

TP de chimie n°1. Etude conductimétrique d'une cinétique d'ordre 2

I) Principe

1) La réaction

On étudie la saponification d'un ester, l'éthanoate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ par la soude (Na^+ , OH^-) (ou hydroxyde de sodium).

Les ions Na^+ sont des ions spectateurs, ils n'interviennent pas dans la réaction.

La réaction est supposée d'ordre total 2, soit d'ordre 1 vis-à-vis de chaque réactif.

	$\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ ester	+	OH^- ion hydroxyde	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ alcool (éthanol)	+	$\text{CH}_3\text{-COO}^-$ ion éthanoate
à $t=0$	$a = 2.10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$		a		0		0
à t	$a-x$		$a-x$		x		x
à $t\infty$	0		0		a		a

Montrer que, par intégration, on obtient : $\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + k \cdot t$ soit $\frac{a}{a-x} = 1 + a \cdot k \cdot t$

On suit la réaction par conductimétrie.

2) Principe de la conductimétrie

Un conductimètre mesure la résistance d'une portion d'électrolyte comprise entre deux plaques de platine (la cellule conductimétrique) plongent dans la solution. En notant S la surface des plaques et L la distance entre les deux plaque, ρ la résistivité de la solution, σ la conductivité de la solution, R la résistance, G la conductance, $K = \frac{L}{S}$ la constante de la cellule, on obtient :

$$R = \frac{L}{S} \rho = K \cdot \rho = K \cdot \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{G}$$

En mesurant R , on accède donc à σ , connaissant la constante de la cellule K , par : $\sigma = \frac{K}{R}$

Dans une solution, la conductivité est assurée par la présence d'ions (anions et cations) qui sont les porteurs de charge mobiles. Son expression est donnée par :

$$\sigma = \sum_{i \text{ espèces ioniques}} \lambda_i \cdot c_i$$

avec : λ_i : conductivité molaire équivalente de l'espèce ionique i (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)
 c_i : concentration de l'espèce ionique i (en mol.m^{-3})

En toute rigueur, la conductivité molaire équivalente d'un ion varie avec la concentration de cet ion, mais pour les solutions dites « très diluées » on néglige cette variation (ce sera le cas ici).

3) Application à la réaction de saponification

La conductivité de la solution s'exprime dans notre cas par :

$$\sigma = \lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{OH^-}[OH^-] + \lambda_{CH_3COO^-}[CH_3COO^-]$$

En exprimant σ en fonction de a et x à l'instant t , σ_0 à l'instant initial et σ_∞ à $t \rightarrow \infty$, montrer que l'on a la relation :

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma - \sigma_\infty} = 1 + a.k.t \quad \text{soit} \quad \frac{1}{\sigma - \sigma_\infty} = \frac{1 + a.k.t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$

II) Manipulation

En fonction du matériel à disposition, les étudiants feront la manipulation à des températures différentes, les résultats seront mutualisés par la suite : on dispose de bains chauds thermostatés (la température étant d'environ 35°C), de bains froids avec des glaçons, les autres postes étant à température ambiante.

Pour les bains froids :

- Placer les erlenmeyers avec la solution d'éthanoate de sodium, puis la solution de soude et la solution d'éthanoate d'éthyle dans le petit cristalliseur rempli d'eau du robinet avec des glaçons, en attendant plusieurs minutes que l'équilibre thermique se fasse.

Pour les bains froids et chauds :

- Placer les erlenmeyers avec la solution d'éthanoate de sodium, puis la solution de soude et la solution d'éthanoate d'éthyle dans le bain, en attendant plusieurs minutes que l'équilibre thermique se fasse.

Pour tous :

- 1) Régler le conductimètre (voir notice) : on ne fait pas d'étalonnage, on vérifie simplement la gamme ou calibre (20 mS, mS/cm ou gamme auto).
- 2) Mesurer σ_∞ : on dispose pour cela d'une solution d'éthanoate de sodium, 2.10^{-2} mol/L.
- 3) Mesure de $\sigma(t)$:
 - Introduire, dans un bécher de 250mL, 50mL de soude 4.10^{-2} mol/L.
 - A l'instant $t=0$, rajouter dans le bécher 50mL de la solution d'éthanoate d'éthyle 4.10^{-2} mol/L et déclencher le chronomètre.
 - Agiter doucement (sinon l'échauffement modifie la constante de vitesse) et noter la conductivité toutes les minutes pendant 20min.

III) Résultats

- 1) Faire un tableau de mesure avec t , σ , et $\frac{1}{\sigma - \sigma_\infty}$ (on pourra utiliser un logiciel comme Regressi).
- 2) Tracer la courbe donnant $\frac{1}{\sigma - \sigma_\infty}$ en fonction de t .
- 3) Déterminer graphiquement la valeur de $\frac{1}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$ puis celle de la constante de vitesse k .
- 4) Récupérer, auprès des autres groupes, les valeurs de k à d'autres températures et en déduire une estimation de l'énergie d'activation.