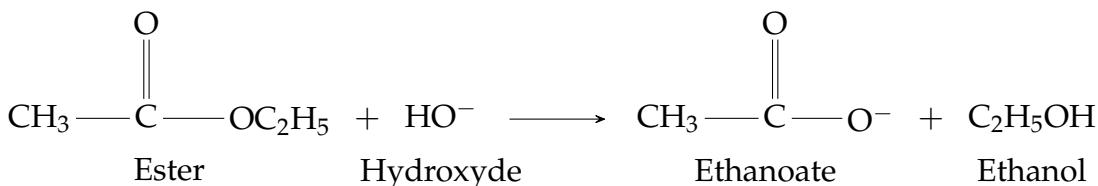


TP5 - Etude d'une cinétique par conductimétrie

La réaction de saponification est connue depuis l'Antiquité. Une légende romaine raconte que sur le Mont Sapo, on brûlait des animaux pour les sacrifices. Les graisses fondues se mélangaient alors aux cendres et entraînait ce mélange dans la rivière. Les femmes ont remarqué que le linge y devenait plus propre plus facilement.

La réalité : la découverte du savon date de bien plus tôt, en Mésopotamie. A Alep, en Syrie. On y fabriquait le savon à partir d'huile d'olive ou de laurier et de cendres. Les cendres contiennent une base (en pratique le carbonate de sodium Na_2CO_3) qu'on a longtemps appelée « soude ».

On étudie, dans ce TP, la saponification de l'acétate d'éthyle (ou éthanoate d'éthyle) :



Des études préalables ont montré que cette réaction admet un ordre courant et que son temps de demi-réaction est de l'ordre de 10 min. On appellera q_1 et q_2 les ordres partiels par rapport à l'ester et à l'ion hydroxyde (on pourra noter $[\text{Est}]$ la concentration de l'ester).

Votre mission

- Déterminer l'ordre global de la réaction
- Déterminer les ordres partiels
- Déterminer la constante de vitesse à la température ambiante

Attention

Le TP est à rendre **en fin de séance**. Attention à l'organisation !

Pour votre évaluation, une attention particulière sera accordée :

- A votre attitude en TP : soin, efficacité, concentration, discretion, autonomie.
- A l'utilisation d'outils numériques pertinents : python sera préféré à excel.
- A votre manière de présenter les résultats dans le compte rendu et critiquer leur validité.

1 Détermination de l'ordre global de la réaction

Pour faire en sorte que la vitesse ne dépende que d'une seule concentration, nous allons introduire les réactifs dans les proportions stœchiométriques.

1.1 Protocole expérimental

- Étalonner le conductimètre avec la solution de chlorure de potassium KCl fournie.
- Noter la température ambiante (compte-rendu).
- Prélever à l'aide d'une pipette jaugée 25,0 mL de la solution de soude de concentration $1,00 \times 10^{-1}$ mol·L⁻¹, les verser dans un bêcher.
- Placer ce bêcher sur l'agitateur magnétique.
- Régler l'agitateur magnétique de façon à maintenir une agitation modérée (pas trop rapide!) de la solution.
- Plonger la cellule conductimétrique dans le bêcher et relever la valeur de la conductivité de la soude seule (compte rendu : $\sigma_{\text{soude}} =$).
- Créer un tableau de valeurs permettant de relever les valeurs de temps et de conductivité (script python, excel).
- Prélever, à l'aide d'une pipette jaugée, 25,0 mL de la solution d'éthanoate d'éthyle à la même concentration $1,00 \times 10^{-1}$ mol·L⁻¹ et la verser rapidement dans le bêcher tout en démarrant un chronomètre.
- Effectuer un relevé de la conductivité, toutes les minutes pendant 20 minutes.
- Bien consigner les résultats et sauvegarder. Ne perdez pas de temps!
- **Mesure de σ_∞** : Pour mesurer σ_∞ , il faut attendre que la réaction soit terminée. En faisant l'approximation que la réaction est terminée (compte-rendu : $\sigma_\infty =$).

1.2 Dans votre rapport

Vous n'avez pas à répondre linéairement aux questions, vous devez présenter les informations logiquement, dans l'ordre qui vous paraît pertinent.

Partie "Matériel et méthodes"

1. Quelle relation lie $[\text{Est}]_0$ et $[\text{HO}^-]_0$ si les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques? Quelle relation liera alors $[\text{Est}]_t$ et $[\text{HO}^-]_t$ pour tout t ? Que devient la loi de vitesse dans ces conditions (on l'exprimera en fonction de $[\text{HO}^-]_t$)?
2. Pourquoi la conductimétrie est-elle adaptée au suivi de cette réaction?
3. Réaliser un tableau d'avancement de la réaction de saponification. On notera c_0 la concentration initiale des ions HO^- dans le mélange réactionnel et x l'avancement volumique de la réaction à l'instant t . Pourquoi faut-il ici prendre en compte aussi les ions Na^+ ?

4. Donner l'expression de la conductivité de la solution :

- σ_t , à l'instant t , en fonction de c_0 et x , et des conductivités molaires ioniques limites des ions présents (ne pas oublier les ions spectateurs);
- σ_0 , à $t = 0$, en fonction de c_0 et des conductivités molaires ioniques limites;
- σ_∞ , à l'état final, en supposant la réaction totale, en fonction de c_0 et des conductivités molaires ioniques limites.

Conclure sur l'évolution de la conductivité au cours de la réaction.

5. En déduire que la concentration en ions HO^- peut s'exprimer de la façon suivante :

$$[\text{HO}^-]_t = C_0 \frac{\sigma_\infty - \sigma_t}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

Partie "Résultats et discussion"

Pour accéder à la concentration en ions hydroxyde à l'instant t , il faut donc connaître c_0 ; mesurer σ_0 ; mesurer σ_∞ ; mesurer σ_t .

Cation	$\lambda^\circ (\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	Anion	$\lambda^\circ (\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$
H_3O^+	35.0	HO^-	19.9
Na^+	5.01	CH_3COO^-	4.09

1. Déterminer la valeur de la conductivité initiale σ_0 à partir de la mesure de la conductivité de la solution de soude seule σ_{soude} .
2. Évaluer alors c_0 (concentration initiale des ions HO^- et de l'ester) à partir de σ_0 .
3. Consigner dans votre script les valeurs de $[\text{HO}^-]_t$ (ou sur une colonne excel).
4. **Méthode différentielle** : Exprimer $v(t)$ en fonction de la dérivée de $[\text{HO}^-]_t$. Utiliser cette expression calculer $v(t)$ à partir de $[\text{HO}^-]_t$. Montrer que le tracé de $\ln v(t)$ en fonction de $\ln([\text{HO}^-]_t)$ permet d'accéder à l'ordre global de la réaction. Tracer $\ln v(t)$ en fonction de $\ln([\text{HO}^-]_t)$ et en déduire l'ordre global.
5. **Méthode intégrale** : Dans l'hypothèse où l'ordre global est celui trouvé avec la méthode différentielle, déterminer une fonction de la concentration en ion hydroxyde $[\text{HO}^-]_t$ qui doit être affine en fonction du temps t . Tracer cette représentation linéarisée et conclure sur l'ordre global de la réaction.
6. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k de la réaction à la température de travail.

Restitution des résultats

Toutes les courbes utilisées seront imprimées en deux par page et jointes au compte-rendu de TP. Les éventuelles régressions ou modélisations effectuées seront précisées.

Courbes à fournir :

- $\sigma = f(t)$
- $\ln v(t) = f(\ln[\text{HO}^-]_t)$ avec la modélisation affine
- Fonction $[\text{HO}^-]_t$ affine en fonction du temps t .

2 Détermination des ordres partiels de la réaction

Pour faire en sorte que la vitesse ne dépende que d'une seule concentration, on introduit l'un des réactifs en excès. Pour que la conductivité varie de manière significative, c'est l'ester qui est introduit en excès. On note c_0 la concentration initiale en ester et c'_0 celle en ions hydroxyde dans la solution, avec : $c_0 \gg c'_0$.

2.1 Protocole expérimental

Effectuer la même manipulation que précédemment avec :

- 10 mL d'une solution de soude de concentration $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- 25 mL d'une solution d'éthanoate d'éthyle de concentration $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2 Dans votre rapport

1. Montrer que la loi de vitesse fait intervenir une constante de vitesse apparente k_{app} dont on donnera l'expression. Nommer la méthode.
2. Dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre partiel 1 par rapport aux ions hydroxyde OH^- , montrer que la courbe représentative appropriée doit être une droite dont on précisera l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur.
3. Calculer les concentrations initiales en ions hydroxyde c'_0 et en éthanoate d'éthyle c_0 dans le mélange initial. Commenter.
4. Tracer la courbe représentative demandée. En déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions hydroxyde, puis par rapport à l'éthanoate d'éthyle.
5. En déduire la constante de vitesse apparente k_{app} , puis la constante de vitesse k . La comparer à la valeur trouvée dans la première expérience.

⚠ À retenir

Conseils généraux

- Utiliser un style sobre et un vocabulaire précis (important).
- Toute affirmation doit s'appuyer sur une donnée chiffrée.
- Éviter les commentaires subjectifs ou qualitatifs (« la droite est belle », « le résultat est cohérent », « la méthode est précise ») au profit de critères mesurables (« l'ajustement correspond à (valeurs statistiques) », « le résultat est conforme à (valeur de référence) avec une erreur de (incertitude relative) », « l'incertitude de la méthode est de ... »).
- Chaque tableau et figure doit comporter un **titre explicite** et être cité dans le texte.
- Les résultats numériques doivent être présentés avec un nombre de chiffres significatifs cohérent avec les incertitudes... et bien sûr l'unité !