

***Problème I-7 : Etude cinétique par conductimétrie
d'une réaction de substitution nucléophile.***

Enoncé

On envisage l'étude d'une réaction de substitution nucléophile : on transforme en milieu aqueux le (S) 1-bromo-1-phényléthane, noté **A**, en 1-phényléthan-1-ol. La cinétique de la réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductance G de la solution en fonction du temps.

La conductivité σ de la solution est directement proportionnelle à la conductance :

$$\sigma = G \cdot K,$$

où K est la constante de cellule (exprimée en m^{-1}).

Par ailleurs, la conductivité molaire de la solution a pour expression :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ \cdot c_i$$

λ_i° représente la conductivité molaire à dilution infinie de l'ion i

exprimée en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

c_i représente la concentration molaire de l'ion i exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On plonge une cellule de conductimétrie dans 100 mL d'eau distillée. On introduit 0,010 mole de composé **A** en déclenchant le chronomètre et on suit l'évolution de la conductance de la solution en fonction du temps.

- 1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 2- Aurait-on pu utiliser une méthode chimique pour suivre la cinétique de l'hydrolyse ? On précisera le protocole expérimental à mettre en oeuvre ainsi que la réaction de dosage de l'un des constituants actifs.
- 3- Quelle autre grandeur physique pourrait-on mesurer pour suivre la cinétique de l'hydrolyse ? On précisera la loi qui relie la grandeur physique à la concentration en composé actif ?
- 4- Peut-on observer un ordre partiel par rapport à l'eau ? Justifier votre réponse.

- 5- Exprimer la vitesse de la réaction en désignant par k la constante de vitesse.
- 6- On désigne par :
- * σ la conductivité de la solution à l'instant t ;
 - * σ_{∞} la conductivité de la solution au bout d'un temps suffisamment long pour considérer la réaction totale,
 - * c_0 la concentration initiale en **A** et c la concentration en **A** à l'instant t .
- a- Justifier succinctement que la cinétique peut être suivie par mesure de la conductivité de la solution.
- b- Exprimer σ et σ_{∞} en fonction de c_0 , c , $\lambda_{\text{H}^+_{\text{aq}}}^{\circ}$ et $\lambda_{\text{Br}^-_{\text{aq}}}^{\circ}$..
- c- Montrer que le tracé de $\ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}}\right)$ en fonction du temps permet de vérifier que la cinétique de la réaction est compatible avec un ordre 1 par rapport à **A**.
- 7- On relève les points expérimentaux suivants :

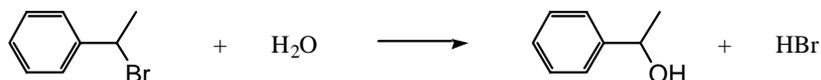
temps /s	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135
$\sigma/\text{mS.cm}^{-1}$	0,0313	0,0613	0,0888	0,1163	0,1513	0,1763	0,2063	0,2313	0,2613	0,2863

On mesure $\sigma_{\infty} = 1,6692$.

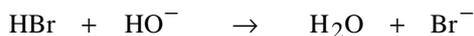
- a- Ces résultats expérimentaux sont-ils en accord avec un ordre de 1 par rapport à **A** ?
- b- Déterminer la constante de vitesse.

Correction :

1- L'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du (S) 1-bromo-1-phényléthane, noté **A**, en 1-phényléthan-1-ol est :



2- On peut utiliser une méthode chimique pour suivre la cinétique de l'hydrolyse en dosant par une base forte (soude) l'acide bromhydrique formé. Le suivi du pH de la solution lors du dosage à l'aide d'un pH-mètre ou l'utilisation d'un indicateur coloré permet alors de déterminer le volume équivalent en base et donc la concentration en acide bromhydrique formé. Il faut au préalable effectuer un prélèvement, bloquer la cinétique de la réaction d'hydrolyse par diminution de la température ou dilution puis réaliser le dosage sur la prise d'essai. La réaction de dosage est :



3- On pourrait mesurer le pouvoir rotatoire de la solution, noté α (angle de déviation de la lumière polarisée rectilignement) car le 1-bromo-1-phényléthane est optiquement actif (il s'agit d'une molécule chirale) :

$$\alpha = [\alpha]_{D,A} \cdot l \cdot [A]$$

avec l longueur de la cellule et $[\alpha]_{D,A}$ pouvoir rotatoire spécifique

Il faut remarquer que l'alcool formé est lui aussi optiquement actif, et donc le pouvoir rotatoire de la solution s'exprime selon :

$$\alpha = l \cdot \left([\alpha]_{D,A} [A] + [\alpha]_{D,ROH} [ROH] \right)$$

4- On ne peut pas observer d'ordre partiel par rapport à l'eau car l'eau est solvant (milieu aqueux). Sa concentration varie peu et reste donc voisine de sa concentration initiale.

5- L'expression de la vitesse si la réaction admet un ordre est :

$$v = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]^\alpha \cdot [A]^\beta \approx k_{\text{app}} \cdot [A]^\beta \text{ avec } k_{\text{app}} \approx k \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0^\alpha$$

6a- L'acide bromhydrique est un acide fort dans l'eau (ici solvant de la réaction), il est donc totalement ionisé en proton et ion bromure. La cinétique peut être suivie par mesure de la conductivité de la solution car il y a formation d'ions.

b- Un bilan de matière simple permet d'établir :

$$\sigma = \left(\lambda_{\text{H}^+_{\text{aq}}}^\circ + \lambda_{\text{Br}^-_{\text{aq}}}^\circ \right) \cdot (c_0 - c) \text{ et } \sigma_\infty = \left(\lambda_{\text{H}^+_{\text{aq}}}^\circ + \lambda_{\text{Br}^-_{\text{aq}}}^\circ \right) \cdot c_0$$

c- On montre d'après ce qui précède :

$$\ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}}\right) = \ln\left(\frac{c}{c_0}\right).$$

Si la réaction admet un ordre de 1 par rapport à **A**, alors $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k \cdot t$ est une fonction linéaire par rapport au temps.

L'étude de $\ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}}\right)$ en fonction du temps permet donc de vérifier que la cinétique de la réaction est compatible avec un ordre 1 par rapport à **A**.

7a- On dresse le tableau de mesure suivant :

temps /s	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135
$\ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}}\right) / 10^{-2}$	-1,89	-3,74	-5,47	-7,22	-9,50	-11,1	-13,19	-14,92	-17,02	-18,82

On trace alors $\ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty}}\right)$ en fonction de t. On obtient une droite. On peut donc en déduire que l'ordre de la réaction vaut 1.

b- On en déduit une valeur de la constante de vitesse en mesurant la pente de cette droite :

$$k = 0,126 \text{ s}^{-1}.$$