

# Stage de conductimétrie

Lycée V.Hugo  
22/23 octobre 02

## Première demi-journée :

- Généralités sur l'utilisation d'un conductimètre
- Mise en évidence par conductimétrie de l'invariance du quotient de réaction à l'état d'équilibre du système et ce quel que soit l'état initial
- Puis au choix des stagiaires :
  - Dosages acides bases ; utilisation du tableur Solwin
  - Simulation de courbes de dosage ; utilisation du logiciel Simulwin

## Quelques conseils généraux sur la réalisation pratique des mesures :

### **Influence des différents paramètres**

#### *Température*

Les mesures de conductance sont très sensibles à la température.

Il est donc nécessaire que la cellule, le récipient et la solution soient en équilibre thermique

#### *Agitation*

Il est conseillé d'arrêter l'agitation lors de la lecture.

#### *Bulles d'air*

Prendre soin de ne pas piéger de bulle d'air lorsque l'on plonge la cellule dans la solution . (la valeur lue est alors trop faible et non reproductible).

#### *Entretien de la cellule*

Les électrodes doivent être conservées dans de l'eau distillée ou déminéralisée pour éviter leur dessèchement.

### **Détermination de la constante de la cellule**

La cellule vieillit au niveau de la surface des électrodes soit par déshydratation soit par absorption de produits contenus dans les solutions étudiées. Les surfaces des électrodes sont fragiles et ne doivent jamais être mises en contact avec des objets solides ; en particulier ne jamais les frotter avec du papier filtre !

La valeur indiquée par le constructeur n'est en pratique utilisable que lorsque la cellule est neuve.

Pour les mesures absolues de conductance, il faut donc déterminer la constante de cellule. Celle-ci est calculée à partir de la mesure de la conductance d'un électrolyte dont on connaît la conductivité. Il s'agit en général de solution de chlorure de potassium 0,1 mol/l. Les valeurs des conductivités d'une solution de chlorure de potassium 1 mol/l en fonction de la température sont données ci-dessous :

$\theta$ (°C)	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$\sigma$ (mS/m)	1,048	1,072	1,095	1,119	1,143	1,167	1,191	1,215	1,239	1,264	1,288

La constante de cellule se calcule par la relation :  $K(\text{cellule}) = \sigma(\text{sol. étalon})/G(\text{sol. étalon})$

**La détermination de la constante de la cellule n'est obligatoire que pour des mesures absolues de conductivité mais n'est pas nécessaire pour l'étude des courbes de dosage.**

## Manipulation 1 : Mise en évidence par conductimétrie de l'invariance du quotient de réaction à l'état d'équilibre du système et ce quel que soit l'état initial

### Quelques rappels théoriques

#### **Electrolytes forts et électrolytes faibles**

Les qualifications de « forts et faibles » n'ont pas la même signification quand ils se rapportent à des électrolytes ou lorsqu'ils se rapportent à des acides et des bases.

Un électrolyte est dit fort quand les espèces prédominantes ne changent pas de nature lorsque l'on dilue la solution. Sinon l'électrolyte est dit faible.

L'acide éthanóique, par exemple est un électrolyte faible. En effet pour une concentration usuelle l'acide est peu dissocié, l'espèce prédominante est la molécule. Par contre, par dilution, on tend vers un pH de 7, l'acide se dissocie et les espèces prédominantes deviennent  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

L'éthanoate de sodium, lui, est un électrolyte fort car les espèces prédominantes sont toujours  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{Na}^+$ .

### Conductivité équivalente des électrolytes forts : Loi de Kohlrausch

La conductivité équivalente d'un électrolyte fort **devrait être constante**

En fait ce n'est pas tout à fait le cas. Kohlrausch a montré expérimentalement que la conductivité équivalente est une fonction affine de  $C^{1/2}$ .

L'extrapolation des mesures expérimentales à  $C = 0 \text{ mol/l}$  permet de déterminer  $\Lambda^\circ$ , conductivité équivalente limite.

### Conductivité équivalente des électrolytes faibles

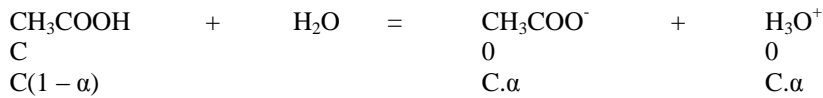
La conductivité équivalente des électrolytes faibles, très petite pour les concentrations usuelles puisque les molécules ne sont pas ionisées, croît très vite aux grandes dilutions.

L'extrapolation ne peut donner une conductivité équivalente limite précise car la pente est trop grande.

Comment alors trouver la conductivité équivalente limite en acide éthanóique ? A partir des résultats obtenus successivement avec l'éthanoate de sodium, l'acide chlorhydrique et le chlorure de sodium, tous trois électrolytes forts.

$$\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+) + \Lambda^\circ(\text{HCl}) - \Lambda^\circ(\text{Na}^+\text{Cl}^-)$$

### Application : Détermination du degré de dissociation $\alpha$ de l'acide éthanóique.



$$\sigma = C.\alpha.\Lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) + C.\alpha.\Lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \approx C.\alpha.\Lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) + C.\alpha.\Lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = C.\alpha.\Lambda^\circ$$

D'où la relation:

$$\alpha = \Lambda/\Lambda_0$$

On rappelle que pour un acide faible HA, tel que l'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , on a la relation suivante entre  $K_a$ , constante d'acidité,  $\alpha$ , degré de dissociation, et C concentration de l'acide:

$$K_a = \alpha^2.C / (1 - \alpha)$$

La concentration C est exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

### Manipulation.

Pour chacun des quatre électrolytes de la manipulation, à savoir l'acide chlorhydrique, le chlorure de sodium, l'acide éthanóique et l'éthanoate de sodium, préparer une concentration C initiale de chacun d'eux égale à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume de solution préparée sera choisi égal, par exemple, à 100 mL.

1. Pour chacun des quatre électrolytes faire les dilutions nécessaires de façon à préparer au moins 100 mL de solutions aux concentrations suivantes:  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0.025 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $0.0125 \text{ mol.L}^{-1}$ .

2. Pour chacune des cinq concentrations d'un électrolyte donné lire la valeur de la conductivité  $\sigma$  correspondante.

3. Pour chacune des cinq concentrations d'un électrolyte donné calculer  $\Lambda$ .

4. Tracer sur une feuille de papier millimétré, pour chacun des trois électrolytes forts, à savoir le chlorure de sodium, l' éthanoate de sodium et l' acide chlorhydrique, la représentation linéaire  $\Lambda = f(c^{1/2})$ .

En déduire la valeur extrapolée à 0 de chacune des trois conductivités équivalentes limites  $\Lambda_0$  correspondantes.

(On obtient de meilleurs résultats en utilisant la régression linéaire des calculettes )

5. Calcul de  $\Lambda_0$  pour l' acide éthanoïque à partir des trois valeurs précédentes, en application de la loi de KOHLRAUSCH.

6. Calcul du degré de dissociation  $\alpha$  pour chacune des cinq concentrations. Vérification de la relation liant la constante d' acidité  $K_a$  à la concentration  $C$  et au degré de dissociation  $\alpha$ .

7. Calcul du  $pK_a$  du couple  $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$ . Comparer avec la valeur théorique à 25°C, égale à 4.75

**Remarque :** Une version « expurgée » de la manipulation s'insérant parfaitement dans le programme de terminales (BO 4 du 30 août 2001) peut être effectuée en donnant les valeurs des  $\Lambda^0$  ; seule la manipulation avec l'acide éthanoïque est alors nécessaire

Pour indication, la valeur tabulée pour l'acide éthanoïque est :  $\Lambda_0 = 39,09 \text{ mSm}^2/\text{mol}$ .

### Manipulation 1' (variante)

En partant de :  $K_a = \alpha^2 \cdot C / (1 - \alpha)$  et de  $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$ , on a facilement :

$K_a = C \cdot (\Lambda / \Lambda_0)^2 / (1 - \Lambda / \Lambda_0)$ , et par suite :  $(\Lambda / \Lambda_0)^2 \cdot K_a / C + \Lambda / \Lambda_0 = 1$  et :

$$\Lambda \cdot C / \Lambda_0^2 \cdot K_a + 1 / \Lambda_0 = 1 / \Lambda$$

$1/\Lambda$  est donc une fonction affine de  $\Lambda \cdot C$  d'ordonnée à l'origine  $1/\Lambda_0$  et de pente  $1/K_a \cdot \Lambda_0^2$

Avec les résultats obtenus pour l'acide éthanoïque, on trace  $1/\Lambda$  en fonction de  $\Lambda \cdot C$  et on vérifie l'obtention d'une droite. On peut calculer  $K_a$  à partir de la pente à partir de la valeur **tabulée** du  $\Lambda_0$  de l'acide éthanoïque, sa détermination par extrapolation à l'origine par trop imprécise.

### Manipulation 2 : Dosages acido-basiques

Il est fréquent qu'au cours d'une réaction chimique, la disparition de réactifs et la formation de produits s'accompagnent d'une variation de la conductance  $G$  (ou de la conductivité  $\sigma$ ).

**La conductimétrie est particulièrement adaptée aux dosages acido-basiques en raison de la mobilité particulièrement importante des ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  ; une variation de la concentration de ces ions entraînera donc une variation importante de la conductivité.**

**Si la dilution est négligeable** au cours du dosage (voir expression analytique) les courbes  $G = f(V)$  avec  $V$  volume de réactif versé, se présentent en général comme une succession de segments de droite.

Le point d'équivalence est alors repéré en tant que point anguleux (voir courbes).

**En pratique, on s'affranchit du problème de la dilution en ajoutant un grand volume d'eau (par exemple 100 à 200 ml) au volume de solution à doser. Le volume versé reste donc petit devant le volume initial  $V_0$  de la solution.**

Si toutefois la dilution n'est pas négligeable il faut, pour retrouver des portions de courbes linéaires étudier la conductance corrigée  $G_{cor}$ , valeur calculée à partir de la valeur mesurée  $G$ , et qui représente la valeur de la conductance qu'aurait la solution s'il n'y avait pas de dilution.

Son expression est :  $G_{cor} = G \cdot (V + V_0) / V_0$

On propose donc ici d'effectuer les dosages conductimétriques :

- d'une solution d'acide fort (HCl) par une solution de base forte (NaOH 0,1 mol/l)
- d'une solution d'acide faible ( $CH_3COOH$ ) par une solution de base forte (NaOH 0,1 mol/l)

Les courbes pourront être tracées à l'aide du logiciel **Solwin** (voir Annexe)

Pour ceux pour qui ce type de manipulation n'aurait plus de secrets on propose de se familiariser avec le logiciel de simulation de courbes de dosage **Simulwin** (voir Annexe) et d'étudier à l'aide de celui-ci les facteurs influençants (pKa, dilution .....

## Stage de conductimétrie

Lycée V.Hugo

22/23 octobre 02

### Deuxième demi-journée :

#### **Suivi de réactions :**

Il est fréquent qu'au cours d'une réaction chimique, la disparition de réactifs et la formation de produits s'accompagnent d'une variation de la conductance  $G$  (ou de la conductivité  $\sigma$ ).

**Si la dilution est négligeable** au cours du dosage (voir expression analytique) les courbes  $G = f(V)$  avec  $V$  volume de réactif versé, se présentent en général comme une succession de segments de droite.

Le point d'équivalence est alors repéré en tant que point anguleux (voir courbes).

**En pratique, on s'affranchit du problème de la dilution en ajoutant un grand volume d'eau (par exemple 100 à 200 ml) au volume de solution à doser. Le volume versé reste donc petit devant le volume initial  $V_0$  de la solution.**

Si toutefois la dilution n'est pas négligeable il faut, pour retrouver des portions de courbes linéaires étudier la conductance corrigée  $G_{cor}$ , valeur calculée à partir de la valeur mesurée  $G$ , et qui représente la valeur de la conductance qu'aurait la solution s'il n'y avait pas de dilution.

Son expression est :  $G_{cor} = G.(V + V_0)/V_0$

V	$H_3O^+$	$Cl^-$	$Na^+$	$OH^-$
0	$C_a.V_0/V_t$	$C_a.V_0/V_t$	0	$\varepsilon$
$V < V_{eq}$	$(C_a.V_0 - C.V)/V_t$	$C_a.V_0/V_t$	$C.V/V_t$	$\varepsilon$
$V = V_{er}$	$\varepsilon$	$C_a.V_0/V_t$	$C_0.V_0/V_t$	$\varepsilon$
$V > V_{eq}$	$\varepsilon$	$C_a.V_0/V_t$	$C.V/V_t$	$(C.V - C_a.V_0)/V_t$

La conductivité va donc varier comme suit :

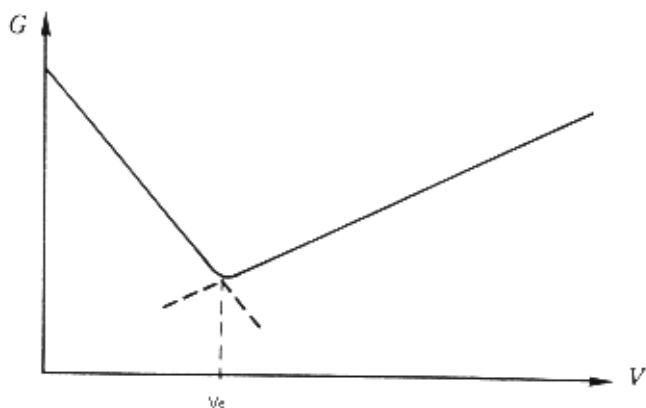
V	$\sigma$
0	$[\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)].C_a.V_0/V_t$
$V < V_{eq}$	$[\lambda(Na^+) - \lambda(H_3O^+)]. C.V/V_t + [\lambda(H_3O^+) + \lambda(Cl^-)].C_a.V_0/V_t$
$V = V_{er}$	$[\lambda(Na^+) + \lambda(Cl^-)].C_a.V_0/V_t$
$V > V_{eq}$	$[\lambda(Na^+) + \lambda(OH^-)]. C.V/V_t + [\lambda(Cl^-) - \lambda(OH^-)].C_a.V_0/V_t$

On voit bien que, dans les différents domaines, on aura des segments de droite pour  $G = f(V)$  si le dénominateur  $V_t$  ne varie pas.

$V < V_{eq}$                       pente proportionnelle à  $[\lambda(Na^+) - \lambda(H_3O^+)]$  avec  $\lambda(H_3O^+) \gg \lambda(Na^+)$

$V > V_{eq}$                       pente proportionnelle à  $[\lambda(Na^+) + \lambda(OH^-)]$ .

On donne ci-dessous l'allure de la courbe obtenue.



Près du point équivalent la courbe réelle est arrondie. Le volume équivalent est obtenu par extrapolation à l'intersection des deux segments de droite.

Qualitativement, la réaction de dosage s'écrivant :



Avant l'équivalence on consomme des  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\lambda^\circ$  important) et on introduit des  $\text{Na}^+$  ( $\lambda^\circ$  faible) :  $\sigma$  diminue

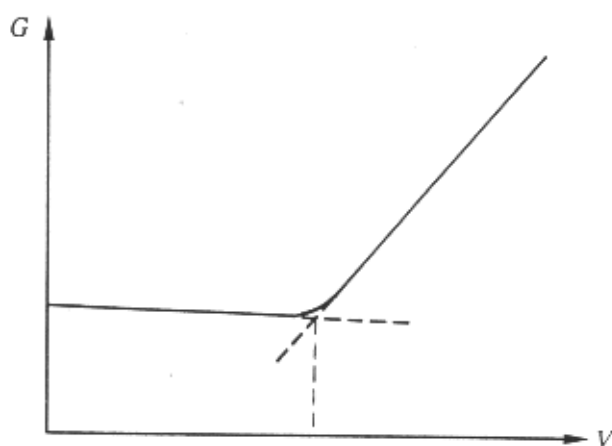
Après l'équivalence on introduit (sans réaction) des  $\text{Na}^+$  et des  $\text{OH}^-$  :  $\sigma$  augmente

### I. Dosage d'un chlorure par les ions $\text{Ag}^+$

Manipulation : Dosage d'une solution de sérum ( prise d'essai de 10 ml) par une solution de nitrate d'argent 0.1 mol/L.

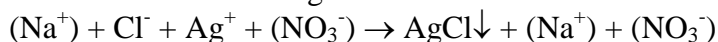
On veillera à ajouter un volume d'eau suffisant pour :

- 1) que l'électrode soit immergée .
- 2) que la dilution soit négligeable.



La courbe ci-contre représente l'évolution de  $g$  en fonction de  $V$  pour le dosage d'une solution de chlorure de sodium par une solution de nitrate d'argent.

Soit la réaction de dosage :



Avant l'équivalence on « remplace » formellement des ions  $\text{Ag}^+$  ( $\lambda^\circ = 6,19 \cdot 10^{-3}$  SI) par des ions  $\text{Na}^+$  ( $\lambda^\circ = 5,01 \cdot 10^{-3}$  SI).  $G$  va donc diminuer faiblement.

Après l'équivalence on ajoute des ions  $\text{Ag}^+$  et des ions  $\text{NO}_3^-$  sans réaction ;  $G$  va donc augmenter.

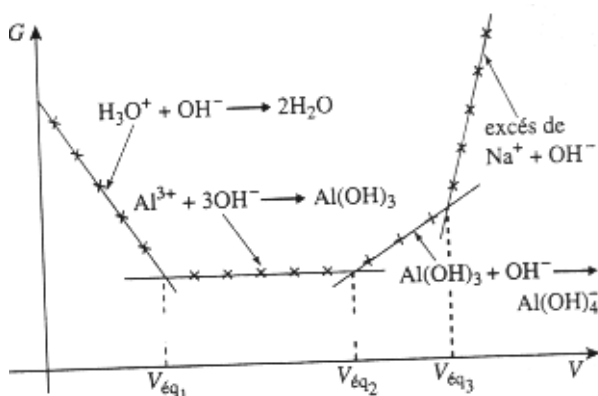
## II. Acido-basicité, précipitation et redissolution par complexation.

De la complémentarité de la conductimétrie et de la pH-métrie

Manipulation : Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure d'aluminium ( prise d'essai de 10 ml) par une solution de soude 1 mol/L.

On veillera à ajouter un volume d'eau suffisant pour :

- 1) que l'électrode soit immergée .
- 2) que la dilution soit négligeable.



$V < V_{eq1}$  On « remplace » des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par des ions  $\text{Na}^+$  ;  $G$  diminue

$V_{eq1} < V < V_{eq2}$  On « remplace » des ions  $\text{Al}^{3+}$  par trois ions  $\text{Na}^+$ . (le logiciel de simulation considère qu'ils ont des conductivités molaires équivalentes égales ;  $G$  stagne

$V_{eq2} < V < V_{eq3}$  On apporte des ions  $\text{Na}^+$  et on forme des ions  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ;  $G$  augmente

$V > V_{eq3}$  On apporte des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  (plus mobile que les  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).  $G$  augmente plus vite

$\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).  $G$  augmente plus vite

### 3. Dosage d'oxydo-réduction :

Manipulation : Dosage d'une solution de dichromate ( prise d'essai de 10 ml) acidifié avec 3 ml de solution acide sulfurique 1 mol/L par une solution de sel de Mohr :

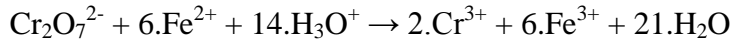
[FeSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, 6 H<sub>2</sub>O] 0.1 mol/L.

On veillera à ajouter un volume d'eau suffisant pour :

- 1) que l'électrode soit immergée .
- 2 ) que la dilution soit négligeable.

Lorsque le dosage redox consomme des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, il peut être suivi par conductimétrie (ne pas mettre un grand excès d'acide sinon on dépasse la conductivité pouvant être mesurée) ;

Soit à envisager le dosage des ions dichromate par les ions Fe(II) ; la réaction de dosage s'écrit :



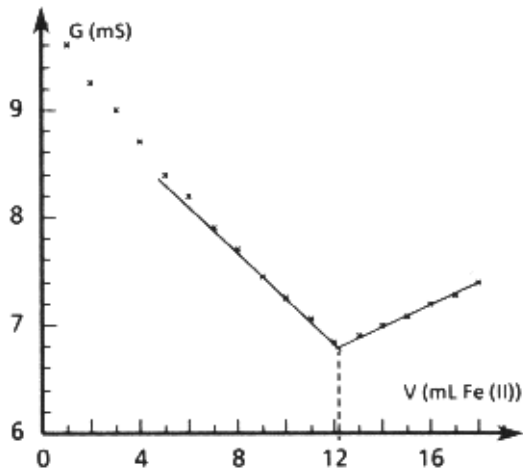
. On suit ici la conductance en fonction du volume de Fe(II) versé.

L'analyse de la courbe est la suivante :

Les ions dichromates sont progressivement remplacés par les ions Cr<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup> qui ont des conductivités du même ordre de grandeur.

La diminution de la conductance avant l'équivalence est due à la consommation des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Après l'équivalence la conductance augmente par apport d'ions.



# Stage de conductimétrie

Lycée V.Hugo

22/23 octobre 02

## Troisième demi-journée :

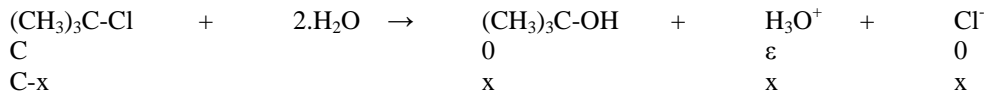
### Cinétique chimique suivie par conductimétrie :

- exemple de réaction du premier ordre : hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

- exemple de réaction du second ordre : saponification de l'éthanoate d'éthyle

Exploitation des résultats ( avec ou sans le logiciel solwin)

### Manipulation 1 : hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane

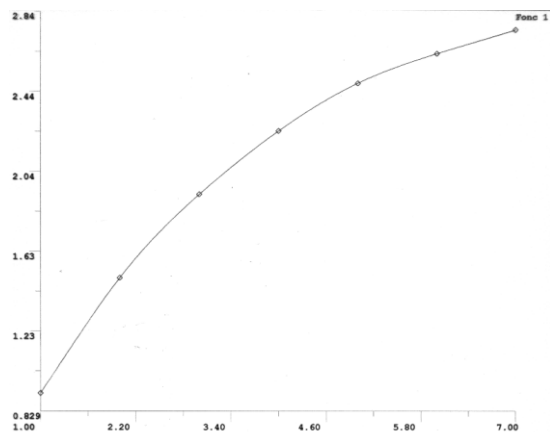


**Protocole :** On place dans un bécher 100 ml de solvant (mélange eau/alcool à 60% en alcool).

Introduire le bécher dans un bain thermostaté ( $t = 20^\circ\text{C}$ ). Plonger la cellule conductimétrique dans le solvant. Ajouter 0.15ml de chlorure de tertiobutyle et déclencher à cet instant le chronomètre. Mesurer la conductivité pendant environ 30 min. Pour obtenir une valeur de la conductivité pour un temps considéré comme  $\infty$  (nécessaire pour la deuxième partie) on chauffe la solution à  $40^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes et on effectue la mesure après retour à  $20^\circ\text{C}$ . Ne pas oublier d'agiter régulièrement entre les mesures.

**Justification :** La réaction forme des ions et la conductivité augmente.

**Résultat :** Courbe  $\sigma = f(t)$  avec t en min



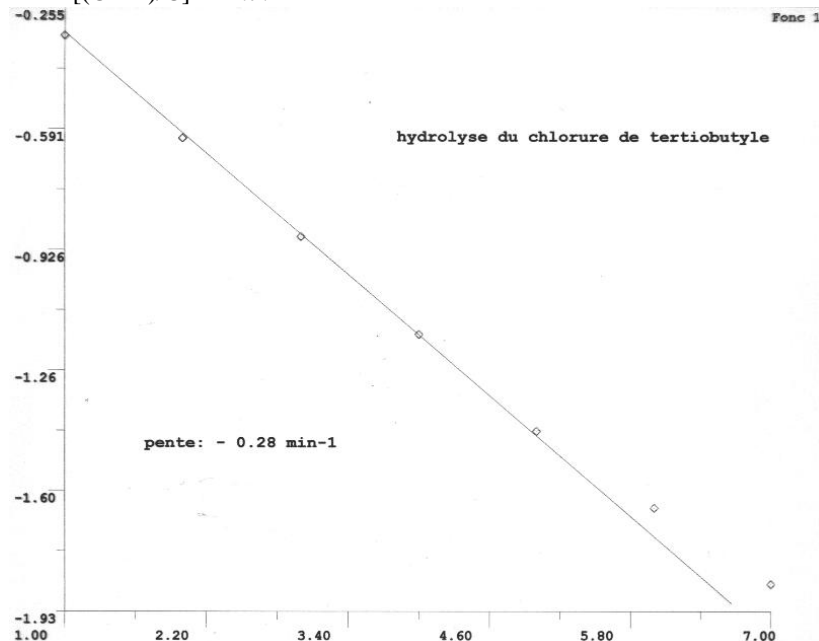
### **Pour aller plus loin :**

Montrons que la réaction est d'ordre 1 :

#### **Théorie :**

Loi cinétique, réaction d'ordre 1 :  $-d[\text{RCl}]/dt = K.[\text{RCl}] \rightarrow dx/dt = k.(C - x) \rightarrow dx/(C-x) = k.dt$

$\rightarrow \text{Ln}[(C - x)/C] = -k.t$



à t  $\sigma = x. \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + x. \lambda^\circ(\text{Cl}^-)$

à t =  $\infty$   $\sigma_\infty = C. \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + C. \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \rightarrow x/C = \sigma / \sigma_\infty \rightarrow$

$\text{Ln}[(\sigma - \sigma_\infty) / \sigma_\infty] = -k.t$

Si la réaction est d'ordre 1 la courbe  $\text{Ln}(\sigma - \sigma_\infty) = f(t)$  est une droite de pente  $-k$ .

Remarque :

-L'expérience peut être reproduite avec :

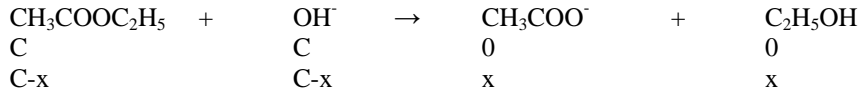
40% d'eau et 60% d'alcool

pour montrer l'influence du solvant

On peut également l'effectuer à une température différente ce qui donne accès à l'énergie d'activation d'après la loi d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

## Manipulation 2 Cinétique de la saponification de l'éthanoate d'éthyle .

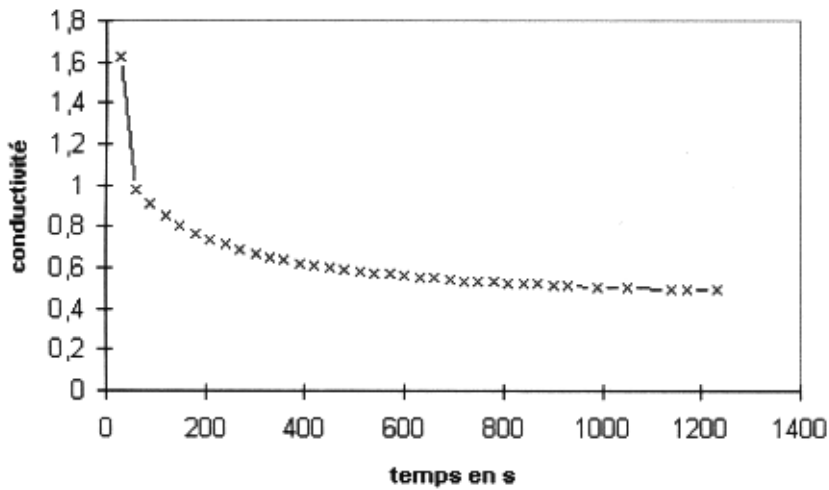


**Protocole :** On mélange rapidement dans un bécher 100 ml d'éthanoate d'éthyle et 100 ml de soude tous deux à 0.1 mol/l. Mesurer la conductivité pendant environ 30 min. Pour obtenir une valeur de la conductivité pour un temps considéré comme  $\infty$  (nécessaire pour la deuxième partie) on chauffe la solution à 40°C pendant 5 minutes et on effectue la mesure après retour à 20°C . Ne pas oublier d'agiter régulièrement entre les mesures.

**Justification :** A mesure que les ions  $\text{OH}^-$  sont consommés, ils sont remplacés mole à mole par des ions éthanoate beaucoup moins mobiles. La conductivité diminue, ce qui permet de connaître la concentration en  $\text{OH}^-$

**Résultat :**

**conductivité en fonction du temps**



**Pour aller plus loin :**

Montrons que la réaction est d'ordre 2 ( $1/\text{OH}^-$  et 1/ester)

**Théorie :**

Loi cinétique :

Réaction d'ordre 2 :  $-d[\text{OH}^-]/dt = k \cdot [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{OH}^-]$

$$\rightarrow dx/dt = k \cdot (C - x)^2$$

$$\rightarrow dx/(C-x)^2 = k \cdot dt$$

$$\rightarrow \frac{1}{(C-x)} - \frac{1}{C} = k \cdot t$$

$$\text{soit : } \frac{1}{(1-x/C)} = k \cdot C \cdot t + 1$$

**Relation avec la conductivité :**

$$\text{à } t = 0 \quad \sigma_0 = C \cdot \lambda^\circ(\text{OH}^-)$$

$$\text{à } t \quad \sigma = (C - x) \cdot \lambda^\circ(\text{OH}^-) + x \cdot \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$\text{à } t = \infty \quad \sigma_\infty = C \cdot \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

$$\text{d'où : } \sigma = C \cdot \lambda^\circ(\text{OH}^-) + x \cdot (\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) - \lambda^\circ(\text{OH}^-)) = \sigma_0 + x/C \cdot (\sigma_\infty - \sigma_0)$$

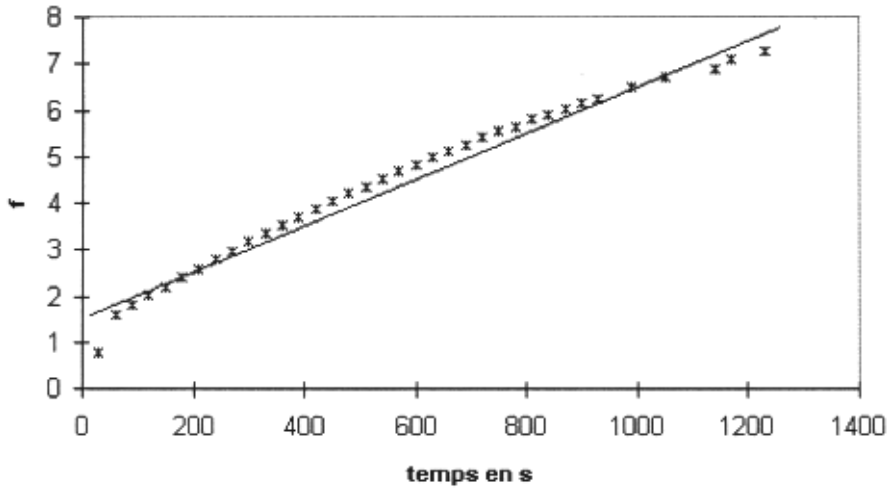
$$x/C = (\sigma - \sigma_0)/(\sigma_\infty - \sigma_0) \text{ et } 1/(1-x/C) = (\sigma_\infty - \sigma_0)/(\sigma_\infty - \sigma)$$

Si la réaction est d'ordre 2 on a donc :  $1/(\sigma - \sigma_\infty)$  fonction affine de t.

Si la réaction est d'ordre 1 la courbe  $1/(\sigma - \sigma_\infty) = f(t)$  est une droite de pente  $-k$ .

**Résultat :**

### détermination de l'ordre de la réaction



## Stage de conductimétrie

Lycée V.Hugo

22/23 octobre 02

### Quatrième demi-journée :

Même programme au point de vue des manipulations que ce matin mais celles ci seront réalisées avec l'aide de l'ordinateur.

Description du dispositif.

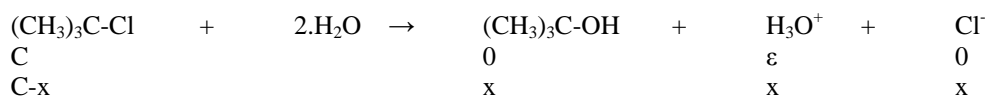
### Cinétique chimique suivie par conductimétrie :

- exemple de réaction du premier ordre : hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

- exemple de réaction du second ordre : saponification de l'éthanoate d'éthyle

Exploitation des résultats ( avec ou sans le logiciel solwin)

### Manipulation 1 : hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane



**Protocole :** On place dans un bécher 100 ml de solvant (mélange eau/alcool à 60% en alcool).

Introduire le bécher dans un bain thermostaté ( $t = 25^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}$ ). Plonger la cellule conductimétrique dans le solvant. Ajouter **1ml ou 1,5ml** de chlorure de tertiobutyle et déclencher à cet instant le chronomètre. Mesurer la conductivité pendant environ 30 min. Pour obtenir une valeur de la conductivité pour un temps considéré comme  $\infty$  (nécessaire pour la deuxième partie) on chauffe la solution à  $40^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes et on effectue la mesure après retour à  $20^\circ\text{C}$ . Ne pas oublier d'agiter régulièrement entre les mesures.

**Durant cette manipulation il ne faut pas changer de calibre le conductimètre !**

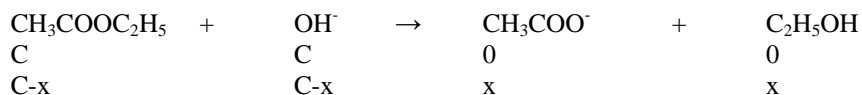
Remarque :

-L'expérience peut être reproduite avec 40% d'eau et 60% d'alcool pour montrer l'influence du solvant

On peut également l'effectuer à une température différente ce qui donne accès à l'énergie d'activation d'après la loi d'Arrhénius :

Résultats:

### Manipulation 2 Cinétique de la saponification de l'éthanoate d'éthyle .



**Protocole :** On mélange rapidement dans un bécher 100 ml d'éthanoate d'éthyle et 100 ml de soude tous deux à 0.1 mol/l.

Mesurer la conductivité pendant environ 30 min. Pour obtenir une valeur de la conductivité pour un temps considéré comme  $\infty$  (nécessaire pour la deuxième partie) on chauffe la solution à  $40^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes et on effectue la mesure après retour à  $20^\circ\text{C}$ . Ne pas oublier d'agiter régulièrement entre les mesures.

Résultats :

## Stage de conductimétrie

Lycée V.Hugo

22/23 octobre 02

### Quatrième demi-journée :

Même programme au point de vue des manipulations que ce matin mais celles ci seront réalisées avec l'aide de l'ordinateur.

Description du dispositif.

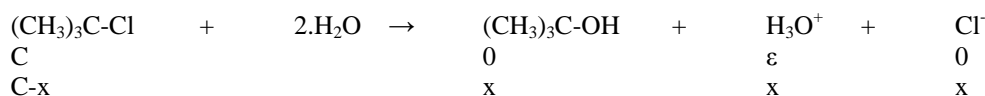
### Cinétique chimique suivie par conductimétrie :

- exemple de réaction du premier ordre : hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

- exemple de réaction du second ordre : saponification de l'éthanoate d'éthyle

Exploitation des résultats ( avec ou sans le logiciel solwin)

### Manipulation 1 : hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane



**Protocole :** On place dans un bécher 100 ml de solvant (mélange eau/alcool à 60% en alcool).

Introduire le bécher dans un bain thermostaté ( $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ). Plonger la cellule conductimétrique dans le solvant. Ajouter **1ml ou 1,5ml** de chlorure de tertiobutyle et déclencher à cet instant le chronomètre. Mesurer la conductivité pendant environ 30 min. Pour obtenir une valeur de la conductivité pour un temps considéré comme  $\infty$  (nécessaire pour la deuxième partie) on chauffe la solution à  $40^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes et on effectue la mesure après retour à  $20^\circ\text{C}$ . Ne pas oublier d'agiter régulièrement entre les mesures.

**Durant cette manipulation il ne faut pas changer de calibre le conductimètre !**

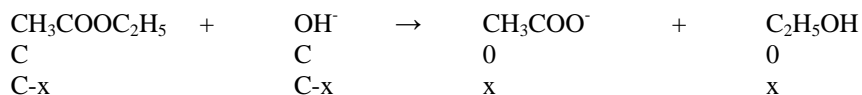
Remarque :

-L'expérience peut être reproduite avec :40% d'eau et 60% d'alcool pour montrer l'influence du solvant

On peut également l'effectuer à une température différente ce qui donne accès à l'énergie d'activation d'après la loi d'Arrhénius :

Résultats:

### Manipulation 2 Cinétique de la saponification de l'éthanoate d'éthyle .



**Protocole :** On mélange rapidement dans un bécher 100 ml d'éthanoate d'éthyle et 100 ml de soude tous deux à 0.1 mol/l.








Mesurer la conductivité pendant environ 30 min. Pour obtenir une valeur de la conductivité pour un temps considéré comme  $\infty$  (nécessaire pour la deuxième partie) on chauffe la solution à  $40^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes et on effectue la mesure après retour à  $20^\circ\text{C}$ . Ne pas oublier d'agiter régulièrement entre les mesures.

Résultats :

## Annexe1 : Utilisation de Solwin en tableur

### Fiche pratique

La barre d'outils rassemble les commandes les plus courantes. Il suffit de cliquer sur le dessin correspondant :

	quitter le logiciel.		grille.
	index de l'aide.		repérer un point.
	charger un fichier.		zoom.
	sauver un fichier.		droite mobile.
	affichage en cascade.		dessin en gras.
	affichage en mosaïque.		choix des couleurs.
	nouvelle fonction.		écrire du texte.
	tableau.		

### Introduction des valeurs

Cliquer sur **Tableau**

Introduire les valeurs : (exemple : Colonne A : introduire le volume - Colonne B : introduire G)

Cliquer sur **Fichier** → **Sauver tableau** (donner un nom)

### Tracé de la courbe

Cliquer sur **Fonctions** → **Editer** → **Nouvelle fonction**

Puis : **Tableau** → **Type !**

Compléter - en X : par exemple A (votre volume)

- en Y : par exemple  $B*(A + 100)$  (votre valeur de G « corrigée » par le volume total avec un volume initial de 100 ml.

Puis : **Lissage** → **OK**

### Travail de la courbe

**Linéarisation** : utilisation de l'onglet « droite mobile »

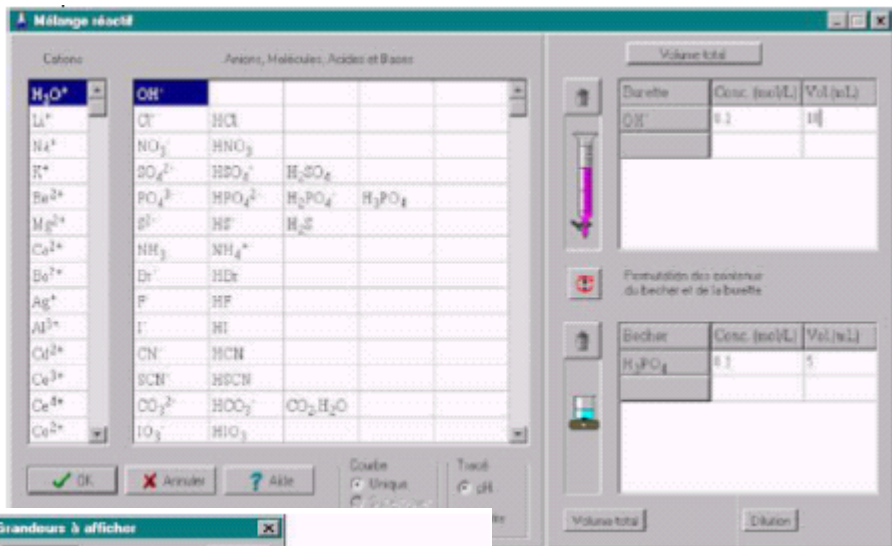
**Repérage d'un point** : utilisation de l'onglet « Zoom »

**Ecrire une légende** : utilisation de l'onglet « écrire du texte »

Eventuellement utilisation de la dérivée : **Fonctions** → **Dérivée**

## Annexe2 : Utilisation de Simulwin

Faire glisser les réactifs vers, respectivement les cases « burette » et « bûcher ». Indiquer soit le volume total soit le volume de chacune des solutions versées.



Pour l'étude d'une seule courbe choisir **unique** dans le menu **Courbe** et **pH** dans le menu **Tracé** si vous désirez une courbe de ce type ou **pH** dans le menu **Tracé** pour une courbe de conductimétrie puis cliquez sur **OK**.

Pour le pH le tracé est alors effectué automatiquement.

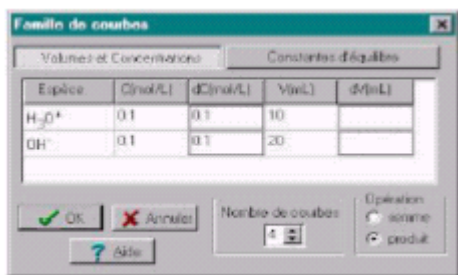
Pour la conductimétrie choisir **Y(mS/m)** dans le menu **Grandeur à afficher** puis dans le menu **Conductivité** choisir **Y(mS/m)** ou **Y(V+V<sub>0</sub>)** si on

veut s'affranchir du problème de la dilution. puis **OK**.



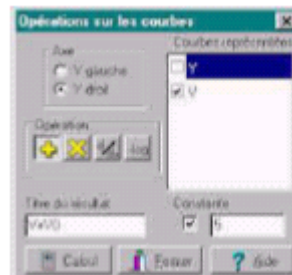
Pour plusieurs courbes on peut :

- choisir **Famille** dans le menu **Courbe**, pratique pour incrémenter par exemple le pKa (choisir **constante d'équilibres** dans le menu **Famille de courbes**).



- choisir **Superposer** dans le menu **Courbe** plus pratique pour faire varier les concentrations.

La superposition de courbes nécessite parfois de multiplier des valeurs par une constante échelles soient compatibles (dans le menu **Courbes** choisir **Calcul**)



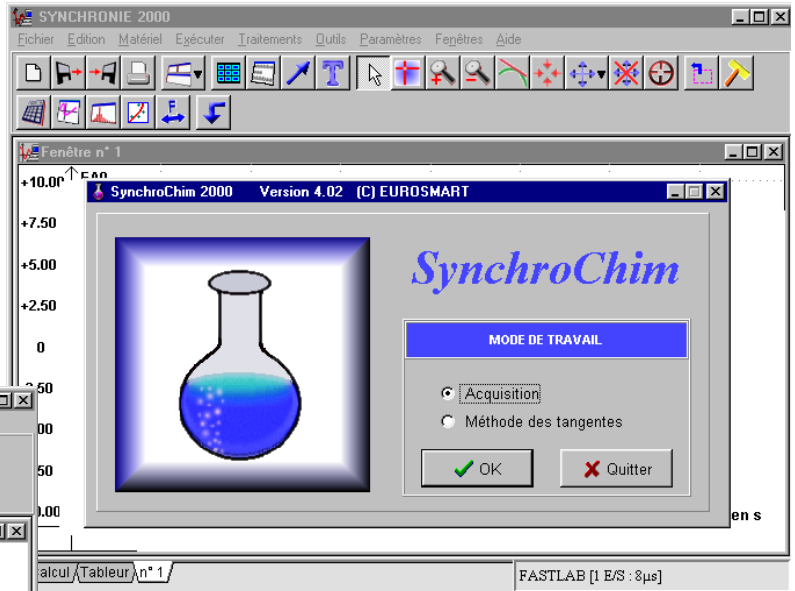
pour que les

**Menu Synchronie2000**

Exécuter  
Synchrochim2000

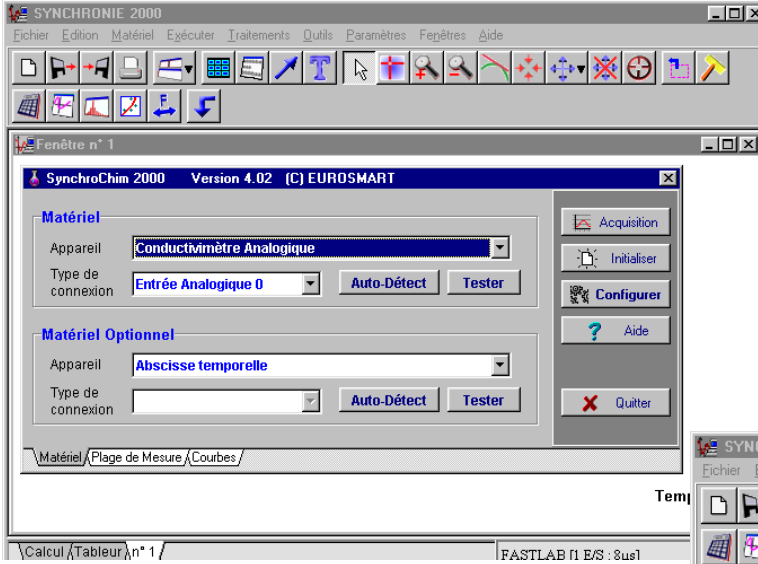
Choix Acquisition

Appareil : Sélectionner Conductimètre analogique



Type de connexion : Entrée Analogique 0  
Matériel Optionnel : Abscisse temporelle

Configuration

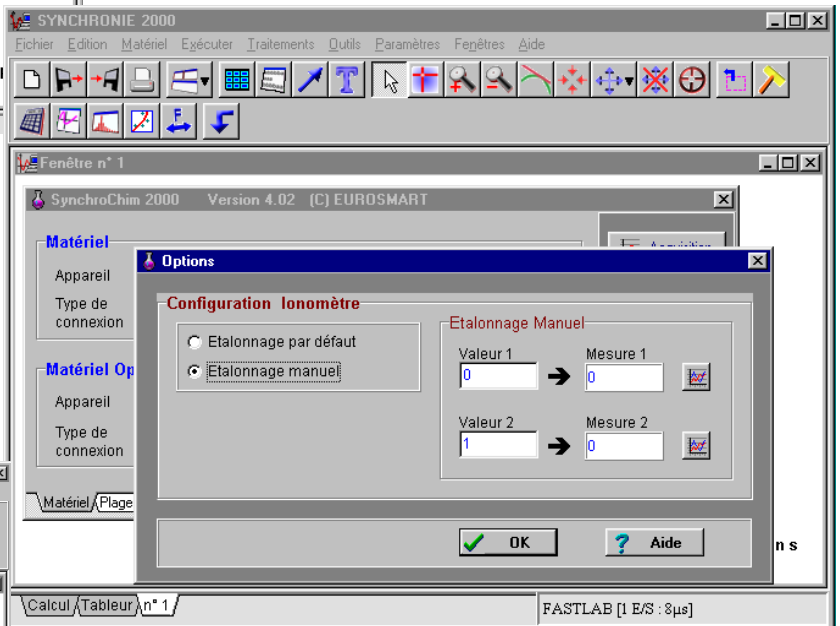


Temps

Plonger la cellule dans deux solutions étalons  
renseigner les valeurs (1et 2).

Onglet Plage des mesures

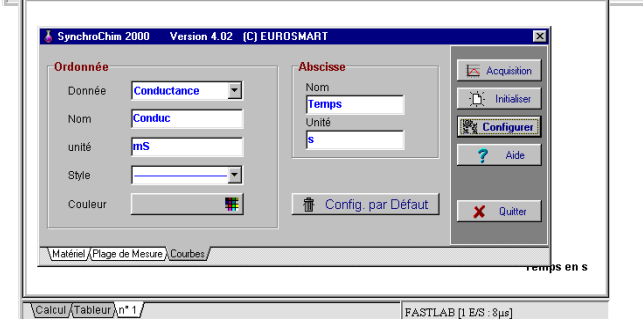
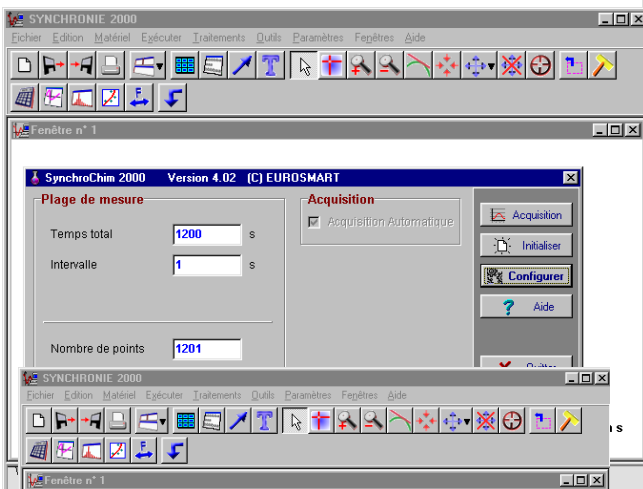
Renseigner Temps total et Intervalle.



Onglet Courbes

Renseigner les différents items

**Exécuter maintenant l'Acquisition**



## Traitement

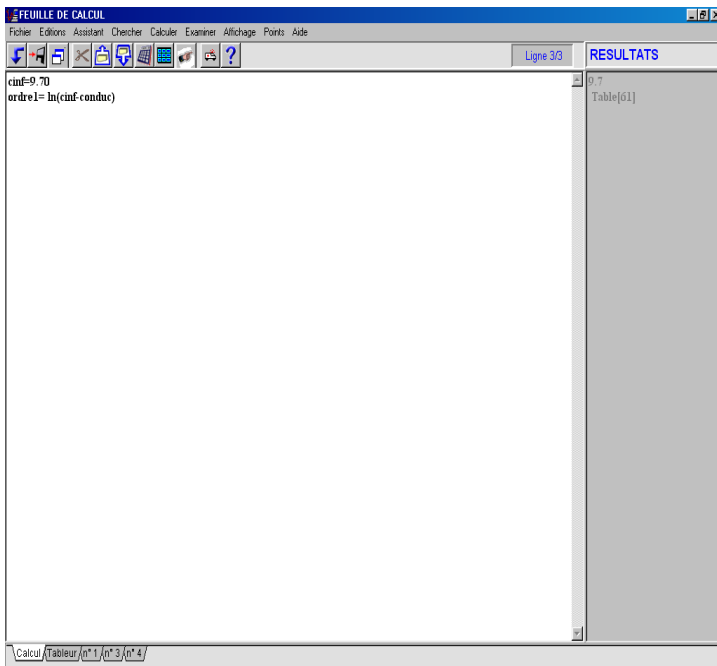
Dans cette manipulation il est essentielle de connaître la conductivité au temps  $t$  infini, pour cela on a tout intérêt à porter la solution à 40°C quelques minutes puis à noter la conductivité finale, mais si possible mesurée dans les mêmes conditions que pendant la cinétique elle même.

Une fois l'acquisition terminée, fermer l'acquisition des données.

Traitement des données.

Ouvrir le mode tableur en cliquant l'onglet situé en bas à gauche de la fenêtre.

On doit obtenir deux colonnes, l'une pour la variable temps, l'autre pour la variable conduc.



Ouvrir alors le mode calcul en cliquant l'onglet situé en bas à gauche de la fenêtre.

Taper la valeur de la conductivité au temps  $t$  infini (conducinf=), valider puis

Taper l'expression qui validera l'ordre de la réaction : ici pour valider l'ordre un, on désire tracer  $\ln(\text{conducinf}-\text{conduc})$  en fonction du temps. On crée donc la nouvelle variable ordre1=ln(conducinf-conduc), puis on valide.

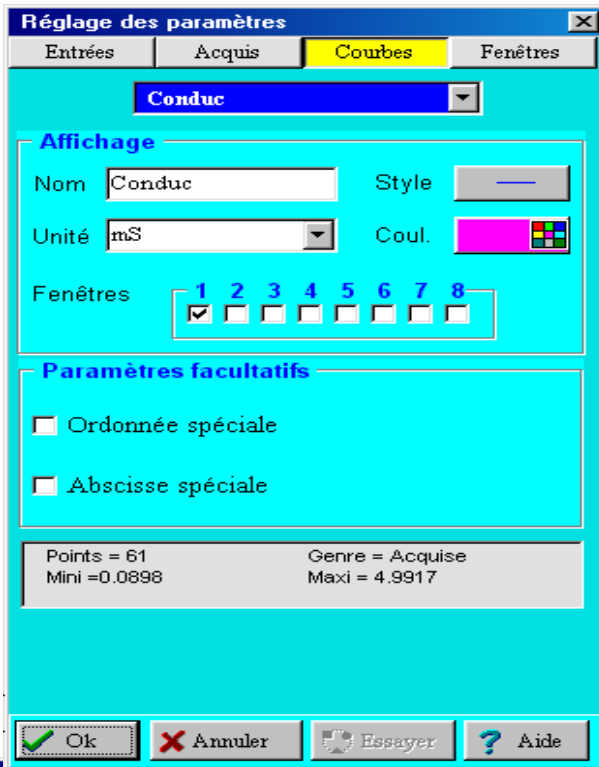
Exécuter le calcul en cliquant sur calculer.

Ouvrir le mode tableur en cliquant l'onglet situé en bas à gauche de la fenêtre. En allant dans le menu variable ajouter alors ordre1. Il y a alors trois colonnes dans votre tableau.

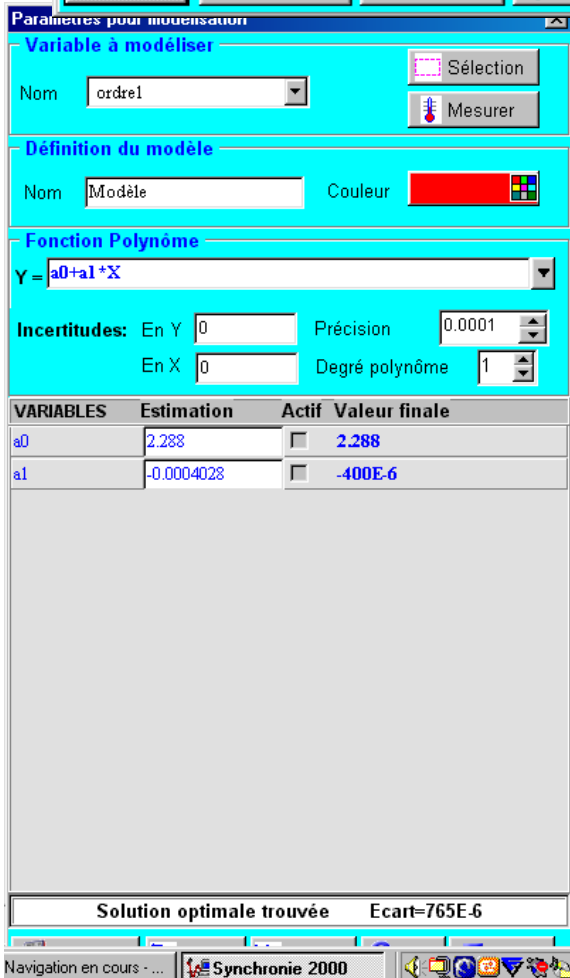
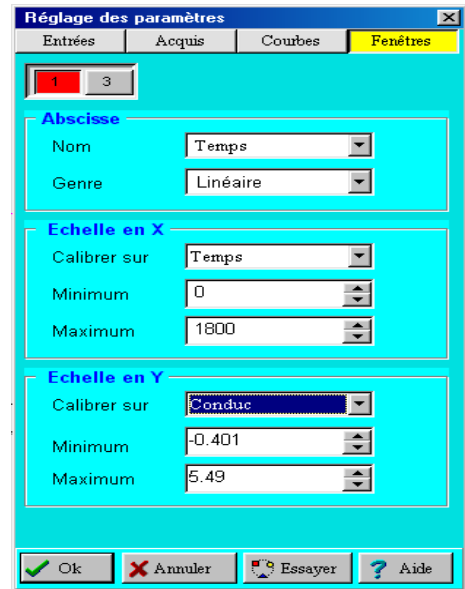
Revenir à la fenêtre 1 en cliquant l'onglet situé en bas à gauche de la fenêtre

The screenshot shows the 'Tableur' window with a table containing experimental data. The table has three columns: 'ordre1', 'Temps', and 'Conduc'. The 'Temps' column is in seconds (s) and the 'Conduc' column is in millisiemens (mS). The 'ordre1' column contains the calculated values of  $\ln(\text{conducinf}-\text{conduc})$ .

ordre1	Temps	Conduc
[Face]	[Modifiable]	[Modifiable]
2.2628	0	0.0898
2.2523	30	0.1903
2.2443	60	0.2657
2.2336	90	0.3663
2.2228	120	0.4669
2.2119	150	0.5674
2.2036	180	0.6428
2.1924	210	0.7434
2.1811	240	0.8439
2.1697	270	0.9445
2.1581	300	1.045
2.1494	330	1.1204
2.1376	360	1.221
2.1287	390	1.2964
2.1166	420	1.397
2.1075	450	1.4724
2.0952	480	1.5729
2.0828	510	1.6735
2.0733	540	1.7489
2.0638	570	1.8243
2.0509	600	1.9249
2.0412	630	2.0003



On va alors tracer la courbe intéressante (ln( conducnf-conduc) en fonction du temps au moyen du menu paramètre. Valider Courbe, choisir par le menu déroulant la courbe « ordre1 » Choisir une fenêtre, une couleur. Valider par ok. On peut également régler les valeurs sur les axes en prenant le menu Fenêtre et en choisissant à la main les divers paramètres.



Modélisation : Menu Traitement Modélisation. Choix de la variable à modéliser ordre1 Définition du modèle, couleur Ici on modélise par une droite  $a_0 + a_1 X$  puis calculer. La solution optimale s'affiche, permettant et de valider le modèle et de trouver la pente de la courbe qui représente ici l'opposé de la constante de vitesse.

