

Suivi d'une cinétique par conductimétrie

Deuxième TP de cinétique : étude de la cinétique de la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle de formule $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$).

Matériel à disposition

↪ Conductimètre et cellule conductimétrique	↪ Acétone
↪ Chronomètre	↪ Eau distillée
↪ Bain marie et thermomètre	↪ Chlorure de tertiobutyle
↪ Micropipette de 1 mL	↪ Bêcher de 100 mL et éprouvette de 50 mL

Étude théorique

On étudie la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle :



La réaction est quasi-totale. Le solvant est un mélange eau-acétone, l'eau est donc introduite en excès. On note c_0 la concentration initiale en $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

Document 1 - Principe de fonctionnement du conductimètre

Toute la conductimétrie repose sur deux principes de base :

- en solutions, seuls les ions conduisent l'électricité,
- les contributions de tous les ions au transport du courant s'ajoutent.

La conductivité d'une solution se mesure en la faisant traverser par un courant alternatif. En effet, en présence d'un courant continu, soit les ions migreraient mais pour garantir l'électroneutralité il y aurait une réaction d'électrolyse, ce qui gênerait les mesures, soit il n'y aurait pas d'électrolyse mais il n'y aurait aucun déplacement d'ions, donc aucune mesure possible.

Ainsi, le conductimètre mesure la conductance G de la solution. Plus précisément, il mesure l'admittance à la fréquence du courant de la portion de solution située entre les deux plaques de la cellule conductimétrique. Cependant, la grandeur intéressante car intrinsèque à la solution n'est pas la conductance mais la conductivité σ de la solution. Les deux grandeurs sont proportionnelles,

$$\sigma = kG$$

où k est la constante de cellule, qui dépend des dimensions de la cellule mais aussi de son état de surface des plaques. La conductance s'exprime en Siemens S , la constante de cellule en m^{-1} , donc la conductivité s'exprime en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Document 2 - Loi de Kohlrausch

En solution diluée (concentration inférieure à $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), la conductivité est reliée aux concentrations des différents ions en solution par la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i^\circ c_i$$

où λ_i° sa conductivité molaire ionique (grandeur tabulée s'exprimant en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) et c_i sa concentration en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

- 1/ Donner la loi de vitesse de cette réaction et la simplifier compte tenu de ce qui est donné dans le protocole.
- 2/ Dresser un tableau d'avancement en concentration (on notera x l'avancement volumique).
- 3/ Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de $\frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt}$.

- 4/ Donner l'expression de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations des ions en présence et des λ_i° .
D'après le tableau d'avancement, quelle est la relation entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$? Utiliser ceci pour exprimer σ en fonction uniquement de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et de $\lambda_{\text{tot}} = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ$.
- 5/ Enfin, montrer que la vitesse volumique de réaction est donnée par $v(t) = \frac{1}{\lambda_{\text{tot}}} \frac{d\sigma}{dt}$.

Bilan : pour pouvoir obtenir l'évolution de $v(t)$, il suffit d'enregistrer la conductivité σ de la solution au cours du temps, puis de la dériver par rapport au temps (Régressi peut calculer des dérivées).

Étude expérimentale

Nous allons donc réaliser l'expérience et suivre la conductivité au cours du temps.

PROTOCOLE

- ▷ Préparer le conductimètre (allumage, nettoyer la cellule avec de l'eau distillée). Il n'est pas nécessaire de l'étalonner : on obtiendra donc une indication proportionnelle à σ et cela suffit.
- ▷ Dans un bécher de 100 mL, verser 25 mL d'eau distillée (une précision au mL près suffit). Immerger la cellule du conductimètre dans ce bécher.
- ▷ Dans ce même bécher, verser 34 mL d'acétone (une précision au mL près suffit). L'acétone sert de solvant organique pour le tertio-butyle.
- ▷ Placer le bécher dans le bain marie réglé à la température indiquée par M Saulue.
- ▷ Prélever 1,0 mL de chlorure de tertio-butyle $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ à l'aide de la micropipette.
- ▷ Verser ce mL dans le bécher contenant le mélange eau acétone.
Attention : la réaction démarre, il s'agit de l'instant 0 : au même moment, lancer le chronomètre.
- ▷ Relever la valeur de la conductivité toutes les trente secondes pendant 15 minutes.
- ▷ Rentrer les données sous Régressi.

☞ Réaliser le protocole ci-dessus.

Confirmation de l'ordre de la réaction

☞ Créer, sous Régressi, une nouvelle grandeur qui est la dérivée de σ .

- 6/ On suppose que la réaction est d'ordre 1, aboutir à une équation différentielle suivie par la concentration $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}](t)$. La résoudre. Puis en déduire ensuite l'expression de la vitesse $v(t)$.
- 7/ On rappelle qu'en l'absence d'étalonnage, $\frac{d\sigma}{dt} = Av(t)$ avec A une constante inconnue. Quelle est alors l'expression donnant $\frac{d\sigma}{dt}$ en fonction du temps?
- 8/ Que faut-il alors tracer en fonction de quoi pour ramener cette expression à une droite du type $y = ax + b$?
- 9/ Le faire sur vos données et en déduire si l'ordre supposé est confirmé.
- 10/ En déduire la valeur de la constante de vitesse k_{app} (attention à son unité).

Détermination de l'énergie d'activation de la réaction

- 11/ Proposer un protocole utilisant les valeurs des constantes de vitesse de tous les groupes et permettant d'obtenir l'énergie d'activation de la réaction.

☞ Réaliser ce protocole.

- 12/ Quelle est la valeur de cette énergie d'activation? On fera attention aux incertitudes.