

CTM – TP 4

Suivi d'une cinétique par conductimétrie

Étude de l'effet de la température

Objectifs :

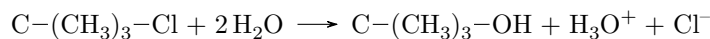
- suivre une cinétique de réaction par conductimétrie,
- déterminer un ordre partiel de réaction, après dégénérescence de l'ordre, en validant une hypothèse (méthode intégrale),
- suivre la réaction à différentes températures pour déterminer l'énergie d'activation.

Vous devez réviser avant le TP les chapitres de Cours et les TD qui traitent de ces questions.

I - Préparation

I.1 - Hydrolyse du chlorure de tertibutyle

Le chlorure de tertibutyle (2-chloro-2-méthylpropane) réagit de façon quasi-totale avec l'eau pour donner du tertibutanol et de l'acide chlorhydrique (entièrement dissocié en solution aqueuse), selon l'équation-bilan :



Pour simplifier les notations, on notera respectivement tBuCl et tBuOH le chlorure de tertibutyle et le tertibutanol.

On note x l'avancement volumique de la réaction, c'est-à-dire $x = \frac{\xi}{V}$. Remplir le tableau d'avancement suivant :

(concentrations)	tBuCl	+	2 H ₂ O	→	tBuOH	+	H ₃ O ⁺	+	Cl ⁻
À $t = 0$	C_0		Large excès		0		0		0
À t									
À t infini									

I.2 - Étude de la cinétique

La réaction admet un ordre. On a donc a priori : $r = k(T)[\text{tBuCl}]^p [\text{H}_2\text{O}]^q$.

Si on suppose que l'eau est introduite en très large excès, il y a dégénérescence de l'ordre :

$$r = k(T)[\text{H}_2\text{O}]^q [\text{tBuCl}]^p \approx k(T)[\text{H}_2\text{O}]_0^q [\text{tBuCl}]^p = k_{app}(T)[\text{tBuCl}]^p$$

Montrer que

- si $p = 1$, alors $\forall t \geq 0$, $x(t) = C_0 (1 - e^{-k_{app}(T)t})$,
- si $p = 2$, alors $\forall t \geq 0$, $\frac{1}{x(t)} = \frac{1}{k_{app}(T)C_0^2 t} + \frac{1}{C_0}$.

Une étude de la cinétique de réaction peut donc nous donner accès à l'ordre partiel p par rapport au chlorure de tertibutyle et à la constante de vitesse apparente k_{app} qui dépend de la température et de la concentration initiale en eau.

I.3 - Étude de la conductivité

Déterminer l'expression de la conductivité γ de la solution en fonction des concentrations des espèces conductrices, puis en fonction de l'avancement volumique. En déduire que :

- si l'ordre p est égal à 1, $\forall t \geq 0$, $\ln(\gamma_\infty - \gamma(t)) = \ln(\gamma_\infty) - k_{app}(T)t$,
- si l'ordre p est égal à 2, $\forall t \geq 0$, $\frac{1}{\gamma(t)} = \frac{B}{\gamma_\infty^2 k_{app}(T)} \frac{1}{t} + \frac{1}{\gamma_\infty}$.

On peut donc déterminer l'ordre de réaction par la méthode intégrale (hypothèse sur l'ordre et validation a posteriori) :

- Si $\ln(\gamma_\infty - \gamma) = f(t)$ est une droite, l'ordre 1 est validé.
- Si $\frac{1}{\gamma} = g\left(\frac{1}{t}\right)$ est une droite, l'ordre 2 est validé.

II - Partie expérimentale

- Mettre 100 mL de solution eau (95 %) / acétone (5 %) dans un bécher.
- Placer le bécher dans le bain-marie thermostaté à 40 °C.

Recommencer les étapes précédentes avec un bécher placé dans le bain-marie à 60 °C.

On réalise l'expérience *d'abord avec la solution à 40 °C*.

Démarrer LatisPro. Brancher la sonde conductimétrique sur la centrale d'acquisition SYSAM-CAMPUS. LatisPro doit reconnaître automatiquement le conductimètre et proposer un choix de signaux : choisir « conductivité ». Mettre la sonde dans l'eau distillée. LatisPro demande alors la gamme de mesure, sélectionner 250 $\mu\text{S cm}^{-1}$, et propose ensuite un étalonnage ; calibrer avec la solution de KCl à 0,001 mol L⁻¹ (pour ce type d'expériences où seules les variations de conductivité sont importantes, et non pas la valeur exacte, un étalonnage précis n'est cependant pas absolument nécessaire). Une fois cette procédure réalisée, la bande lumineuse verticale du boîtier SYSAM-CAMPUS correspondant au connecteur USB connecté au conductimètre doit alors être éclairée en rouge, indiquant que l'entrée est utilisée.

Cocher la case « Ajouter les courbes ». Régler l'acquisition à 150 points pour une durée totale de 5 minutes.

Une fois la température du contenu du bécher stabilisée :

- Placer le bécher sur le socle d'agitation magnétique et introduire un agitateur. Créer une agitation modérée. Mettre la sonde de conductivité dans le bécher. Attendre quelques secondes. Préparer une prise de 1 mL de chlorure de tertio-butyle.
- Lancer l'acquisition (F10) tout en versant *très rapidement* 1 mL de tertio-butyle dans le bécher.

À la fin de l'acquisition, enregistrer votre document dans le dossier PTISI du Bureau.

III - Exploitation des résultats

III.1 - Traitement préalable des données

Vous avez normalement deux courbes « conductance » et « conductivité ». Ces deux courbes sont identiques à l'unité près. On propose un traitement préalable des données, pour éviter les singularités mathématiques et éliminer les phénomènes non interprétables dans le cadre de la théorie simple étudiée au cours de ce TP.

- Dans le menu Traitement de LatisPro, sélectionner « Lissage » et lisser la courbe de conductivité en la glissant-déposant. Ce traitement permet d'éliminer les fluctuations de valeurs d'aspect aléatoire en effectuant en chaque point une moyenne des valeurs sur un intervalle de temps. Plus le lissage est fort, plus l'intervalle de temps utilisé pour faire la moyenne est grand.
- À partir du menu « Fichier » de LatisPro, exporter les données de la courbe conductivité lissée dans un format compatible avec un tableur-grapheur (format csv). Enregistrer les données dans le répertoire PTSI du Bureau. Ouvrir ensuite le fichier dans un tableur-grapheur pour commencer à traiter les données.
- Éliminer toutes les lignes du tableau comportant une valeur de conductivité négative (qui n'ont aucun sens).
- Remplacer la première valeur de temps par la valeur 0,2s, de façon à éviter une trop grande divergence de la valeur de l'inverse du temps dans la partie III.2. (Un autre argument est que le conductimètre a un temps de réponse d'au moins 0,2s, et ne peut donc pas dans la pratique détecter une variation de la conductivité avant quelques dixièmes de secondes.)
- Relever la conductivité maximale de la conductivité γ_∞ et noter cette valeur en la majorant de 10 % pour éviter les singularités mathématiques (logarithme d'une grandeur nulle ou négative par exemple) dans la partie III.2.
- Relever la première valeur constituant un maximum local de la conductivité, c'est-à-dire qui est suivie d'au moins deux points de valeurs égales ou inférieures. Éliminer du tableur toutes les valeurs *qui suivent* cette valeur maximale. Ces valeurs sont dues au refroidissement de la solution ou à des fluctuations aléatoires des mesures non interprétables dans le cadre du modèle simple étudié.

III.2 - Construction des représentations linéarisées de la conductivité et validation de l'ordre

On analyse uniquement les données de l'expérience à 40 °C par la méthode intégrale.

Grâce au tableur, créer les colonnes de données correspondant aux fonctions f et g . (Pour la fonction f , γ_∞ est la valeur numérique de la conductivité maximale relevée précédemment.) Tracer :

$$\ln(\gamma_\infty - \gamma) = f(t) \quad \text{et} \quad \frac{1}{\gamma} = g\left(\frac{1}{t}\right)$$

Sur chacune des courbes : ajouter des « barres d'incertitudes en y » à $\pm 5\%$ et une courbe de tendance linéaire. Conclure.

III.3 - Détermination de la constante de vitesse apparente

On retourne maintenant sous LatisPro et on exploite la courbe de la *conductivité en fonction du temps*. L'ordre de réaction étant dégénéré à 1, on peut obtenir *deux* estimations de la constante apparente de vitesse :

- grâce à la méthode de la tangente à l'origine,
- grâce à la pente de régression de la méthode intégrale d'ordre 1.

Déterminer les deux estimations de la constante de vitesse.

IV - Calcul de l'énergie d'activation

Recommencer les manipulations décrites au II et au III (sauf le III.2) pour :

- la solution à température ambiante (inutile de placer le bécher dans un bain-marie) avec une durée d'acquisition de 15 minutes ;
- la solution à 60 °C avec une durée d'acquisition de 3 minutes.

À l'aide des valeurs de constantes apparentes de vitesse obtenues par modélisation, déterminer l'énergie d'activation. Si on dispose de seulement 2 valeurs à 2 températures différentes, déterminer l'énergie d'activation comme vu en TD. Si on dispose de 3 valeurs, on peut entrer dans un tableur/graphueur les valeurs utiles (c'est-à-dire les couples $(\ln(k_{app}) ; 1/T)$ et déterminer les paramètres de la fonction affine $\ln(k_{app}) = f(1/T)$ grâce à DROITEREG. La pente permet de calculer l'énergie d'activation.

V - Cahier de laboratoire

Le compte-rendu de votre travail pratique doit :

- synthétiser le protocole expérimental, et expliquer rapidement pourquoi les conditions de dégradation d'ordre sont respectées (relever ou demander les valeurs utiles lors de la séance) ; on donne la densité du chlorure de tertiobutyle : 0,842,
- expliquer pourquoi on ajoute 5 % d'acétone à l'eau, alors que cette espèce chimique ne participe pas à la réaction mais sachant que l'acétone est une espèce non protique, polaire et soluble dans l'eau et que le chlorure de tertiobutyle est une espèce non protique, polaire et peu soluble dans l'eau,
- résumer les démonstrations théoriques de la partie I,
- la valeur de l'ordre retenu par la méthode intégrale et la justification quant à la validation de l'ordre,
- quand cela est possible l'estimation de la durée nécessaire pour que la tangente à la courbe de conductivité en fonction du temps atteigne la valeur asymptotique,
- dans tous les cas, la valeur de la constante de temps issue de la modélisation par une fonction de croissance exponentielle adaptée,
- donner le calcul (ou le résultat de linéarisation par DROITEREG) de l'énergie d'activation.