

## TP 9

## SUIVI CINÉTIQUE D'UNE SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

|   |   |   |   |
|---|---|---|---|
|  |  fiche(s) TP à maîtriser |  |  à préparer en amont |
| 2 heures  |   | Blouse tout le TP   | Q1 à Q7   |

## PROGRAMME OFFICIEL :

| Notions et contenus   | Capacités exigibles   |
|---|---|
| Mesures de : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Volume</li> </ul>   | Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise.<br>Distinguer les instruments de verrerie <i>In</i> et <i>Ex</i> .  |
| Régression linéaire   | Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle.<br>Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés.                                  |
| <b>Suivi cinétique de transformations chimiques</b><br>Suivi de l'évolution temporelle d'une grandeur physique. | Choisir une méthode de suivi prenant en compte la facilité de mise en œuvre, les propriétés des espèces étudiées, la durée de la transformation estimée ou fournie.<br>Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. |

La transformation étudiée est l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle, modélisée par la réaction suivante :



Cette transformation est supposée quantitative.



### Matériel à disposition :

- pipette jaugée de 1 mL
- éprouvette graduée de 50 mL
- 3 béchers de 100 mL
- agitateur et barreau aimanté
- chronomètre
- conductimètre et sa cellule



### Produits à disposition :

- Chlorure de tertio-butyle (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl
- éthanol absolu

### OBJECTIF(S) DU TP :

- Suivre la cinétique d'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle par conductimétrie.
- Déterminer l'ordre partiel par rapport au chlorure de tertio-butyle.

## I. Étude préliminaire

La concentration initiale en chlorure de tertiobutyle est notée  $c_0$ . L'avancement volumique (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  donc) est noté  $x(t)$ . Les conductivités initiale (à  $t = 0$ ), à  $t$  quelconque et lorsque l'avancement final est atteint sont respectivement notées  $\sigma_0$ ,  $\sigma$  et  $\sigma_\infty$ .

**Question 1** - *Proposer un tableau d'avancement pour cette réaction.*

**Question 2** - *Expliquer la raison pour laquelle la conductimétrie est adaptée pour le suivi cinétique de cette réaction.*

**Question 3** - *Exprimer la conductivité  $\sigma$  de la solution à un instant  $t$  en fonction de  $x$  et des conductivités ioniques molaires équivalentes  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ$  et  $\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$ .*

**Question 4** - Exprimer  $\sigma_\infty$  en fonction de  $c_0$  et des conductivités ioniques molaires équivalentes  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ$  et  $\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$ .

**Question 5** - Montrer que :

$$\frac{x(t)}{c_0} = \frac{\sigma(t)}{\sigma_\infty}$$

**Question 6** - Expliquer pourquoi cette expérience répond aux conditions d'une dégénérescence de l'ordre. En déduire l'expression de la loi de vitesse, en notant  $p$  l'ordre partiel par rapport au chlorure de tertio-butyle.

**Question 7** - Dans le cadre de la méthode intégrale, montrer que la relation permettant de vérifier que  $p = 1$  s'écrit :

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

## II. Protocole

### Protocole à suivre

- ☞ Placer dans un bécher un volume  $V_0 = 30$  mL d'eau distillée. Y introduire la cellule du conductimètre et vérifier qu'elle fonctionne (même si *a priori* la conductivité doit y être quasi-nulle).
- ☞ Préparer dans un deuxième bécher un volume  $V_1 = 30$  mL d'éthanol et ajouter 1,0 mL de chlorure de tertiobutyle. **Préparer son chronomètre!**
- ☞ Introduire la solution de chlorure de tertiobutyle dans l'éthanol dans le bécher contenant l'eau et déclencher à cet instant le chronomètre. Agiter quelques instants manuellement pour homogénéiser la solution et éliminer les bulles d'air qui peuvent s'être formées sur les plaques de la cellule conductimétrique.
- ☞ Mesurer la conductivité toutes les 15 secondes pendant une dizaine de minutes. **Attention :** l'agitation doit être stoppée lors de la prise de mesures conductimétriques.
- ☞ Lorsque la prise de mesure est terminée, ne pas jeter le bécher tout de suite : laisser la réaction évoluer pour pouvoir mesurer  $\sigma_{\infty}$  en fin de séance.

### III. Exploitation des résultats

**Question 8** - Tracer la courbe adéquate permettant de montrer qu'il s'agit d'un ordre 1 (cf. Q7). Pour cela, un programme Python à compléter vous est proposé.

**Question 9** - Conclure sur l'ordre de la réaction, ainsi que sur la valeur de la constante de vitesse  $k$  accompagnée de son incertitude-type.

### Annexe

Le code Python ci-après permet de tracer la droite de régression. Il est **incomplet**. Il est récupérable en version `.py` à l'adresse suivante :

[perso.crans.org/tocqueville/tp](http://perso.crans.org/tocqueville/tp)

---

```
1 from pylab import *
2 from scipy import stats
3 from scipy.stats import linregress
4
5 #####À compléter#####
6 t = array([])#données de temps, en s.
7 S = array([])#Données des conductivités
8 Sinf = # en mS/m
9
10 def R(S): # définition de la fonction à tracer
11     return #####À compléter#####
12
13 a,b,r,_,_ = stats.linregress(t,R(S)) # reg. linéaire en  $y = ax + b$  (en fct de x donc)
14
15 aa = '{:.5f}'.format(a) #arrondis pour l'affichage
16 bb = '{:.2f}'.format(b) #arrondis pour l'affichage
17 #Légende pour la droite de régression :
```

```

18 L = r'$\ln\{\left(\frac{\sigma_{\infty}-\sigma}{\sigma_{\infty}}\right)\}_{\text{U}=\text{U}}' + aa + r'*t$'
19
20 #####À compléter#####
21 plot() #tracé des données
22 plot() #tracé de la droite de régression
23
24 xlabel(r'$t_{\text{U}}$')#titre axe x
25 ylabel(r'$\ln\{\left(\frac{\sigma_{\infty}-\sigma}{\sigma_{\infty}}\right)\}$')#titre axe y
26 legend()#affichage de la légende sur le graphe
27 grid()#quadrillage
28 show() # affichage

```

### À la fin du TP, je dois savoir...

- Effectuer le suivi cinétique d'une réaction par conductimétrie.

## Sécurité

| produit  | pictogrammes de sécurité   | phrases de risque H                         |
|--|--|---|
| <b>chlorure de tertio-butyle</b><br><b><math>((\text{CH}_3)_3\text{CCl})</math></b><br>$M = 92,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$T_{\text{éb}} = 51 \text{ }^\circ\text{C}$             |   | H225 - Liquide et vapeurs très inflammables |
| <b>éthanol (<math>\text{C}_2\text{H}_6\text{O}</math>)</b><br>$M = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$<br>$T_{\text{éb}} = 79 \text{ }^\circ\text{C}$<br>miscibilité avec l'eau : infinie. | <br> | H225 - Liquide et vapeurs très inflammables |