

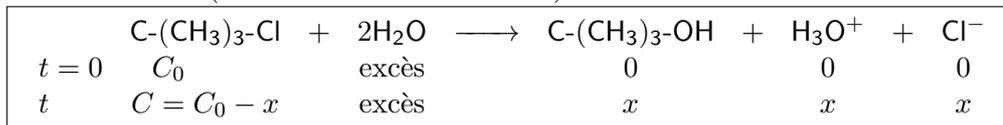
TP Cours CC2 / Corrigé

Cinétique suivie par conductimétrie

I Partie théorique

I.1 Lois d'évolution en fonction du temps

- Bilan de matière (en terme de concentration) de la réaction étudiée :



- On note $C = [C-(CH_3)_3-Cl] = [tBuCl]$.

L'avancement volumique s'identifie avec la concentration en tBuOH : $x = [tBuOH]$

I.2 Supposons la réaction d'ordre partiel 1 par rapport à tBuCl

(a) La méthode pour trouver la loi cinétique sur une concentration consiste à exprimer la vitesse de la réaction de 2 manières différentes :

Cinétique d'ordre 1 p/r à tBuCl : $v = k \cdot [tBuCl]$

Lien entre v et $v_{d,tBuCl}$: $v = \frac{1}{-1} \frac{d[tBuCl]}{dt}$

On en déduit l'éq. différentielle : $-\frac{dC}{dt} = kC$

Soit, en séparant les variables : $\frac{dC}{C} = -k \cdot dt$

On intègre entre l'instant 0 et t : $\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = -k \cdot \int_0^t dt$

On en déduit : $\ln C - \ln C_0 = -kt$, soit : $C = C_0 \cdot e^{-kt}$ et $x = C_0 - C = C_0 \cdot (1 - e^{-kt})$

(b) On en déduit la conductivité en appliquant la formule de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i$$

Il y a deux espèces chargées : H_3O^+ et Cl^-

On a donc : $\sigma = \lambda_{H_3O^+}^0 \cdot x + \lambda_{Cl^-}^0 \cdot x$

Soit : $\sigma = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot C_0 \cdot (1 - e^{-kt})$

On note σ_∞ la conductivité au bout d'un temps infini.

On a donc : $\sigma_\infty = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot C_0$

Soit : $\sigma = \sigma_\infty (1 - e^{-kt})$

(c) Pour linéariser avec Regressi, on développe pour isoler kt :

$$\sigma - \sigma_\infty = -\sigma_\infty \cdot e^{-kt} \Leftrightarrow \sigma_\infty - \sigma = \sigma_\infty \cdot e^{-kt} \Leftrightarrow \ln(\sigma_\infty - \sigma) = \ln(\sigma_\infty) - kt$$

De la forme $y = at + b$ avec $y = \ln(\sigma_\infty - \sigma)$, $a = -k$ et $b = \ln(\sigma_\infty)$

On vérifie dans ce TP que cette réaction est bien d'ordre 1.

I.3 Supposons la réaction d'ordre partiel 2 par rapport à tBuCl

(a) La méthode pour trouver la loi cinétique sur une concentration consiste à exprimer la vitesse de la réaction de 2 manières différentes :

Cinétique d'ordre 2 p/r à tBuCl : $v = k' \cdot [tBuCl]^2$

Lien entre v et $v_{d,tBuCl}$: $v = \frac{1}{-1} \frac{d[tBuCl]}{dt}$

On en déduit l'éq. différentielle : $-\frac{dC}{dt} = k' C^2$

Rq :

En réalité : $v = k_1 \cdot [H_2O]^p \cdot C$
 Mais la concentration de l'eau étant constante, on peut la rentrer dans la constante de vitesse en posant : $k = k_1 [H_2O]^p$.
 On dit qu'on a une *dégénérescence de l'ordre*.

Rq :

→ **Attention** aux unités de la formule de Kohlrausch : C_i est en $mol \cdot m^{-3}$
 → On fait la somme sur les espèces chargées.

Rq :

En réalité : $v = k'_2 \cdot [H_2O]^p \cdot C^2$
 Mais l'eau étant en excès, on a une *dégénérescence de l'ordre* : $k' = k'_2 [H_2O]^p$.

Soit, en séparant les variables : $-\frac{dC}{C^2} = k'.dt$

On intègre entre l'instant 0 et t : $\int_{C_0}^C -\frac{dC}{C^2} = k'. \int_0^t dt \rightarrow \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k't$

Soit : $\frac{1}{C_0 - x} = \frac{1}{C_0} + k't \Leftrightarrow C_0 - x = \frac{C_0}{1 + C_0 k't} \Leftrightarrow x = C_0 - \frac{C_0}{1 + C_0 k't} \rightarrow x = \frac{C_0^2 k't}{1 + C_0 k't}$

(b) On en déduit la conductivité en appliquant la formule de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i$$

On a : $\sigma = \lambda_{H_3O^+}^0 \cdot x + \lambda_{Cl^-}^0 \cdot x$

Soit : $\sigma = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot \frac{C_0^2 k't}{1 + C_0 k't}$

On a : $\sigma_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot C_0$

$$\rightarrow \sigma = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot \frac{\left(\frac{\sigma_\infty}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0}\right)^2 k't}{1 + \left(\frac{\sigma_\infty}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0}\right) k't} = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0)^2 \cdot \frac{\left(\frac{\sigma_\infty}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0}\right)^2 k't}{\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 + \sigma_\infty k't}$$

$$\rightarrow \sigma = \frac{\sigma_\infty^2 k't}{B + \sigma_\infty k't} \quad \text{avec } B = \lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0 \quad \text{et } \sigma_\infty = (\lambda_{H_3O^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot C_0$$

Rq :

On rencontre parfois la formule : $\sigma = 1000 \sum_i \lambda_i^0 C_i$ en exprimant les concentrations en $mol.L^{-1}$.

(c) Pour linéariser avec Regressi, on prend l'inverse de σ : $\frac{1}{\sigma} = \frac{B}{\sigma_\infty^2 k't} + 1$

De la forme $y = ax + b$ avec $y = \frac{1}{\sigma}$, $a = \frac{B}{\sigma_\infty^2 k'}$ et $b = \frac{1}{\sigma_\infty}$

Cette linéarisation n'est pas vérifiée par l'expérience : la réaction n'est donc pas d'ordre 2.

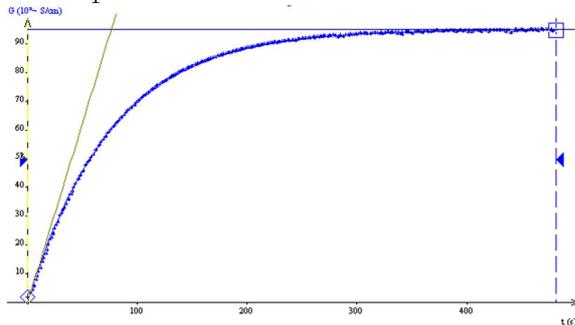
II Partie expérimentale

• Les modélisations permettent de vérifier que la cinétique est celle d'une **réaction du premier ordre**.

• Pour une température $T_1 = 293 K$, la constante de temps vaut $\tau_1 = 76,2 s$.

La constante de vitesse vaut donc :

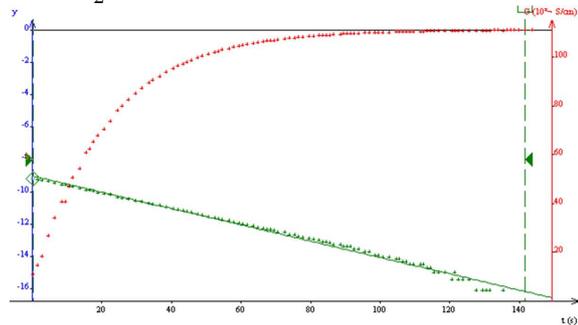
$$k_1 = \frac{1}{\tau_1} = 0,0131 s^{-1}$$



• Pour une température $T_2 = 304 K$, la constante de temps vaut $\tau_2 = 19,9 s$.

La constante de vitesse vaut donc :

$$k_2 = \frac{1}{\tau_2} = 0,050 s^{-1}$$



• Loi d'Arrhénius : $k = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k = -\frac{\mathcal{E}_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \Leftrightarrow y = ax + b$

• Si on dispose de plusieurs mesures (T_i, k_i) , une regression linéaire permet de vérifier la loi d'Arrhénius pour cette réaction et d'en déduire l'énergie d'activation correspondante $(\mathcal{E}_a = -a \cdot R)$

• Si on ne dispose que de deux mesures, en supposant la loi d'Arrhénius valable pour cette réaction, on en déduit son énergie d'activation : $\mathcal{E}_a = R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)$.

On trouve : $\mathcal{E}_a \approx 90 kJ.mol^{-1}$