

# TP CC1 : Suivi d'une cinétique chimique par conductimétrie

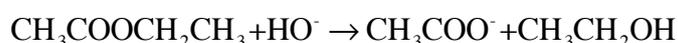
Objectif :

- Mise en oeuvre du suivi en continu d'une réaction lente par conductimétrie
- Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.

## 1. Introduction

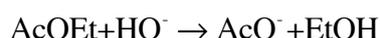
### 1.1 Réaction étudiée

La réaction étudiée est la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle dont l'équation bilan est :



C'est une réaction totale dont on se propose de déterminer l'ordre global.

Pour alléger l'écriture, on symbolisera cette dernière équation par :



Cette réaction mettant en jeu des ions, il est alors possible de suivre l'évolution de la concentration des réactifs et des produits par conductimétrie.

Le traitement des données sera réalisé à l'aide un tableur ou d'une calculatrice.

On veut montrer que la réaction de saponification admet un ordre, c'est-à-dire vérifie une loi de vitesse du type :

$$v = k \times [\text{AcOEt}]^{q_1} \times [\text{HO}^-]^{q_2}$$

où  $q_1$  et  $q_2$  sont des nombres rationnels positifs appelés ordres partiels de la réaction par rapport à chacun des réactifs.

La constante  $k$  est appelée constante de vitesse de la réaction, elle ne dépend que de la température  $T$ .

L'objectif de la séance est de montrer que la réaction est d'ordre global 2, c'est-à-dire que :

$$q_1 + q_2 = 2$$

### 1.2. Conductimétrie

Une solution ionique est conductrice de l'électricité du fait de la présence d'ions, entités chargées électriquement. Ces derniers assurent le caractère conducteur de la solution. La conductimétrie permet de mesurer les propriétés conductrices d'une telle solution.

Un conductimètre mesure la conductance, d'une portion d'électrolyte comprise entre deux plaques de platine (la cellule conductimétrique) de surface  $S$ , séparées d'une distance  $l$  et plongeant dans la solution. Les plaques sont dans la zone cerclée sur la photo ci-contre.



Extrémité d'une cellule de conductimétrie

On a alors :

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma S}{l} = \frac{\sigma}{k_{cell}}$$

où  $R$  est la résistance en  $\Omega$ ,  $\sigma$  conductivité en  $S.m^{-1}$  et  $k_{cell}$  la constante de cellule du conductimètre (en  $m^{-1}$ ).

Pour des raisons de solidité, les conductimètres utilisés en TP ont des cellules cylindriques. Mais la relation entre  $G$  et  $\sigma$  reste de la même forme. Les conductimètres du commerce affichent directement la conductivité. Cependant, la grandeur mesurée par l'appareil est la conductance  $G$ .

Pour obtenir la conductivité, il faut donc avoir déterminé au préalable la constante de cellule correspondant à la cellule utilisée. Cette détermination se fait lors d'une étape appelée étalonnage du conductimètre.

Lorsque la solution n'est pas trop concentrée, la conductivité d'une solution s'exprime en fonction des concentrations des diverses espèces ioniques en solution (loi de Kohlrausch) :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [A_i]$$

où  $\lambda_i$  est la conductivité molaire de l'ion  $A_i$ .

Dans le cas de la solution étudiée au cours de la séance de travaux pratiques, on aura :

$$\sigma = \lambda_{HO^-} [HO^-] + \lambda_{AcO^-} [AcO^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+]$$

## 2. Protocole expérimental

- Verser 100 mL de solution de soude à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bécher de 250 mL.
- Placer un barreau aimanté et démarrer l'agitation doucement.
- Placer la sonde du conductimètre.

On pendra garde à ce que le barreau aimanté ne puisse pas heurter la sonde. On placera cette dernière à 1 cm au moins au dessus du barreau.

- Avec une pipette jaugée, prélever 10 mL de solution d'acétate d'éthyle à  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  et les mettre dans le bécher.
- Après 10 secondes environ (temps pour que le milieu s'homogénéise) :
  - arrêter l'agitation
  - relever la conductivité du mélange et déclencher le chronomètre.
- Relever la conductivité toutes les 30 secondes pendant 10 minutes.
- Laisser ensuite la réaction se dérouler. On relèvera de nouveau la conductivité en fin de séance.

## 3. Etude théorique

On se place dans le cas d'un mélange stoechiométrique des réactifs.

- Dresser le tableau d'avancement en concentration (car le volume reste constant au cours de la réaction après le mélange des solutions) en prenant  $C_a$  pour concentration initiale des

réactifs  $\text{HO}^-$  et  $\text{AcOEt}$  dans le mélange réactionnel et  $C_b$  la concentration initiale en  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{EtOH}$  étant en excès. On notera  $x(t)$  l'avancement volumique.

- Montrer que :

$$[\text{Na}^+] = C_a + C_b$$

- Montrer que, dans ce cas, la loi de vitesse s'écrit :

$$v = \frac{dx}{dt} = k[C_a - x(t)]^2$$

- Montrer que cette loi de vitesse s'intègre pour donner :

$$\frac{1}{C_a - x(t)} = \frac{1}{C_a} + k \times t$$

- En déduire que l'on a :

$$\frac{1}{x(t)} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_a^2 k t}$$

- Dans le cas du mélange stoechiométrique, montrer que l'on a :

$$\sigma(t) = \sigma_0 - \Lambda \times x(t)$$

avec  $\sigma_0 = (\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})C_a + (\lambda_{\text{AcO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})C_b$  et  $\Lambda = \lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{AcO}^-}$

- Montrer en utilisant les résultats précédents que l'on a :

$$\frac{1}{\sigma_0 - \sigma} = \frac{1}{\Lambda C_a} + \frac{1}{\Lambda C_a^2 k \times t}$$

Incertitude :

On notera que l'incertitude associée à  $\frac{1}{\sigma_0 - \sigma}$  est reliée à l'incertitude  $u(\sigma)$  par la relation :

$$u\left(\frac{1}{\sigma_0 - \sigma}\right) = \sqrt{2} \frac{u(\sigma)}{(\sigma_0 - \sigma)^2}$$

## 4. Analyse des données

### 4.1. Travail préliminaire

- Vérifier que les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.
- Pourquoi dans l'étude théorique a-t-on considéré que la concentration initiale en ions acétate n'était pas nulle ?
- On observe que la conductivité de la solution diminue au cours du temps. Expliquer pourquoi.
- Donner l'expression de la conductivité  $\sigma_\infty$  en régime permanent.
- Tracer la courbe  $\frac{1}{\sigma_0 - \sigma} = f\left(\frac{1}{t}\right)$  à l'aide d'un tableur.

### 4.2. Vérification de l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2

Le coefficient de corrélation  $R^2$  donné par les tableurs ne permet pas de valider le modèle linéaire. C'est un estimateur trop grossier de la qualité de la régression. De plus l'incertitude de

mesure  $\Delta\sigma$  n'est pas la même pour toutes les mesures, ce qui est susceptible d'introduire un biais si la régression n'en tient pas compte.

- Utiliser un tableur pour tracer le graphique  $\frac{1}{\sigma_0 - \sigma} = f\left(\frac{1}{t}\right)$  en traçant les barres d'erreurs.
- Tracer la droite de régression, valider la régression linéaire
- Conclure

On donne la conductivité molaire des ions suivants à 25°C :

- ion sodium,  $\lambda_{\text{Na}^+} = 50.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
  - ion hydroxyde,  $\lambda_{\text{HO}^-} = 198.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
  - ion acétate,  $\lambda_{\text{AcO}^-} = 41.10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$
- Évaluer la valeur de la constante de vitesse  $k$  à partir de vos résultats et des données fournies.
  - Proposer un protocole pour évaluer l'énergie d'activation.