

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

Matériel (par groupe) : conductimètre (à étalonner), chronomètre, chlorure de tertio-butyle $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ (donc $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$) (1 mL), acétone (100 mL), eau distillée (100 mL), pipette graduée 1 mL, éprouvette graduée de 25 mL et de 50 mL, deux béchers 100 mL, agitateur magnétique, ordinateur (Régressi).

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 tertio-butyle :



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 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

On indique que dans les conditions choisies, après une phase initiale assez courte, la cinétique devient d'ordre 1 en $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ et d'ordre 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).

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 $[\text{H}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$? Utiliser ceci pour exprimer σ en fonction uniquement de $x(t)$ et de $\lambda_{\text{tot}} = \lambda_{\text{H}^+}^o + \lambda_{\text{Cl}^-}^o$.

3 - L'hypothèse d'ordre 1 implique que $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}] = c_0 e^{-kt}$ (on admet ceci, la démonstration est à faire dans la question 7).

Sous cette hypothèse, en déduire l'expression de $x(t)$, puis en déduire que

$$\boxed{\sigma(t) = \lambda_{\text{tot}} c_0 (1 - e^{-kt})}. \quad (1)$$

Bilan : pour pouvoir valider l'hypothèse d'ordre 1, il faut mesurer la conductivité $\sigma(t)$ au cours de la réaction, et vérifier si elle est bien du type $\sigma(t) = \lambda_{\text{tot}} c_0 (1 - e^{-kt})$.

Côté expérience

Nous allons donc réaliser l'expérience et suivre la conductivité au cours du temps. Le protocole consiste à préparer un bécher avec l'eau, l'autre avec C_4H_9Cl . Le lire avant de débiter :

- Préparer le conductimètre (allumage, nettoyer la cellule avec de l'eau distillée). L'étalonner en suivant la notice.
- Dans un bécher 1 de 100 mL, verser 35 mL d'eau distillée à l'aide de la petite éprouvette graduée (en deux fois si besoin). Immerger la cellule du conductimètre dans ce bécher. Mettre l'agitateur magnétique et agiter doucement.
- **Attention**, il faut éviter que le chlorure de tertiobutyle C_4H_9Cl entre en contact avec de l'eau avant le mélange des deux béchers, car cela ferait démarrer la réaction trop tôt.

Dans le bécher 2 (initialement **sec**) de 100 mL, verser 34 mL d'acétone. Utiliser pour cela la grande éprouvette graduée qui servira uniquement à cela. L'acétone sert de solvant organique pour C_4H_9Cl .

Puis verser dans ce même bécher 1,0 mL de chlorure de tertiobutyle C_4H_9Cl à l'aide de la pipette (ne jamais la rincer ! pas d'eau!).

- 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 minutes pendant 25 minutes.

4 - Réaliser le protocole ci-dessus.

Exploitation des données, validation de l'ordre 1

L'objectif est de voir si les données expérimentales permettent de valider l'hypothèse d'ordre 1, donc une loi du type (1) pour $\sigma(t)$.

5 - Entrer vos données sous Régressi, et tracer σ en fonction du temps.

6 - Essayer un fit en $a(1 - e^{-kt})$ (pour une fois on n'essaie pas de se ramener à une droite) 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 $[C_4H_9Cl](t)$

L'objectif ici est de démontrer que l'hypothèse d'ordre 1 implique $[C_4H_9Cl](t) = kc_0e^{-kt}$.

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