Méthode de Guggenheim

Hugo Bessone

École normale supérieure

Approche usuelle

Considérons la réaction suivante dont on veut suivre la cinétique :

$$^{t}\mathrm{BuCl} + \mathrm{H_2O} \xrightarrow{\mathrm{k}} {}^{t}\mathrm{BuOH} + \mathrm{H^+} + \mathrm{Cl^-}$$

Cette transformation est suivie par conductimétrie, étant donné qu'elle conduit à la formation d'ions à partir d'espèces non chargées. Dans les conditions usuelles de suivi, on se place en large excès d'eau, si bien que la loi cinétique peut s'écrire de la façon suivante :

$$v = -\frac{\mathrm{d}[{}^{t}\mathrm{BuCl}]}{\mathrm{d}t} = k[{}^{t}\mathrm{BuCl}]^{\alpha}[\mathrm{H_2O}]^{\beta} \approx k_{app}[{}^{t}\mathrm{BuCl}]^{\alpha} \qquad avec : k_{app} \approx k[\mathrm{H_2O}]_0^{\beta}$$

L'intégration de cette loi de vitesse donne ainsi pour $\alpha = 1$:

$$\begin{aligned} &[{}^{t}\mathrm{BuCl}](t) = c_0 e^{-k_{app}t} \qquad \text{où } c_0 = [{}^{t}\mathrm{BuCl}](0) \\ \Longrightarrow\ &[\mathrm{H^+}](t) = [\mathrm{Cl^-}](t) = c_0\left(1 - e^{-k_{app}t}\right) \end{aligned}$$

La conductivité σ de la solution peut être exprimée comme :

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \lambda_{\mathrm{H^+}}[\mathrm{H^+}](t) + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}[\mathrm{Cl^-}](t)$$

avec σ_0 la conductivité résiduelle du milieu (conductivité à $t = 0$).

En réinjectant les expressions de $[\mathrm{H^+}](t)$ et $[\mathrm{Cl^-}](t)$, on obtient

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \left(\lambda_{\mathrm{H^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}\right)c_0\left(1 - e^{-k_{app}t}\right)$$

En notant $\sigma_\infty = \lim_{t\to\infty}\sigma(t) = \sigma_0 + \left(\lambda_{\mathrm{H^+}} + \lambda_{\mathrm{Cl^-}}\right)c_0$, on peut réécrire l'équation précédente de la façon suivante :

$$\begin{aligned} &\sigma(t) = \sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0)\left(1 - e^{-k_{app}t}\right) \\ \Leftrightarrow\quad &\frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = 1 - e^{-k_{app}t} \\ \Leftrightarrow\quad &1 - \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} = e^{-k_{app}t} \\ \Leftrightarrow\quad &\frac{\sigma_\infty - \sigma(t)}{\sigma_\infty - \sigma_0} = e^{-k_{app}t} \\ \Leftrightarrow\quad &\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma(t)}{\sigma_\infty - \sigma_0}\right) = -k_{app}t \end{aligned}$$

On obtient ainsi un tracé permettant de confirmer l'ordre 1 et de déterminer la constante de vitesse apparente k_{app}. Le problème est que ce tracé nécessite la connaissance de σ_0 et de σ_∞. En ce qui concerne σ_0, il peut être possible d'obtenir une estimation de σ_0 en enregistrant la conductivité avant le début de la réaction. Dans certains cas, il est nécessaire d'avoir vraiment accès aux premiers instants de la réaction, ce qui est difficile en pratique (durée de mélange, installation du système de mesure, ...). Pour σ_∞, c'est encore plus difficile, en particulier lorsque les réactions ont des temps caractéristiques de l'ordre de l'heure et/ou des ordres partiels élevés.

Les techniques classiques utilisées mettent en œuvre des algorithmes d'ajustement non-linéaires dont deux des variables sont σ_0 et σ_∞.

Méthode de Guggenheim

Si l'on a accès à une partie seulement de la courbe cinétique (comme c'est souvent le cas en TP), on peut utiliser la méthode de Guggenheim qui est la suivante :

- on se donne un pas de temps Δt (ce pas de temps correspond typiquement à la durée entre deux mesures de conductivité)
- on utilise la différence $\Delta\sigma = \sigma(t+\Delta t) - \sigma(t)$

En effet :

$$\begin{aligned}
\Delta\sigma(t) &= \sigma(t+\Delta t) - \sigma(t) \\
&= \sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0)\left(1 - e^{-k_{app}(t+\Delta t)}\right) - \left(\sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0)\left(1 - e^{-k_{app}t}\right)\right) \\
&= (\sigma_\infty - \sigma_0)\left(e^{-k_{app}t} - e^{-k_{app}(t+\Delta t)}\right) \\
\Delta\sigma(t) &= (\sigma_\infty - \sigma_0)\left(1 - e^{-k_{app}\Delta t}\right)e^{-k_{app}t}
\end{aligned}$$

On obtient par passage au logarithme :

$$\ln \Delta\sigma(t) = A + Bt \qquad \text{avec } A = \ln(\sigma_\infty - \sigma_0) + \ln\left(1 - e^{-k_{app}\Delta t}\right) \text{ et } B = -k_{app}$$

On obtient donc facilement k_{app} en traçant $\ln(\Delta\sigma) = f(t)$. Cela revient en quelque sorte à dériver la courbe de conductivité. On a donc une précision très légèrement moindre sur $\Delta\sigma(t)$ que sur la courbe directe $\sigma(t)$.