

TP 7 : Suivi conductimétrique

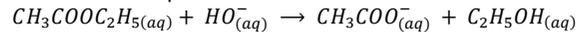
Les points du programme :

- Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.
- Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.

Objectif :

Lors de ce TP, nous allons étudier la cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle, action de la soude sur l'éthanoate d'éthyle, en suivant la conductivité du mélange réactionnel au cours du temps.

La réaction totale mais lente qui a lieu est la suivante :



On suppose que cette réaction admet un ordre tel que la vitesse de réaction peut se mettre sous la forme :

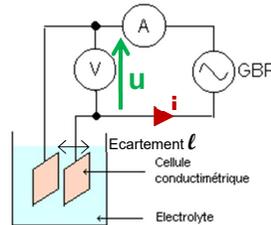
$$v = k \cdot [\text{OH}^-]^p \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^q$$

On cherche à déterminer l'ordre global ($n = p + q$), les ordres partiels, et la constante de vitesse k de la réaction.

1. Principe de la conductimétrie

Lorsqu'une solution contient des ions, elle conduit le courant électrique. En mesurant le courant électrique i créé par une tension u imposée sur deux électrodes plongées dans la solution, on obtient des informations sur les ions présents.

Rmq : On utilise une tension alternative pour éviter que les ions ne s'accumulent tous d'un même côté.



a. La conductance

Pour quantifier la facilité qu'a une solution à laisser passer le courant, on utilise la conductance G (en Siemens) de la portion de solution comprise entre les deux électrodes. Elle est définie par :

$$G = \frac{i}{u} \quad \text{avec } i \text{ en Ampère et } u \text{ en Volt}$$

Rmq : La conductance électrique G est l'inverse de la résistance électrique R .

b. La conductivité

La conductance G dépend à la fois de la solution mais aussi des propriétés géométriques de la sonde utilisée (l'écartement l entre les électrodes ainsi que la surface S de celles-ci). On sépare ces deux contributions en introduisant la conductivité électrique σ de la solution :

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{l} \quad \text{avec } G \text{ en Siemens (S), } S \text{ en m}^2, l \text{ en m et } \sigma \text{ en S.m}^{-1}$$

En pratique, un conductimètre fournit la valeur de la conductivité électrique σ qui ne dépend que des caractéristiques de la solution et est donc indépendant de la forme de la sonde.

c. Loi de Kohlrausch

- La conductivité ionique σ_i d'un ion X_i est proportionnelle à sa concentration $[X_i]$ dans la solution : $\sigma_i = \lambda_i [X_i]$.
- La conductivité σ d'une solution est égale à la somme des conductivités ioniques σ_i de chaque ion X_i présent dans la solution :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

avec σ_i : la conductivité ionique de l'ion X_i (en S.m^{-1}),

$[X_i]$: la concentration de l'ion X_i (en mol.m^{-3})

λ_i : la conductivité molaire ionique de l'ion X_i (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

2. Préparation (en amont du TP)

On dispose d'une solution de soude ($\text{Na}^+; \text{HO}^-$) de concentration c_1 et une solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle de concentration c_2 . On mélange dans un bécher 50 mL de chacune des deux solutions. Dans tous les cas, les ions hydroxyde HO^- sont limitants.

- Faire le tableau d'avancement de la réaction (en littéral) en utilisant l'avancement volumique x .
- Exprimer les concentrations des ions $[\text{HO}^-]$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ en fonction de l'avancement volumique x .
- Exprimer la conductivité σ de la solution en fonction des conductivités ioniques molaires λ_{HO^-} , $\lambda_{\text{HCH}_3\text{COO}^-}$ et λ_{Na^+} et des concentrations des ions. Exprimer alors la conductivité σ en fonction de l'avancement volumique x .
- Donner l'expression de la conductivité à l'instant initial σ_0 , l'expression de la conductivité à la fin de la réaction σ_∞ .
- Montrer alors que $\sigma = \sigma_\infty + \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{c_1} \cdot x$.
- En déduire que $x = \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \cdot c_1$.
- Comment faut-il choisir c_1 et c_2 pour déterminer l'ordre globale de la réaction ?
- Comment faut-il choisir c_1 et c_2 pour avoir une dégénérescence de l'ordre et pour ainsi déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions HO^- ?

3. Protocole

- Dans un bécher de 150 mL, introduire 50 mL (mesurés à l'éprouvette graduée) de soude de concentration $c_1(\text{HO}^-) = \dots \dots \dots \text{ mol.L}^{-1}$ (la valeur dépend des groupes) et un barreau aimanté. Placer le bécher sur un agitateur magnétique.
- Plonger la cellule du conductimètre dans le bécher. Si le calibre du conductimètre est réglable, le choisir en sachant que la conductivité de la solution ne fera que décroître et qu'il est déconseillé de changer de calibre pendant les mesures.
- Mettre en route l'agitateur magnétique.
- Mesurer la conductivité initiale σ_0 de la solution de soude.
- Verser dans le bécher 50 mL (mesurés à l'éprouvette graduée) d'éthanoate d'éthyle décimolaire, $c_2(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, en déclenchant le chronomètre et en lisant immédiatement la conductivité σ_0 de la solution.
- Mesurer ensuite la conductivité σ toutes les 30 secondes pendant 10 minutes (noter vos valeurs sur une feuille !).
- Laisser le bécher de côté puis le reprendre pour les trois mesures de σ suivantes : au bout de 30, 45 et 60 minutes.

4. Exploitation

A l'aide du logiciel Regressi (voir fiche au dos), exploiter vos mesures et celles des autres binômes pour déterminer l'ordre global, les ordres partiels, et la constante de vitesse k de la réaction.

Utilisation simple de Regressi

- Nouveau jeu de données : Fichier → Nouveau → Clavier

Rentrer alors les grandeurs utilisées (la première est utilisée pour l'axe des abscisses).

- Ajouter une grandeur : Dans l'onglet *Grandeurs*, onglet *Tableau*, cliquer sur 

Choisir alors *Grandeur calc.* pour donner l'expression mathématique de la nouvelle grandeur en fonction des autres variables.

Choisir *Dérivée* pour effectuer une dérivée (à préciser). Choisir dans ce cas le lissage par défaut en cliquant sur Options.

- Obtenir un graphique :



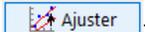
- Modélisation



On peut directement rentrer l'équation que l'on souhaite utiliser en attribuant une lettre différente à chaque paramètre à ajuster (c'est-à-dire que le logiciel va faire varier afin de minimiser l'écart entre les points de mesure et le modèle).

On peut aussi utiliser les modèles disponibles via l'icône



Attention : bien penser à appuyer sur .