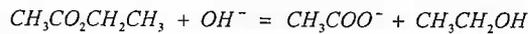


TP N°3: SUIVI D'UNE CINÉTIQUE CHIMIQUE PAR CONDUCTIMÉTRIE

But du TP : On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de d'hydrolyse en milieu basique de l'éthanoate d'éthyle :



Cette réaction totale admet un ordre par rapport à chacun des réactifs. Le but du TP est de déterminer les ordres partiels de chaque réactif. Pour cela, nous allons étudier la vitesse de cette réaction à la température ambiante, en suivant la conductivité $\sigma(t)$ du milieu réactionnel. Cette méthode électrique a l'avantage de ne pas perturber la composition du milieu réactionnel lors de l'étude.

Matériel :

- Conductimètre CDM210 et solution de KCl à $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'étalonner.
- Bêchers de 25mL et 50mL, fiole jaugée de 50mL, pipette jaugée de 25mL.
- Solutions aqueuses d'éthanoate (acétate) d'éthyle à $c_0 = 1,00\cdot 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'hydroxyde de sodium (soude) NaOH concentrée à $c_0 = 1,00\cdot 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et diluée à $c'_0 = 1,00\cdot 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

0. Préliminaires : Règles de sécurité pour le TP

- Q1 : Sur la fiche d'information et sécurité de l'éthanoate (acétate) d'éthyle, on peut voir les pictogrammes suivants. Que signifient ces pictogrammes ? Quelles précautions doit-on prendre lors de l'utilisation de ce composé ?



- Q2 : Sur la fiche d'information et sécurité de la soude (hydroxyde de sodium), on peut voir le pictogramme suivant. Que signifie ce pictogramme ? Quelles précautions doit-on prendre lors de l'utilisation de ce composé ?



A retenir :

- Les solutions de soude (et d'acétate d'éthyle) devront être manipulées impérativement avec gants et lunette de protection.
- On veillera à respecter correctement les consignes de retraitement des déchets.
- On se lavera soigneusement les mains en cas de contact et dans tous les cas en fin d'expérience.

I. Préparation du TP : Etude théorique

Cette étude est à faire en préparation et à finaliser pendant les acquisitions automatiques.

On note a l'ordre partiel par rapport à l'éthanoate d'éthyle et b l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxydes.

1. Conditions stœchiométriques

On note $x(t)$ l'avancement de la réaction. Soient c_0 la concentration de l'ester et des ions hydroxydes à l'instant initial et $c_0 - x(t)$ leur concentration à l'instant t .

Q1 : Faire un tableau d'avancement volumique en mettant trois lignes correspondant à $t = 0$, puis t quelconque puis $t = \infty$, en supposant que la réaction est quasi-totale.

En supposant $a + b = 2$, donner l'évolution de la concentration en OH^- par exemple (ou celle de l'ester ce qui revient au même) ; comment s'appelle cette méthode ?

Q2 : Exprimer les conductivités de la solution à l'instant $t = 0$ notée σ_0 à l'instant t quelconque notée $\sigma(t)$, puis à $t = \infty$ notée σ_∞ .

Former les différences $\sigma_0 - \sigma(t)$, et $\sigma_0 - \sigma_\infty$ et en déduire la valeur de x et de $c_0 - x$ en fonction des trois conductivités.

Q3. En déduire $\frac{dx}{dt}$ en fonction de $\frac{d\sigma}{dt}$ et exprimer alors $\ln\left(-\frac{dx}{dt}\right)$ en fonction $\ln(\sigma - \sigma_\infty)$.

Cette étude de $\ln\left(-\frac{dx}{dt}\right)$ en fonction de $\ln(\sigma - \sigma_\infty)$ permet d'accéder à l'ordre global $p = a + b$.

Comment appelle-t-on cette méthode ?

Q4. De même, transformer le résultat de la méthode intégrale à l'aide des conductivités. Que faudrait-il tracer (en grandeurs conductivités) pour la valider ?

2. Cas d'un large excès d'ester

On se place maintenant dans le cas où la concentration en ester est très supérieure à la concentration en ions hydroxydes. Soit c_0' la concentration en ions hydroxydes à l'instant initiale et $c_0' - x'(t)$ leur concentration à l'instant t . La concentration en ester reste en excès .?

Q3 : Montrer que l'étude de $c_0' - x'(t)$ est analogue à l'étude précédente. A quel ordre partiel peut-on avoir accès ?

II. Détermination de l'ordre global

Réaliser le réglage du conductimètre et ouvrir le logiciel « Graphe 2D ». Pour cela, se référer au document annexe sur le « Principe de la conductimétrie : réglage du conductimètre ».

Pour ce type de manipulation, il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre ; seules des mesures relatives nous intéressent. On peut vérifier que le conductimètre indique bien une valeur de conductivité (en appuyant sur « sample ») et donc on peut lancer une cinétique sans mélanger pour voir si tout marche ensuite ces points).

1. Préparation des solutions équivalentes à $t = \infty$

En toute rigueur on a deux possibilités ou bien attendre très longtemps le mélange u indiqué ci-après ou bien déterminer la conductivité du système obtenu équivalent soit l'éthanoate de sodium à la même concentration.

(Dans un bécher, mélanger 25 mL d'hydroxyde de sodium à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et 25 mL de solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle de concentration égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. et la garder pour l'analyse des résultats).

Pour alléger le protocole, on choisit de juste regarder au bout d'une heure la valeur de la conductivité lue sur le conductimètre à la fin de la série de mesures pour évaluer σ_∞

2. Etude de la cinétique

Dans un bécher de 100 mL, placer 25 mL d'hydroxyde de sodium à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Mettre en marche l'agitation magnétique. Mesurer la conductivité σ' de cette solution. Relier cette valeur à la valeur de $\sigma(0)$. (rep $\sigma' = 2 \sigma_0$ car simple dilution par 2 au départ -> cela permet de gagner du temps)

Dans un autre bécher de 50 mL, placer 25 mL de solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle de concentration égale à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Lorsque l'ordinateur est prêt pour les mesures automatiques, verser le second b cher dans le premier. Faire une acquisition sur 50 points espacés de $\Delta t = 15s$.

A propos de graphe 2D pour les mesures directes

- Ouvrir le logiciel en vérifiant que le conductimètre est relié à l'ordinateur
- Dans la barre de menu, cliquer sur l'icône représentant les outils
- Sélectionner l'appareil utilisé dans la fenêtre où apparait « pH mètre, conductimètre » puis valider en cliquant sur « V »
- Cliquer sur GO, puis mesure

3. Exploitation

Le résultat du calcul donne l'expression suivante avec ordre total $p = a + b$

$$\ln\left(-\frac{d\sigma}{dt}\right) = \ln k + (p-1) \ln\left(\frac{c_0}{\sigma_0 - \sigma_\infty}\right) + p \ln(\sigma - \sigma_\infty)$$

Pour évaluer la dérivée de la conductivité, on va appliquer une méthode qui permet d'accéder aux variations de conductivité pour chaque Δt envisagé.

$$\text{En effet } \frac{d\sigma}{dt} = \frac{\sigma(t+\Delta t) - \sigma(t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\sigma(t+\Delta t) - \sigma(t)}{\Delta t} \simeq \frac{\sigma(t+\Delta t) - \sigma(t)}{\Delta t}$$

On exploite cette idée à l'aide du tableur de graphe 2D sachant que σ décroit et que $\Delta t = 15s$.

On peut représenter $\ln\left(-\frac{d\sigma}{dt}\right)$ en fonction de $\ln(\sigma(t) - \sigma_\infty)$

	A	B	C	D
1	σ_0			
2	σ_1	σ_0	$\ln(-(A-B)/15) = \ln((B-A)/15)$	$\ln(B - \sigma_\infty)$
3	σ_2	σ_1		
4	σ_3	σ_2		

Pour reproduire le calcul des colonnes C et D, on « copie » avec clic droit le résultat de la case C2 (ou D2), on sélectionne le reste de la colonne de C3   C... (ou D3   D...) puis on colle sur la colonne.

Pour tracer le graphe :

Aller dans « fenêtre graphique » à gauche, puis cliquer sur « new fonct »

Choisir type « fonction de tableau » : entrer ici X=D et Y=C

On peut ensuite utiliser le « cordon mobile » pour faire passer la meilleure droite en laissant tomber les extrêmes

4. Détermination de la constante cinétique

A partir des acquisitions précédentes, on peut déterminer la constante cinétique k de la réaction. Discuter la précision de cette détermination. (peu précis car on obtient un log...)

III. Détermination de l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxydes

1. Etude de la cinétique

Procéder comme précédemment en remplaçant la solution d'hydroxyde de sodium à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ par celle à $c'_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'ester se trouve alors en excès puisque sa concentration au départ est 100 fois plus grande que celle des ions OH⁻

Faire une acquisition automatique de la conductivité de la solution sur 50 points espacés de $\Delta t = 15s$

2. **Exploitation**

Utiliser le résultat de la méthode intégrale pour exploiter cette acquisition par un graphe adéquat avec la grandeur σ

En déduire une autre évaluation de la constante de cinétique

Compétences évaluées dans le TP3: $y = 0,0023x + 1,684$

		Evaluation étudiant	Evaluation professeur
Analyser	* Choisir et concevoir un protocole expérimental		
Réaliser	*Mettre en œuvre un protocole * Utiliser le matériel de manière adaptée (avec la notice) * Effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales		
Valider	*Identifier les sources d'erreurs et estimer les incertitudes *Analyser les résultats de manière critique		
Communiquer	*Présenter les étapes de son travail de manière synthétique, organisée, cohérente et compréhensible *Faire preuve d'écoute et confronter son point de vue		
Autonomie, Initiative	*Solliciter une aide de manière pertinente		
Savoir faire expérimentaux exigibles spécifiques au TP		Evaluation étudiant	Evaluation professeur
Adopter une attitude adaptée au travail en laboratoire. Relever les indications sur le risque associé au prélèvement des produits chimiques.			
Mettre en œuvre une méthode de suivi temporel (conductimétrie)			
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.			
Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.			