Chapitre 3

Exercices : corrigé

Exercice 11 : détermination de l'ordre d'une réaction

Le 2-chloro-2-méthylpropane $(CH_3)_3CCl$ est hydrolysé suivant la réaction totale :

$$\mathbf{(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^-}$$

On veut suivre l'évolution de la réaction par conductimétrie.
On rappelle que la conductivité s de la solution est donnée par l'expression :

$$\sigma = \sum_i \lambda°_i . C_i$$

Où C_i est la concentration de l'ion i exprimée en $mol.L^{-1}$ et $\lambda_i°$ la conductivité molaire à dilution infinie de l'ion i. $\lambda_i°$ est propre à chaque ion.

1) La réaction est d'ordre 1 par rapport à $(CH_3)_3CCl$. Exprimer alors la vitesse de la réaction.

2) C est la concentration de $(CH_3)_3CCl$ à l'instant t et C_0 est la concentration de $(CH_3)_3CCl$ à l'instant t = 0 : $[(CH_3)_3CCl]_0 = C_0$ et $[(CH_3)_3CCl] = C$. Etablir alors la relation entre C, C_0, k, et t si la réaction est d'ordre 1.

La difficulté ici est que l'on mesure la conductivité σ alors que l'on a besoin de connaître en fait la concentration C à l'instant t.

3) Compléter un tableau d'avancement très clair, comme celui proposé ci-dessous :

	$2\ H_2O$ +	$(CH_3)_3CCl$	→	$(CH_3)_3COH$ +	H^+ +	Cl^-
t = 0	excès	C_0		0	0	0
t	excès	C		....	....	....
t_∞	excès	....		....	....	....

et exprimer alors :

- La conductivité de la solution à la date t, notée σ
- La conductivité de la solution lorsque t tend vers l'infini, notée σ_∞.

4) Que vaut $\dfrac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}$?

5) En déduire alors que $\mathrm{Ln}\left(\dfrac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -k.t$

On enregistre σ en fonction du temps t, et les valeurs de $y = \ln(\dfrac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}) = f(t)$ sont données dans le tableau suivant :

t(s)	0	29	60	80	100	120
y	0	- 0,34	- 0,66	-0,89	- 1,13	- 1,33

6) Vérifier par une régression linéaire que la réaction est bien d'ordre 1. On indiquera bien les résultats de la modélisation. En déduire k et son unité.

1) La réaction est d'ordre 1 par rapport à $(CH_3)_3CCl$. Exprimer alors la vitesse de la réaction.

v = k.[$(CH_3)_3CCl$]

2) C est la concentration de $(CH_3)_3CCl$ à l'instant t et C_0 est la concentration de $(CH_3)_3CCl$ à l'instant t = 0 : $[(CH_3)_3CCl]_0 = C_0$ et $[(CH_3)_3CCl] = C$. Etablir alors la relation entre C, C_0, k, et t si la réaction est d'ordre 1.

$v = k.[(CH_3)_3CCl] = - d[(CH_3)_3CCl]/dt$

$d[(CH_3)_3CCl]/[(CH_3)_3CCl] = - k.dt$

$\mathrm{Ln}([(CH_3)_3CCl]/[(CH_3)_3CCl]_0) = - k.t$ soit en utilisant les notations du texte :

$\mathrm{Ln}(C/C_0) = - k.t$

La difficulté ici est que l'on mesure la conductivité σ alors que l'on a besoin de connaître en fait la concentration C à l'instant t.

3) Compléter un tableau d'avancement très clair, comme celui proposé ci-dessous :

	$2\ H_2O$	+ $(CH_3)_3CCl$	$\rightarrow$ $(CH_3)_3COH$	+ H^+	+ Cl^-
t = 0	excès	C_0	0	0	0
t	excès	$C=C_0-x$	x	x	x
t∞	excès	$0=C_0-x_\infty$	x_∞	x_∞	x_∞

x est l'avancement volumique : $x = C_0 - C$
x_∞ est l'avancement volumique au bout d'un temps très long, et on remarque que :
$x_\infty = C_0$

et exprimer alors :

La conductivité de la solution à la date t, notée σ

$\sigma = \lambda_{H+}°[H^+] + \lambda_{Cl-}°[Cl^-]$ $\qquad$ $\sigma = \lambda_{H+}°(x) + \lambda_{Cl-}°(x)$

$\sigma = \lambda_{H+}°(C_0 - C) + \lambda_{Cl-}°(C_0 - C)$ $\qquad$ $\boldsymbol{\sigma = (\lambda_{H+}° + \lambda_{Cl-}°)(C_0 - C)}$

La conductivité de la solution lorsque t tend vers l'infini, notée σ_∞.

$\sigma_\infty = \lambda_{H+}°[H^+]_\infty + \lambda_{Cl-}°[Cl^-]_\infty$ $\qquad$ $\sigma_\infty = \lambda_{H+}°(x_\infty) + \lambda_{Cl-}°(x_\infty)$

$\sigma_\infty = \lambda_{H+}°(C_0) + \lambda_{Cl-}°(C_0)$ $\qquad$ $\boldsymbol{\sigma_\infty = (\lambda_{H+}° + \lambda_{Cl-}°)(C_0)}$

4) Que vaut $\dfrac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}$?

$\sigma_\infty - \sigma = (\lambda_{H+}° + \lambda_{Cl-}°)(C_0) - (\lambda_{H+}° + \lambda_{Cl-}°)(C_0 - C)$
$\sigma_\infty - \sigma = (\lambda_{H+}° + \lambda_{Cl-}°)(C_0 - C_0 + C)$

$\sigma_\infty - \sigma = (\lambda_{H+}° + \lambda_{Cl-}°)(C)$
$\sigma_\infty = (\lambda_{H+}° + \lambda_{Cl-}°)(C_0)$

Ainsi, il vient : $\boldsymbol{(\sigma_\infty - \sigma)/\sigma_\infty = C/C_0}$

5) En déduire alors que $Ln\left(\dfrac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -k.t$

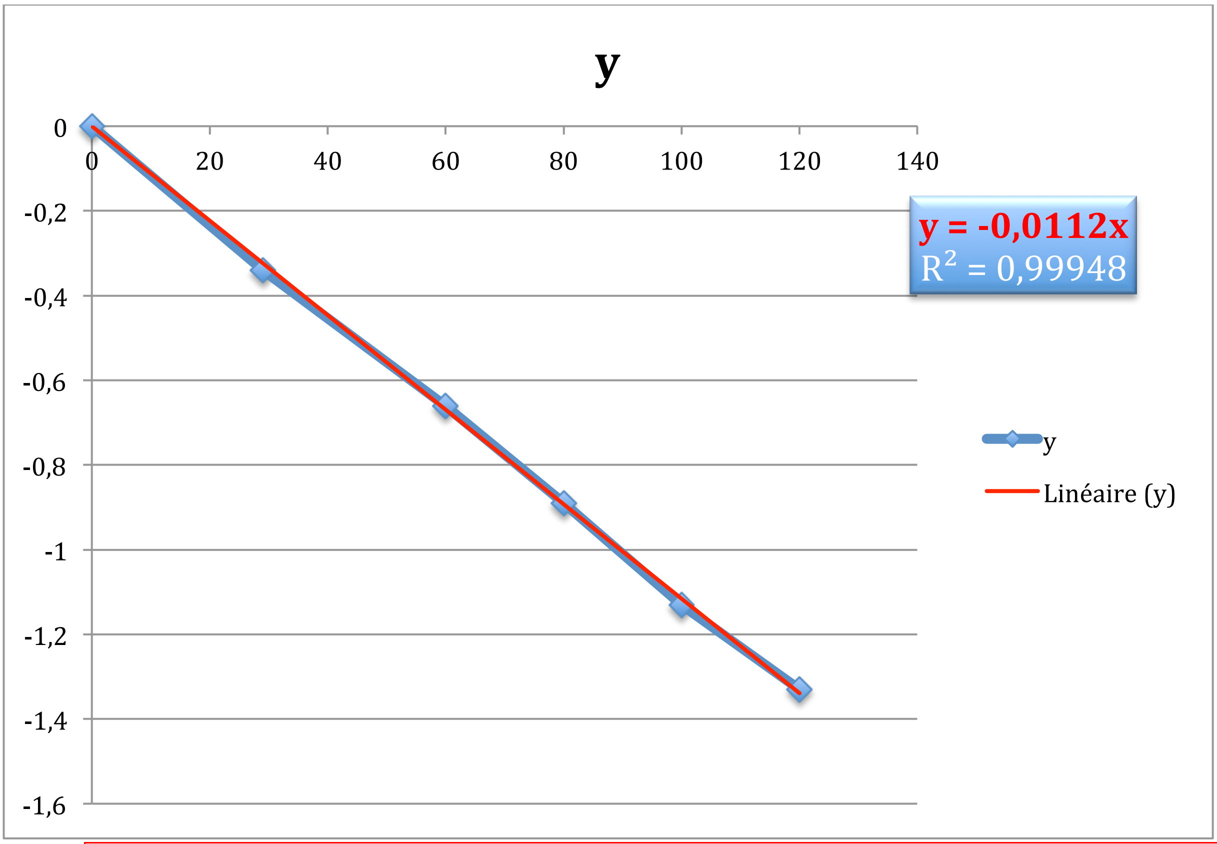
Comme $Ln(C/C_0) = - k.t$, alors évidemment :

$$Ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}\right) = -k.t$$

On enregistre σ en fonction du temps t, et les valeurs de $y = \ln(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty}) = f(t)$ sont données dans le tableau suivant :

t(s)	0	29	60	80	100	120
y	0	-0,34	-0,66	-0,89	-1,13	-1,33

6) Vérifier par une régression linéaire que la réaction est bien d'ordre 1. On indiquera bien les résultats de la modélisation. En déduire k et son unité.



Nous obtenons bien une droite dont la pente est –k :

k = 1,12.10^{-2} min^{-1}