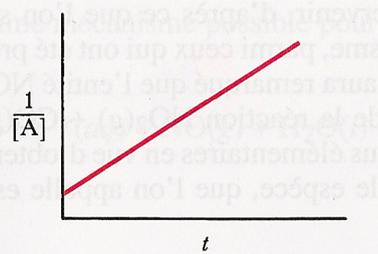


# ETUDE CONDUCTIMETRIQUE D'UNE CINETIQUE D'ORDRE GLOBALE DEUX



## OBJECTIFS

- ✓ Suivre l'évolution des concentrations des réactifs d'une transformation chimique par conductimétrie.
- ✓ Exploiter les résultats pour déterminer l'ordre d'une réaction.
- ✓ Déterminer une constante de vitesse de réaction.

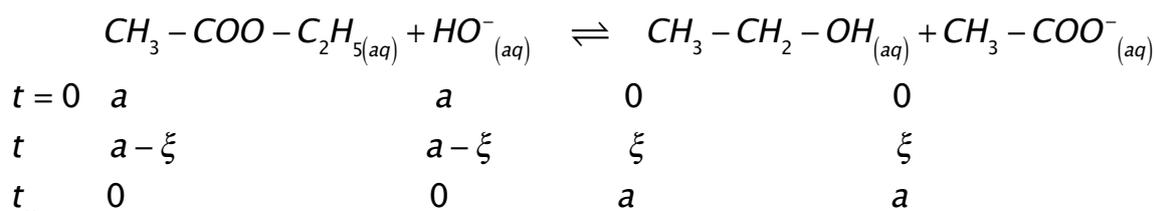
## MATERIEL

- ✓ Verrerie usuelle, les solutions à utiliser
- ✓ Centrale d'acquisition Eurosmart + logiciel Latispro
- ✓ Cellule de conductivité + transmetteur conductimètre

## 1. REACTION CHIMIQUE ETUDIEE

On étudie la saponification de l'éthanoate d'éthyle par la soude. Il s'agit d'une réaction d'ordre globale 2 : d'ordre 1 vis-à-vis de chaque réactif :

$$v \equiv -\frac{d[HO^-]}{dt} = k[CH_3-COO-C_2H_5][HO^-] \quad (1)$$



où  $a$  est la concentration initiale des réactifs et  $\xi$  l'avancement en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . **On suit la réaction par conductimétrie (méthode physique).**



Montrer que par intégration de l'équation (1), on obtient :  $\frac{1}{a-\xi} - \frac{1}{a} = kt$ .

## 2. PRINCIPE DE LA CONDUCTIMETRIE ET APPLICATION A LA SAPONIFICATION

Un conductimètre est un ohmmètre qui mesure la résistance  $R$  ou la conductance  $G = 1/R$  d'une portion d'électrolyte comprise entre deux plaques de platine (la cellule conductimétrique) de surface  $S$ , distantes de  $\ell$ , plongeant dans la solution :

$$R = \frac{\ell}{S} \times \rho$$

$\rho$  = résistivité en  $\Omega \cdot m$  et

$G$  la conductance en S (siemens),  $1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$ .

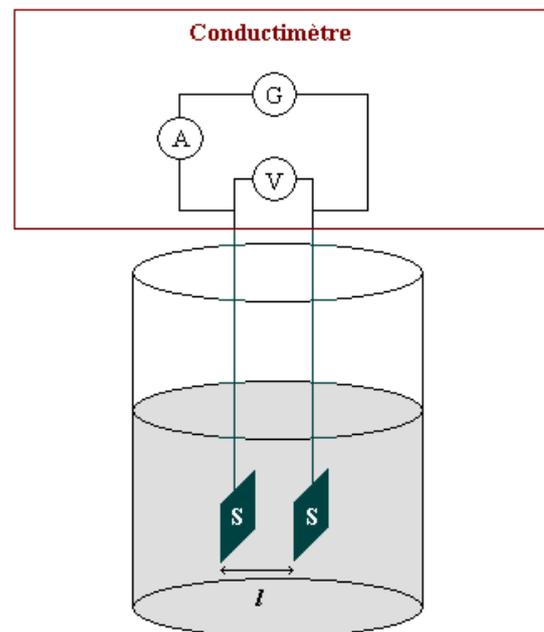
$$G = \frac{1}{R} = \frac{S}{\ell} \times \sigma = \frac{\sigma}{k_{cell}}$$

$k_{cell} = \frac{\ell}{S}$  constante de cellule en  $m^{-1}$  et

$\sigma = 1/\rho$  conductivité en  $S \cdot m^{-1}$ .

Dans une solution, la conductivité est assurée par la **présence d'ions** qui sont les porteurs de charge mobiles et **non par les électrons**. La conductivité dépend de tous les ions en solution (loi de Kohlrausch):

$$\sigma = \sum_i \lambda_i c_i |z_i|$$



$\lambda_i$  = **conductivité molaire équivalente** de l'ion  $i$  en  $S.m^2.mol^{-1}$ ,  $C_i$  = concentration de l'ion  $i$  en  $mol.m^{-3}$ , et  $z_i$  = nombre de charge de l'ion  $i$ . Il est important de noter que :

$$\lambda_{H_3O^+} > \lambda_{HO^-} > \lambda_{\text{ions multichargés}} > \lambda_{\text{ions monochargés}}$$



La conductivité  $\sigma$  de la solution vaut :  $\sigma = \lambda_{Na^+} [Na^+] + \lambda_{HO^-} [HO^-] + \lambda_{CH_3COO^-} [CH_3COO^-]$ .

Montrer que  $\xi(t) = a \left( \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \right)$  où  $\sigma_0$  est la conductivité à l'instant initial et  $\sigma_\infty$  la conductivité à  $t_\infty$ .

La conductance  $G$  étant proportionnelle à la conductivité  $\sigma$ , on a :

$$\xi(t) = a \left( \frac{G(t) - G_0}{G_\infty - G_0} \right)$$

### 3. MANIPULATION



**1)** Prendre en main le conductimètre. L'étalonner si cela n'est pas déjà réalisé. Nous allons utiliser la cellule de conductivité (à étalonner) de la société **Eurosmart**, couplée à la centrale d'acquisition de la même société, et le logiciel **Latispro**.



### **Note sur l'étalonnage**

La lecture dans les tables, à température de travail, nous donne accès à  $\sigma$  de la solution étalon (en général du  $KCl$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). La lecture de l'appareil de mesure nous donne accès à  $G$ . Ainsi comme  $G = \frac{\sigma}{k_{\text{cell}}}$ , on a accès à  $k_{\text{cell}}$ . En général,  $k_{\text{cell}}$  est compris entre 0,8 et 1. Sur les appareils de mesure, il existe un bouton qui permet de régler la constante de cellule, ainsi si on règle  $k_{\text{cell}} = 1$ , on lit directement  $G = \sigma$ .

**2)**  Mesurer  $G_{\infty}$ . On dispose pour cela d'une solution d'éthanoate de sodium  $CH_3 - COO - Na$  à  $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**3)**  Mesure de  $G(t)$ .

Préparer dans un bécher de 250 mL, 100 mL de soude à  $4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . A l'instant  $t = 0$ , introduire 100 mL de la solution d'éthanoate d'éthyle à  $4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et déclencher le chronomètre. Agiter doucement (sinon l'échauffement modifie la constante de vitesse) et **noter la conductance** toutes les minutes environ pendant 30 mn (ordre de grandeur).

## 4. EXPLOITATION AVEC PYTHON

**1)**  Rentrez les tableaux des mesures dans Python temps (pour  $t$ ), conductance (pour  $G$ ) et avancement (pour  $\xi = a(G - G_0)/(G_\infty - G_0)$ )

**2)**  et  Tracer l'évolution temporelle d'une grandeur adéquate qui montre que la vitesse de la réaction est d'ordre 2.

**3)**  Déterminer par une régression linéaire, grâce à la fonction `np.polyfit`, la constante de vitesse  $k$ . Quelle est son unité ?