Partie VII : Transformations de la matière
Chapitre 1

TP 19 – Étude d'une cinétique d'ordre 1 suivie par conductimétrie

Matériel (par groupe) : conductimètre (étalonnage non nécessaire, chronomètre, chlorure de tertiobutyle $(CH_3)_3C{-}Cl$ (donc C_4H_9Cl) (1 mL), acétone (100 mL), eau distillée (100 mL), pipette graduée 1 mL, éprouvette graduée 50 mL, deux béchers 100 mL.

Objectifs : Mesurer la vitesse d'une réaction (ici par suivi de la conductivité), déterminer son ordre. Manipuler en chimie.

Côté théorie : lien entre vitesse et conductivité

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

$$C_4H_9Cl + H_2O = C_4H_{10} + H^+ + Cl^-.$$

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 C_4H_9Cl.
On indique que dans les conditions choisies, après une phase initiale assez courte, la cinétique devient d'ordre 1 en C_4H_9Cl et 0 en H_2O.

1 - Proposer une forme pour la loi de vitesse donnant $v(t)$.

Dresser un tableau d'avancement en concentration (on notera x l'avancement).

Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de $\dfrac{\mathrm{d}[H^+]}{\mathrm{d}t}$

2 - Prendre connaissance de l'annexe sur la conductivité d'une solution. Puis donner l'expression de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations des ions en présence et des λ_i^o.

D'après le tableau d'avancement, quel est la relation entre $[H^+]$ et $[Cl^-]$? Utiliser ceci pour exprimer σ en fonction uniquement de $[H^+]$ et de $\lambda_{tot} = \lambda^o_{H^+} + \lambda^o_{Cl^-}$.

3 - Enfin, montrer que la vitesse volumique de réaction est donnée par $v(t) = \dfrac{1}{\lambda_{tot}}\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t}$.

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).

Côté expérience

Nous allons donc réaliser l'expérience et suivre la conductivité au cours du temps.
Le protocole est le suivant (à lire avant de débuter) :

– 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 1 de 100 mL, verser 25 mL d'eau distillée (une précision au mL près suffit). immerger la cellule du conductimètre dans ce bécher.

– Dans le bécher 2 de 100 mL, verser 34 mL d'acétone (une précision au mL près suffit). Puis verser 1,0 mL de chlorure de tertiobutyle C_4H_9Cl. L'acétone sert de solvant organique pour le tertiobutyle.

– Verser le contenu du bécher 2 (acétone+C_4H_9Cl) dans le bécher 1 contenant l'eau distillée.

  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.

4 - Réaliser le protocole ci-dessus.

Exploitation des données, validation de l'ordre 1

L'hypothèse d'ordre 1 se traduit par une loi de vitesse $v(t) = K\mathrm{e}^{-kt}$, avec K une constante et k la constante de vitesse de la réaction (on admet ceci, la démonstration est à faire dans la partie suivante, question 7). L'objectif est de voir si les données expérimentales permettent de valider ceci, ou non.

5 - Entrer vos données sous Régressi, puis créer une nouvelle grandeur qui est la dérivée de σ.

Tracer alors $\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t}$ en fonction du temps.

6 - Côté théorie, quelle est l'expression donnant $\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t}$ en fonction du temps ? (on rappelle qu'en l'absence d'étalonnage, $\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} = A\,v(t)$ avec A une constante inconnue)

Que faut-il tracer en fonction de quoi pour ramener la loi théorique en $K\mathrm{e}^{-kt}$ à une droite du type $y = ax + b$?

Le faire sur vos données, et en déduire si oui ou non la prédiction d'un ordre 1 est validée. Si elle l'est, en déduire la valeur de la constante de vitesse k (attention à son unité).

Démonstration pour la loi suivie par $v(t)$

L'objectif ici est de démontrer que l'hypothèse d'ordre 1 implique $v(t) = K\mathrm{e}^{-kt}$.

7 - À partir de l'hypothèse d'ordre 1, aboutir à une équation différentielle suivie par la concentration $[C_4H_9Cl](t)$. La résoudre. Puis en déduire ensuite l'expression de la vitesse $v(t)$.

Partie VII : Transformations de la matière
Chapitre 1

TP 19 – Étude d'une cinétique d'ordre 1 suivie par conductimétrie

Éléments de correction

1 - $v(t) = k[C_4H_9Cl]$.

On a $v(t) = +1 \times \dfrac{d[H^+]}{dt}$.

(**Remarque :** L'eau étant en excès, il se trouve que sa concentration disparait de l'expression de $v(t)/k$. En revanche elle intervient dans l'expression de k car ici le solvant est un facteur cinétique, mais nous n'étudions pas cet aspect.)

2 - $\sigma(t) = \lambda^o_{H^+}[H^+] + \lambda^o_{Cl^-}[Cl^-] = \lambda \text{tot}[H^+]$ car les deux concentrations sont égales (cf tableau d'avancement).

3 - Il suffit de dériver pour obtenir $v = \dfrac{1}{\lambda_{\text{tot}}}\dfrac{d\sigma}{dt}$.

4 - Réalisation du protocole.

5 - On trace $\dfrac{d\sigma}{dt}$ en fonction de t.

6 - On sait que $v(t) = A\dfrac{d\sigma}{dt}$ (on n'a pas étalonné le conductimètre donc il y a une constante A). Ainsi d'après la théorie $\dfrac{d\sigma}{dt} = \dfrac{K}{A}e^{-kt}$.

On trace donc $y = \ln\dfrac{d\sigma}{dt}$ en fonction de t : d'après la théorie cela doit donner une droite de pente $-k$.

7 -

$$v(t) = k[C_4H_9Cl] \quad \text{et} \quad v(t) = -1 \times \frac{d[C_4H_9Cl}{dt},$$

d'où

$$\frac{d[C_4H_9Cl]}{dt} + k[C_4H_9Cl] = 0,$$

dont la solution est $[C_4H_9Cl](t) = c_0 e^{-kt}$.

On utilise ensuite $v(t) = -1 \times \dfrac{d[C_4H_9Cl}{dt}$ pour obtenir $v(t)$:

$$\boxed{v(t) = kc_0 e^{-kt}.}$$

Remarque : On a $c_0 - x = [C_4H_9Cl] = c_0 e^{-kt}$, d'où $x(t) = c_0\left(1 - e^{-kt}\right)$. Et donc aussi $\sigma(t) = \lambda_{\text{tot}} c_0 \left(1 - e^{-kt}\right)$.