

Correction CTM – TP 4

Suivi d'une cinétique par conductimétrie

Correction de la partie expérimentale

Remarques préliminaires :

- La masse molaire du chlorure de tertiobutyle est $M(\text{tBuCl}) = 9 \times 1 + 4 \times 12 + 1 \times 35 = 92 \text{ g mol}^{-1}$, sa masse volumique est $\rho(\text{tBuCl}) = 842 \text{ g L}^{-1}$, sa concentration initiale est donc, compte-tenu de la dilution initiale

$$[\text{tBuCl}]_0 = \frac{1}{100} \frac{\rho(\text{tBuCl})}{M(\text{tBuCl})} = \frac{1}{100} \frac{842 \text{ g L}^{-1}}{92 \text{ g mol}^{-1}} \approx 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

La masse molaire de l'eau est $M(\text{H}_2\text{O}) = 2+16 = 18 \text{ g mol}^{-1}$, sa masse volumique est $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 10^3 \text{ g L}^{-1}$, sa concentration initiale est donc, compte-tenu de la dilution initiale

$$[\text{H}_2\text{O}]_0 = \frac{95}{100} \frac{99}{100} \frac{\rho(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{95}{100} \frac{99}{100} \frac{10^3 \text{ g L}^{-1}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \approx 52 \text{ mol L}^{-1}$$

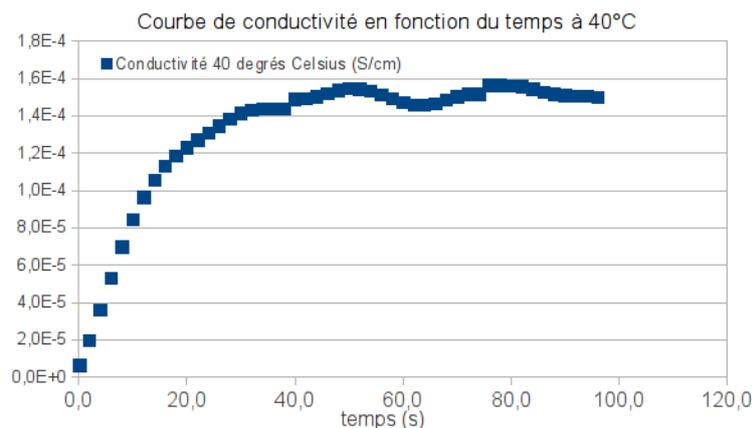
On a ainsi $[\text{tBuCl}]_0 \ll [\text{H}_2\text{O}]_0$, il y a donc bien dégénérescence d'ordre.

- Le tBuCl n'est pas soluble dans l'eau, mais le tBuCl et l'eau sont tous les deux solubles dans l'acétone : la présence d'acétone améliore donc le contact entre les deux réactifs.
- On rappelle les résultats de la partie préparation :
 - si $p = 1$, $\ln(\gamma_\infty - \gamma(t)) = \ln(\gamma_\infty) - k_{app}(T)t$,
 - si $p = 2$, $\frac{1}{\gamma(t)} = \frac{B}{\gamma_\infty^2 k_{app}(T)} \frac{1}{t} + \frac{1}{\gamma_\infty}$.

III - Exploitation des résultats

III.1 - Traitement préalable des données

On récupère les données de conductivité en fonction du temps acquises à 40 °C, ce qui nous permet de tracer la courbe : $\gamma = f(t)$:



En exploitant le tableau de données complet, on trouve une valeur de conductivité maximale égale à $156,8 \mu\text{S cm}^{-1}$, on retiendra cette valeur augmentée de 10 % pour γ_∞ , soit $\underline{\gamma_\infty = 172 \mu\text{S cm}^{-1}}$.

La première valeur de temps est rentrée à la main et fixée à 0,2s pour éviter les divisions par zéro ou par une valeur trop petite pour être correctement représentée graphiquement.

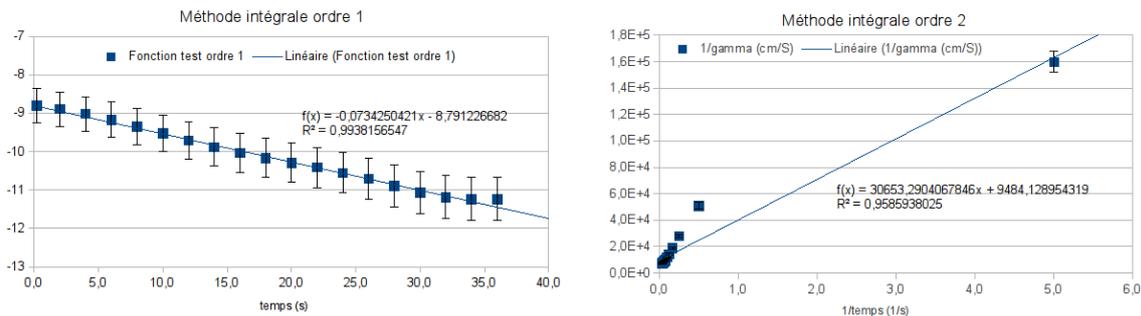
La valeur à $t = 34 \text{ s}$ est la première à partir de laquelle au moins deux valeurs immédiatement consécutives sont égales ou inférieures. Les valeurs suivantes ne sont pas prises en compte pour les fonctions de test de la méthode intégrale.

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

On ajoute deux colonnes aux données du tableau : une correspondant à la fonction test de l'ordre 1, c'est à-dire $\ln(\gamma_\infty - \gamma)$ et la seconde qui correspond à la fonction test de l'ordre 2, soit l'inverse de la conductivité. Un extrait du tableau résultant est donné ci-dessous :

Temps (s)	Conductivité 40 degrés Celsius (S/cm)	Fonction test ordre 1	inverse du temps (1/s)	1/gamma (cm/S)
0,2	0,0000063	-8,80E+00	5,00E+00	1,60E+05
2,0	0,0000197	-8,89E+00	5,00E-01	5,07E+04
4,0	0,0000358	-9,02E+00	2,50E-01	2,79E+04
6,0	0,0000530	-9,17E+00	1,67E-01	1,89E+04
8,0	0,0000696	-9,35E+00	1,25E-01	1,44E+04
10,0	0,0000842	-9,53E+00	1,00E-01	1,19E+04
12,0	0,0000962	-9,71E+00	8,33E-02	1,04E+04
14,0	0,0001056	-9,88E+00	7,14E-02	9,47E+03

Les deux courbes de test de la méthode intégrale sont représentées ci-dessous avec des « barres d'incertitudes » de $\pm 5\%$ en conductivité pour tenir compte des incertitudes de mesures (elles sont trop petites pour être bien vues sur la deuxième courbe). Chaque courbe est accompagnée de sa courbe de régression affine. **Si la courbe de régression affine passe par la totalité des intervalles d'incertitudes, alors le modèle affine est compatible avec la courbe expérimentale.** Avec ce critère, on comprend que c'est l'ordre 1 qui est compatible ; l'ordre 2, bien que menant à un coefficient de détermination élevé, n'est pas satisfaisant pour deux raisons : son allure générale n'est pas affine ; la courbe de régression ne passe quasiment jamais par les intervalles d'incertitudes.



III.3 - Constantes de vitesse et énergie d'activation

Une fois déterminée la compatibilité de l'ordre 1 par la méthode intégrale, il est facile d'obtenir les mesures de la constante de vitesse apparente :

- soit en traçant avec LatisPro les tangentes à l'origine des courbes de conductivité en fonction du temps ; la durée nécessaire pour que cette tangente coupe la valeur asymptotique de la conductivité est $1/k_{app}$ car l'évolution est d'ordre 1 ;
- soit en prenant l'opposé de la pente de régression de la méthode intégrale d'ordre 1.

D'après la loi d'Arrhénius la courbe $\ln k_{app} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, avec la température T exprimée en kelvin a une pente $a = -\frac{E_a}{R}$. On détermine cette pente à la main si on ne dispose que deux valeurs, ou grâce à DROITEREG si on dispose de 3 valeurs ou plus. On obtient facilement $E_a = -Ra$. On mesure les valeurs suivantes :

	Ambiante	40 °C	60 °C
T (K)	298	313	333
k_{app} (s^{-1})	0,0101	0,0734	0,3256
$1/T$ (K^{-1})	0,00336	0,00319	0,00300
$\ln(k_{app})$	-4,596	-2,611	-1,122

Après régression affine sous la forme $\ln k_{app} = a\frac{1}{T} + b$ on trouve $a = -9784 \text{ K}$ d'où $E_a = 81,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.