

Etude d'une cinétique.

Nous nous proposons d'utiliser ensemble WinLabo2 et Excel afin de profiter de leurs avantages respectifs. L'objectif de ce TP est de,

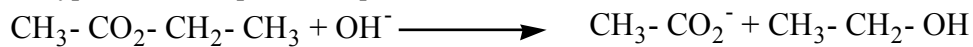
- vérifier l'ordre d'une réaction
- déterminer la valeur de la constante de vitesse pour différents mélanges.

Un second TP se propose d'étudier l'influence de la température sur la cinétique de la même réaction.

1) Réaction étudiée.

C'est la saponification de l'éthanoate d'éthyle :

Plusieurs hypothèses sont possibles quant à l'ordre de cette réaction.



1.1) Ordre 1 par rapport à la soude.

La vitesse de disparition des ions OH^- se définit comme suit :

$$v_{\text{OH}^-}(t) = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k[\text{ester}][\text{OH}^-] \quad (1)$$

Si l'on opère en présence d'un excès d'ester, la concentration de ce dernier peut être considérée comme constante et on peut définir une constante de vitesse apparente $k' = k[\text{ester}]$:

$$(1) \Leftrightarrow v_{\text{OH}^-}(t) = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k'[\text{OH}^-] \quad \text{puis en intégrant : } \ln\left(\frac{[\text{OH}^-]_0}{[\text{OH}^-]_t}\right) = k't.$$

1.2) Ordre 2 par rapport à la soude.

La vitesse de disparition des ions OH^- se définit comme suit :

$$v_{\text{OH}^-}(t) = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k[\text{ester}][\text{OH}^-]^2 \quad (2)$$

Si l'on opère en présence d'un excès d'ester, la concentration de ce dernier peut être considérée comme constante et on peut définir une constante de vitesse apparente $k^2 = k[\text{ester}]$:

$$(2) \Leftrightarrow v_{\text{OH}^-}(t) = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k^2[\text{OH}^-]^2 \quad \text{puis en intégrant : } \frac{1}{[\text{OH}^-]_t} - \frac{1}{[\text{OH}^-]_0} = k^2 t.$$

Montrons que la mesure de la conductance de la solution nous permet d'accéder à $[\text{OH}^-]$

2) Expression de $[\text{OH}^-]$

* à $t = 0$, la solution contient des ions OH^- et Na^+ , on a : $C = [\text{OH}^-]_0 = [\text{Na}^+]_0$. La conductance initiale est alors

$$\begin{aligned} G_0 &= \alpha([\text{Na}^+] \times \Gamma_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-] \times \Gamma_{\text{OH}^-}) \\ G_0 &= \alpha(C \times \Gamma_{\text{Na}^+} + C \times \Gamma_{\text{OH}^-}) \\ G_0 &= \alpha C (\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (3) \end{aligned}$$

avec α : constante de la cellule et Γ la conductivité molaire limite.

* à une date t :

$$C = [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-]_0$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0 - [\text{OH}^-]_{\text{disparus}} = [\text{OH}^-]_0 - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = [\text{OH}^-]_0 - [\text{OH}^-].$$

d'où

$$G(t) = \alpha \left([\text{Na}^+] \times \Gamma_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-] \times \Gamma_{\text{OH}^-} + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \times \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \right)$$

$$G(t) = \alpha \left(C \times \Gamma_{\text{Na}^+} + [\text{OH}^-] \times \Gamma_{\text{OH}^-} + (C - [\text{OH}^-]) \times \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \right)$$

$$G(t) = \alpha \left(C \times (\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) + [\text{OH}^-] \times (\Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \right) \quad (4)$$

à $t \infty$:

$$C = [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-]_0 = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \text{ et } [\text{OH}^-] = 0$$

$$G(\infty) = \alpha C \times (\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \quad (5)$$

Il nous faut maintenant établir une relation entre $G(t)$, G_0 et G_∞ indépendante des conductivités molaires limites Γ , calculons $G_0 - G_\infty$ à l'aide des équations 3 et 5 :

$$G_0 - G_\infty = \alpha C (\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{OH}^-}) - \alpha C (\Gamma_{\text{Na}^+} + \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

$$G_0 - G_\infty = \alpha C (\Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

Calculons $G(t) - G_\infty$ à l'aide des équations 4 et 5 :

$$G(t) - G_\infty = \alpha [\text{OH}^-] \times (\Gamma_{\text{OH}^-} - \Gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

$$G(t) - G_\infty = [\text{OH}^-] \times \left(\frac{G_0 - G_\infty}{C} \right)$$

Nous pouvons maintenant exprimer $[\text{OH}^-]$: $[\text{OH}^-] = C \left(\frac{G(t) - G_\infty}{G_0 - G_\infty} \right)$, par conductimétrie nous aurons accès à la mesure de $[\text{OH}^-]$.

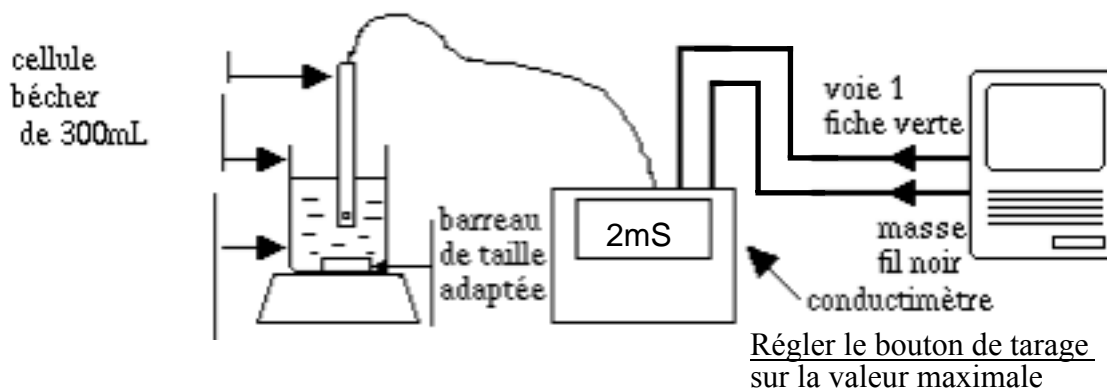
3) Démarche.

- Nous suivons l'évolution de la conductance d'un mélange d'éthanoate d'éthyle et d'hydroxyde de sodium ; les mesures sont faites par l'intermédiaire de l'interface Candibus.
- La sortie analogique du conductimètre délivre une tension U , la conductance G est liée à la tension U par la relation : $G = \beta * U$, la constante β dépendant du calibre du conductimètre utilisé ; sa valeur est proche de 1 sur le calibre 2mS.
- On trace ensuite la courbe $[\text{OH}^-] = f(t)$ en utilisant l'équation établie plus haut et le tableur Excel.

$$[\text{OH}^-] = C \left| \frac{G(t) - G_\infty}{G_0 - G_\infty} \right| = C \left(\frac{U - U_\infty}{U_0 - U_\infty} \right)$$

4) Protocole expérimental.

4.1) Dispositif expérimental.



Brancher un voltmètre aux bornes de la prise Candibus afin de suivre l'évolution de la tension.

4.2) Configuration de LABO.

- Nombre de données : 350
- Voie 1
- dt (durée séparant 2 mesures) : 10^3 ms
- Synchronisation : aucune (numérisation)

Dans ces conditions l'acquisition démarre dès que l'on sélectionne l'option Numérisation. Avec le calibre utilisé, la tension lue diffère peu de la valeur de la conductance, le vérifier avec le module **Oscillo**.

5) Recherche de l'ordre de la réaction.

On opère dans les conditions suivantes : $V_{\text{NaOH}} = 200 \text{ cm}^3$ avec $C_{\text{NaOH}} = 8,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_{\text{ester}} = 5 \text{ cm}^3$.

5.1) Déroulement d'une acquisition.

- plonger la cellule dans la solution de soude
- mettre en marche l'agitation avec un barreau magnétique de dimension adaptée
- conductimètre en position opération
- vérifier à l'aide du module oscillo la bonne réception de la tension délivrée par le conductimètre
- mesurer le volume d'ester
- lancer l'acquisition : 30s plus tard verser l'ester

5.2) Opérations préliminaires aux calculs.

- Relevez U_0 et U_{∞} .
- Sauvez les mesures au format Excel (notez bien le répertoire)
- Quittez WinLabo2 et lancez Excel.

- Vérifier sur le voltmètre si la tension U_∞ a changé, éventuellement la relever .

Remarque : une erreur de calcul peut intervenir avec la fonction logarithme si la valeur de G_∞ n'est pas encore atteinte ou si les fluctuations de G donnent une valeur de G_∞ un peu différente de la valeur réelle, dans ce cas il vous suffit de minorer légèrement G_∞ .

5.3) Exploitation des mesures.

- Supprimez les premières valeurs correspondant au délai d'attente de 30 secondes; rectifier les valeurs de t de façon à ce que l'origine des dates coïncide avec le début de la réaction.
- calculer les valeurs de $[\text{OH}^-] = C \left(\frac{U - U_\infty}{U_0 - U_\infty} \right)$
- calculer les valeurs de $\ln \left(\frac{[\text{OH}^-]_0}{[\text{OH}^-]_t} \right)$ et de $\frac{1}{[\text{OH}^-]_t} - \frac{1}{[\text{OH}^-]_0}$.
- tracer les deux courbes; enlevez les valeurs finales non significatives.

Question 1 : d'après les courbes, quelle hypothèse peut être retenue?

5.4) Tracé des droites de régression.

Pour confirmer, s'il en est besoin la réponse ci-dessus, ajoutez aux deux courbes précédentes les droites de régression et faites afficher les coefficients de corrélation de ces deux droites. Pour cela, faire un cliquer droit sur la courbe, puis ajouter une courbe de tendance. Sélectionner le type de régression et cliquer sur option pour définir les options.

Question 2 : donnez la valeur de la constante de vitesse.

6) Etude de la constante de vitesse.

On procède successivement à 4 acquisitions à l'aide du logiciel Winlabo ; ces quatre acquisitions sont effectuées dans les conditions ci-dessous.

$V_{\text{NaOH}} \text{ cm}^3$	$V_{\text{ester}} \text{ cm}^3$	$V_{\text{Eau}} \text{ cm}^3$	C_{NaOH}
200	5	0	0,008
150	5	50	
100	5	100	
200	2	0	

- Configurer le logiciel de manière à conserver les valeurs des enregistrements précédents.
- Faire les acquisitions.
- placer le conductimètre sur ZERO et relever la cellule.
- Sauver le fichier de mesures au format Excel.

6.1) Exploitation des mesures.

- Passer sur Excel
- calculer, pour chacune des acquisitions les valeurs de $[\text{OH}^-] = C \left(\frac{U - U_\infty}{U_0 - U_\infty} \right)$

- calculer les valeurs de $\ln\left(\frac{[\text{OH}^-]_0}{[\text{OH}^-]_t}\right)$.
- sauver.
- tracer les quatre courbes sur un même graphique.
- calculer les valeurs de k' en utilisant l'outil **Courbe de tendance**.
- expliquer la valeur obtenue pour la dernière acquisition
- déterminer la valeur de k .

Matériel :

- 8L solution NaOH à 0,008 mol.L⁻¹
- éthanoate d' éthyle
- agitateur , support , conductimètre CRDV62 , cellule
- propipette
- éprouvettes de 250mL et de 10mL
- bécher de 300mL

Cinétique, influence de la température.

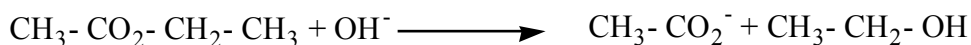
1) But.

Etudier l'influence de la température T sur la constante de vitesse k, vérification de la loi d' Arrhénus

$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$, calcul de l'énergie d' activation E.

2) Réaction étudiée.

C'est la saponification de l'éthanoate d' éthyle :



Si l'on opère en présence d'un excès d'ester nous avons $v_{\text{OH}^-}(t) = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k[\text{OH}^-]$: puis en

intégrant $\ln\left(\frac{[\text{OH}^-]_0}{[\text{OH}^-]_t}\right) = kt$.(voir TP précédent).

3) Démarche.

- Nous suivons l'évolution de la conductance d'un mélange d'éthanoate d'éthyle et d'hydroxyde de sodium ; les mesures sont faites par l'intermédiaire de l'interface Candibus.
- La sortie analogique du conductimètre délivre une tension U, la conductance G peut être calculée par la relation : $G = \beta * U$, la constante β dépendant du calibre du conductimètre utilisé.
- On trace ensuite la courbe $[\text{OH}^-] = f(t)$ en utilisant l' équation :

$$[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0 \left(\frac{G(t) - G_\infty}{G_0 - G_\infty} \right) = [\text{OH}^-]_0 \left(\frac{U - U_\infty}{U_0 - U_\infty} \right)$$

$[\text{OH}^-]_0$ concentration initiale de la soude, G_0 conductivité initiale et G_∞ conductivité au bout d'un temps infini.

- On trace enfin $\ln \left(\frac{[\text{OH}^-]_0}{[\text{OH}^-]_t} \right) = f(t)$.

4) Protocole expérimental.

4.1) Dispositif.

Le dispositif est similaire à celui qui est utilisé dans le TP précédent ; le bécher est maintenant placé dans un bain thermostaté. Un thermomètre permet de relever la valeur effective de la température.

4.2) Configuration de LABO

Régler les paramètres sachant que l'on veut réaliser une acquisition d'une durée de 5 min sans synchronisation.

4.3) Principe de la mesure.

La mesure est conduite comme indiquée ci-dessous:

- Verser 200 mL de soude à $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le bécher.
- Préparer une éprouvette contenant $V'=5 \text{ mL}$ d'acétate d'éthyle.
- Lancer l' acquisition, 20s plus tard verser le volume V' de solution d'ester dans le bécher.
- Noter la température T.
- Sauvegardez les mesures lorsque l'acquisition est terminée.
- Réaliser quatre acquisitions pour des températures de 20° , 30° , 35° et 40° .
- Placer le conductimètre sur ZERO et relever la cellule.

4.4) Sauvegarde et calculs.

- Sauvegardez les mesures au format Excel.
- Passer sous Excel.
- Relever U_0
- Faites une estimation de U_∞ ou brancher un voltmètre sur le boîtier Candibus.
- Calculer les valeurs de $[\text{OH}^-]_t = [\text{OH}^-]_0 \left(\frac{U - U_\infty}{U_0 - U_\infty} \right)$ puis de $\ln \left(\frac{[\text{OH}^-]_0}{[\text{OH}^-]_t} \right)$ pour chacun des 4 enregistrements.

(une erreur de calcul peut intervenir avec la fonction logarithme si la valeur de G_∞ n'est pas encore atteinte ou si les fluctuations de G donnent une valeur de G_∞ un peu différente de la valeur réelle, dans ce cas il vous suffit de minorer légèrement G_∞)

5) Résultats.

- Tracer les courbes sur un même graphique, enlevez les valeurs finales non significatives.
- En utilisant l'outil Courbe de tendance, calculer dans chaque cas la valeur de k.
- La formule d'Arrhénius peut s'écrire $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$, tracez la courbe $\ln k = f(1/T)$.
- Calculez l'énergie d'activation E.

6) Compte rendu;

Vous devez rendre :

- Les calculs de la question 4-2.
- Les calculs des valeurs de k.
- -La courbe donnant $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$ et les conclusions
- Le calcul de E.

Matériel et solutions

- agitateur magnétique
- conductimètre CRDV62 avec câble, cellule conductimétrique avec support
- thermomètre + noix + ficelle
- bécher de 300mL
- éprouvette de 10 mL
- pipette de 5
- 8L de soude à 0,008 mol.L⁻¹, acétate d'éthyle.
- bain thermostaté.