Correction CTM – TP 4

Suivi d'une cinétique par conductimétrie
Correction de la préparation

I - Préparation

I.1 - Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

(concentrations)	tBuCl	+	$2\,H_2O$	$\rightarrow$	tBuOH	+	H_3O^+	+	Cl^-
À $t=0$	C_0		Large excès		0		0		0
À t	$C_0 - x(t)$				$x(t)$		$x(t)$		$x(t)$
À t infini	0				C_0		C_0		C_0

I.2 - Étude de la cinétique

On a :

$$r = k_{app}(T)[\mathrm{tBuCl}]^p \quad \text{avec} \quad k_{app}(T) = k(T)[\mathrm{H_2O}]_0^q$$

— Si $p=1$, alors $\forall t \geq 0$, $r = -\frac{\mathrm{d[tBuCl]}}{\mathrm{d}t} = k_{app}(T)[\mathrm{tBuCl}]$ qui, en intégrant, donne $[\mathrm{tBuCl}](t) = [\mathrm{tBuCl}]_0\, e^{-k_{app}(T)t}$. D'après le tableau d'avancement, on a $[\mathrm{tBuCl}](t) = C_0 - x(t)$, on en déduit

$$\forall t \geq 0, \boxed{x(t) = C_0\left(1 - e^{-k_{app}(T)t}\right)}$$

.

— Si $p=2$, alors $\forall t \geq 0$, $r = -\frac{\mathrm{d[tBuCl]}}{\mathrm{d}t} = k_{app}(T)[\mathrm{tBuCl}]^2$ qui s'intègre en $\dfrac{1}{[\mathrm{tBuCl}]} = k_{app}(T)t + \dfrac{1}{[\mathrm{tBuCl}]_0}$. En utilisant les expressions entre concentration et avancement volumique du tableau d'avancement, on trouve

$$\forall t \geq 0, \boxed{\frac{1}{x(t)} = \frac{1}{k_{app}(T)C_0^2 t} + \frac{1}{C_0}}$$

.

I.3 - Étude de la conductivité

Les seules espèces qui conduisent l'électricité sont les espèces chargées électriquement donc ici les ions hydronium et chlorure. On a donc :

$$\forall t \geq 0,\ \gamma(t) = \lambda^\circ_{\mathrm{H_3O^+}}[\mathrm{H_3O^+}] + \lambda^\circ_{\mathrm{Cl^-}}[\mathrm{Cl^-}] \quad \text{soit} \quad \gamma(t) = (\lambda^\circ_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda^\circ_{\mathrm{Cl^-}})x(t)$$

.

On a également $\gamma_\infty = \lim\limits_{t\to+\infty} \gamma(t) = (\lambda^\circ_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda^\circ_{\mathrm{Cl^-}})C_0$ et donc $\boxed{\gamma(t) = \gamma_\infty \dfrac{x(t)}{C_0}}$.

En réutilisant les résultats de la partie précédente, on trouve bien :

— si $p=1$, $\forall t \geq 0$, $e^{-k_{app}(T)t} = 1 - \frac{x}{C_0} = 1 - \frac{\gamma(t)}{\gamma_\infty}$ soit, en linéarisant en appliquant le logarithme,

$$\boxed{\ln(\gamma_\infty - \gamma(t)) = \ln(\gamma_\infty) - k_{app}(T)t}.$$

— si $p=2$, $\forall t \geq 0$, $\dfrac{1}{x(t)} = \dfrac{\gamma_\infty}{C_0\gamma(t)} = \dfrac{1}{k_{app}(T)C_0^2 t} + \dfrac{1}{C_0}$ soit

$$\boxed{\frac{1}{\gamma(t)} = \frac{B}{\gamma_\infty^2 k_{app}(T)}\frac{1}{t} + \frac{1}{\gamma_\infty}} \quad \text{avec} \quad B = \frac{\gamma_\infty}{C_0} = \lambda^\circ_{\mathrm{H_3O^+}} + \lambda^\circ_{\mathrm{Cl^-}}.$$