

Cinétique d'une réaction de saponification par conductimétrie

✂ Capacités exigibles

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques et adopter une attitude responsable lors de leur utilisation.<input type="checkbox"/> Suivi en continu d'une grandeur physique.<input type="checkbox"/> Déterminer la valeur d'une énergie d'activation. | <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.<input type="checkbox"/> Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.<input type="checkbox"/> Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse. |
|--|---|

I Objectifs

- ◇ Utiliser une méthode conductimétrique pour vérifier un ordre global et pour déterminer la valeur d'une constante de vitesse k .
- ◇ Se placer dans des conditions expérimentales de proportions stœchiométriques.
- ◇ Déterminer une énergie d'activation.

II S'approprier

II/A Introduction

La réaction de saponification est l'hydrolyse basique (en présence d'ions OH^-) des esters, cette réaction permet la synthèse des savons. Le savon, produit domestique utilisé depuis des milliers d'années est à l'origine un mélange de graisse animale fondue et de cendres. En 1823, Eugène CHEVREUL, chimiste français, découvre que les triesters présents dans les corps gras, réagissent avec la soude (base qui était jadis apportée par les cendres) pour former le savon.

II/B Le principe de la conductimétrie

La conductivité σ de la solution peut s'exprimer par la **loi de Kohlrausch**, exprimée sous une forme avec la charge de l'ion :

Loi TP11.1 : de KOHLRAUSCH

$$\sigma = \sum_i \lambda_i |z_i| [X_i]$$

- ◇ λ_i la conductivité molaire ionique de l'ion X_i (en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) donnée dans les tables
- ◇ z_i la charge de l'ion X_i
- ◇ $[X_i]$ la concentration de l'ion X_i

Attention TP11.1 : Conductimétrie

La conductivité σ de la solution prend en compte tous les ions présents dans la solution. Il faut donc faire l'inventaire des ions en prenant en compte les éventuels ions spectateurs.

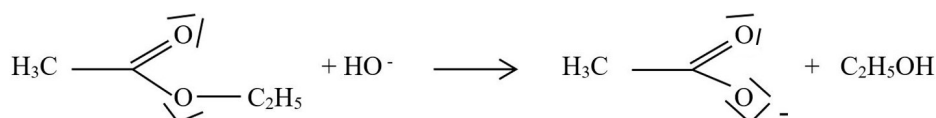
III Analyser**III/A Données numériques utiles**

Ions	HO^-	CH_3CO_2^-	Na^+	Élément	Na	C	O	H
$\lambda(\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	19,86	4,09	5,01	Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	23	12	16	1

- ◇ Densité de l'éthanoate d'éthyle pur : $d = 0,90$;
- ◇ Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

III/B Préliminaires

La réaction étudiée ici est la saponification de l'éthanoate d'éthyle par la soude à température ambiante. C'est une réaction **totale et lente**.



Par souci de simplicité, on notera par la suite la réaction : $\text{RCOOR}' + \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$

III(B) 1 Rappels de chimie organique

- ① Quelle est la classe fonctionnelle (ou famille) de l'éthanoate d'éthyle ? Quelle est son groupe caractéristique ? Quelle est sa formule semi-développée ? Nommer les deux produits obtenus.

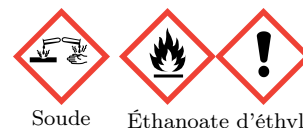
III(B) 2 Choix de la méthode d'étude

- ② Justifier que la conductimétrie soit une méthode particulièrement adaptée pour le suivi cinétique de cette réaction.

III/B) 3 Sécurité

- ③ On peut voir ces pictogrammes sur les étiquettes des flacons : que signifient-ils ? quelles précautions faut-il prendre ? Vous pourrez consulter

<http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%204406>



III/C Étude théorique de la cinétique

On cherche à vérifier que cette réaction est d'ordre global 2 avec un ordre partiel de 1 par rapport à chacun des réactifs.

- ④ Écrire la loi de vitesse correspondante.
- ⑤ Les conditions expérimentales sont choisies pour que l'on soit dans les proportions stœchiométriques. De plus à l'instant initial, il n'y a pas encore de produits. Ainsi,

$$[\text{RCOOR}']_0 = [\text{OH}^-]_0 = c_0 \quad \text{et} \quad [\text{RCOO}^-]_0 = [\text{R}'\text{OH}]_0 = 0$$

Simplifier, dans ces conditions, la loi de vitesse précédente.

- ⑥ Faire un tableau d'avancement sur les concentrations aux instants $t = 0$, t quelconque, et $t \rightarrow \infty$ (noté t_∞) sachant que la réaction est supposée **totale**. On introduira pour plus de commodité d'écriture x l'avancement volumique $x = \xi/V$.
- ⑦ Déterminer une équation différentielle vérifiée par x . Puis intégrer cette équation à l'aide de la méthode de séparation des variables pour obtenir x en fonction de t explicitement. Quel graphe faudrait-il tracer, connaissant $x(t)$, pour vérifier que la réaction est bien d'ordre 2 ?
- ⑧ Dresser un tableau à 3 colonnes recensant la concentration des ions présents en solution à l'instant $t = 0$, t quelconque et $t \rightarrow \infty$. Exprimer alors en fonction des concentrations des différentes espèces X_i et de leurs conductivités molaires ioniques λ_i , la conductivité σ_0 de la solution à l'instant initial, celle σ_∞ à un temps infini, et enfin σ à l'instant t . N'oubliez pas les ions sodium.

- ⑨ Montrer qu'alors
- $$\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma(t) - \sigma_\infty} = \frac{c_0}{c_0 - x(t)}$$

- ⑩ En déduire que si la vitesse est bien telle qu'elle a été supposée (c'est-à-dire suivant une loi d'ordre global 2), la relation suivante doit être vérifiée :

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma(t) - \sigma_\infty} = c_0 k t + 1$$

- ⑪ Sachant que l'on va mesurer les conductivités, quel graphe doit-on tracer pour obtenir une droite si l'ordre de la réaction est bien de 2 ? Comment pourra-t-on en déduire la constante de vitesse de la réaction ?

IV Réaliser

IV/A Protocole expérimental

Matériel TP11.1 : Solutions disponibles

◇ Soude	$(\text{Na}^+ + \text{OH}^-)$	$0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
◇ Éthanoate (ou acétate) d'éthyle	(RCOOR')	$0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
◇ Acétate de sodium	$(\text{RCOO}^- + \text{Na}^+)$	$5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Matériel TP11.2 : Matériel disponible

- ◇ Verrerie usuelle :
 - ▷ bécher (100 mL, 150 mL, 250 mL) ▷ pipettes jaugées (10,0 mL, 20,0 mL)
 - ▷ fioles jaugées (50,0 mL, 100,0 mL) ▷ éprouvettes graduées (10 mL, 50 mL)
- ◇ Conductimètre.
- ◇ Agitateur magnétique.
- ◇ Thermomètre, chronomètre, ordinateur avec Regressi.

1 Discuter de la nécessité d'étalonner le conductimètre.

Attention TP11.2 : Agitation

Il est préférable de faire des mesures de conductimétrie sans agitation, mais ici ce n'est pas possible car il faut que les concentrations soient uniformes en solution. Pour que la perturbation soit moindre, il ne faut pas changer la vitesse d'agitation au cours de la réaction.

IV/A) 1 Détermination de σ_0 et de σ_∞

- 2 σ_0 ne peut pas être déterminée précisément à partir du mélange réactionnel pris à $t = 0$. **Pourquoi ?**
- 3 Afin de déterminer précisément σ_0 , réaliser une solution équivalente au milieu réactionnel initial mais dont la conductivité n'évolue pas. **Expliquer votre démarche et votre protocole expérimental.** Réaliser la mesure et noter le résultat obtenu.
- 4 σ_∞ est également difficile à déterminer précisément à partir du mélange réactionnel. **Pourquoi ?**
- 5 Afin de déterminer précisément σ_∞ , réaliser une solution équivalente au milieu réactionnel final mais dont la conductivité n'évolue pas. **Expliquer votre démarche et votre protocole expérimental.** Réaliser la mesure et noter le résultat obtenu.

IV/B Suivi conductimétrique à température ambiante

Activité Capytale¹ disponible.

1. [1d22-2446511](#)



Expérience TP11.1 : Suivi cinétique

- 1) Prélever 50 mL de soude mesurés avec une fiole jaugée et mettre en place le dispositif d'agitation et le régler pour que la vitesse soit faible et ne touche pas à l'électrode.
- 2) Ajouter alors le volume adéquat d'éthanoate d'éthyle mesuré avec une fiole jaugée pour que les solutions soient introduites dans les proportions stœchiométriques et mettre en route le chronomètre.
- 3) Toutes les 30 secondes, relever la conductivité de la solution au cours du temps et ce pendant 20 min environ. Rentrez vos valeurs sur **Capytale**.

- 6) Faire un schéma du dispositif expérimental.

V Valider

V/A Exploitation des mesures

- 7) Tracer puis expliquer l'allure décroissante de la courbe $\sigma = f(t)$.
- 8) Tracer le graphe nécessaire à la vérification de l'ordre 2.



Remarque TP11.1 : Régression

Il est commun d'avoir une régression qui ne passe pas du tout par les points de mesure. La plupart du temps, cela est dû à une mauvaise valeur de σ_∞ , divisée par 2 alors qu'il ne fallait pas.

- 9) Conclure quant à l'ordre global de la vitesse de la réaction étudiée.
- 10) En déduire la valeur de la constante de vitesse à la température ambiante en précisant son unité.

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

Les mêmes expériences ont été réalisées à des températures différentes grâce à des bains thermostatés. Les valeurs des constantes de vitesse selon la température ont été rapportées dans le tableau suivant, où l'unité de la constante de vitesse k est celle trouvée dans la partie précédente (exploitation des mesures) avec le temps en secondes.

θ (°C)	Ambiante	35	40	45
k (SI)	Votre valeur !	0,188	0,257	0,356

- 11) Rappeler la loi d'ARRHÉNIUS.
- 12) Faire la régression linéaire nécessaire à la détermination de l'énergie d'activation de cette réaction. Préciser son unité.