

**Objectif :** Utiliser un conductimètre pour suivre la cinétique d'une réaction. Déterminer l'ordre d'une réaction par la méthode différentielle et le vérifier par la méthode intégrale. Déterminer expérimentalement une énergie d'activation.

### Document 1 : Saponification

La réaction de saponification est connue depuis l'Antiquité. Elle est utilisée pour fabriquer les savons. La recette originale vient de la ville d'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 appelé « soude ». Ce terme est aujourd'hui utilisé pour désigner les solutions d'hydroxyde de sodium  $NaOH$ .

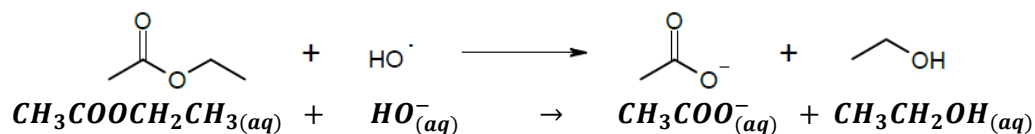
La recette s'est répandue dans l'Antiquité sur tout le bassin méditerranéen. Et c'est à Marseille que s'est développée au XVII<sup>ème</sup> siècle une véritable industrie de fabrication des savons. On comprend alors la renommée du savon de Marseille aujourd'hui.



**La réaction de saponification, lente à température ambiante et quasi-totale, met en jeu un ester et une base forte.**

### Document 2 : Réaction étudiée

La réaction dont nous allons étudier la cinétique est celle de l'acétate d'éthyle (ou éthanoate d'éthyle) avec l'ion hydroxyde de l'hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ), modélisée par l'équation bilan suivante:



Des études ont montré que cette transformation chimique admet un ordre global courant (c'est-à-dire, 0, 1, 2 ou 3)

### Document 3 : Le conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. Il permet de mesurer la conductance  $G$  de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre ou en plastique supportant deux plaques de platine parallèles. Ces plaques de surface  $S$  et distantes de  $l$  délimitent le volume  $V$  de solution à étudier.

La **conductance**  $G$  de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre s'exprime en fonction de la surface des électrodes et de la distance qui les sépare par la relation :

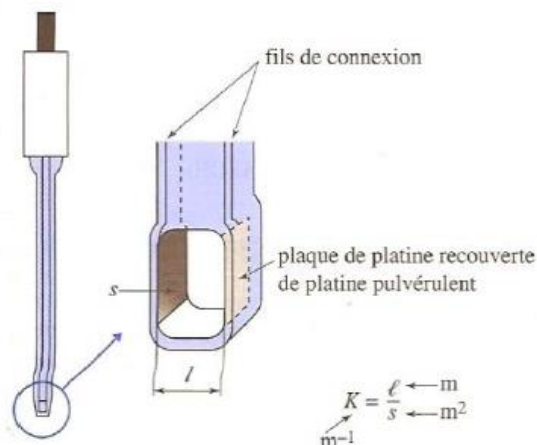
$$G = \frac{I}{U} = \sigma \cdot \frac{S}{l} = \frac{\sigma}{K}$$

Où  $K$  est la constante de cellule

Le conductimètre permet de mesurer directement la valeur de la conductivité  $\sigma$  qui, selon la loi de Kohlrausch, s'exprime en fonction de la concentration des ions par :

$$\sigma = \sum_{ions\ i} \lambda_i \cdot [X_i]$$

Où  $\lambda_i$  est la conductivité molaire ionique de l'ion  $X_i$  en  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$  et  $[X_i]$  sa concentration en  $mol \cdot m^{-3}$



## Document 4 : Matériel à disposition

### Solution :

1L Éthanoate d'éthyle à  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$

1L de soude à  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$

100 mL d'une solution de KCl à  $0.10 \text{ mol.L}^{-1}$  (solution étalon)

### Matériel (4 groupes)

- 1 conductimètre
- 4 béchers de 50 mL
- 1 erlenmeyer de 100 mL + anneau leteur
- 1 support + pince
- 1 agitateur magnétique + barreau aimanté
- 2 éprouvettes graduées de 50 mL
- 1 bain thermostaté (à  $60^{\circ}\text{C}$ ) pour 2 groupes
- 1 cristalliseur + 1 thermomètre



## I. Questions préliminaires

1. Donner la forme de la loi de vitesse de la réaction. On notera  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres partiels :

Pour déterminer l'ordre global de la réaction, deux conditions doivent être remplies :

- On doit faire en sorte que la vitesse de réaction ne dépende que d'une seule concentration
- On doit suivre l'évolution de la concentration d'un réactif ou d'un produit au cours du temps

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

2. Quelle relation lie  $[\text{ester}](t)$  et  $[\text{HO}^-](t)$  à n'importe quel instant  $t$  de la transformation chimique ? Comment s'exprime alors la loi de vitesse ? Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange équimolaire ?

**Puisqu'il y a disparition d'ions et formation d'un autre type d'ion, nous allons utiliser la conductimétrie afin de suivre l'avancement volumique de la transformation chimique au cours du temps**

3. Faire l'inventaire de tous les ions présents en solution au cours de la réaction (attention à ne pas oublier les ions spectateurs). Comment va évoluer la conductivité au cours de la réaction ?

Données : Conductivités ioniques molaires :

$$\lambda_{\text{HO}^-} = 19,9 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

4. Dresser un tableau d'avancement en concentration de la transformation de saponification. On notera  $C_0$  la concentration initiale en ions  $\text{HO}^-$  dans le mélange et  $x = \frac{\xi}{V}$  l'avancement volumique.

Equation de la réaction	→				
Concentrations dans l'état initial (E.I) ( $x = 0$ )					
Concentrations au cours de la transformation (E.Int) ( $0 \leq x \leq x_f$ )					
Concentrations dans l'état final (E.F) ( $x = x_f$ )					

5. Donner l'expression de la conductivité du mélange :

- $\sigma(t)$  à un instant  $t$  quelconque entre l'E.I et l'E.F, en fonction de  $C_0$ , de  $x$  et des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  des ions présents.
- $\sigma_0$  à l'instant  $t = 0$  en fonction de  $C_0$  et des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  des ions présents.
- $\sigma_\infty$  à l'état final, en supposant la transformation chimique totale, en fonction de  $C_0$  et des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$  des ions présents.

6. En déduire que  $x(t) = x = C_0 \cdot \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$  puis  $[\text{ester}](t) = C_0 \cdot \frac{\sigma_\infty - \sigma(t)}{\sigma_\infty - \sigma_0}$

**Conclusion :** La mesure de  $\sigma(t)$ ,  $\sigma_0$  et  $\sigma_\infty$  permettra donc d'accéder à la concentration en ester à l'instant  $t$ . Le Traitement des données donnera ensuite accès à l'ordre global de la réaction.

## II. Manipulation

L'objectif de la manipulation est de déterminer l'ordre global de la réaction et l'énergie d'activation. Il faut pour cela réaliser la manipulation à deux températures différentes. On pourra choisir la température de la salle :

$T_1 =$  °C et  $T_2 = 60^\circ\text{C}$ . Pour maintenir le milieu réactionnel à  $60^\circ\text{C}$ , on utilisera un bécher thermostaté. Si vous vous trouvez à un poste muni d'un bain thermostaté, faites la manipulation à  $60^\circ\text{C}$ . Sinon, faites la manipulation à température ambiante.

- **Étalonner le conductimètre avec la solution étalon.**

T (°C)	24	25	26	27	28	29	30	31	32
$\sigma$ (mS.cm <sup>-1</sup> )	12.64	12.88	13.13	13.37	13.62	13.87	14.12	14.37	14.62

- **Évaluation de  $C_0$**

Le mélange dont on suivra l'évolution au cours du temps sera composé de 40 mL de la solution d'ester à  $C_E = 0,1\text{mol.L}^{-1}$  et de 40mL de la solution de soude à  $C_S = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ . Evaluer  $C_0$ , concentration initiale des ions  $\text{HO}^-$  et de l'ester:

.....

- **Mesure de  $\sigma_0$**

Pour mesurer  $\sigma_0$ , il faut disposer d'une solution ayant la même composition que le mélange hydroxyde de sodium + ester à l'instant  $t = 0$ , mais dont la conductivité n'évolue pas au cours du temps (=la composition ne change pas)

**Comment faire ?** A l'instant initial, le mélange ne contient que des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$  à la concentration  $\frac{C_S}{2}$ . Il suffit donc de mélanger 40 mL de la solution de soude de concentration  $C_S$  avec 40 mL d'eau distillée afin d'obtenir un mélange ionique analogue à celui du mélange initial sans que sa composition évolue au cours du temps.

On mesure  $\sigma_0 =$  .....

- **Mesure de  $\sigma_\infty$**

Pour pouvoir mesurer  $\sigma_\infty$ , il faut atteindre que la transformation chimique soit terminée, donc être sûr que l'on se trouve dans l'état final. On a préparé le mélange étudié dans ce TP hier après-midi. Le temps de demi-réaction étant de quelques minutes, on est donc sûr d'être dans l'état final (ou quasiment à la précision de nos appareil de mesure).

On mesure  $\sigma_\infty =$  .....

**Ne pas jeter le mélange, il doit servir à tous les groupes !**

- **Suivi de  $\sigma(t)$**

Placer 40 mL de la solution d'ester dans le bécher. Placer ce bécher sur l'agitateur magnétique. Installer la cellule de conductimétrie.

Ajouter rapidement 40 mL de la solution de soude et déclencher le chronomètre. Compléter le tableau de valeurs ci-dessous :

A  $T_1 =$  °C

$t$ (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	360	420	480	540
$\sigma(t)$															
$t$ (s)	600	660	720	780	840	900	960	1020	1080	1140	1200	1260	1320	1380	1500
$\sigma(t)$															

A  $T_2 = 60^\circ\text{C}$

$t$ (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	360	420	480	540
$\sigma(t)$															
$t$ (s)	600	660	720	780	840	900	960	1020	1080	1140	1200	1260	1320	1380	1500
$\sigma(t)$															

### III. Exploitation des résultats

7. Dans le programme python TP7\_Veleve.py, rentrer les valeurs de la conductivité  $\sigma(t)$  à chaque instant  $t$ . Compléter les expressions des grandeur  $x$  (avancement volumique) et  $C$  (concentration en ester [ester]) à l'aide des relations établies à la question 6, et exécuter la partie I du programme pour calculer les valeurs de l'avancement volumique  $x$  et de la concentration  $C$  à chaque instant  $t$ .

8. Représenter ci-dessous l'allure de la courbe  $C = f(t)$  affichée par le programme.

9. Décommenter et exécuter la partie II du programme pour calculer la vitesse volumique de réaction  $V = \frac{dx}{dt}$ .

10. A l'aide de la loi de vitesse établie à la question 2, exprimer la vitesse de réaction  $V$  en fonction de  $k$ ,  $C$  et  $\alpha + \beta$ . En déduire que  $\ln V = \ln k + (\alpha + \beta) \ln C$

11. Décommenter, compléter et exécuter la partie III du programme pour tracer  $\ln(V)$  en fonction de  $\ln(C)$  et modéliser la droite obtenue.  
 Noter la valeur des coefficients (ordonnée à l'origine et coefficient directeur) et en déduire la valeur de l'ordre global ( $\alpha + \beta$ ) et de la constante de vitesse  $k$ .

12. Reprendre les questions 7 à 11 pour la température  $T_2 = 60^\circ\text{C}$

	1 <sup>er</sup> suivi	2 <sup>ème</sup> suivi
<b>Ordre</b> (partiel ? global ?)		
<b>Température</b>		
<b>Constante cinétique <math>k</math></b>		

13. A l'aide du cours et à partir des deux valeurs de  $k$  obtenues aux températures  $T_1$  et  $T_2$ , en déduire la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction de saponification.