

TP Cours CC2

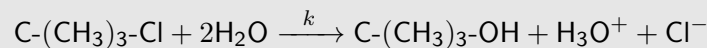
Cinétique suivie par conductimétrie

Objectifs :

Pour **caractériser la cinétique d'une réaction**, il est nécessaire de tracer la courbe : « concentration d'une espèce en fonction du temps ». Les courbes relatives aux autres espèces s'en déduisent ensuite simplement.

Pour accéder à une telle courbe, on va **utiliser la conductimétrie comme technique de suivi de la réaction**, un système d'acquisition (Regserie) et le logiciel Regressi pour effectuer le traitement de ce suivi.

On étudie dans ce TP la cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle (2-chloro-2-méthylpropane). En solution aqueuse, le chlorure de tertio-butyle (noté tBuCl) s'hydrolyse en tertio-butanol (tBuOH) et acide chlorhydrique (évidemment dissocié en solution aqueuse) :

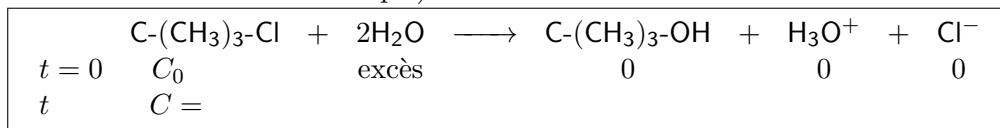


I Partie théorique

I.1 Lois d'évolution en fonction du temps

Déterminer l'expression de [tBuOH] en fonction du temps **si** la cinétique est (a) d'ordre 1 par rapport à tBuCl (constante de vitesse : k), (b) puis d'ordre 2 (constante de vitesse : k').

Pour ce faire, commencer par effectuer un bilan de quantité de matière (en termes de concentrations et d'avancement volumique) :



Rép : (a) $[\text{tBuOH}] = C_0(1 - e^{-kt})$; (b) $[\text{tBuOH}] = \frac{C_0^2 k' t}{1 + C_0 k' t}$

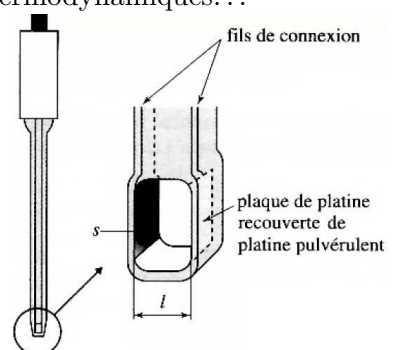
I.2 Conductimétrie : loi de Kohlrausch

Principe : La conductimétrie est une méthode physique qui permet de suivre une cinétique, de faire des titrages acido-basiques, de déterminer des constantes thermodynamiques...

Cette technique consiste à mesurer la conductance $G = \frac{1}{R}$ d'un électrolyte (solution contenant des ions, donc conductrice) entre 2 électrodes planes et parallèles.

Le conductimètre affiche la conductivité σ

$$\sigma = \frac{l}{S} \cdot G \text{ où } \begin{cases} \sigma & \text{en } S \cdot m^{-1} \\ G & \text{en } S \\ l & \text{distance entre les plaques (en } m) \\ S & \text{surface d'une plaque (en } m^2) \end{cases}$$



En solution assez diluée, on peut montrer que la conductivité d'une solution s'exprime en fonction des concentrations des diverses espèces chargées contenues dans cette solution :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 \cdot [A_i] \text{ où } \begin{cases} \sigma & \text{s'exprime en } S \cdot m^{-1} \\ [A_i] & \text{s'exprime en } mol \cdot m^{-3} \\ \lambda_i^0 & \text{s'exprime en } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \end{cases}$$

λ_i^0 est la conductivité molaire limite de l'ion A_i présent en solution.

Rq1 : *Seuls* les ions présents en solution participent à σ : il ne faut pas compter les espèces neutres puisqu'elles ne conduisent pas le courant électrique!

Attention :

La concentration de l'ion A_i s'exprime, dans cette relation, en $mol \cdot m^{-3}$ (et non pas en ~~$mol \cdot L^{-1}$~~)

Rq2 : Tous les ions présents en solution conduisent le courant électrique, et pas seulement les ions qui interviennent dans la réaction chimique considérée !

Rq3 : $K = \frac{l}{S}$ s'appelle la constante de cellule (en m^{-1}).

Rq4 : Les tables fournissent :

- soit directement λ_i^0 , la conductivité ionique molaire de l'ion A_i portant la charge z_i (positive ou négative),

- soit $\lambda_i^{*0} = \frac{1}{|z_i|} \lambda_i^0$, la conductivité ionique *équivalente* molaire, c'est-à-dire relativement à une

mole de charges de l'ion A_i . Dans ce cas : $\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i^{*0} [A_i]$ et alors : $\lambda_i^0 = |z_i| \lambda_i^{*0}$

Ex : $\lambda^0(Mg^{2+}) = 2 \cdot \lambda^{*0}(Mg^{2+}) = 2 \cdot \lambda^0(\frac{1}{2}Mg^{2+})$ ($A_i = Mg^{2+}$ et donc $z_i = 2$).

Ordre de grandeur : les tables donnent : $\lambda^0(\frac{1}{2}Mg^{2+}) = 53,1 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

D'où $\lambda^0(Mg^{2+}) = 106,2 \cdot 10^4 \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

I.3 Conductivité de la solution étudiée

Q : Montrer¹ la conductivité d'une telle solution s'exprime en fonction du temps sous la forme :
 → $\sigma = \sigma_\infty (1 - e^{-kt})$ si la cinétique est du premier ordre par rapport à tBuCl

→ $\sigma = \frac{\sigma_\infty^2 k' t}{B + \sigma_\infty k' t}$ si la cinétique est du deuxième ordre par rapport à tBuCl

avec k et k' les constantes de vitesse dans les deux cas, B une constante et σ_∞ la valeur asymptotique de σ (valeur de σ à la fin de la réaction).

II Partie pratique

II.1 Préparation du matériel et des produits chimiques

- On opérera à différentes températures (eau à température ambiante à 20°C environ puis à 35°C par exemple).

- Pour chaque température :

→ Préparer le solvant, soit 100 mL d'un mélange à 95% d'eau distillée et 5% d'acétone.

→ Le verser dans l'erenmeyer.

→ Placer l'erenmeyer dans le bain-marie thermostaté à la température désirée.

→ Mettre le conductimètre en service (voir notice du conductimètre pour régler le calibre à 400 $\mu\text{S/cm}$).

- ◆ Appuyer sur Mode pour choisir (et sur Print pour valider) : Conductivité, 400 μS , Unités $\mu\text{S/cm}$, Mesures : Auroread NON

- ◆ Appuyer sur T_{red} et sélectionner PAS de Compensation de Température

- ◆ Le conductimètre étant pré-étalonné, la lecture sur l'appareil (touche Sample) donne directement la conductivité

II.2 Système d'acquisition par liaison série (Regseries)

La liaison entre le conductimètre et l'ordinateur se fait par liaison série RS232. Le logiciel RS232 (lancé à partir de Regressi) permet de commander à partir de l'ordinateur n'importe quel appareil (conductimètre, ph-mètre...) disposant d'une liaison série RS232.

→ Vérifier que le conductimètre est relié à l'ordinateur par liaison série RS232.

→ Ouvrir le logiciel **Regressi**

→ Fichier > Nouveau > RS232. Le logiciel RS232 est alors lancé automatiquement.


→ Appareils > Type de grandeur à mesurer : conductivité.

→ Ajouter > RADIOMETER CDM 210 > OK.

1. Problème classique de concours → il faut savoir répondre à cette question.

→ **Acquisition :**


- ◆ Choisir mode d'acquisition : **balayage temporel**
- ◆ Durée : **8 min** pour l'eau à température ambiante et **3 min** pour l'eau à 35°C
- ◆ et balayage de 1 seconde.

→ Appuyer sur l'icône  (Acquérir) pour lancer l'acquisition. À la fin de l'acquisition, cliquer sur l'icône « Vers Regressi » (envoi des données vers Regressi).

→ Choisir **Nouveau fichier** pour la première acquisition et ensuite **Nouvelle page** pour les autres.

→ Taper la température en degré Celsius comme **paramètre expérimental**.

→ On bascule automatiquement dans le logiciel **Regressi**. Sauvegarder le fichier dans le répertoire de votre classe.

→ Pour refaire une autre acquisition, revenir dans le logiciel **RS232**. Relancer l'acquisition par  (Acquérir)

II.3 Manipulation

→ Quand la température des réactifs est stabilisée, placer l'erlenmeyer de solvant sur l'agitateur magnétique. Mettre une agitation modérée.

→ Y mettre le barreau (créer une agitation modérée), puis l'électrode du conductimètre. Paramétrer l'acquisition avec **RS232** : 8 minutes d'acquisition pour l'eau à température ambiante et 3 minutes pour l'eau à 35°C .

→ Attendre que le conductimètre donne une valeur stabilisée pour lancer l'acquisition. Verser alors très rapidement 1 *mL* de **tBuCl** (en utilisant une pipette bien sèche de 2 *mL*) dans l'erlenmeyer.


III Exploitation des résultats

À la fin des acquisitions, on se retrouve dans le menu principal.

III.1 Recalibrage des courbes

Le début de la réaction varie d'une page à l'autre.

→ Noter page par page les valeurs de t_0 du début de la réaction.

→ Créer un paramètre expérimental t_0 (icône ) et remplir le tableau de valeurs.

→ Définir une nouvelle fonction (icône ) : $t_1 = t - t_0$.

→ Représenter σ en fonction de t_1 . Supprimer éventuellement les points aberrants, ainsi que les points pour lesquels σ ne varie plus.

→ Noter les valeurs de σ_{∞} et les rentrer dans un paramètre expérimental σ_{inf} (majorer très légèrement pour ne pas avoir de problème plus tard de logarithme d'un nombre nul).

III.2 Détermination de l'ordre de la réaction

→ Définir trois nouvelles variables : $y_1 = \ln(\sigma_{\infty} - \sigma)$, $y_2 = \frac{1}{\sigma}$ et $\text{inv}t = \frac{1}{t_1}$

→ Tracer y_1 en fonction de t_1 , essayer une modélisation linéaire (dans les zones où une telle modélisation peut avoir un sens!!!).

→ Tracer y_2 en fonction de $\text{inv}t$, essayer une modélisation linéaire (même remarque que précédemment).

→ Noter les écarts relatifs indiqués dans chaque cas par le logiciel. Conclure.

III.3 Loi d'Arrhenius

Chercher à modéliser k sous la forme $\ln k = \ln A - \frac{\mathcal{E}_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$ en utilisant les résultats des différents groupes, T étant la température absolue et $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits. Calculer l'énergie d'activation. Conclure.