

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.

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* λ° comme l'extrapolation de λ 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 $\lambda\left(\frac{1}{|z_i|} X_i^{z_i}\right)$, définie par $\lambda\left(\frac{1}{|z_i|} X_i^{z_i}\right) = \frac{1}{|z_i|} \lambda(X_i^{z_i})$.

En solution diluée, on peut considérer que le comportement de chaque ion est indépendant de celui des autres et assimiler la conductivité ionique λ à sa limite λ° . La conductivité totale¹ σ 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

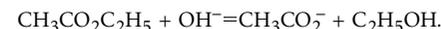
On mesure la conductivité d'une solution à l'aide d'un conductimètre relié à une *cellule conductimétrique* plongeant dans la solution. Il mesure l'intensité du courant traversant la cellule pour une différence de potentiel imposée entre les deux électrodes pour calculer la résistance. Pour éviter la 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 $G = \sigma S/l$.

i. Pour obtenir une conductivité dans les unités du système international ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), on doit exprimer les concentrations en mol/m.

II Lois de vitesse

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 σ 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.

II.1. (a) Exprimer la conductivité σ du mélange en fonction de l'avancement volumique x_v , de la concentration c et des conductivités initiales et finales, notées respectivement σ_0 et σ_∞ . Est-il nécessaire de connaître les valeurs des conductivités ioniques molaires des espèces ?

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

(c) 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 $q = +1$.

II.1. (a) Exprimer la conductivité σ 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 σ_0 et σ_∞ .

(b) En déduire l'expression de $-\frac{d\sigma}{dt}$ à l'aide entre autres de σ, k_0, p et q , puis l'expression de $\sigma(t)$ à l'aide entre autres de k_0, c, β 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 .

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

III Manipulations

Solutions : 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 $c' = 10^{-2} c$,

III.1. On réalise dans un premier temps les manipulations suivantes.

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

- Dans un autre bécher introduire 25 mL d'éthanoate d'éthyle à c .
- Verser ce dernier bécher dans le premier.
- Mesurer la conductivité σ toutes les 15 s.
- Relever la conductivité, notée σ_∞ au bout d'un temps très long.

La figure 1 représente le logarithme de l'opposé de la vitesse, $\ln(-\frac{d\sigma}{dt})$ à une constante près, en fonction de $\ln(\sigma(t) - \sigma_\infty)$, à une constante près.

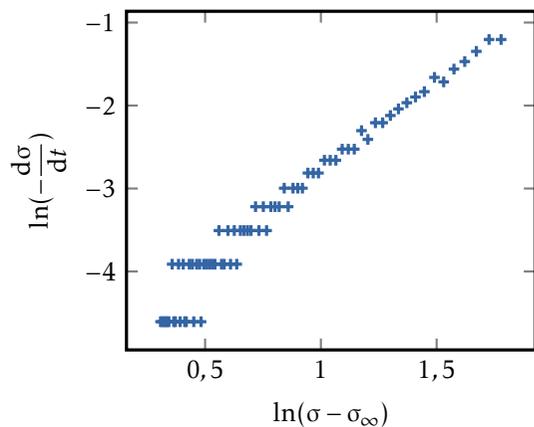


FIGURE 1 - .

- Quels sont les points qui correspondent au début de la réaction ?
- Que peut-on en déduire pour les ordres p et q ?
- Comment peut-on expliquer la structure en marches d'escalier qui apparaît pour les faibles valeurs de $\ln(-d\sigma/dt)$?

III.2. On réalise ensuite les manipulations suivantes.

- Dans un bécher de 100 mL, introduire 25 mL de soude à c' et mettre en marche l'agitation magnétique.
- Dans un autre bécher introduire 25 mL d'éthanoate d'éthyle à c .
- Verser ce dernier bécher dans le premier.
- Mesurer la conductivité toutes les 30 s.
- Relever la conductivité, notée σ_∞ au bout d'un temps très long.

La figure 2 représente maintenant t en fonction de $\ln(\sigma(t) - \sigma_\infty)$ (à une constante près) lors de cette deuxième expérience.

- En déduire les ordres partiels p et q .
- Déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} et en déduire la constante de vitesse k_0 .
- Pourquoi a-t-on choisi d'utiliser un excès d'éthanoate d'éthyle plutôt que d'ions hydroxyde ?

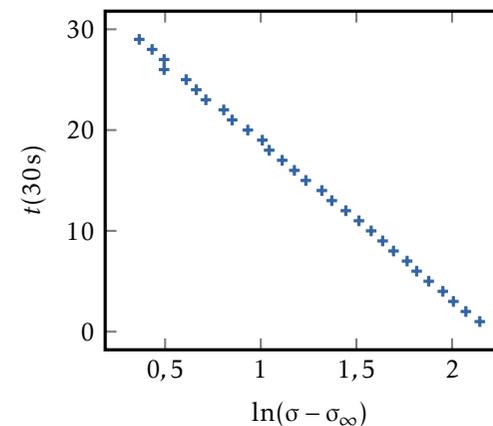


FIGURE 2 - .