



Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

Lorsqu'une réaction produit ou consomme des espèces ioniques, il est possible d'étudier sa cinétique par conductimétrie. Dans ce TP, nous allons étudier la cinétique de la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

I - Données physico-chimiques : chlorure de tertiobutyle

Le chlorure de tertiobutyle est un composé organique incolore de formule $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (formule abrégée : RCl).

Il s'agit d'un liquide inflammable.



II - Suivi conductimétrique

La **conductimétrie** est une méthode d'analyse quantitative des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices de courant en raison de la présence d'ions en solution.

Un **conductimètre** consiste en deux plaques conductrices de surface S et séparées par une longueur.

La **conductance G** (inverse de la résistance) de la solution est donnée par :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{L} \sigma$$

où σ est la **conductivité**. Seuls les **ions** (pas les molécules non ioniques) contribuent à la conductivité de la solution.

Loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{i \in \{\text{ions}\}} \lambda_i^0 \cdot C_i$$

avec C_i la concentration et λ_i^0 une constante caractéristique de l'ion, appelée **conductivité molaire ionique**.

III - Étude théorique préliminaire

Mélangé à l'eau, le chlorure de tertiobutyle subit une hydrolyse. Cette réaction est supposée totale.



🏠 Compléter le tableau d'avancement ci-dessous, à l'aide de l'avancement volumique noté x .

	RCl	+	$2 \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	ROH	+	H_3O^+	+	Cl^-
EI	c_0		Excès		0		0		0

État quelconque

🏠 À l'aide de la loi de Kohlrausch, montrer que :

$$\sigma = \lambda_{tot} x \quad \text{avec :} \quad \lambda_{tot} = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0$$

🏠 Montrer que, après un temps infini, la conductivité vaut : $\sigma \xrightarrow{+\infty} \sigma_{\infty} = \lambda_{tot} c_0$

On suppose que la loi de vitesse admet un ordre α par rapport au chlorure de tertibutyle. La loi de vitesse s'écrit ainsi :

$$v = \frac{dx}{dt} = k [RCl]^\alpha$$

☞ Montrer que la conductivité σ est solution de l'équation différentielle :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \lambda_{tot}^{1-\alpha} k (\sigma_\infty - \sigma)^\alpha$$

☞ Dans l'hypothèse d'un ordre $\alpha = 1$ et en notant σ_0 la conductivité à l'instant initial, résoudre l'équation différentielle et montrer que :

$$\sigma = \sigma_\infty - (\sigma_\infty - \sigma_0) e^{-kt} \Rightarrow \ln(\sigma_\infty - \sigma) = \ln(\sigma_\infty - \sigma_0) - kt$$

IV - Étude expérimentale de la cinétique

IV.1 - Détermination de l'ordre

☞ Mettre en œuvre le protocole suivant pour suivre l'évolution de la réaction.

Dans un bécher, introduire 1 mL de solution à 1 % en volume de chlorure de tertibutyle dans l'éthanol absolu et un barreau aimanté. Positionner le conductimètre. Ajouter 50 mL d'eau et commencer le suivi cinétique : relever la conductivité le plus régulièrement possible pendant 4 minutes environ. Effectuer un dernier relever de σ_∞ (lorsque σ n'évolue plus).

☞ Tracer $\ln(\sigma_\infty - \sigma)$ en fonction de t . Conclure : que vaut l'ordre α ? la constante de vitesse k ? le temps de demi-réaction ?

IV.2 - Détermination d'une l'énergie d'activation

On souhaite étudier l'influence de la température sur la constante de vitesse. On rappelle la **loi d'Arrhenius** :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right)$$

avec \mathcal{E}_a l'énergie d'activation de la réaction.

Connaissant $k(T)$ à deux températures différentes, on en déduit l'énergie d'activation :

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \Rightarrow \mathcal{E}_a = -R\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} \ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)$$

☞ Changer la température du milieu réactionnel (est-il plus judicieux d'augmenter ou de diminuer T ?) et reprendre l'expérience de la partie précédente afin de déterminer la constante de vitesse à une autre température.

☞ En déduire l'énergie d'activation de la réaction. L'ordre de grandeur est-il cohérent ?