

Capacités expérimentales de la séance

└ Attitude en TP : prévention du risque chimique et de l'impact environnemental

Capacités exigibles : • Adapter une attitude responsable et adaptée au travail en laboratoire. Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques. Développer une attitude autonome dans la prévention des risques.

• Adapter le mode d'élimination d'une espèce chimique ou d'un mélange en fonction des informations recueillies sur la toxicité ou les risques. Sélectionner, parmi plusieurs modes opératoires, celui qui minimise les impacts environnementaux.

└ Conductimétrie

- Être capable de proposer la chaîne de mesure : cellule de conductimétrie reliée au conductimètre
- Etalonnage : principe et mise en œuvre, nécessité ou pas

└ Etalonnage d'une solution de soude

Titration directe en présence d'un indicateur coloré

└ Préparation d'une solution

Capacité exigible : Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié. Utiliser les méthodes et le matériel adéquats pour transférer l'intégralité du solide ou du liquide pesé.

└ Dosages par titrage

Capacité exigible : Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur ou d'aspect observé).

Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.

Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect.

Choisir et utiliser un indicateur de fin de titrage

└ └ Suivi conductimétrique d'un titrage

- courbe $\sigma(V)$ annotée : elle doit figurer sur le CR, les grandeurs portées en abscisse (V) et en ordonnée σ ou $\sigma_{\text{corrigée}}$ doivent être clairement explicitées.
- Exploitation de la courbe $\sigma(V)$: une équivalence est repérée par un point anguleux

Première partie : Généralités sur la conductimétrie

Q1. En solution aqueuse on observe une conduction de **type ionique** ; pour qu'elle puisse conduire le courant électrique (on dit aussi que la solution est électrolytique) la solution doit contenir des porteurs de charges , c'est-à-dire des ions .

La conduction est assurée par le mouvement des ions .

Q2. Une conductivité molaire ionique est caractéristique d'un ion , son expression découle de la loi d'Ohm : $\lambda_i = |z_i| u_i F$

Avec z_i : nombre de charge de l'ion

u_i : mobilité de l'ion $F = N_A e = 96500 \text{ C}$, constante de Faraday

La mobilité peut varier en fonction de la température et des concentrations de la solution .

Si on se place en solution très diluée , on pourra considérer la conductivité molaire comme constante , indépendante des concentrations et alors on retrouve l'expression usuelle

$$\sigma = \sum \lambda_i^\circ c_i$$

λ_i° représente alors la **conductivité ionique molaire à dilution infinie** ; les valeurs de cette grandeur sont répertoriées pour un grand nombre d'ions .

Solution aqueuse ; $t = 25^\circ\text{C}$

Cation	$\lambda_i^+ (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	Cation	$\lambda_i^+ (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
H ⁺	349,8	Sr ²⁺	59,5
K ⁺	73,5	Mn ²⁺	44 (18°C)
Na ⁺	50,1	Cd ²⁺	46 (18°C)
NH ₄ ⁺	73,5	Co ²⁺	53
Li ⁺	38,7	Sn ²⁺	59,5
Ba ²⁺	63,6	Ag ⁺	61,9
Ca ²⁺	59,5	Cu ²⁺	54
Mg ²⁺	53,1	Pb ²⁺	69,5
Al ³⁺	40 (18°C)	Zn ²⁺	52,8
Be ²⁺	45	Ni ²⁺	49 (18°C)
Cs ⁺	77,3	La ³⁺	69,5
Rb ⁺	77,8	Ce ³⁺	69,5

Anion	$\lambda_i^- (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$	Anion	$\lambda_i^- (\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
OH ⁻	198,6	ClO ₃ ⁻	64,6
Br ⁻	78,1	ClO ₄ ⁻	67,3
I ⁻	76,8	SCN ⁻	57 (18°C)
Cl ⁻	76,3	CrO ₄ ²⁻	72 (18°C)
NO ₃ ⁻	71,4	F ⁻	55,4
HCO ₃ ⁻	44,5	IO ₃ ⁻	40,5
CO ₃ ²⁻	69,5	IO ₄ ⁻	54,4
CN ⁻	56 (18°C)	MnO ₄ ⁻	53 (18°C)
CH ₃ COO ⁻	40,9	PO ₄ ³⁻	69 (18°C)
HC ₂ O ₄ ⁻	74,2	H ₂ PO ₄ ⁻	33
C ₂ O ₄ ²⁻	40,2	BrO ₃ ⁻	55,8
SO ₄ ²⁻	80	C ₆ H ₅ COO ⁻	32,3

La conductivité varie avec la température selon la relation

$$\sigma = \sigma_{25^\circ\text{C}} [1 + x(t - 25^\circ\text{C})] \quad x \text{ varie de } 0,019 \text{ à } 0,021 \text{ pour les sels.}$$

ATTENTION AUX UNITES.

Unités usuelles $\sigma : \text{S cm}^{-1}$ $\lambda_i^\circ : \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ $C_i : \text{mol cm}^{-3}$

Q3. La grandeur physique mesurée est la **conductance** d'une portion de solution comprise entre deux plaques de platine définissant la cellule de mesure. :

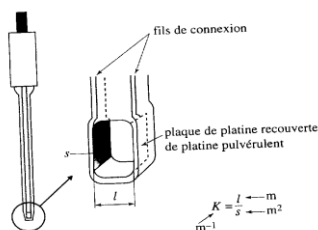


Schéma d'une cellule de conductimétrie :

La conductance mesurée est proportionnelle à la **conductivité** de la solution $G = \sigma / K$

K (exprimée en m^{-1}) est appelée **constante de cellule**, elle est fixée lors de l'étalonnage du conductimètre. L'étalonnage est réalisé à l'aide d'une solution étalon de KCl.

On prendra soin de **ne pas emprisonner de bulle d'air** lorsqu'on plonge la cellule dans la solution. Il est indispensable que les cellules soient conservées dans de l'eau distillée pour éviter la détérioration de la couche de noir de platine.

On peut déterminer la constante de cellule en mesurant la conductivité d'une solution étalon qui est en général **une solution de KCl** ; $K = \sigma (\text{étalon}) / G$.

La connaissance de K n'est cependant pas nécessaire pour l'exploitation des courbes de dosage. **Par contre l'étalonnage de l'appareil à l'aide d'une solution de KCl est absolument nécessaire avant toute mesure.**

Q4. Conductivité de l'eau distillée.

Interprétation : pour l'eau distillée, les seuls ions que l'on trouve sont les ions H_3O^+ et HO^- , produits par la réaction d'autoprotolyse : $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

Cette réaction étant la seule à se produire, à l'équilibre, on peut écrire $[H_3O^+] [HO^-] = K_e C^o$
Et $[H_3O^+] = [HO^-]$

Soit $[H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{K_e} C^o$

Et $\sigma_{eau} = C^o \sqrt{K_e} (\lambda_{H_3O^+}^o + \lambda_{HO^-}^o)$

Application numérique :

$$\lambda_{H_3O^+}^o + \lambda_{HO^-}^o = 349,8 + 198,6 = 548,4 \text{ Scm}^2 \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Pour } K_e = 10^{-14} \quad \text{et } C^o = 1 \text{ molL}^{-1} = 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$$

valeur attendue de la conductivité de l'eau $\sigma_{eau, \text{theorique}} = 548,4 \times 10^{-7} \times 10^{-3} = 5,48 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$

$$\sigma_{eau, \text{theorique}} = 5,48 \cdot 10^{-2} \mu\text{Scm}^{-1}$$

Exemples de valeurs de conductivité mesurées pour l'eau distillée et valeur de K_e que l'on peut en déduire :

16-oct									
σ	2	3,4	4,6	4,2	2,6	4,3	4,6	5,7	3,9
$\mu\text{S/cm}$									
K_e	1,331E-07	3,849E-07	7,046E-07	5,874E-07	2,251E-07	6,157E-07	7,046E-07	1,081E-06	5,064E-07
p K_e	6,9	6,4	6,2	6,2	6,6	6,2	6,2	6,0	6,3

Il apparaît que les valeurs mesurées sont bien plus élevées que la valeur théorique , ce qui conduit à des valeurs de pK_e très loin de 14

Pour interpréter ceci on peut envisager

- que l'eau distillée utilisée n'est pas aussi pure que l'on pourrait croire .Par exemple , elle peut dissoudre du CO₂ et alors , on n' a plus pH = 7 et [H₃O⁺] ≠ [HO⁻]...
- que la valeur trop faible attendue n'est pas décelable par le conductimètre utilisé.

2^{ème} partie : Application de la conductimétrie au suivi d'un titrage acide - base

Q5. L'observation de segments de droite suppose que l'on puisse négliger la dilution au cours du titrage se sorte que le volume total de la solution puisse être considéré comme invariant et égal au volume initial :

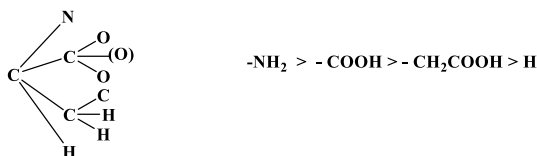
$$V_{\text{total}} = V_{\text{initial}} + V \simeq V_{\text{initial}}$$

Pour que cette condition soit respectée , il est préférable d'utiliser

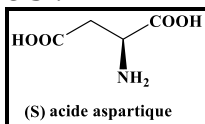
- Une solution titrante nettement plus concentrée que la solution à titrer
- Un grand volume de solution à titrer : on ajoute alors un grand volume d'eau à la solution initiale.

Si ces conditions ne sont pas remplies , la grandeur permettant de retrouver des segments de droite est la conductivité corrigée : $\sigma_{\text{corrigée}} = \sigma V_{\text{tot}} = \sigma (V_{\text{initial}} + V)$

Q6. Pour le carbone stéréogène de l'acide aspartique , le classement des 4 substituants selon les règles de Cahn Ingold Prelog s'écrit :



On en déduit la représentation du stéréoisomère S :



Q7. Etalonnage de la solution de soude à l'aide d'hydrogénophthalate de potassium .

- l'indication « masse précise de l'ordre de 0,2g » peut paraître surprenante .

L'interprétation que l'on doit en faire est la suivante :

0,2 g indique **l'ordre de grandeur** de la masse qui doit être pesée mais la masse doit être connue avec **précision** : il est nécessaire d'utiliser une balance de précision et de **noter** la masse réelle , ce peut être par exemple 0,198 g ou 0,202 g et pas nécessairement 0,200g

- La démarche proposée pour titrer la solution de soude diffère de la démarche classique : l'espèce à doser est introduite dans la burette !

Cette démarche s'explique par le choix d'utiliser une masse précise de l'espèce titrante .

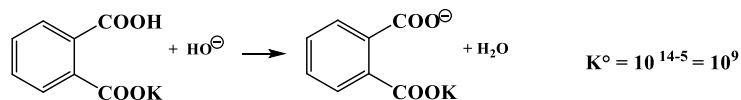
- Il s'agit d'un titrage par colorimétrie , cf TP1 .

Le changement de couleur doit être repéré à la goutte près et au moins deux titrages concordants sont attendus .

L'équivalence correspond à l'apparition d'une couleur rose .

► Exploitation des résultats

La réaction support du dosage admet pour équation bilan :



La relation à l'équivalence s'écrit $n(\text{AH})_0 = n(\text{HO}^\ominus)_{0 \rightarrow V_e}$

Et d'autre part $n(\text{AH})_0 = 0,99 \frac{m}{M}$

$$C_{\text{NaOH}} = 0,99 \frac{m}{M} \times \frac{1}{V_e}$$

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m}{M} \times \frac{1}{V_e}$$

Sans tenir compte du taux de pureté :

Valeurs expérimentales

16-oct												
m	0,2	0,2	0,206		0,2	0,2	0,2	2,004	0,2	0,203		0,2
Ve	10,1	9,9	10	10,2	10	10,9	10,9	9,9	10,1	9,9	9,7	9,9
C(NaOH) molL ⁻¹	0,097	0,099	0,101		0,098	0,090	0,090	0,991	0,097	0,100		0,099

$m = 0,2 \text{ g}$ n'est pas valeur correcte : la balance à votre disposition permettait d'avoir 3 décimales ...

Aucun calcul d'incertitude n'apparaît sur les compte-rendus malgré les deux premiers TP .

Il ne sera pas expressément demandé de calculer les incertitudes et pourtant elles sont attendues ...

Q8. Préparation de la solution d'acide aspartique

► Conformément à ci-dessus , la masse d'acide aspartique réellement utilisée doit être précise (pesée à l'aide d'une balance de précision) et notée sur le compte rendu.

► Utilisation d'un sabot ou d'une coupelle de pesée ; ne pas oublier de le rincer pour bien entraîner la totalité du solide .

► **Choix de la verrerie pour prélever l'eau** : la quantité n'a pas besoin d'être connue avec une grande précision , une éprouvette graduée suffit .

On notera que le choix de ce grand volume peut correspondre aux conditions optimales pour le suivi conductimétrique .

Q9. Titrage de la solution S

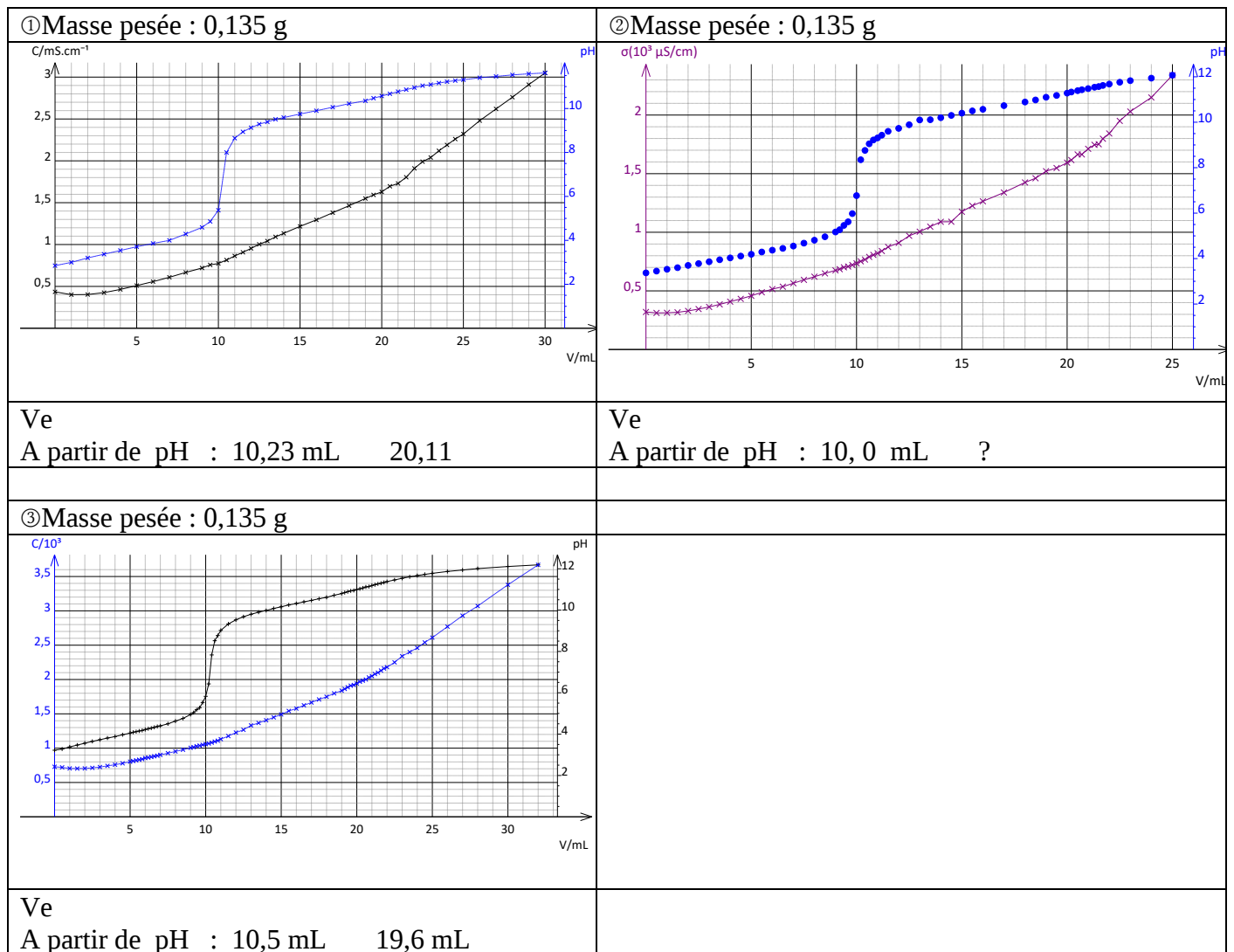
Remarque préliminaire : il faut s'interroger sur la nécessité ou pas de procéder aux étalonnages du pH-mètre et du conductimètre .

Ces étalonnages s'avèrent nécessaires si on doit exploiter les valeurs de pH et de conductivité : prendre connaissance des questions qui suivent .

Ainsi par exemple , il est demandé de retrouver une valeur de pH , ce qui implique de la comparer à la valeur expérimentale : l'étalonnage du pH-mètre est nécessaire .

Quelques exemples de courbes obtenues :

16 Octobre



Q10 . La courbe pH(V) fait apparaître **une première équivalence marquée** qui pourra être exploitée et on devine une **deuxième équivalence qui elle ne peut pas être exploitée** .

On peut noter également l'absence de point d'inflexion avant la première équivalence , ce qui usuellement est caractéristique d'une acidité plutôt forte .

Conformément à ce qui a été vu , pour interpréter cette courbe , on utilise les valeurs de pH aux équivalences : **6,5 < pH (Ve1) < 8,5 et 10,5 < pH (Ve1) < 11,5**

Il faut aussi disposer du diagramme de prédominance des espèces et donc d'un ordre de grandeur des pKa Ces valeurs sont indiquées par DOZZZAQUEUX .

Equation de réaction	log K
$H_2O = H[+] + OH[-]$	-14
$H_2O + Na[+] = H[+] + NaOH(aq)$	-14.8
$H[+] + \text{Acide aspartique}(aq) = (HOOC)-(CH_2)-(CH)-(NH_3^+)(COOH)$	1.88
$\text{Acide aspartique}(aq) = H[+] + (COO^-)-(CH_2)-(CH)-(NH_3^+)(COO^-)$	-3.65
$\text{Acide aspartique}(aq) = 2 H[+] + (COO^-)-(CH_2)-(CH)-(NH_2)(COO^-)$	-13.3
$H_2O + 2 Na[+] = 2 H[+] + Na_2O(s)$	-67.5

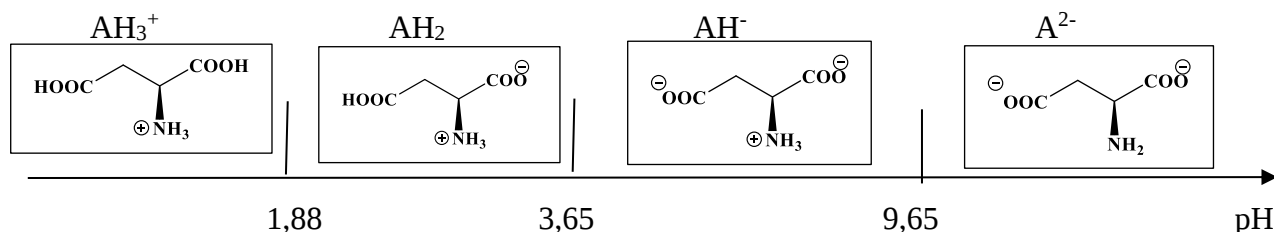
$pK_{a1} = 1,88$
 $pK_{a2} = 3,65$
 $pK_{a3} = 13,3 - 3,65 = 9,65$

Le pKa égal à 3,65 se réfère à un couple usuel de type $\text{RCOOH} / \text{RCOO}^-$, il est associé au groupe carboxylique isolé.

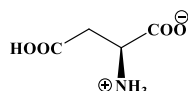
Le pKa égal à 9,65 se réfère à un couple usuel de type ammonium / amine, $-\text{NH}_3^+ / -\text{NH}_2$

Le pKa égal à 1,88 est associé au groupe carboxylique d'un acide aminé.

On peut alors tracer le diagramme de prédominance suivant :

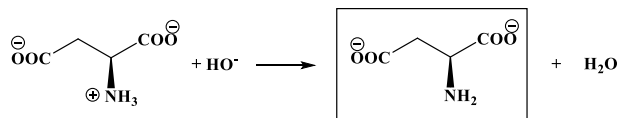
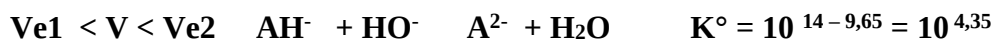
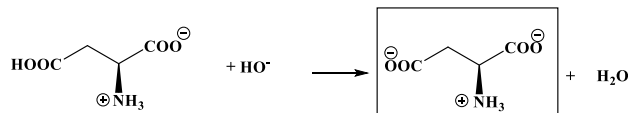


Lors de sa dissolution dans l'eau, on observe la formation du zwitterion, on peut considérer que « l'espèce introduite » est l'espèce AH_2 de formule :



C'est cette espèce qui est présente en solution avant le début du titrage.

En se reportant sur le diagramme de prédominance ci-dessus, on en déduit les espèces majoritaires aux équivalences et les réactions support du dosage



Les relations aux équivalences s'écrivent $n(\text{HO}^-)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{AH}_2)_0$

$$C_{\text{NaOH}} V_{e1} = m / M$$

(à noter que les 50 mL d'eau n'interviennent pas)

$$n(\text{HO}^-)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{AH}^-)_{V_{e1}} = n(\text{AH}_2)_0$$

$$C_{\text{NaOH}} (V_{e2} - V_{e1}) = m / M$$

Pour $m = 0,135 \text{ g}$, $C_{\text{NaOH}} = 0,100 \text{ molL}^{-1}$ $n(\text{AH}_2) = 0,98 * 0,135 / 133,1 = 9,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$V_{e1} = 9,94 \text{ mL} \text{ et } V_{e2} = 2 V_{e1}$$

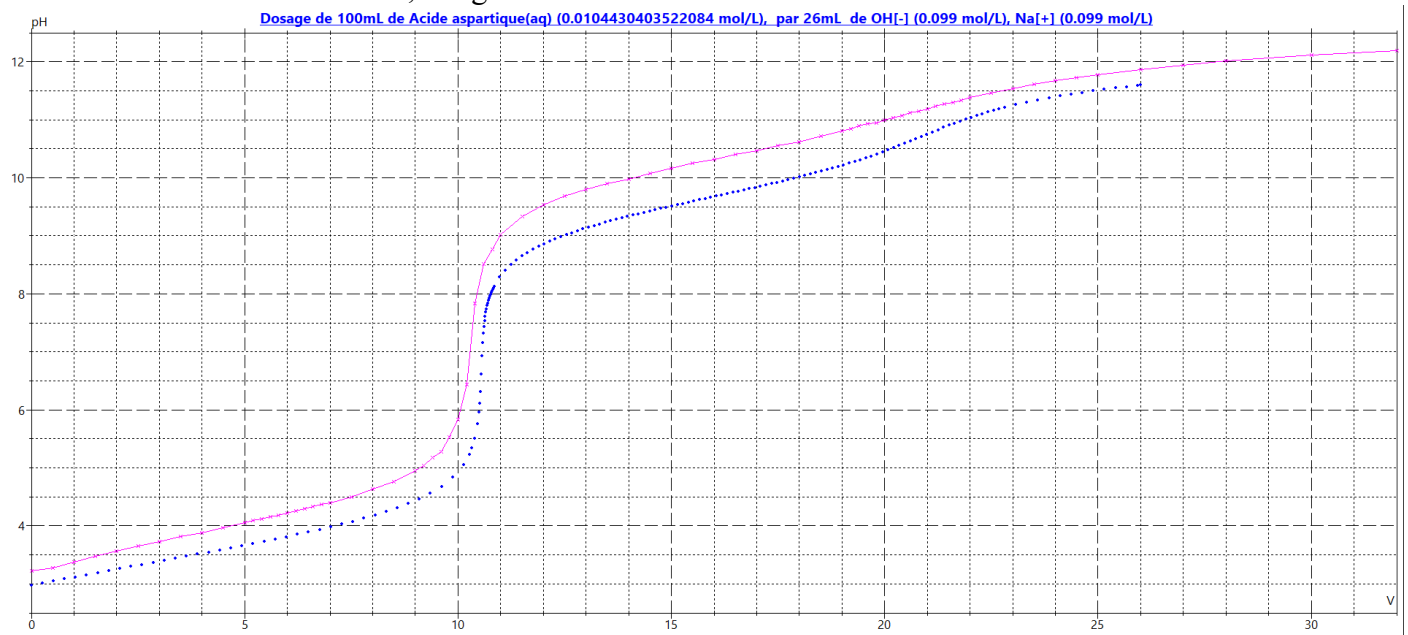
Sans tenir compte de la pureté : $n(\text{AH}_2) = 0,135 / 133,1 = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$V_{e1} = 10,1 \text{ mL} \text{ et } V_{e2} = 2 V_{e1}$$

Conclusion : pour évaluer la concentration en acide aspartique, on utilise bien sûr la première équivalence de la courbe pH (V)

Comparaison des courbes expérimentales et de la courbe simulée
Exemple courbe ③ du 16 Octobre

Masse d'acide introduite $m = 0,135 \text{ g}$:



Quelques commentaires sur la courbe :

- Le début de la courbe ne présente pas de point d'inflexion et pour $V = V_e / 2 = 5,25 \text{ mL}$, on lit $\text{pH}_{\text{experimental}} > 4$, on n'observe pas $\text{pH} (V_e / 2) = \text{pKa}$

Interprétation : $\text{AH}_2 + \text{AH}^- = \text{AH}^- + \text{AH}_2$ $K^\circ = 1$ n'est pas la seule réaction à considérer .

Par exemple la réaction $2 \text{AH}_2 = \text{AH}_3^+ + \text{AH}^-$ $K^\circ = 10^{-1,77}$ doit être prise en compte et alors $[\text{AH}^-] \neq [\text{AH}_2]$

- Pour V de l'ordre de 15 mL, ce qui correspond à la demi équivalence du titrage de la deuxième acidité, on devrait retrouver $\text{pH} = \text{pKa}_3 = 9,65$, c'est bien ce qui observé sur la courbe simulée . Par contre au niveau des courbes expérimentales, c'est variable ... difficile à expliquer .
De « mauvaises » valeurs de pH peuvent éventuellement renvoyer à un étalonnage non correct .

Q11. Calcul du pH de la solution S : on adopte toujours la même méthode

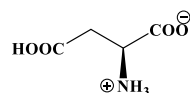
①Bilan des espèces acide-base introduites : acide aspartique et eau

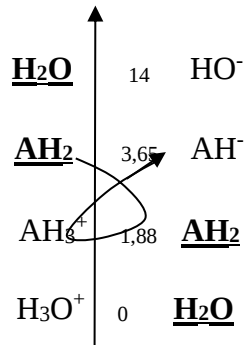
Soit n la quantité de matière d'acide aspartique correspondant à la masse pesée . La concentration initiale en acide aspartique est alors $C = n / 0,1 = 10 n \text{ molL}^{-1}$

Valeur sur DOZZZAQUEUX : $C = 0.0101425212053823$

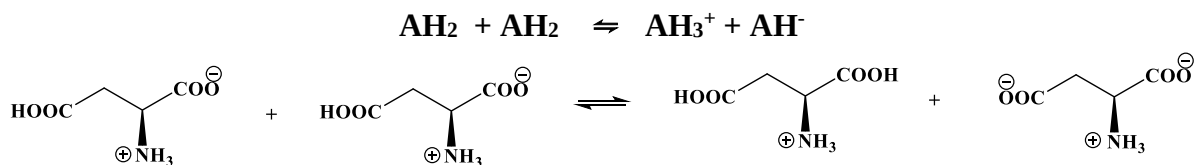
②Recherche de la réaction prépondérante .

Lors de sa dissolution dans l'eau, on observe la formation du zwitterion, on peut considérer que « l'espèce introduite » est l'espèce AH_2 de formule :





La réaction principale à considérer est alors :



Sa constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = \frac{K_a(\text{AH}_2/\text{AH}^-)}{K_a(\text{AH}_3^+/\text{AH}_2)} = 10^{1,88 - 3,65} = 10^{-1,77}$

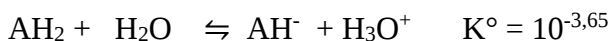
③ Calcul du pH

Un bilan de matière à partir de la réaction principale retenue conduit à $[\text{AH}_3^+] = [\text{AH}^-]$

Et alors $K_{a1} K_{a2} = h^2$ soit $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa1} + \text{pKa2})$

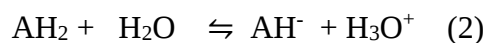
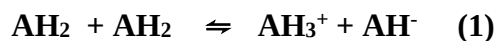
A.N $\text{pH} = 2,76 \simeq 2,8$

Validation de ce calcul : les autres réactions acide-base envisageables sont



A partir des valeurs des constantes d'équilibre, si la première peut effectivement être négligée devant la réaction principale considérée, il n'en est pas autant pour la deuxième

Un calcul plus rigoureux suppose de considérer les deux réactions :



En notant x_1 et x_2 leurs avancements volumiques respectifs à l'équilibre, le bilan de matière à l'équilibre conduit à

$$\text{AH}_2 : C - 2x_1 - x_2 \quad \text{AH}_3^+ : x_1 \quad \text{AH}^- : x_1 + x_2 \quad \text{H}_3\text{O}^+ : x_2$$

L'application de la loi d'action des masses conduit au système d'équations :

$$\begin{cases} K_1 = \frac{(x_1 + x_2) x_1}{(C - 2x_1 - x_2)^2} \\ K_2 = \frac{(x_1 + x_2) x_2}{(C - 2x_1 - x_2) C^\circ} \end{cases}$$

pH d'une solution d'acide aspartique

```
import numpy as np
from scipy.optimize import fsolve
import math
###Données
m = 0.135 #masse pesée en g
pKa1= 1.88
pKa2 = 3.65
pKa3=9.65

C = m/133.1 #concentration initiale
Ka1= 10**(-pKa1)
Ka2= 10**(-pKa2)
Ka3= 10**(-pKa3)

def equations(p):
x1,x2 = p
return (Ka1*(C-2*x1-x2)**2-(x1+x2)*x1,Ka2*(C-2*x1-x2)-(x1+x2)*x2)
x1,x2=fsolve(equations,(1e-3,1e-3))
print(x1,x2)
print(equations ((x1,x2)))

print("le pH initial de la solution d'acide aspartique est ",-np.log10(x2) )
```

Execution du code :

le pH initial de la solution d'acide aspartique est 3.436186099035193

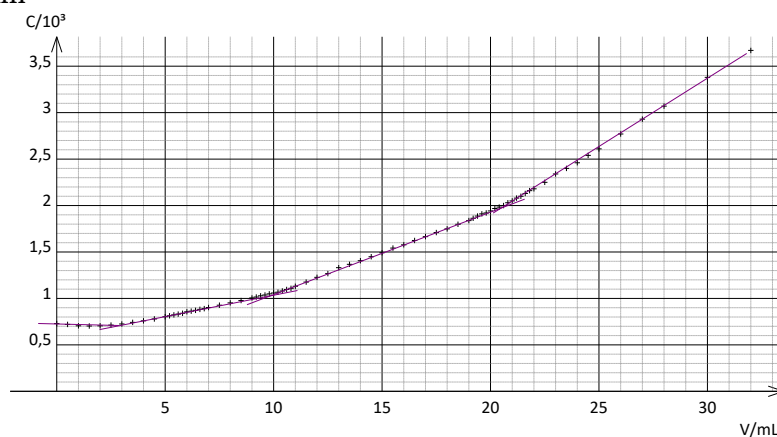
Q13 . Courbe σ (V)

Initialement le volume de la solution est 50 mL et on a ajouté 30 mL : il est difficile de négliger la dilution

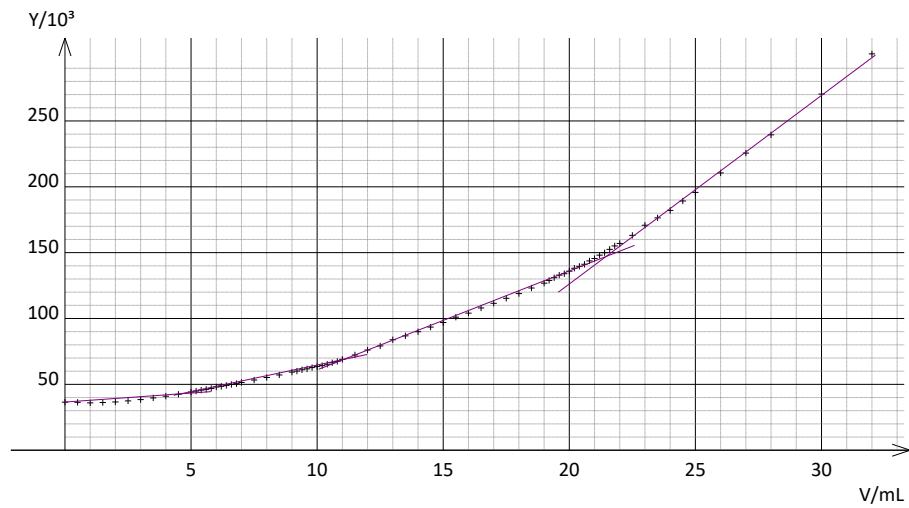
Aussi , pour exploiter la courbe et retrouver des segments de droite , il est préférable de considérer la conductivité corrigée $\sigma_{\text{corrigée}} = \sigma (V_{\text{initial}} + V)$

On peut alors repérer précisément la dernière équivalence : $V_{e2} = 21,5 \text{ mL}$

Courbe Roxane -Maryam



Utilisation de la conductivité corrigée



Conclusion : Ce titrage montre la complémentarité des méthodes de suivi pH-métrique et conductimétrique .

Aucun des deux méthodes ne permet de déterminer précisément les deux volumes équivalents .

Préliminaires

1. La réaction étudiée admet pour équation bilan



Ou



Cette réaction s'accompagne de la formation d'ions : la mesure de la conductivité au cours du temps permet bien de déterminer l'avancement de cette réaction .

A un instant t , la conductivité de la solution peut s'exprimer selon

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

x : avancement volumique de la réaction

On peut noter qu'un des ions étant H_3O^+ , les valeurs de la conductivité seront significatives.

2. Le dérivé chloré étant tertiaire , le mécanisme le plus probable est un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$, alors la vitesse est d'ordre 1 et elle s'exprime selon :

$$v = k [\text{RCl}]$$

Remarque : le nucléophile H_2O étant introduit en tres large quantité (solvant) , on peut considérer que sa quantité est pratiquement invariante . Alors meme si le mécanisme était $\text{S}_{\text{N}}2$, on pourrait appliquer la dégénérescence d'ordre et la vitesse aurait le même expression.

Vérification de cette loi de vitesse

⊙La détermination de la vitesse de la réaction(définie par $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$, soit si le volume total V est constant

$v = \frac{1}{V} \frac{d[\text{Ai}]}{dt}$) nécessite de déterminer au cours du temps la concentration d'au moins une espèce impliquée dans cette réaction .

Les méthodes classiques sont les suivantes :

1- Méthode chimique : détermination de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ par dosage acido –basique avec de la soude , ce qui suppose de prélever des échantillons à différents instants , de procéder à une trempece peut être un peu fastidieux

2- Méthode physique : on mesure in situ une grandeur physique que l'on peut relier aux concentrations et dont la variation est significative

Ici , on peut envisager la mesure du pH ou de la conductivité .

☞ **les méthodes physiques doivent être préférées aux méthodes chimiques**

⊙Pour déterminer l'ordre partiel par rapport au RCl , on dispose des méthodes suivantes :

Méthode différentielle / méthode intégrale / méthodes des temps de demi -réaction .

La méthode utilisée le plus souvent est la méthode intégrale .

► La méthode intégrale consiste à faire une hypothèse sur l'ordre et à la vérifier à partir des résultats expérimentaux c'est-à-dire ici les valeurs de la conductivité du mélange réactionnel en fonction du temps .

On a $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) [\text{H}_3\text{O}^+]$, on pose $\lambda^\circ = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$

Par ailleurs la réaction étant supposée totale $\sigma_\infty = \lambda^\circ [\text{H}_3\text{O}^+]_\infty = \lambda^\circ [\text{RCl}]_0$

Or l'équation différentielle vérifiée par RCl (déterminée en identifiant les deux expressions de la vitesse)

s'écrit $-\frac{d[RCl]}{dt} = k[RCl]^\alpha$ et

$[RCl] = [RCl]_0 - x = [RCl]_0 - [H_3O^+] \text{ ou } [H_3O^+] = [RCl]_0 - [RCl]$

Les résultats obtenus en fonction des hypothèses sur α sont indiqués ci-dessous

α	0	1	2
$[RCl]$	$[RCl]=[RCl]_0 -k't$	$[RCl]=[RCl]_0 \exp (- kt)$	$\frac{1}{[RCl]} - \frac{1}{[RCl]_0} = kt$
σ	$\lambda^\circ [RCl]_0 (1 - k't)$ $\sigma_\infty (1 - k't)$	$\lambda^\circ [RCl]_0 (1- \exp (- kt))$ $\sigma_\infty (1- \exp (- kt))$	$\sigma = \lambda^\circ \frac{[RCl]_0^2 kt}{1 + [RCl]_0 kt} = \frac{\sigma_\infty^2 kt}{\lambda^\circ + \sigma_\infty kt}$ $\frac{1}{\sigma} = \frac{\lambda^\circ}{\sigma_\infty^2 k} \frac{1}{t} + \frac{1}{\sigma_\infty}$
	σ fonction affine de t	$Ln \left \frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty} \right $ fonction affine de t	$1/\sigma$ fonction affine de $1/t$

⊙. L'approche théorique précédente montre que l'exploitation des mesures nécessite la connaissance de la valeur infinie de la conductivité . Cette valeur est la valeur limite maximale atteinte . Si cette valeur était atteinte au cours de la durée des mesures , on devrait voir une asymptote horizontale pour la courbe donnant les variations de la conductivité en fonction du temps .

Pour des températures inférieures à 40° , cette asymptote n'est pas visible , d'où la difficulté .

En première approximation on pourra prendre pour valeur de σ_∞ celle mesurée au bout des dix minutes après la fin d'acquisition des mesures . Cependant il n'est pas certain que cette valeur soit effectivement la bonne

Facteurs dont dépend la valeur de σ_∞ :

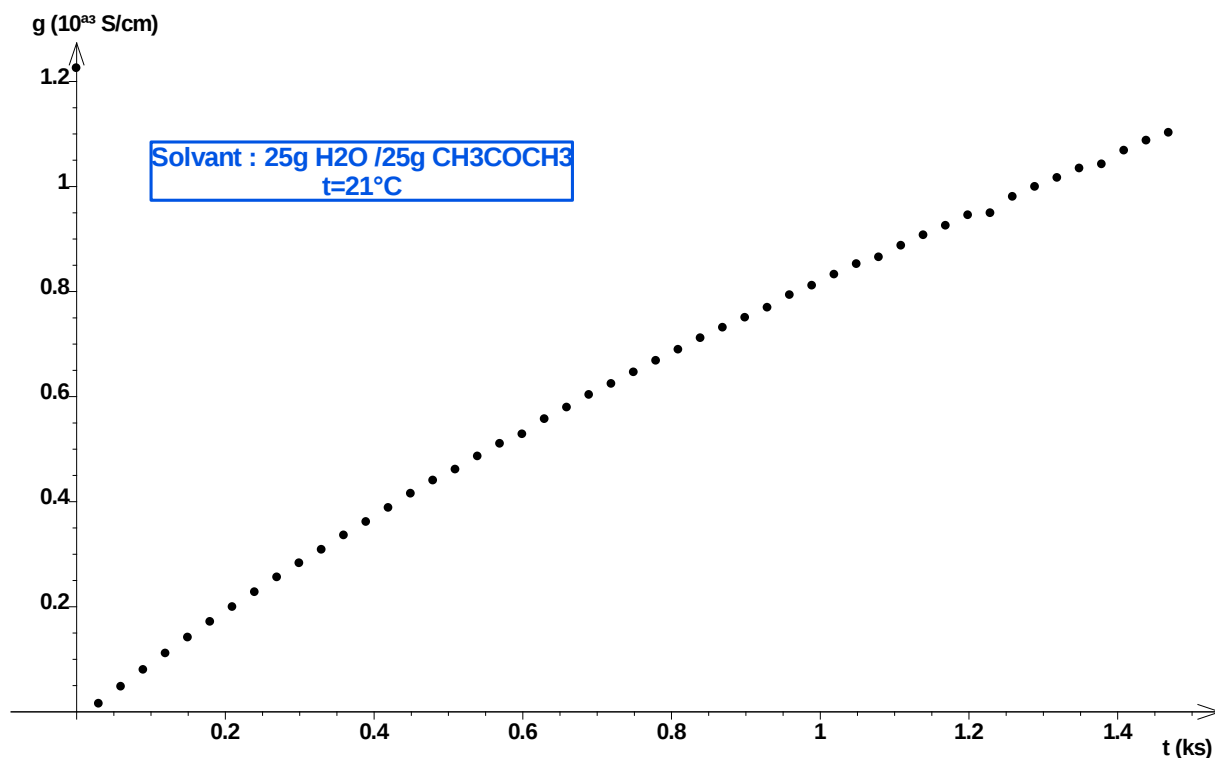
Les conductivités molaires ioniques des ions dépendent de la température , il en est donc de même pour σ_∞ . En toute rigueur , ces coefficients dépendent de la mobilité des ions dans le milieu , et cette mobilité dépend du milieu lui-même , c'est-à-dire de la nature du solvant . (les valeurs données correspondent à une solution aqueuse) . Aussi , quand on modifie le solvant , on modifie les valeurs des λ° et donc de σ_∞ . Cependant les deux solvants utilisés ne sont pas fondamentalement différents , on peut donc considérer que les λ° sont identiques pour les deux solvants .

En conclusion on pourra considérer que la valeur de σ_∞ varie uniquement avec la température

Première partie : détermination expérimentale de la loi de vitesse

Résultats expérimentaux

Toute expérience de suivi cinétique doit se faire à température contrôlée. La température est un facteur cinétique, elle doit rester constante au moins sur l'intervalle de temps où sont réalisées les mesures. Idéalement les mesures devraient être réalisées en milieu thermostaté



Valeurs de σ_{∞}

Dix minutes après la fin de l'acquisition

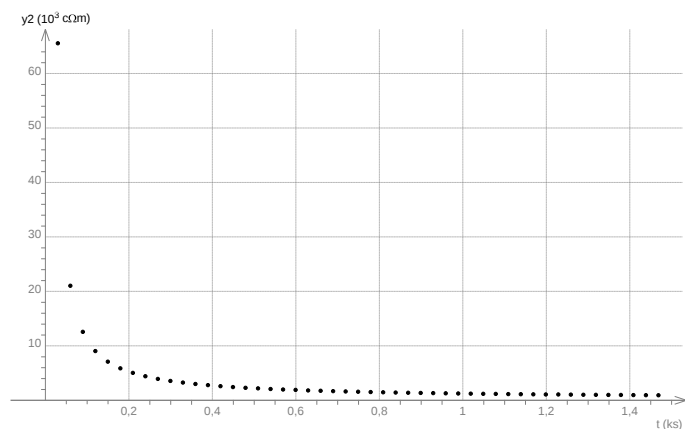
Un jour après la fin de l'acquisition

Évaluation théorique $\lambda^{\circ} = 349.8 + 76.3 = 426.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

$[\text{RCl}]_0 = 2 \times 0.85 / 92.57 / 0.1 = 0.18 \text{ mol L}^{-1}$ $\sigma_{\infty} = 77,06 \text{ mS/cm}$

Détermination de l'ordre

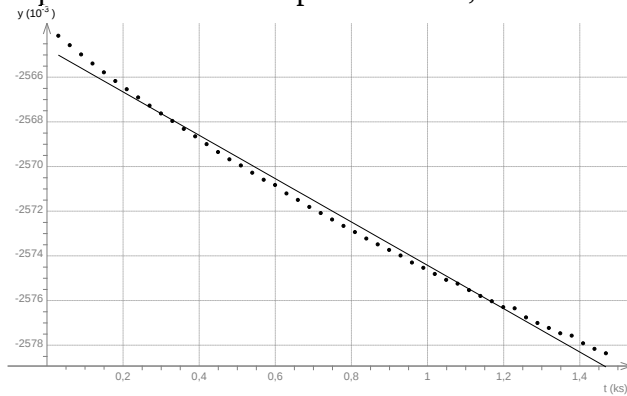
- La conductivité n'est manifestement pas une fonction affine de t : l'ordre 0 peut être écarté
- Le tracé de la courbe $1/\sigma$ en fonction de $1/t$ ne conduit vraiment pas à une droite : l'ordre 2 peut également être écarté



■ Pour valider l'ordre 1 , on dispose de 2 façons d'opérer

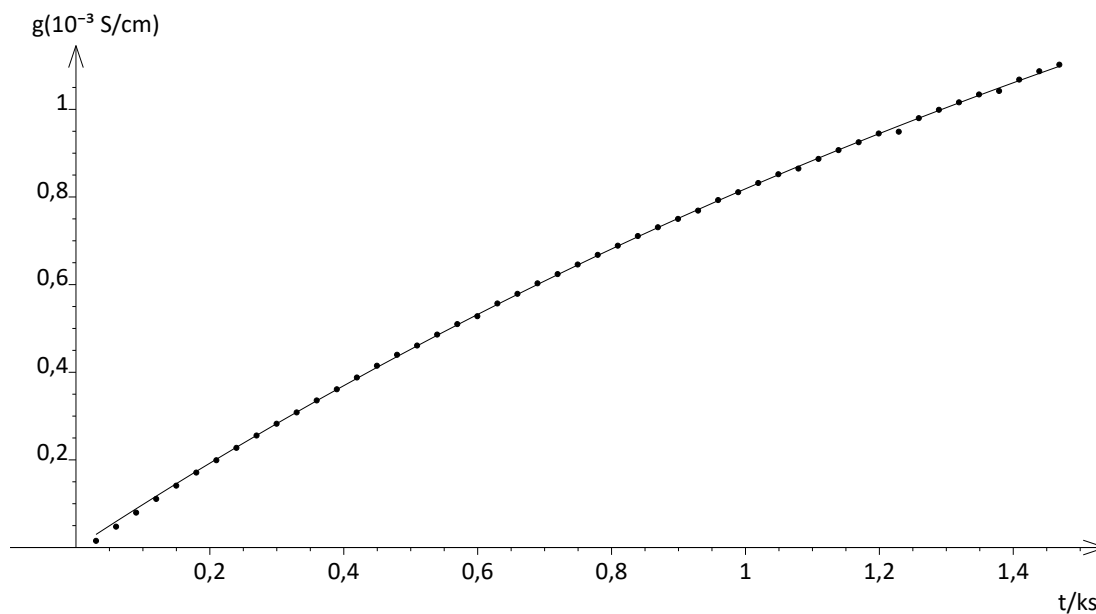
- On trace $\ln \left| \frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}} \right|$ en fonction de t L'inconvénient de cette méthode est qu'il est nécessaire de connaître la valeur de σ_{∞} .

A partir des valeurs expérimentales , on obtient :



Même si ce n'est pas parfait , on peut voir une droite , ce qui permet de conclure que l'ordre est égal à 1 .
Et on détermine : $k = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

- on utilise la modélisation disponible dans Regressi : on introduit le modèle $\sigma = A (1 - \exp(-kt))$



Ecart-type sur $g = 4,369 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$

Incertitude-type

$A = (2,37 \pm 0,03) \text{ dS/m}$

$k = (423 \pm 7) \mu\text{Hz}$

soit $k = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

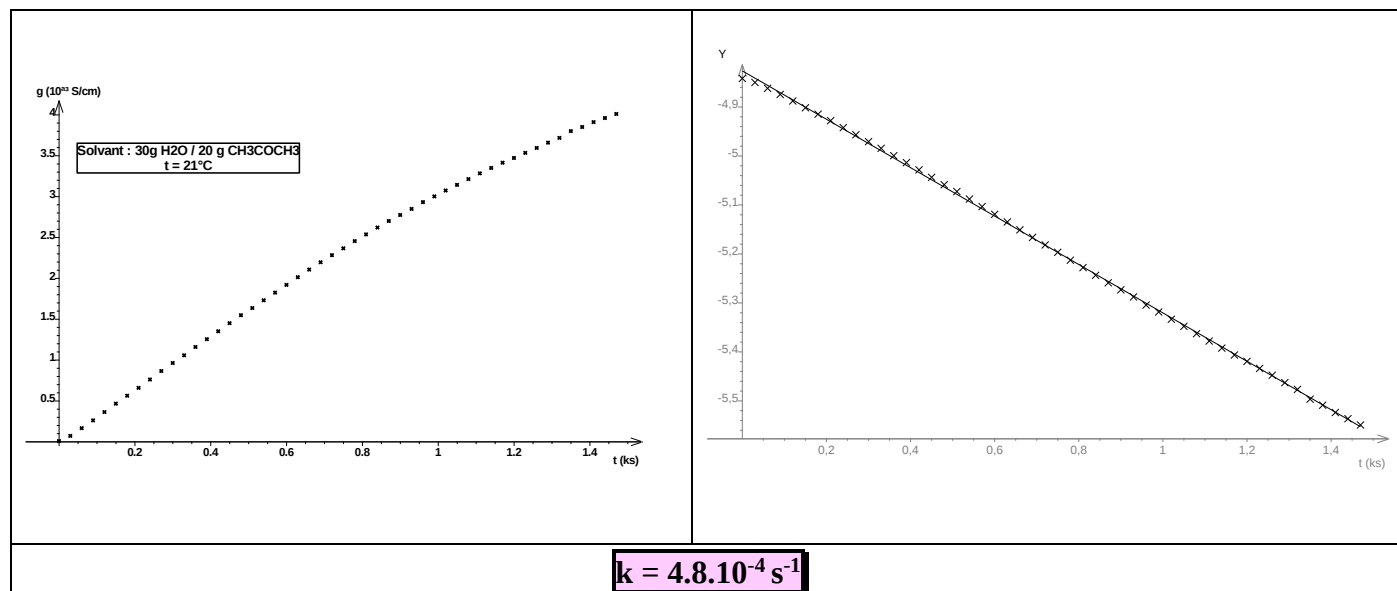
Deuxième partie : influence du solvant

Résultats expérimentaux : on reprend le même protocole et on détermine la valeur de la constante de vitesse

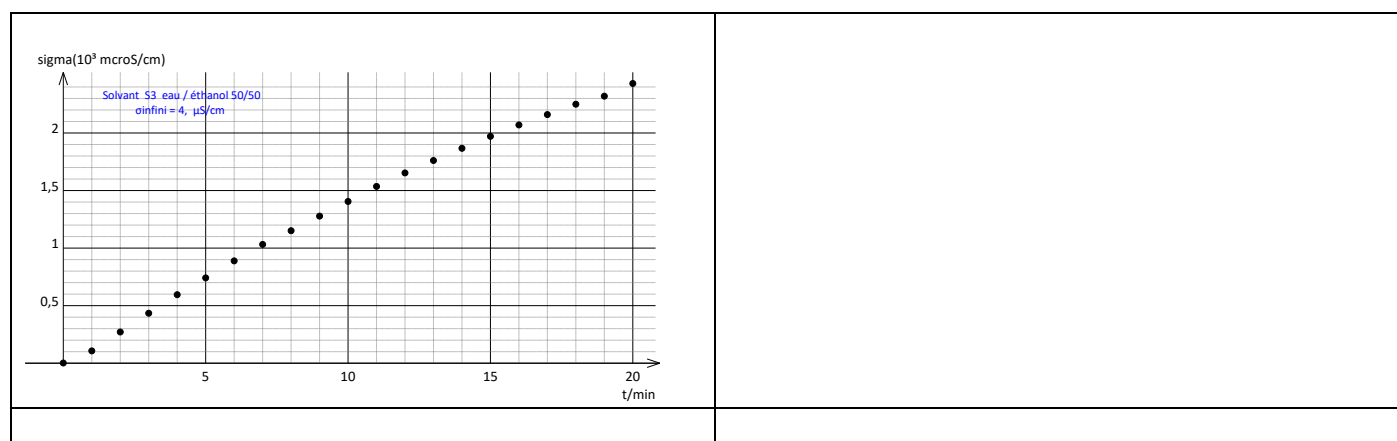
à partir du tracé de $\ln \left| \frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}} \right|$

1 Solvant S2 : eau(60%) – acétone (40%)

Résultats expérimentaux :



2) Solvant S3 : eau (50%) – éthanol (50%)



On constate bien une influence du solvant sur la vitesse :

Par exemple , on compare les valeurs de la conductivité pour une durée de réaction fixe , on obtient

Pour t = 5 min (300s) $\sigma (S1) = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$

$\sigma (S2) = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$

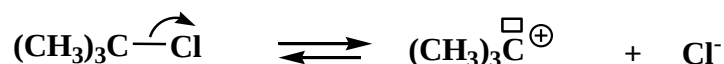
La réaction est plus rapide dans le solvant S3 .

6- Analyse des résultats

$$k (\text{solvant S1}) < k (\text{solvant S2}) < k (\text{solvant S3})$$

Interprétation :

On s'intéresse à l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme, c'est-à-dire la première étape qui consiste en une rupture hétérolytique de la liaison C – Cl et conduit à la formation d'un carbocation :



●Caractéristiques d'un solvant :

μ : moment dipolaire du solvant ; le solvant est d'autant plus polaire que la valeur de μ est élevée .

Par ailleurs, la polarité confère à un solvant un certain pouvoir ionisant (aptitude à ioniser les liaisons) . Ce pouvoir ionisant intervient essentiellement au niveau de cette première étape ; il favorise la rupture de la liaison C- Cl .

Par ionisation on forme une paire d'ions ((CH₃C⁺, Cl⁻)

ϵ_r : permittivité relative .

Cette grandeur est à relier au pouvoir dissociant (aptitude à dissocier les paires d'ions) . Le pouvoir dissociant est d'autant plus fort que la valeur de ϵ_r est élevée .

En se basant sur les valeurs de μ et de ϵ_r , on peut dire que :

L'eau est un solvant nettement plus dissociant que la propanone .

La propanone est un solvant plus polaire que l'eau

Si on réalise un mélange eau-propanone, la polarité augmente avec la proportion de propanone

●. Pour prévoir l'influence de la polarité du solvant il suffit de considérer l'influence sur la première étape . A ce niveau on rappelle que

♦ **La solvation est un facteur stabilisant**

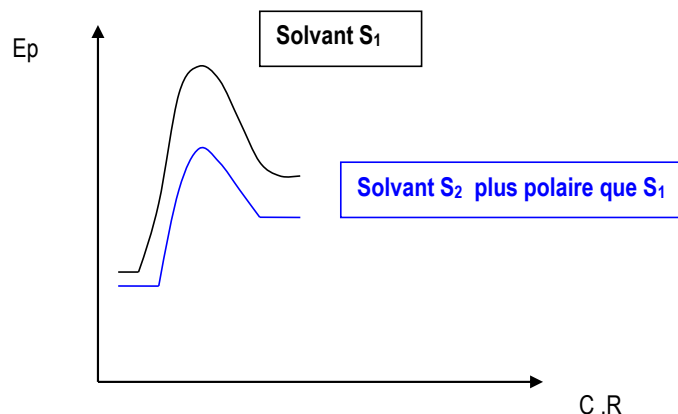
♦ **Les espèces chargées sont d'autant mieux solvatées que le solvant est polaire .**

Ainsi le carbocation est d'autant plus stable que le solvant est polaire . De plus, en vertu du **principe de Hammond**, une stabilisation de l'intermédiaire réactionnel carbocation entraîne une diminution de l'énergie d'activation .

Le dérivé monohalogéné initial est légèrement polaire : les liaisons C-H et C-C n'étant pratiquement pas polaires, son moment dipolaire s'identifie au moment dipolaire de la liaison C – Cl .

Dans l'échelle de Pauling les électronégativités du chlore et du carbone sont respectivement égales à 3 et 2,5 . L'écart entre ces deux valeurs justifie le caractère polaire cependant il est plutôt faible .

Si on tient compte effectivement du caractère polaire du chlorure de tertiobutyle, sa solvation est d'autant plus importante que la polarité du solvant augmente . Autrement dit, si on augmente la polarité du solvant on diminue le niveau d'énergie de départ (cette diminution sera nettement plus faible que celle liée au carbocation)



En conclusion

La réaction d'hydrolyse devrait être favorisée par augmentation de la polarité du solvant . En d'autres termes , la réaction devrait être moins favorisée avec le mélange eau /acétone 60/40 qu'avec le mélange 50/50

Expérimentalement on observe le contraire : les constantes de vitesse déterminées pour le mélange eau/acétone 60 / 40 sont supérieures à celles déterminées pour le mélange 50 / 50 .

⇒ La polarité du solvant n'est pas le seul facteur à considérer .

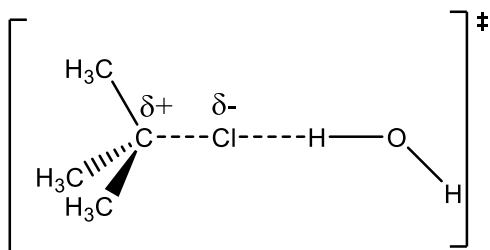
Pour un solvant il faut aussi tenir compte de son caractère **protique ou aprotique** , il y a alors possibilité ou d'interaction de type liaison H avec les solutés

Eau : protique

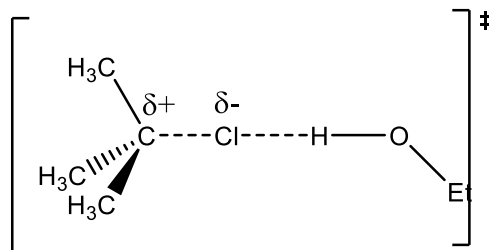
propanone : pratiquement aprotique

Ethanol : protique

L'eau ou l'éthanol peuvent alors **stabiliser** l'état de transition par liaison H :



ou



A retenir :

Un solvant protique favorise le mécanisme S_N1 (à l'inverse un mécanisme S_N2 sera accéléré par un solvant aprotique polaire)

(...Et si on ne considère que la polarité : la vitesse d'une réaction S_N1 augmente parallèlement à un accroissement de la polarité du solvant)