

## Correction du TP

## ✂ Capacités exigibles

- |  |   |
|--|---|
| <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.<br><input type="checkbox"/> Suivi en continu d'une grandeur physique.<br><input type="checkbox"/> Déterminer la valeur d'une énergie d'activation. | <input type="checkbox"/> Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.<br><input type="checkbox"/> Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction.<br><input type="checkbox"/> Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse. |
|--|---|

## ⊕ 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.

## I S'appropriier

## I/A Introduction

La réaction de saponification est l'hydrolyse basique (en présence d'ions  $\text{OH}^-$ ) 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.

## I/B Le principe de la conductimétrie

Voir Fiche 08.

## ⚠ Attention TP11.1 : Conductimétrie

La conductivité  $\sigma$  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.

## II Analyser

## II/A Données numériques utiles

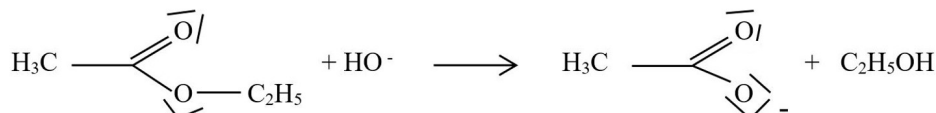
Ions	$\text{HO}^-$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$\text{Na}^+$
$\lambda(\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	19,86	4,09	5,01

Élément	Na	C	O	H
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	23	12	16	1

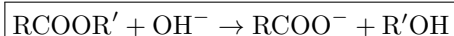
- ◇ Densité de l'éthanoate d'éthyle pur :  $d = 0,90$  ;
- ◇ Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

## II/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 :



### II/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.

#### Réponse

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.

### II/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.

#### Réponse

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.

### II/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>



#### Réponse



Inflammable : stockage et loin des flammes.



Ronge : gants et lunettes.



Danger pour santé ou ozone : gants.

### II/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.

#### Réponse

$$v(t) = k[\text{RCOOR}'](t)[\text{HO}^-](t)$$

- 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.

#### Réponse

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

$$v(t) = kc(t)^2$$

- ⑥ Faire un tableau d'avancement sur les concentrations aux instants  $t = 0$ ,  $t$  quelconque, et  $t \rightarrow \infty$  (noté  $t_\infty$ ) sachant que la réaction est supposée **totale**. N'oubliez pas les ions spectateurs mais intervenant dans le calcul de la conductivité.

**Réponse**

Équation		RCOOR'	+	HO <sup>-</sup>	→	RCOO <sup>-</sup>	+	R'OH		Na <sup>+</sup>
Initial	$x = 0$	$c_0$		$c_0$		0		0		$c_0$
Interm.	$x$	$c_0 - x$		$c_0 - x$		$x$		$x$		$c_0$
Final	$x_f = x_{\max}$	0		0		$c_0$		$c_0$		$c_0$



- ⑦ Déterminer une équation différentielle vérifiée par  $c_0 - x(t)$ , puis l'intégrer  $c_0 - x(t)$  en fonction de  $t$  explicitement. Quel graphe faudrait-il tracer, connaissant  $x(t)$ , pour vérifier que la réaction est bien d'ordre 2 ?

**Réponse**

$$\begin{aligned}
 v(t) &= k(c_0 - x(t))^2 = - \left. \frac{d(c_0 - x)}{dt} \right|_t = \left. \frac{dx}{dt} \right|_t \\
 \Leftrightarrow \frac{dx}{(c_0 - x(t))^2} &= k dt \\
 \Rightarrow \frac{1}{c_0 - x} &= kt + A \\
 \text{or } x(0) = 0 &\Leftrightarrow \frac{1}{c_0} = A \\
 \Rightarrow \boxed{\frac{1}{c_0 - x} = kt + \frac{1}{c_0}}
 \end{aligned}$$

On trace donc

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



- 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  $\lambda_i$ , la conductivité  $\sigma_0$  de la solution à l'instant initial,  $\sigma$  à l'instant  $t$ , et enfin  $\sigma_\infty$  à un temps infini. **N'oubliez pas les ions sodium.**

**Réponse**

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

**TABLEAU TP11.1** – Espèces présentes.

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



- ⑨ Montrer qu'alors

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma(t) - \sigma_\infty} = \frac{c_0}{c_0 - x(t)}$$

**Réponse**

On calcule :

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

$$\Leftrightarrow \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma(t) - \sigma_\infty} = \frac{c_0}{c_0 - x(t)}$$

- 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 :

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

D'après (7),

**Réponse**

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

$$\Leftrightarrow \frac{c_0}{c_0 - x(t)} = c_0 k t + 1$$

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

(× c<sub>0</sub>)  
On remplace

- 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?

**Réponse**

On trace donc  $\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma(t) - \sigma_\infty}$ , puisque nous n'avons pas accès à  $x(t)$ . Le modèle à tracer sera

$$y = ax + b$$

$\swarrow$        $\swarrow$        $\swarrow$        $\swarrow$   
 $\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma - \sigma_\infty}$      $c_0 k$      $t$     1

### III Réaliser

#### III/A Protocole expérimental



##### Matériel TP11.1 :

##### Solutions disponibles

◇ Soude	(Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> )	0,100 mol·L <sup>-1</sup> ;
◇ Éthanoate (ou acétate) d'éthyle	(RCOOR')	0,100 mol·L <sup>-1</sup> ;
◇ Acétate de sodium	(RCOO <sup>-</sup> + Na <sup>+</sup> )	5,0 × 10 <sup>-2</sup> mol·L <sup>-1</sup> .

##### Matériel disponible

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

- 1 Discuter de la nécessité d'étalonner le conductimètre.

**Réponse**

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.

##### 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.

**III/A) 1 Détermination de  $\sigma_0$  et de  $\sigma_\infty$** 

- 2  $\sigma_0$  ne peut pas être déterminée précisément à partir du mélange réactionnel pris à  $t = 0$ . **Pourquoi ?**

**Réponse**

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 Afin de déterminer précisément  $\sigma_0$ , 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.

**Réponse**

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.

On mesure

$$\sigma_0 = 9,83 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$$



- 4  $\sigma_\infty$  est également difficile à déterminer précisément à partir du mélange réactionnel. **Pourquoi ?**

**Réponse**

$\sigma_\infty$  est difficile à mesurer parce qu'il faudrait pouvoir s'assurer que la réaction est terminée, ou attendre un temps infini. . .



- 5 Afin de déterminer précisément  $\sigma_\infty$ , 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.

**Réponse**

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.

On mesure

$$\sigma_\infty = 3,64 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$$

**III/B Suivi conductimétrique à température ambiante**

Activité Capytale : <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/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.

**Réponse**

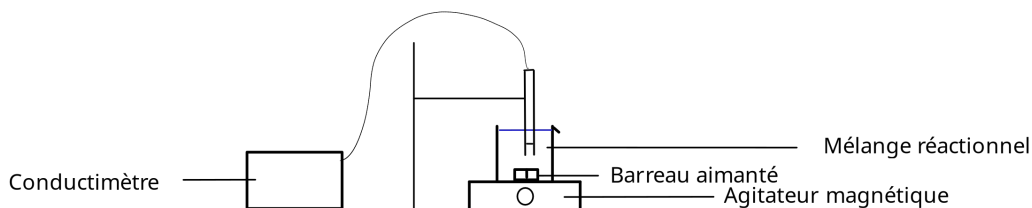


FIGURE TP11.1

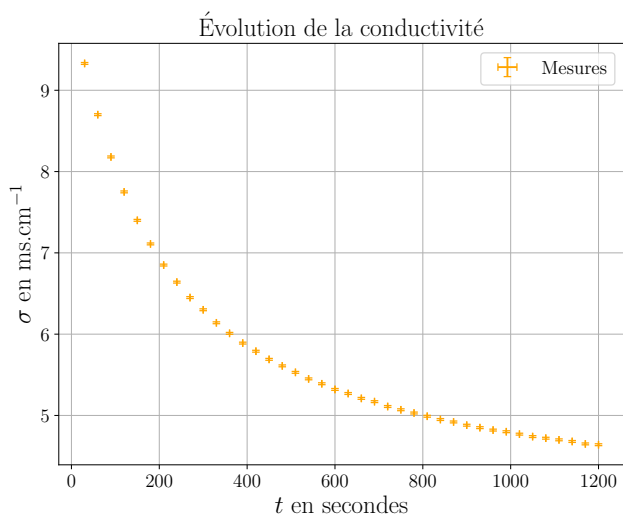
## IV Valider

### IV/A Exploitation des mesures

- 7 Tracer puis expliquer l'allure décroissante de la courbe  $\sigma = f(t)$ .

Réponse

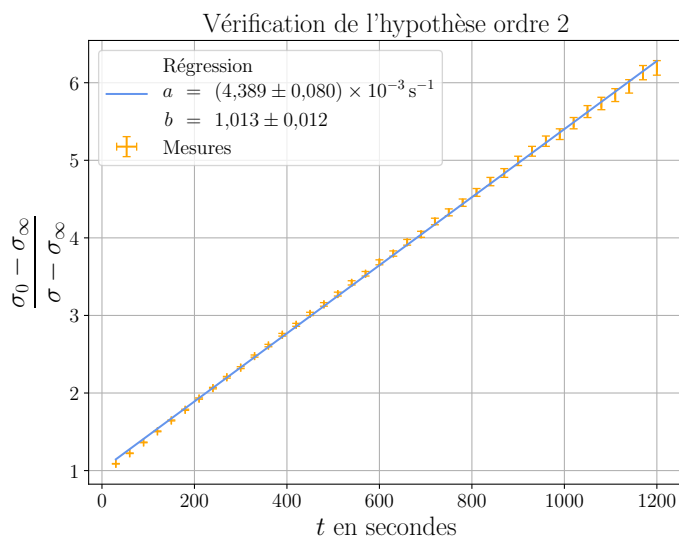
Corrigé disponible sur Capytale : <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/b344-4889885>.



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

- 8 Tracer le graphe nécessaire à la vérification de l'ordre 2.

Réponse



#### 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  $\sigma_\infty$ , divisée par 2 alors qu'il ne fallait pas.



- 9 Conclure quant à l'ordre global de la vitesse de la réaction étudiée.

**Réponse**

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



- 10 En déduire la valeur de la constante de vitesse à la température ambiante en précisant son unité.

**Réponse**

On obtient

$$k = \frac{a}{c_0} \quad \text{avec } a \text{ le coefficient directeur}$$

$$\Rightarrow k \approx (8,78 \pm 0,16) \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



## IV/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.

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

- 11 Rappeler la loi d'ARRHÉNIUS.

**Réponse**

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



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

**Réponse**

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

On trouve une régression passant bien par les points avec  $\ln A = 19,8$  et

$$\frac{E_a}{R} = 6,62 \times 10^3 \text{ K}$$

$$\Rightarrow E_a = 5,5 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

