

TP 9 - Suivi cinétique par conductimétrie

- ◇ Carte d'acquisition,
- ◇ Verrerie (bêchers 50 et 150mL, fioles jaugées 50mL, pipettes graduées 5mL, cristallisoir)
- ◇ Conductimètre, agitateur magnétique.
- ◇ Ethanoate d'éthyle (0,04mol/L), soude (0,04mol/L).

Utilisation
du matériel

- Rentrer dans la salle en blouse le sac à la main en dessous du niveau des paillasses.
- Lavez-vous les mains au gel hydro-alcoolique avant de manipuler.
- Une fois le travail accompli les solutions peuvent être évacuées directement dans l'évier. Rincer à l'eau du robinet la verrerie utilisée et terminer par un rinçage à l'eau distillée pour les suivants.

Notions et contenus

Mettre en œuvre des suivis cinétiques de transformations chimiques. Suivi en continu de l'évolution temporelle d'une grandeur physique.

Nature et méthodes

Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : conductimétrie.

Capacités exigibles

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.

Capacités exigibles

Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé).

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



La réaction est lente et on suppose qu'elle admet un ordre :

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

La somme $p + q$ est l'ordre global de la réaction qu'on va chercher à déterminer expérimentalement.

1 Manipulations

Rappel : Loi de Kohlraush $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$. Est-ce qu'une espèce ne faisant pas partie de la réaction a un impact sur la valeur de la conductivité ? Quelle est la différence entre λ_i et λ_i° ?

Valeur de la conductivité molaire ionique de référence des ions susceptibles d'être présents en solution (mS.cm²/mol à 25°C).

$\lambda_{\text{HO}^-}^\circ$	$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ$	$\lambda_{\text{Na}^+}^\circ$
$198,6 \times 10^3$	$40,9 \times 10^3$	$50,1 \times 10^3$

- Étalonner le conductimètre (voire notice).
- Dans un bécher de 150 mL, introduire 50 mL de soude à 0,04 mol/L l'agitateur magnétique et la cellule de conductimétrie.
- Placer le bécher dans un grand cristallisoir rempli d'eau du robinet qui jouera le rôle de bain thermostatique et régler l'agitation.
- Noter la valeur de la conductivité avant mélange σ_0 . Cette valeur doit se situer autour de 9 mS.cm⁻¹.
- Préparer 50 mL d'acétate d'éthyle à 0,04 mol/L.
- Verser cette préparation dans le bécher et démarrer le chronomètre en même temps.
- Relever la valeur de la conductivité σ_t toutes les minutes pendant une trentaine de minutes.

Répondre aux questions suivantes **pendant que la réaction se déroule** (non pas avant).

1. Dresser le tableau d'avancement volumique de la réaction en rajoutant les ions spectateurs (bilan à $t = 0$, t quelconque et pour $t \rightarrow \infty$).
2. Déterminer, aux instants $t = 0$, t et $t \rightarrow \infty$ les expressions de la conductivité notée respectivement σ_0 , σ_t et σ_∞ en fonction des conductivités molaires partielles et des concentrations des espèces présentes.
3. En déduire que

$$\sigma(t) = \sigma_\infty + \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{[\text{HO}^-]_0} [\text{HO}^-]_t.$$

4. Calculer les valeurs théoriques de σ_0 et σ_∞ .
5. Comment peut se réécrire la loi de vitesse en fonction de $[\text{HO}^-]_t$ dans le cas d'un mélange en proportions stoechiométriques ?

Proposer une méthode d'analyse des résultats expérimentaux pour déterminer l'ordre global de la réaction et la mettre en oeuvre. En déduire k si la méthode le permet.