Partie: Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique
TP-C4: Synthèse du 2-méthylpropan-2-ol par hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane dans un solvant eau/éthanol.

TP Collaboratif

(version professeur)

Correction complète à venir après avoir réalisé le TP avec les élèves

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 $T = 25^{\circ}$ 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 $T = 25^{\circ}$ 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 $T = 35^{\circ}$ C

0,6 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Température ambiante T = 45°C

0,6 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Température ambiante T = 55°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 $T = 25^{\circ}$ C

0,3 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Température ambiante T = 25°C

0,9 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.

Température ambiante T = 25°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 τ .
- 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°C 0,2 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.	Témoin	12 min 30 s
2	Température stabilisée de 40°C. 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 50°C. (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°C 0,4 mL de 2-chloro-2-méthylpropane à 10%. 100 mL de solvant eau/éthanol 50/50.	Concentration	10 min 30 s
5	Température ambiante <i>T</i> = 29°C 0,6 mL 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°C (bécher placé dans un bain d'eau froide avec des glaçons) 0,4 mL 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 $(\frac{50^{\circ}C}{29^{\circ}C})$ se traduit par une augmentation de vitesse de 600% $\left[\frac{t_{\frac{1}{2}}(29^{\circ}C)}{t_{\frac{1}{2}}(50^{\circ}C)}\right]$ 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).

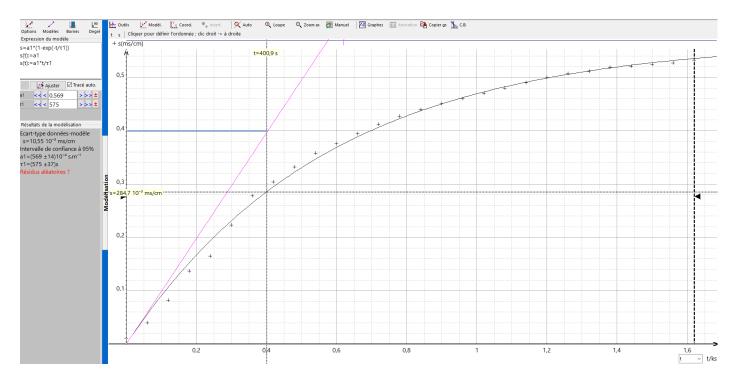
Témoin avec 0,4 mL de 2-chloro-2-méthylpropane : $t_{1/2}$ = 12 min 30 s Expérience avec 0,6 mL 2-chloro-2-méthylpropane : $t_{1/2}$ = 9 min 50 s

Une élévation de 150% $\left[\frac{0,6}{0,4}\right]$ de volume apporté en réactif se traduit par une augmentation de vitesse de 127%. $\left(\frac{t_1(0,4mL)}{\frac{2}{t_1(0,6mL)}}\right)$

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 τ en étudiant l'abscisse du point d'intersection de la tangente à l'origine avec l'asymptote d'équation $\sigma(t)$ = 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 mS.cm⁻¹.s⁻¹) est égale au coefficient directeur de la tangente à l'origine, soit $v_s = \frac{0.40}{400} = 0.0010 \text{ mS.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Pour l'exprimer en mol.L⁻¹.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 : $\sigma = \lambda_{H_30^+} \cdot [\mathrm{H}_30^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$

 $\lambda_{H_30^+}$ est appelée conductivité ionique molaire de l'ion H_3O^+]. Elle caractérise la mobilité de cet ion dans l'eau. λ cl-- est la conductivité ionique molaire de l'ion Cl^- .

Les tables de données indiquent que à 25°C :

$$\lambda_{\rm H3O+}$$
 = 3,5 $imes$ 10⁻² S. m² . mol⁻¹ $\lambda_{\rm Cl-}$ = 7,6 $imes$ 10⁻³ S. m² . mol⁻¹

On constate dans cette réaction équimolaire, que l'on a $[H_30^+]=[\mathcal{C}l^-]$ La relation se simplifie alors : $\sigma=\lambda_{H_30^+}\cdot[H_30^+]+\lambda_{\mathcal{C}l^-}\cdot[H_30^+]$

Soit
$$\sigma = [H_30^+] \cdot (\lambda_{H_30^+} + \lambda_{Cl^-})$$

La concentration en ion H_30^+ est alors égale à $[H_3O^+]_{eq} = \frac{\sigma}{\lambda_{H_30} + \lambda_{Cl^-}}$

La vitesse volumique de réaction a pour expression : $v(t)=\frac{d[\mathrm{H_30^+}]}{dt}$ avec $[\mathrm{H_3O^+}]_{\mathrm{eq}}=\frac{\sigma}{\lambda_{H_30^+}+\lambda_{Cl^-}}$

$$v = \frac{d\left(\frac{\sigma}{\lambda_{H_30} + \lambda_{Cl}^-}\right)}{dt}$$

$$v = \frac{1}{\left(\lambda_{H_30} + \lambda_{Cl}^-\right)} \cdot \frac{d\sigma}{dt}$$

$$v = \frac{v_s}{\left(\lambda_{H_30} + \lambda_{Cl}^-\right)}$$

Attention aux unités!

mS en Siemens cm en m m³ en L
$$v = \frac{_{0,0010\times 10^{-3}\times 10^2}}{_{3,5\times 10^{-2}+7,6\times 10^{-3}}}\times 10^{-3}$$

$$v = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

	Compétences évaluées	Indicateurs de réussite	Α	В	С	D Non
ses	Communiquer 4	Rédiger avec rigueur et clarté le compte-rendu. Les résultats sont présentés avec leurs unités.				fait
compétences	Réaliser	Savoir utiliser un tableur afin de tracer un graphique.				
Évaluation par con	8	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.				
val	Analyser	Savoir faire une analyse comparative par rapport à une expérience témoin afin de				
	8	mettre en évidence les influences relatives de la température et de la concentration d'un réactif sur la cinétique de la réaction.				
		Note (en point entier)		/ 20	points	s

	Compétences évaluées	Indicateurs de réussite	Α	В	С	D Non
Évaluation par compétences	evaluees					fait
	Communiquer	Rédiger avec rigueur et clarté le compte-rendu.				
	4	Les résultats sont présentés avec leurs unités.				
	Réaliser	Savoir utiliser un tableur afin de tracer un graphique. Savoir utiliser l'outil Modélisation et choisir le modèle adapté (exponentielle				
	8	croissante. Savoir déterminer le temps de demi-réaction. Savoir déterminer la vitesse maximale de la réaction à partir de la tangente à l'origine.				
	Analyser 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.				
		Note (en point entier)		/ 20	points	5

	Compétences	Indicateurs de réussite	Α	В	С	D
par compétences	évaluées					Non fait
	Communiquer	Rédiger avec rigueur et clarté le compte-rendu.				
	4	Les résultats sont présentés avec leurs unités.				
	Réaliser	Savoir utiliser un tableur afin de tracer un graphique.				
		Savoir utiliser l'outil Modélisation et choisir le modèle adapté (exponentielle				
	8	croissante.				
		Savoir déterminer le temps de demi-réaction.				
Évaluation		Savoir déterminer la vitesse maximale de la réaction à partir de la tangente à				
		l'origine.				
. Ka	Analyser	Savoir faire une analyse comparative par rapport à une expérience témoin afin de				
ш,	8	mettre en évidence les influences relatives de la température et de la				
		concentration d'un réactif sur la cinétique de la réaction.				
		Note (en point entier)		/ 20	points	5