

SUIVI CINÉTIQUE D'UNE SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

I. Étude préliminaire

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

mol/L	(CH ₃) ₃ CCl	+ 2 H ₂ O	= (CH ₃) ₃ COH	+ H ₃ O ⁺	+ Cl ⁻
$t = 0$	c_0	excès	0	0	0
t	$c_0 - x(t) = c(t)$	excès	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
$t \longrightarrow \infty$	$c_0 - x_\infty = 0$	excès	x_∞	x_∞	x_∞

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

Suivre cette transformation par conductimétrie est possible car les produits de la réaction sont des ions, ils conduisent donc le courant électrique. Plus la réaction avance, plus la concentration augmente donc plus la conductivité augmente.

Question 3 - Exprimer la conductivité σ 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 $\lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$.

À un instant t , la conductivité s'exprime grâce à la loi de KOLRAUSCH :

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

Grâce au tableau d'avancement, les concentrations sont exprimées en fonction de $x(t)$:

$$\sigma(t) = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ x(t) + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ x(t) \quad \text{donc} \quad \boxed{\sigma(t) = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) x(t)}$$

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

De la même façon :

$$\sigma_\infty = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]_\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ [\text{Cl}^-]_\infty$$

Grâce au tableau d'avancement, les concentrations sont exprimées en fonction de $x(t)$:

$$\sigma_\infty = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ x_\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ x_\infty \quad \text{donc} \quad \boxed{\sigma_\infty = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) x_\infty}$$

Question 5 - Montrer que :

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

La réaction est supposée quantitative. Ainsi, à l'état final ($t \longrightarrow \infty$) on a $x_\infty \approx c_0$).

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

Donc on a bien :

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

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 tertibutyle.

Dans le cas général, la loi de vitesse s'écrit :

$$v(t) = k [\text{RCl}]^p [\text{H}_2\text{O}]^q$$

avec p et q les ordres partiels respectifs de RCl et de H₂O. Cependant, l'eau étant le solvant, sa concentration est constante au cours du temps. Il s'agit bien de conditions de **dégénérescence de l'ordre**.

$$\boxed{v(t) = k_{\text{app}} [\text{RCl}]^p} \quad \text{avec} \quad \boxed{k_{\text{app}} = k [\text{H}_2\text{O}]^q}$$

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

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

Dans le cadre de la méthode intégrale, on fait l'hypothèse que $p = 1$. Il vient alors :

$$v(t) = k_{\text{app}} [\text{RCl}] = k_{\text{app}} c(t)$$

Calculons le rapport demandé :

$$\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{\left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} \right) x_{\infty} - \left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} \right) x(t)}{\left(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} \right) x_{\infty}} = \frac{x_{\infty} - x(t)}{x_{\infty}}$$

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

= Or, pour un ordre 1, $c(t) = c_0 e^{-k_{\text{app}} t}$ d'où :

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

II. Protocole

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.