

TP 12 - SUIVI CINÉTIQUE PAR CONDUCTIMÉTRIE

Aujourd'hui, vous allez étudier la cinétique d'une réaction chimique. Pour déterminer les concentrations des espèces chimiques mises en jeu au cours du temps, vous allez effectuer un suivi conductimétrique, c'est-à-dire que vous allez mesurer la manière dont la solution permet la conduction du courant. Ensuite, un traitement mathématiques des données sera nécessaire afin de déterminer la loi de vitesse de la réaction.

I Protocole expérimental

Objectifs :

- Réaliser un dispositif expérimental permettant le suivi de la concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps.
- Faire le lien entre une grandeur physique mesurée et une concentration.

I.1 Réaction étudiée

La réaction que vous allez étudier aujourd'hui est la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle ($(CH_3)_3CCl$ (noté dorénavant $tBuCl$) qui va produire du tertiobutanol ($(CH_3)_3COH$ (noté $tBuOH$) qui est symbolisée par l'équation suivante :



I.2 Dispositif expérimental

Attention :

- Le conductimètre est très fragile, on ne touchera donc en aucun cas la cellule de conductimétrie, ni ne l'arrosera à la pissette.
- Pour ne pas que la cellule sèche et s'abime, on ne la laissera pas longtemps à l'air libre (on la remet dans l'eau distillée quand elle n'est pas utilisée).
- Le $tBuCl$ peut ronger la cellule, donc on n'en mettra pas plus que ce qui est indiqué.

La réaction étudiée se produit assez lentement pour pouvoir faire aisément l'acquisition, l'inconvénient étant que l'acquisition est plus longue (environ 40 min). On commencera donc directement les manipulations en suivant les instructions, puis on étudiera l'intérêt et la signification de chaque étape.

Question (I.1)

Prélevez 50 mL d'un mélange 60 % eau et 40 % éthanol (mélange déjà réalisé) et versez le dans un bêcher de 100 mL. Ajoutez un barreau magnétique, puis placez le bêcher sur l'agitateur magnétique en produisant une agitation **très modérée**.

Question (I.2)

Plongez le conductimètre dans la solution (sans qu'il ne touche le barreau magnétique), puis branchez le conductimètre à l'ordinateur avec le port USB. **Vous disposez d'une fiche méthode pour l'utilisation des conductimètres *Initio 2***, référez vous y en cas de doute.

Question (I.3)

Réglez le calibre du conductimètre sur 2 mS/cm.

Question (I.4)

Préparez une acquisition temporelle de durée 40 min.

Question (I.5)

Lire toute la question avant de manipuler Versez alors 6 gouttes de $tBuCl$ et démarrez immédiatement l'acquisition (sans paniquer, en étant à deux, c'est assez simple, et un délai de quelques secondes n'est pas rédhibitoire). Contrôlez bien que l'acquisition est en cours (le symbole ► est devenu un ■).

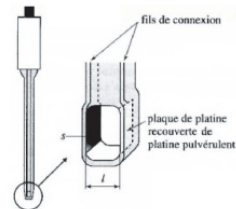
L'acquisition est maintenant lancée pour 40 min, vous pouvez donc mettre à profit ce temps pour préparer les prochaines questions.

I.3 Méthode de suivi

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on effectue des mesures de conductimétrie qui vont permettre de remonter à la valeur des concentrations de $[H_3O^+]$ et $[Cl^-]$ en fonction du temps.

Indications :

- La conductimétrie est la mesure de la **conductivité** notée σ en $S.m^{-1}$, sachant que le siemens est défini tel que $1 S = 1 \Omega^{-1}$.
- Le conductimètre est composé d'une cellule de conductimétrie représentée ci-contre. Le conductimètre mesure alors la conductance G (l'inverse de la résistance R) de la portion de solution située entre les deux plaques de la cellule. La conductivité est alors donnée par la formule $\sigma = \frac{l}{S} \frac{1}{R}$.
- On peut aussi définir une conductivité pour les solides de la même manière, c'est l'inverse de la résistivité. Pour le cuivre, $\sigma \simeq 6.10^6 S.m^{-1}$.



Question (I.1)

A votre avis, quelle solution a la plus grande conductivité : eau distillée, eau du robinet ou eau de mer ? Pourquoi ?

Indications :

- Pour des solutions suffisamment diluées (on considèrera que c'est toujours le cas pour nous), la **loi de Kohlrausch** dit que $\sigma = \sum \lambda_i [A_i]$ où $[A_i]$ est la concentration de l'ion A_i et λ_i est la conductivité molaire partielle de l'ion A_i en $S.m^2.mol^{-1}$ (elle mesure la capacité d'un ion à conduire le courant).

Voici quelques valeurs typiques de conductivités molaires partielles à 25°.

Ion	Na^+	Cl^-	H_3O^+	HO^-
$\lambda_i (S.m^2.mol^{-1})$	$5,0.10^{-3}$	$7,6.10^{-3}$	$3,50.10^{-2}$	$1,98.10^{-2}$

Question (I.2)

Dans quelle unité doit-on exprimer $[A_i]$ pour avoir une conductivité en $S.m^{-1}$? Vous ferez attention à cette unité lors des calculs.

Question (I.3)

Calculez la conductivité d'une solution aqueuse de $NaCl$ à la concentration $c = 1,0.10^{-1} mol/L$.

Question (I.4)

On s'intéresse maintenant à la réaction $tBuCl + 2H_2O \rightarrow tBuOH + H_3O^+ + Cl^-$. Quels sont les ions à considérer pour la conductivité ?

Question (I.5)

Prédire l'allure générale de $\sigma(t)$.

Question (I.6)

Montrer que la conductivité est proportionnelle à $[Cl^-]$, en donnant l'expression du facteur de proportionnalité.

Question (I.7)

On note σ_∞ la valeur finale de la conductivité (à la fin de la réaction). Donnez l'expression de la concentration $[tBuCl]$ en fonction de σ , σ_∞ , λ_{Cl^-} et $\lambda_{H_3O^+}$.

Question (I.8)

Montrer alors que numériquement, si on exprime les conductivités en $mS.m^{-1}$ et les concentrations en mol/L , la formule devient $[tBuCl] = \frac{\sigma_\infty - \sigma}{426}$.

II Exploitation des résultats

Objectifs :

- Utiliser la méthode différentielle pour prédire un ordre de réaction.
- Utiliser la méthode intégrale pour confirmer l'ordre prédit d'une réaction.

Pour la réaction considérée, on n'a mis que quelques gouttes de $tBuCl$ dans un volume bien plus grand d'eau. On peut donc appliquer la dégénérescence de l'ordre, et la loi de vitesse devient, si la réaction admet un ordre : $v = k_{app}[tBuCl]^\alpha$. On va chercher maintenant à déterminer α .

II.1 Méthode différentielle

Rappel : Pour la méthode différentielle, on a vu qu'il fallait tracer le logarithme de la vitesse de réaction en fonction du logarithme de la concentration en réactif dont on veut estimer l'ordre partiel $\ln(v) = f(\ln([A]))$. Si la réaction admet un ordre, les points sont alors alignés sur une droite dont la pente est l'ordre partiel recherché, et l'ordonnée à l'origine la constante de vitesse.

Question (II.1)

Exportez les données du conductimètre dans *Regressi*, et appliquez la méthode différentielle pour estimer l'ordre partiel α et une valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} . Vous ferez apparaître sur le compte-rendu toutes les étapes de votre démarche (grandeurs calculées par *Regressi*, leurs expressions, la modélisation obtenue et les résultats) ainsi qu'un commentaire sur les résultats obtenus.

II.2 Méthode intégrale

Indications :

- La méthode intégrale consiste à tracer un graphique approprié qui pourra être modélisé par une droite. Suivant l'ordre que l'on souhaite vérifier, on trace un graphique différent, et si les points sont effectivement alignés, alors l'ordre est correct.

Ordre	Fonction à tracer	$[tBuCl](t)$
0	$[tBuCl](t)$	$[tBuCl]_0 - k_{app}t$
1	$\ln\left(\frac{[tBuCl](t)}{[tBuCl]_0}\right)$	$[tBuCl]_0 e^{-k_{app}t}$
2	$\frac{1}{[tBuCl](t)}$	$\frac{[tBuCl]_0}{1+k_{app}[tBuCl]_0t}$

Question (II.1)

Appliquez la méthode intégrale pour vérifier l'ordre α déterminé par la méthode différentielle, ainsi que déterminer la valeur de k_{app} . Vous ferez apparaître sur le compte-rendu toutes les étapes de votre démarche (grandeurs calculées par *Regressi*, leurs expressions, la modélisation obtenue et les résultats, les raisonnements pour déterminer α et k_{app}) ainsi qu'un commentaire sur les résultats obtenus.

II.3 Conclusion

Question (II.1)

Recopiez sur votre compte-rendu en complétant les blancs la problématique ci-dessous et comment vous y avez répondu pendant ce TP.

Dans ce TP on voulait déterminer par rapport à $tBuCl$ dans la réaction $tBuCl + 2H_2O \rightarrow tBuOH + H_3O^+ + Cl^-$. On avait donc besoin d'obtenir au cours du temps la concentration en Pour cela on a utilisé la pour relever une grandeur proportionnelle à $[Cl^-]$ au cours du temps puis avec on en a déduit $[tBuCl](t)$. On a ensuite utilisé *Regressi* afin d'exploiter les données et appliquer la méthode différentielle qui nous a permis de On a alors pu confirmer l'hypothèse en utilisant Ces deux méthodes nous ont également fourni une estimation de