

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 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

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

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

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

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

⑥

Équation		$\text{RCOOR}' + \text{HO}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$	Na^+
Initial	$x = 0$	c_0	c_0
Interm.	x	$c_0 - x$	c_0
Final	$x_f = x_{\max}$	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		$t \rightarrow \infty$	
Na^+	c_0	Na^+	c_0	Na^+	c_0
HO^-	c_0	HO^-	$c_0 - x$	HO^-	0
RCOO^-	0	RCOO^-	x	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 ??,

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

(× c₀)
On remplace

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 σ_0 et de σ_∞

- 2 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.
- 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 σ_∞ 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

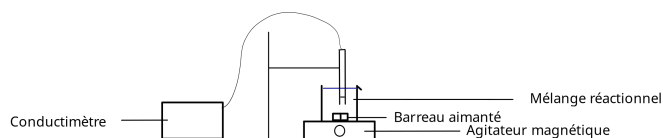


FIGURE 11.1

6

V Valider

A Exploitation des mesures

- 7 On perd des ions oxonium de grande conductivité pour gagner des RCOO^- de plus petite conductivité. La pente est décroissante.
- 8 solu

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

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

11

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

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

On trouve une régression de $r^2 = 0,994$, avec

12 $\ln A = 15,8$ et

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

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

