Correction du TP

III Analyser

III/B Préliminaires

III/B) 1 Rappels de chimie organique

① C'est un ester. Son groupe caractéristique est -COOR. Sa formule semi-développée est $CH_3 - CO_2 - C_2H_5$. Les deux produits obtenus sont l'éthanoate de sodium et l'éthanol.

III/B) 2 Choix de la méthode d'étude

2 On a une évolution des ions en solution : on perd 1 ion HO⁻ et on gagne 1 ion éthanoate. Comme leurs conductivités molaires sont différentes, on peut aisément suivre l'évolution de la réaction par ce biais.

III/B) 3 Sécurité

(3)



Inflammable : stockage et loin des flammes.



Ronge: gants et lunettes.



Danger pour santé ou ozone : gants.

III/C Étude théorique de la cinétique

(4)

$$v(t) = k[RCOOR'](t)[HO^{-}](t)$$

(5) Avec $[RCOOR'](t) = [HO^{-}](t) = c_0 - x(t)$, on a

$$v = k(c_0 - x(t))^2$$

(6)

Équation		RCOOR' -	Na ⁺			
Initial	x = 0	c_0	c_0	0	0	c_0
Interm.	x	$c_0 - x$	$c_0 - x$	x	x	c_0
Final	$x_f = x_{\text{max}}$	0	0	c_0	c_0	c_0

 $\overline{(7)}$

$$v = k(c_0 - x(t))^2 = -\frac{\mathrm{d}(c_0 - x)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$
$$\Leftrightarrow \frac{\mathrm{d}x}{(c_0 - x(t))^2} = k \,\mathrm{d}t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{c_0 - x} = kt + A$$
or $x(0) = \frac{1}{c_0} \Leftrightarrow A = \frac{1}{c_0}$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{c_0 - x} = kt + \frac{1}{c_0}}$$

On trace donc

$$y = ax + b$$

$$\downarrow \qquad \qquad \downarrow$$

$$\frac{1}{c_0 - x} \qquad k \qquad t \qquad \frac{1}{c_0}$$

(8)

$$\sigma = \sum_{i} \lambda_{i}[X_{i}]$$

Tableau TP11.1 – Espèces présentes.

t = 0		t		$t \to \infty$	
$\overline{\mathrm{Na^+}}$	c_0	$ \mathrm{Na}^+$	c_0	$\overline{\mathrm{Na^{+}}}$	c_0
HO^-	c_0	HO^-	$c_0 - x$	HO^-	0
$RCOO^-$	0	$RCOO^-$	x	$RCOO^-$	c_0
$\sigma_0 = (\lambda_{\mathrm{HO}^-} + \lambda_{\mathrm{Na}^+})c_0$		$\sigma(t) = \sigma_0 + (\lambda_{\text{RCOO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-})x$		$\sigma_{\infty} = (\lambda_{\text{RCOO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})c_0$	

(9) On calcule:

$$\sigma_{0} - \sigma_{\infty} = (\lambda_{\text{HO}^{-}} - \lambda_{\text{RCOO}^{-}})c_{0}$$
et $\sigma(t) - \sigma_{\infty} = \sigma_{0} - \sigma_{\infty} + (\lambda_{\text{RCOO}^{-}} - \lambda_{\text{HO}^{-}})x$

$$\Rightarrow \frac{\sigma_{0} - \sigma_{\infty}}{\sigma(t) - \sigma_{\infty}} = \frac{(\lambda_{\text{HO}} - \lambda_{\text{RCOO}'})c_{0}}{(\lambda_{\text{HO}} - \lambda_{\text{RCOO}'})c_{0} - (\lambda_{\text{HO}} - \lambda_{\text{RCOO}'})x(t)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\sigma_{0} - \sigma_{\infty}}{\sigma(t) - \sigma_{\infty}} = \frac{c_{0}}{c_{0} - x(t)}$$

(10) D'après (7)

$$\frac{1}{c_0 - x(t)} = kt + \frac{1}{c_0}$$

$$\Leftrightarrow \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = c_0 kt + 1$$

$$\Leftrightarrow \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma(t) - \sigma_\infty} = c_0 kt + 1$$
On remplace

(11) On trace donc $\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma(t) - \sigma_\infty}$, puisque nous n'avons pas accès à x(t). Le modèle à tracer sera

$$y = ax + b$$

$$\sqrt{\qquad \qquad } \qquad \qquad \downarrow$$

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma - \sigma_\infty} \qquad c_0 k \quad t \qquad 1$$

${ m IV}^{ brace}$ Réaliser

IV/A Protocole expérimental

1 On ne veut pas faire de mesure absolue : pas besoin d'étalonner le conductimètre. On ne cherche la valeur d'une pente. En plus, c'est plus compliqué à étalonner que l'absorbance.

 $\overline{\mathrm{IV/A}}$ Détermination de σ_0 et de σ_∞

- Quand on met les réactifs ensemble, la réaction commence directement. On ne peut donc jamais avoir σ_0 précisément : il faut du temps que la mesure se stabilise et que le mélange s'homogénéise.
- 2 Pour simuler la situation initiale sans que la réaction ne commence, on prend le volume de soude demandé et le même volume d'eau, qu'on mélange ensemble : le tout a bien une concentration en $HO_{(aq)}^-$ similaire à celle qu'on aurait avec le même volume d'éthanoate d'éthyle. Ainsi :
 - 1) Prélever 50 mL de soude à $c = 0.100 \,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ dans une fiole jaugée de 50 mL;
 - 2) Les verser dans une fiole jaugée de 100 mL;
 - 3) Remplir avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge;
 - 4) Verser le contenu dans un bécher;
 - 5) Mesurer la conductivité.

On mesure

$$\sigma_0 = 9.83 \,\mathrm{mS \cdot cm^{-1}}$$

- $\boxed{4}$ σ_{∞} est difficile à mesurer parce qu'il faudrait pouvoir s'assurer que la réaction est terminée, ou attendre un temps infini...
- $\boxed{5}$ On utilise le produit disponible à $c=0.050\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ et on en mesure la conductivité. Ainsi,
 - 1) Prélever $\approx 40\,\mathrm{mL}$ d'acétate de sodium à 0,050 mol·L⁻1 et les verser dans un bécher (de manière à faire tremper la cellule du conductimètre);
 - 2) Mesurer sa conductivité.

On mesure

$$\sigma_{\infty} = 3.64 \,\mathrm{mS \cdot cm^{-1}}$$

IV/B Suivi conductimétrique à température ambiante

6

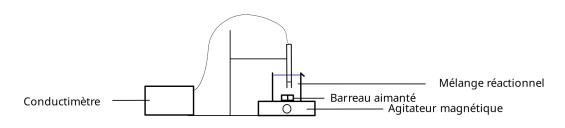
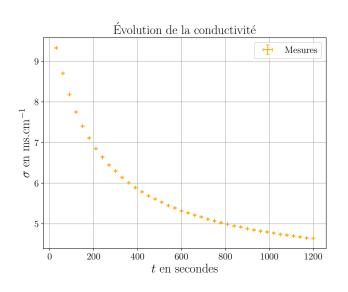


FIGURE TP11.1

$|\mathbf{V}|$ Valider

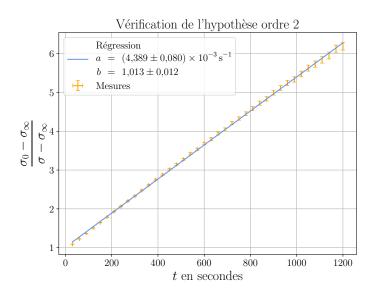
V/A Exploitation des mesures

 $\boxed{7}$ Corrigé disponible sur Capytale 1 .



On perd des ions hydroxyde de grande conductivité pour gagner des RCOO⁻ de plus petite conductivité. La conductivité est donc décroissante.

8



- 9 C'est bien un ordre 2, puisque la régression est validée : passe bien par les points sans déviation anormale.
- 10 On obtient

$$k = \frac{a}{c_0}$$
 avec a le coefficient directeur $\Rightarrow k \approx (8.78 \pm 0.16) \times 10^{-2} \,\mathrm{mol}^{-1} \cdot \mathrm{L} \cdot \mathrm{s}^{-1}$

V/B Influence de la température; énergie d'activation

11

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

1. b344-4889885

$$\ln(k(T)) = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

On trouve une régression passant bien par $\widehat{\mathbb{F}}^{-1.6}$ les points avec $\ln A = 19.8$ et

$$\frac{E_a}{R} = 6.62 \times 10^3 \,\mathrm{K}$$
$$\Rightarrow E_a = 5.5 \times 10^4 \,\mathrm{J \cdot mol}^{-1}$$

