un mécanisme réactionnel, deux espèces qui se suivent et qui sont proches en énergie, sont forcément proches en structure.



Graph III.1-4 : Évolution de $\ln k$ en fonction de $1/T$ pour les deux mélanges A et B.

III.1.5 Données relatives à l'expérience⁴

Produit	M (g.mol ⁻¹)	d (20 °C)	ϵ_r	μ (D)	Ion	Conductivité molaire ionique limite en milieu aqueux λ^0 (S.cm ² .mol ⁻¹) à 25 °C
Eau	18	1,0	78	1,86	H ⁺	350
Acétone	46	0,79	19	≈ 1,7	Cl ⁻	76,3
^t BuCl	92,5	0,84				