

# Cinétique d'une réaction de saponification par conductimétrie

## III Analyser

### B Préliminaires

#### III.B.1 Rappels de chimie organique

- ① C'est un ester. Son groupe caractéristique est  $-\text{COOR}$ . Sa formule semi-développée est  $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$ . 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  $\text{HO}^-$  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.

### C Étude théorique de la cinétique

④

$$v = k[\text{RCOOR}'][\text{HO}^-]$$

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

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

⑥

Équation		$\text{RCOOR}' + \text{HO}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$	$\text{Na}^+$
Initial	$x = 0$	$c_0 \quad c_0 \quad 0 \quad 0$	$c_0$
Interm.	$x$	$c_0 - x \quad c_0 - x \quad x \quad x$	$c_0$
Final	$x_f = x_{\max}$	$0 \quad 0 \quad c_0 \quad c_0$	$c_0$

⑦

$$v = k(c_0 - x)^2 = -\frac{d(c_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\begin{aligned}
&\Leftrightarrow \frac{dx}{(c_0 - x)^2} = k \, dt \\
&\Rightarrow \frac{1}{c_0 - x} = kt + A \\
\text{or } x(0) = \frac{1}{c_0} &\Leftrightarrow A = \frac{1}{c_0} \\
&\Rightarrow \boxed{\frac{1}{c_0 - x} = kt + \frac{1}{c_0}}
\end{aligned}$$

On trace donc

$$\begin{array}{c}
y = ax + b \\
\swarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \searrow \\
\frac{1}{c_0 - x} \quad k \quad t \quad \frac{1}{c_0}
\end{array}$$

⑧

$$\boxed{\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]}$$

◇ À  $t = 0$ , on a

**TABLEAU 11.1** – Espèces présentes.

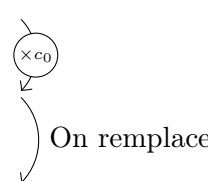
$t = 0$		$t$		$t \rightarrow \infty$	
$\text{Na}^+$	$c_0$	$\text{Na}^+$	$c_0$	$\text{Na}^+$	$c_0$
$\text{HO}^-$	$c_0$	$\text{HO}^-$	$c_0 - x$	$\text{HO}^-$	0
$\text{RCOO}^-$	0	$\text{RCOO}^-$	$x$	$\text{RCOO}^-$	$c_0$
$\sigma_0 = (\lambda_{\text{HO}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})c_0$		$\sigma(t) = \sigma_0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

⑨ On calcule :

$$\begin{aligned}
&\sigma_0 - \sigma_\infty = (\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{RCOO}^-})c_0 \\
\text{et } \sigma - \sigma_\infty &= \sigma_0 - \sigma_\infty + (\lambda_{\text{RCOO}^-} - \lambda_{\text{HO}^-})x \\
\Rightarrow \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma - \sigma_\infty} &= \frac{(\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{RCOO}^-})c_0}{(\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{RCOO}^-})c_0 - (\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{RCOO}^-})x} \\
&\Leftrightarrow \boxed{\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma - \sigma_\infty} = \frac{c_0}{c_0 - x}}
\end{aligned}$$

⑩ D’après ⑦,

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{c_0 - x} = kt + \frac{1}{c_0} \\
&\Leftrightarrow \frac{c_0}{c_0 - x} = c_0 kt + 1 \\
&\Leftrightarrow \boxed{\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma - \sigma_\infty} = c_0 kt + 1}
\end{aligned}$$



⑪ On trace donc  $\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma - \sigma_\infty}$ , puisque nous n’avons pas accès à  $x$ . Le modèle à tracer sera

$$\begin{array}{c}
y = ax + b \\
\swarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \quad \searrow \\
\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma - \sigma_\infty} \quad c_0 k \quad t \quad 1
\end{array}$$

## IV Réaliser

### 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.

#### IV.A.1 Détermination de $\sigma_0$ et de $\sigma_\infty$

- 2 Quand on met les réactifs ensemble, la réaction commence directement. On ne peut donc jamais avoir  $\sigma_0$  précisément : il faut du temps que la mesure se stabilise et que le mélange s'homogénéise.
- 3 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  $\text{HO}-(\text{aq})$  similaire à celle qu'on aurait avec le même volume d'éthanoate d'éthyle. Ainsi :
- 1) Prélever 50 mL de soude à  $c = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  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.
- 4  $\sigma_\infty$  est difficile à mesurer parce qu'il faudrait pouvoir s'assurer que la réaction est terminée, ou attendre un temps infini...
- 5 On utilise le produit disponible à  $c = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on en mesure la conductivité. Ainsi,
- 1) Prélever  $\approx 40 \text{ mL}$  d'acétate de sodium à  $0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et les verser dans un bécher (de manière à faire tremper la cellule du conductimètre) ;
  - 2) Mesurer sa conductivité.

### B Suivi conductimétrique à température ambiante

6

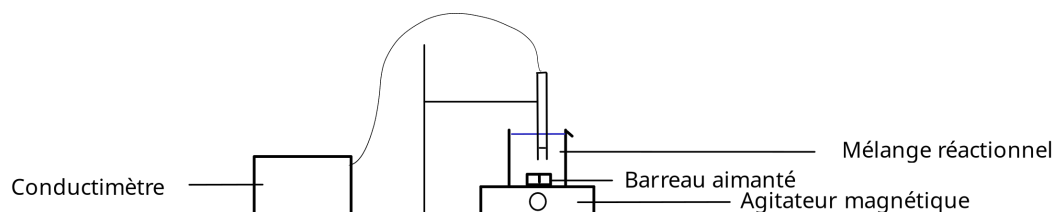


FIGURE 11.1

## V Valider

### A Exploitation des mesures

- 7 On perd des ions oxonium de grande conductivité pour gagner des  $\text{RCOO}^-$  de plus petite conductivité. La pente est décroissante.

8 En cours...

9 C’est bien un ordre 2, puisque la régression est validée : passe bien par les points sans déviation anormale.

10 On obtient

$$k \approx 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

## B Influence de la température ; énergie d’activation

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

11

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

12

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

On trouve une régression de  $r^2 = 0,994$ , avec  $\ln A = 15,8$  et

$$\frac{E_a}{R} = 5,37 \times 10^3 \text{ K}$$

$$\Leftrightarrow E_a = 4,38 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

