

**Objectifs :**

- Mesurer l'évolution de la concentration  $[X](t)$  d'une espèce chimique au cours de sa réaction.
- Déduire de l'étude de  $[X](t)$ 
  - l'ordre global par la méthode différentielle en proportions stœchiométriques,
  - la constante de vitesse tout en vérifiant un ordre partiel par la méthode intégrale, en utilisant la dégénérescence d'ordre.

**Matériel :**

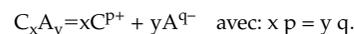
- Solutions de soude NaOH et d'éthanoate d'éthyle à  $c = 1,000(5) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , solution de soude à  $c' = 10^{-2}c$ ,
- pipette jaugée 25,00 mL, béchers, fiole jaugée de 50 mL,
- conductimètre, logiciels Graphe2D, LibreOffice.

On veillera à choisir le calibre de conductivités permettant la meilleure précision.  
Le logiciel Graphe2D adapte automatiquement les échelles aux données mais au prix d'une échelle très peu pratique. On réglera donc l'échelle manuellement.

**I Principe de la conductimétrie****I.1 Conduction des électrolytes**

Les ions libérés par la mise en solution d'un électrolyte permettent une conduction ionique dans la solution : en présence d'une différence de potentiel les cations vont migrer vers la cathode et les anions vers l'anode réalisant ainsi un courant électrique.

On rappelle que les solutions chimiques sont toujours globalement neutres. La dissolution des électrolytes, neutres, produit en effet autant de charges positives que de charges négatives selon la réaction :



Par ailleurs cations et anions contribuent « dans le même sens » à la conduction électrique bien qu'ils se déplacent en sens inverse puisque leurs charges sont de signes opposés.

**Schéma de conduction ionique**

En revanche la part de la conduction assurée par chaque ion dépend de la nature de l'ion.

**charge** plus l'ion est chargé, plus son déplacement représente un courant d'intensité importante,

**mobilité** la vitesse de déplacement de l'ion dans une solution soumise à une différence de potentiel donnée sera différente selon la taille de l'ion, son interaction avec le solvant et les autres ions et variera également avec la température.

On caractérise donc la contribution d'un ion  $X_i^{z_i}$  par sa *conductivité ionique molaire*, notée  $\lambda(X_i^{z_i})$  représentant la conductivité d'une solution dans laquelle l'ion  $X_i^{z_i}$  est présent à la concentration  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- on définit la *conductivité ionique molaire limite*  $\lambda^\circ$  comme l'extrapolation de  $\lambda$  en solution infiniment diluée, ie quand on peut négliger les interactions entre ions, avec le solvant...
- pour les ions de charge multiple  $z_i$ , on utilise plutôt la *conductivité ionique molaire équivalente*, notée  $\lambda(\frac{1}{|z_i|}X_i^{z_i})$ , définie par  $\lambda(\frac{1}{|z_i|}X_i^{z_i}) = \frac{1}{|z_i|}\lambda(X_i^{z_i})$ .

En solution diluée, on peut considérer que le comportement de chaque ion est indépendant de celui des autres et assimiler la conductivité ionique  $\lambda$  à sa limite  $\lambda^\circ$ . La conductivité totale<sup>i</sup>  $\sigma$  est donc la somme des conductivités dues à chacun des ions  $X_i^{z_i}$ . En notant  $[X_i^{z_i}]$  leurs concentrations, on a :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i^\circ \left( \frac{1}{|z_i|} X_i^{z_i} \right) [X_i^{z_i}].$$

**I.2 Conductimètre**

On mesure la conductivité d'une solution à l'aide d'un conductimètre relié à une *cellule conductimétrique* plongeant dans la solution. Il mesure l'intensité du courant traversant la cellule pour une différence de potentiel imposée entre les deux électrodes pour calculer la résistance. Pour éviter la polarisation des électrodes, le conductimètre utilise une tension sinusoïdale (de fréquence réglable comprise entre quelques Hz et quelques kHz) et de l'ordre de quelques dixièmes de V.

La cellule formée de deux électrodes planes en platine recouvert de platine pulvérulent, de surface  $S$  et distantes d'une distance  $l$ . Leur petite taille permet de modéliser le volume de solution qu'elles délimitent comme un conducteur cylindrique dont la conductance est  $G = \sigma S/l$ .

**Schéma de cellule conductimétrique**

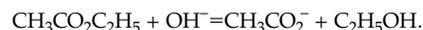
On a donc accès expérimentalement à la conductance  $G$ , grandeur extensive, alors que la grandeur chimiquement pertinente puisque liée aux concentrations, est la conductivité  $\sigma$ . Elles sont reliées par la *constante de cellule*  $K$  définie par  $\sigma = KG$ , soit  $K = l/S$ . L'utilisation du conductimètre pour réaliser des mesures absolues de conductivité<sup>ii</sup> nécessitera donc la détermination de la constante  $K$  par étalonnage avec une solution de conductivité connue. Néanmoins, comme nous allons le voir, il suffit d'étudier les variations de la conductivité pour réaliser un dosage ou étudier une loi de vitesse : l'étalonnage est alors superflu.

L'efficacité du conductimètre dépend de manière très sensible de l'état de surface des électrodes. On ne doit jamais toucher celles-ci avec un objet solide, pas même les essuyer avec un papier filtre. On se contentera de les rincer à l'eau distillée. On doit également les conserver dans de l'eau distillée pour éviter leur dessèchement.

i. Pour obtenir une conductivité dans les unités du système international ( $S \cdot m^{-1}$ ), on doit exprimer les concentrations en mol/m.  
ii. Elles permettent par exemple de mesurer le taux de dissociation d'un électrolyte

## II Étude préliminaire

On étudie la cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) par la soude, d'équation bilan :



Cette réaction admet en effet un ordre par rapport à chacun des réactifs qu'on se propose de déterminer en suivant instantanément, et sans occasionner de perturbation, l'évolution de la conductivité  $\sigma$  du milieu réactionnel.

On note  $p$  et  $q$  les ordres partiels par rapport respectivement à l'éthanoate d'éthyle et aux ions hydroxyde et  $k_0$  la constante de vitesse :

$$v = k_0[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]^p[\text{OH}^-]^q.$$

### II.1 Conditions stœchiométriques

On considère que les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.

Questions :

- Exprimer la conductivité  $\sigma$  du mélange en fonction de l'avancement volumique  $x_v$ , de la concentration  $c$  et des conductivités initiales et finales, notées respectivement  $\sigma_0$  et  $\sigma_\infty$ . Est-il nécessaire de connaître les valeurs des conductivités ioniques molaires des espèces ?

- En déduire l'expression de  $-\frac{d\sigma}{dt}$  à l'aide entre autres de  $\sigma$ ,  $k_0$ ,  $p$  et  $q$ .

- Montrer que le tracé d'une certaine fonction de  $-\frac{d\sigma}{dt}$  permet d'obtenir une droite de pente  $p + q$ . On précisera également l'abscisse à utiliser.

### II.2 Dégénérescence d'ordre

On utilise maintenant un large excès d'éthanoate d'éthyle. On cherche à vérifier que l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxydes est  $q = +1$ .

Questions :

- Exprimer la conductivité  $\sigma$  du mélange en fonction de l'avancement volumique  $x_v$ , de la concentration  $c'$  et des nouvelles conductivités initiales et finales, notées à nouveau respectivement  $\sigma_0$  et  $\sigma_\infty$ .

- En déduire l'expression de  $-\frac{d\sigma}{dt}$  à l'aide entre autres de  $\sigma$ ,  $k_0$ ,  $p$  et  $q$ , puis l'expression de  $\sigma(t)$  à l'aide entre autres de  $k_0$ ,  $c$ ,  $\beta$  dans le cas  $q = 1$ . On fera apparaître une constante de vitesse apparente  $k_{app}$  qu'on exprimera en fonction de  $k_0$ ,  $c$  et  $p$ .

- Montrer que le tracé d'une certaine fonction de  $\sigma$  en fonction du temps permet de vérifier qu'on a bien  $q = +1$  et de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_{app}$ .

## III Utilisation de Graphe2D

### III.1 Acquisition

Manipulations :

- sélectionner l'appareil de mesure utilisé (icône représentant des outils puis icône représentant des électrodes)

- valider par  $\checkmark$  puis cliquer sur GO

- sélectionner le mode automatique en précisant grâce au curseur l'échantillon  $\Delta t$ , ie la durée entre deux acquisitions successives.

### III.2 Exploitation des données

Une fois l'acquisition de  $\sigma(t)$  réalisée, on aura besoin de calculer  $\frac{d\sigma}{dt}(t)$ . On l'estimera à l'aide de la différence  $\Delta\sigma(t) = \sigma(t) - \sigma(t + \Delta t)$  entre deux points consécutifs. On considérera donc  $-\frac{d\sigma}{dt}(t + \Delta t/2) \simeq \frac{\Delta\sigma(t)}{2\Delta t}$ .

Pour calculer cette différence, on copie-collera la colonne des valeurs de  $\sigma$  en la décalant verticalement d'une cellule pour avoir dans une même ligne les données correspondant à  $\sigma(t)$  et  $\sigma(t + \Delta t)$ .

On pourra également exporter les données depuis Graphe2D pour les importer dans Qtiplot dont l'utilisation des fonctions de tableur est plus traditionnelle.

## IV Étude expérimentale

### IV.1 Conditions stœchiométriques

On n'aura besoin, dans le tableur de Graphe2D que de la seule colonne contenant les valeurs de  $\sigma$ .

Manipulations :

- Dans un bécher de 100 mL, introduire 25 mL de soude à  $c$  et mettre en marche l'agitation magnétique.

- Configurer le logiciel pour l'acquisition de 50 points, pris toutes les 15 s. Vérifier la connexion.

- Dans un autre bécher introduire 25 mL d'éthanoate d'éthyle à  $c$ .

- Verser ce dernier bécher dans le premier et lancer l'acquisition.

Exploitation :

Attendre la fin de la deuxième manipulation pour mesurer  $\sigma_\infty$ .

- Tracer  $\ln(\Delta\sigma(t))$  en fonction de  $\ln\left(\frac{\sigma(t) + \sigma(t + \Delta)}{2} - \sigma_\infty\right)$ .

- En déduire l'ordre global de la réaction.

Questions :

- L'instant de déclenchement de l'acquisition est-il critique ?

- Pourquoi utilise-t-on  $\frac{\sigma(t)+\sigma(t+\Delta)}{2}$  ?
- Quels sont les points qui correspondent au début, à la fin de l'expérience ?
- Expliquer la structure en marches d'escalier apparaissant. Quel serait l'effet d'un échantillon plus long sur ces marches ?

## IV.2 Dégénérescence d'ordre

On aura besoin cette fois de deux colonnes contenant les valeurs de  $\sigma$  et du temps correspondant. On rentrera manuellement les valeurs de  $t$  à l'issue de la manipulation.

### Manipulations :

- Dans un bécher de 100 mL, introduire 25 mL de soude à  $c'$  et mettre en marche l'agitation magnétique.
- Configurer le logiciel pour l'acquisition de 25 points, pris toutes les 30 s. Vérifier la connexion.
- Dans un autre bécher introduire 25 mL d'éthanoate d'éthyle à  $c$ .
- Verser ce dernier bécher dans le premier et lancer l'acquisition.

### Exploitation :

Mesurer  $\sigma_\infty$ .

- Tracer maintenant  $t$  en fonction de  $\ln(\sigma(t) - \sigma_\infty)$ .
- Vérifier l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxydes, en déduire celui par rapport à l'éthanoate d'éthyle.
- Déterminer la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  et en déduire la constante de vitesse  $k_0$ .

### Questions :

- Pourquoi a-t-on choisi d'utiliser un excès d'éthanoate d'éthyle plutôt que d'ions hydroxyde ?

## IV.3 Constante de vitesse

### Manipulations :

- Dans une fiole jaugée de 50 mL, introduire 25 mL de la solution de soude à  $c$  et compléter jusqu'au trait de jauge à l'eau distillée,
- Agiter, verser une partie dans un bécher et mesurer la conductivité  $\sigma_1$ .

### Questions :

Justifier que  $\sigma_1$  est la valeur initiale  $\sigma_0$  dans la manipulation en proportions stœchiométriques.

### Exploitation :

Déterminer à nouveau la constante de vitesse  $k_0$  à l'aide de la vitesse initiale  $-\frac{d\sigma}{dt}(0)$  des données de la méthode différentielle.

Comparer le résultat obtenu à la détermination de  $k_0$  du IV.2. Quelle méthode vous paraît la plus précise ?