

Correction du TP S1.5 : Cinétique d'une hydrolyse suivie par conductimétrie

2. Équation cinétique et conductimétrique

– le tableau d'avancement de la réaction à volume constant en mol.L⁻¹ :

	RCl	+ 2 H₂O	= ROH	+ Cl⁻	+ H₃O⁺
EI (t = 0)	a	excès	0	0	0
t quelconque	a - x		x	x	x
EF (t → ∞)	0		a	a	a

– la relation entre la conductivité et les concentrations des ions présents (à EI σ_0 , à t $\sigma(t)$, à EF σ_∞) ;
de manière générale les seuls ions présents sont H₃O⁺ et Cl⁻ => $\sigma = \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-]$

à t = 0 (EI) si on néglige les ions de l'eau $\Leftrightarrow \sigma_0 = 0 \text{ mS.cm}^{-1}$

à t quelconque : $\sigma(t) = \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) [\text{H}_3\text{O}^+]_{(t)} + \lambda^\circ(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-]_{(t)} = \{\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)\} x$

à t_∞ ; $[\text{H}_3\text{O}^+]_\infty = [\text{Cl}^-]_\infty = a \Leftrightarrow \sigma_\infty = \{\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)\} a$

– l'équation cinétique pour l'ordre 1 (RCl) ; $v = -\frac{d[\text{RCl}]}{dt} = k'[\text{RCl}]$

Ici on fait l'hypothèse que le réactif H₂O est en large excès et que sa concentration est constante.

– la solution a une forme exponentielle : $[\text{RCl}] = [\text{RCl}]_0 \times e^{-k't}$ ou $(a - x) = a e^{-k't}$

– la relation affine que l'on doit normalement vérifier est : $\Rightarrow \ln([\text{RCl}]) = \ln(a) - k't$

– $\sigma(t) = \{\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)\} x$ et $x = a (1 - e^{-k't})$

donc $\sigma(t) = \{\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)\} a (1 - e^{-k't}) = \sigma_\infty (1 - e^{-k't})$ qui tend vers une asymptote horizontale à σ_∞ .

– cela revient à étudier la relation : $\ln\left(\frac{[\text{RCl}]_0}{[\text{RCl}]}\right) = k't \Rightarrow \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k't$

– on déduit : $\ln\left(\frac{\frac{\sigma_\infty}{\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)}}{\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-)}}\right) = \ln\left(\frac{\sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma}\right) = k't$ que l'on étudie par régression linéaire.

3.2. Prise des mesures pour un mélange de solvants (Cf. page ci-contre)

4. Exploitation des mesures

4.1. Détermination des constantes de vitesse

On étudie par régression linéaire la fonction : $y = \ln\left(\frac{\sigma_\infty}{\sigma_\infty - \sigma(t)}\right) = f(t)$ telle que la pente est égale à la constante de vitesse k' de la réaction.

On calcule pour chaque point expérimental $k' = y/t$ et on détermine leur moyenne $\overline{k'}$ et leur écart-type pour en déduire $u(\overline{k'})$ en divisant par $\sqrt{(n)}$.

θ (°C)	24	28	32	24	28	32
(s)	(mS.cm ⁻¹)	(mS.cm ⁻¹)	(mS.cm ⁻¹)			
t	$\sigma A1$	$\sigma A3$	$\sigma A4$	yA1	yA3	yA4
40	0,12	0,36	1	0,0190	0,0311	0,0572
60	0,17	0,49	1,31	0,0271	0,0426	0,0756
80	0,22	0,62	1,63	0,0347	0,0543	0,0949
100	0,27	0,81	1,96	0,0422	0,0715	0,1153
120	0,32	0,95	2,26	0,0503	0,0844	0,1342
140	0,37	1,14	2,56	0,0586	0,1021	0,1534
160	0,42	1,24	2,86	0,0662	0,1120	0,1730
180	0,46	1,38	3,15	0,0736	0,1253	0,1924
200	0,51	1,53	3,45	0,0818	0,1393	0,2128
220	0,55	1,67	3,73	0,0892	0,1532	0,2322
240	0,6	1,81	4	0,0968	0,1672	0,2513
260	0,64	1,94	4,28	0,1043	0,1805	0,2715
280	0,68	2,08	4,57	0,1237	0,1950	0,2929
300	0,72	2,21	4,86	0,1326	0,2086	0,3147
320	0,76	2,34	5,11	0,1413	0,2223	0,3339
340	0,81	2,47	5,37	0,1499	0,2362	0,3543
360	0,85	2,61	5,64	0,1585	0,2514	0,3759
380	0,9	2,74	5,93	0,1674	0,2658	0,3996
400	0,95	2,87	6,15	0,1762	0,2803	0,4180
420	1	2,99	6,42	0,1842	0,2939	0,4411
440	1,05	3,13	6,66	0,1929	0,3101	0,4620
460	1,09	3,25	6,9	0,2020	0,3241	0,4834
infini	6,4	11,7	18			
penne = \bar{k}^2 (s ⁻¹)				4,13.10 ⁻⁴	7,07.10 ⁻⁴	10,9.10 ⁻⁴
u(\bar{k}^2) (s ⁻¹)				3,2.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁶	2,0.10 ⁻⁵

Tableau des mesures et des fonctions y à 3 températures

4.2. Détermination de l'énergie d'activation

θ (°C)	24	25	27	28	31	32	34	38
k' (s ⁻¹)	4,1.10 ⁻⁴	4,8.10 ⁻⁴	6,5.10 ⁻⁴	7,1.10 ⁻⁴	9,8.10 ⁻⁴	11.10 ⁻⁴	14.10 ⁻⁴	20.10 ⁻⁴
1/T (K ⁻¹)	3,37.10 ⁻³	3,36.10 ⁻³	3,33.10 ⁻³	3,32.10 ⁻³	3,29.10 ⁻³	3,28.10 ⁻³	3,23.10 ⁻³	3,22.10 ⁻³
ln k'	- 7,80	- 7,64	- 7,34	- 7,25	- 6,93	- 6,81	- 6,57	- 6,21

La régression linéaire de $\ln k' = f(1/T)$ donne la pente = a = - 1,04.10⁴ K et $y_0 = 27,3$

$$E_a = - a \times R = 8,6.10^4 \text{ J.mol}^{-1} = 86 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } A = \exp(y_0) = 7.10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow k'(T) = 7.10^{11} \exp\left(-\frac{1,04.10^4}{T}\right)$$