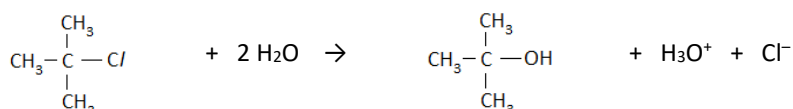


Partie : Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique  
 TP-C7-1 : Synthèse du 2-méthylpropan-2-ol par hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane dans un solvant eau/éthanol.  
 TP Collaboratif  
 (version professeur)

**Objectif** : Montrer l'influence de la température et/ou de la concentration de l'un des réactifs sur la cinétique de la réaction.

L'équation de réaction est :



**Méthode** : Mesure de la conductivité de la solution.

**Problématique** : Quelles sont les conditions cinétiques optimales afin de réaliser cette synthèse ?

Questions :

1. Justifier le choix de la méthode conductimétrique pour suivre l'apparition des produits au cours de cette transformation.
2. Proposer un protocole pour mesurer la vitesse de cette réaction et étudier l'influence des différents facteurs cinétiques.

Conditions imposées sur les volumes : **entre 0,2 mL et 1,2 mL** de 2-chloro-2-méthylpropane à 10% dilué préalablement dans de l'acétone.

**Expérience témoin** dans solvant contenant 50mL /50 mL (eau/éthanol) : 0,6 mL de 2-chloro-2-méthylpropane – température ambiante  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Matériels mis à votre disposition :

- Bec électrique pour le chauffage.
- 2-chloro-2-méthylpropane à 10% (dilué préalablement dans de l'acétone)

Appeler le professeur qui validera vos propositions

Après validation des protocoles, les différentes expériences à réaliser seront réparties sur l'ensemble des élèves, les résultats obtenus seront rassemblés dans un ou plusieurs tableaux puis analysés et commentés en fin de séance. Les conditions opératoires optimales (d'un point de vue de la vitesse de réaction) pour la réalisation de cette synthèse seront établies.

**Proposition d'expériences :**

Une ou deux expériences témoins :

Température ambiante  $T = 25^{\circ}\text{C}$   
0,6 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%.  
100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Influence de la température :

Température ambiante  $T = 35^{\circ}\text{C}$   
0,6 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%.  
100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Température ambiante  $T = 45^{\circ}\text{C}$   
0,6 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%.  
100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Température ambiante  $T = 55^{\circ}\text{C}$   
0,6 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%.  
100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Influence de la concentration en 2-chloro-2-méthylpropane :

Température ambiante  $T = 25^{\circ}\text{C}$   
0,3 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%.  
100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Température ambiante  $T = 25^{\circ}\text{C}$   
0,9 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%.  
100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Température ambiante  $T = 25^{\circ}\text{C}$   
1,2 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%.  
100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

### Organisation du travail

1. Tracer la courbe  $\sigma = f(t)$  sur Regressi. Imprimer cette courbe.
2. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction et la vitesse de réaction à la date  $t = 0$  s.
3. Utiliser l'outil « Modélisation » de Regressi afin de vérifier à partir de données expérimentales, si l'évolution d'une concentration (représentée ici par sa conductivité) suit bien une loi de vitesse d'ordre 1.

Données : la solution d'une l'équation différentielle du premier ordre est  $s(t) = a(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$

A partir de Regressi, donner les valeurs de  $a$  et de  $\tau$ .

4. Mise en commun des résultats et interprétation des résultats de l'ensemble des groupes. En déduire l'influence relative des différents facteurs cinétiques dans cette transformation chimique.

### Exemples de résultats à titre d'informations

Groupe	Conditions expérimentales	Facteur étudié	Temps demi-réaction $t_{1/2}$
1	Température ambiante $T = 29^\circ\text{C}$ 0,2 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.	<b>Témoin</b>	12 min 30 s
2	Température stabilisée de <b>40°C</b> . 0,2 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.	Température	3 min 30 s
3	Température stabilisée de <b>50°C</b> . (bécher placé dans un bain marie) 0,2 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.	Température	2 min
4	Température ambiante $T = 29^\circ\text{C}$ <b>0,4 mL</b> de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.	Concentration	10 min 30 s
5	Température ambiante $T = 29^\circ\text{C}$ <b>0,6 mL</b> de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.	Concentration	9 min 50 s
6	Température ambiante $T = 15^\circ\text{C}$ (bécher placé dans un bain d'eau froide avec des glaçons) <b>0,4 mL</b> de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.	Température	40 min

Analyse des résultats expérimentaux.

1. Etude de l'influence de la température.

Témoin à 29°C :	$t_{1/2} = 12 \text{ min } 30 \text{ s}$
Expérience avec chauffage à 40°C :	$t_{1/2} = 3 \text{ min } 30 \text{ s}$
Expérience avec chauffage à 50°C :	$t_{1/2} = 2 \text{ min } 00 \text{ s}$
Expérience avec refroidissement à 15°C :	$t_{1/2} = 40 \text{ min } 00 \text{ s}$

Une élévation de 172% de température ( $\frac{50^\circ\text{C}}{29^\circ\text{C}}$ ) se traduit par une augmentation de vitesse de 600%  $\left[ \frac{t_1(29^\circ\text{C})}{\frac{t_1(50^\circ\text{C})}{2}} \right]$

La température est un facteur cinétique important dans cette réaction.

2. Etude de l'influence de la concentration en 2-chloro-2-méthylpropane (le rapport eau/éthanol étant constant).

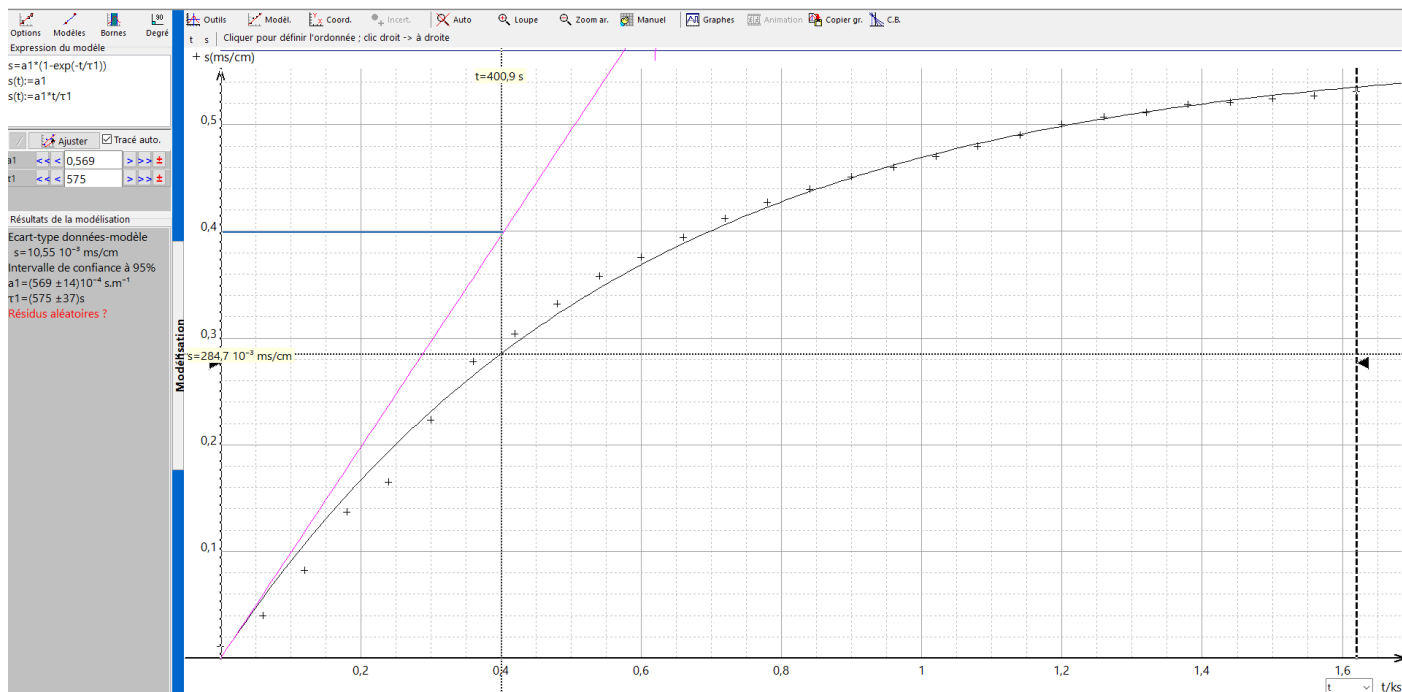
Témoin avec 0,4 mL de 2-chloro-2-méthylpropane :	$t_{1/2} = 12 \text{ min } 30 \text{ s}$
Expérience avec 0,6 mL 2-chloro-2-méthylpropane :	$t_{1/2} = 9 \text{ min } 50 \text{ s}$

Une élévation de 50%  $\left[ \frac{0,6}{0,4} \right]$  de volume apporté en réactif se traduit par une augmentation de vitesse de 127%.  $\left( \frac{t_1(0,4\text{mL})}{\frac{t_1(0,6\text{mL})}{2}} \right)$

La concentration de 2-chloro-2-méthylpropane semble être un facteur cinétique moins important que la température dans cette réaction.

Analyse du graphique.

Exemple de graphique obtenu avec Regressi



La modélisation exponentielle a été utilisée.

Il s'agit bien d'une réaction d'ordre 1. La vitesse est proportionnelle à la concentration des réactifs.

On détermine l'avancement final calculé ici par Regressi (car la réaction n'a pas encore atteint son état final) en lisant la valeur de l'asymptote.  $a = 0,569 \text{ mS.cm}^{-1}$

On détermine le temps de demi-réaction en utilisant l'outil réticule libre. On trouve 0,4 ks soit 400 s.

On peut lire la valeur du temps caractéristique  $\tau$  en étudiant l'abscisse du point d'intersection de la tangente à l'origine avec l'asymptote d'équation  $\alpha(t) = a$  ou encore lire sa valeur dans l'équation de la courbe obtenue, soit 575 s.

La vitesse maximale de réaction (pour l'instant exprimée en  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est égale au coefficient directeur de la tangente à l'origine, soit  $v_s = \frac{0,40}{400} = 0,0010 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pour l'exprimer en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , on utilise la loi de Kohlrausch

La conductivité d'une solution dépend de la nature des espèces ioniques présentes et de leur concentration. La relation est dans le cas de la réaction de substitution vue en TP sur la cinétique d'une réaction de substitution s'écrit :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$$

$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$  est appelée conductivité ionique molaire de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Elle caractérise la mobilité de cet ion dans l'eau.  
 $\lambda_{\text{Cl}^-}$  est la conductivité ionique molaire de l'ion  $\text{Cl}^-$ .

Les tables de données indiquent que à 25°C :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

On constate dans cette réaction équimolaire, que l'on a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$   
 La relation se simplifie alors :  $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$

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

La concentration en ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est alors égale à  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}}$

La vitesse volumique de réaction a pour expression :  $v(t) = \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt}$   
 avec  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}}$

$$v = \frac{d\left(\frac{\sigma}{\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}}\right)}{dt}$$

$$v = \frac{1}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})} \cdot \frac{d\sigma}{dt}$$

$$v = \frac{v_s}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}$$

Attention aux unités !

mS en Siemens      cm en m      m<sup>3</sup> en L

$$v = \frac{0,0010 \times 10^{-3} \times 10^2}{3,5 \times 10^{-2} + 7,6 \times 10^{-3}} \times 10^{-3}$$

$$v = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

Évaluation par compétences	Compétences évaluées	Indicateurs de réussite	A	B	C	D Non fait
	<b>Communiquer</b> 4	Rédiger avec rigueur et clarté le compte-rendu. Les résultats sont présentés avec leurs unités.				
	<b>Réaliser</b> 8	Savoir utiliser un tableur afin de tracer un graphique. Savoir utiliser l’outil Modélisation et choisir le modèle adapté (exponentielle croissante). Savoir déterminer le temps de demi-réaction. Savoir déterminer la vitesse maximale de la réaction à partir de la tangente à l’origine.				
	<b>Analyser</b> 8	Savoir faire une analyse comparative par rapport à une expérience témoin afin de mettre en évidence les influences relatives de la température et de la concentration d’un réactif sur la cinétique de la réaction.				
		<b>Note (en point entier)</b>	<b>/ 20 points</b>			

Évaluation par compétences	Compétences évaluées	Indicateurs de réussite	A	B	C	D Non fait
	<b>Communiquer</b> 4	Rédiger avec rigueur et clarté le compte-rendu. Les résultats sont présentés avec leurs unités.				
	<b>Réaliser</b> 8	Savoir utiliser un tableur afin de tracer un graphique. Savoir utiliser l’outil Modélisation et choisir le modèle adapté (exponentielle croissante). Savoir déterminer le temps de demi-réaction. Savoir déterminer la vitesse maximale de la réaction à partir de la tangente à l’origine.				
	<b>Analyser</b> 8	Savoir faire une analyse comparative par rapport à une expérience témoin afin de mettre en évidence les influences relatives de la température et de la concentration d’un réactif sur la cinétique de la réaction.				
		<b>Note (en point entier)</b>	<b>/ 20 points</b>			

Évaluation par compétences	Compétences évaluées	Indicateurs de réussite	A	B	C	D Non fait
	<b>Communiquer</b> 4	Rédiger avec rigueur et clarté le compte-rendu. Les résultats sont présentés avec leurs unités.				
	<b>Réaliser</b> 8	Savoir utiliser un tableur afin de tracer un graphique. Savoir utiliser l’outil Modélisation et choisir le modèle adapté (exponentielle croissante). Savoir déterminer le temps de demi-réaction. Savoir déterminer la vitesse maximale de la réaction à partir de la tangente à l’origine.				
	<b>Analyser</b> 8	Savoir faire une analyse comparative par rapport à une expérience témoin afin de mettre en évidence les influences relatives de la température et de la concentration d’un réactif sur la cinétique de la réaction.				
		<b>Note (en point entier)</b>	<b>/ 20 points</b>			