

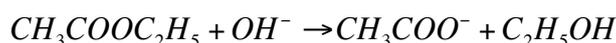
TP de chimie n°3 : Etude cinétique d'une réaction de saponification

Objectifs :

- Se familiariser avec les mesures de conductimétrie.
- Déterminer l'ordre global, les ordres partiels et la constante de vitesse d'une réaction chimique.

Introduction :

On étudie la réaction (quasi-totale) de saponification de l'acétate d'éthyle, d'équation bilan :

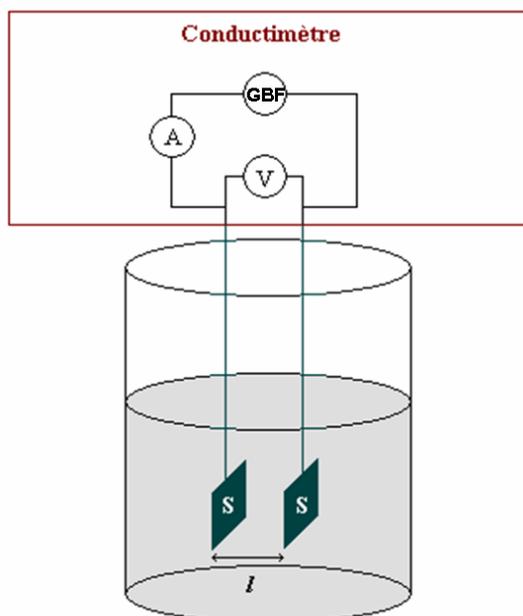


On rappelle qu'une réaction de *saponification* fait réagir un ester (ici l'acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, présent naturellement dans le vin et le rhum, et utilisé dans l'agro-alimentaire, la parfumerie, et comme solvant pour enlever le vernis à ongles) avec de la soude NaOH, pour donner un ion carboxylate et un alcool (ici de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). C'est cette réaction qui permet de fabriquer du savon (dans ce cas, l'ester utilisé est un triglycéride : corps gras issu de graisses végétales).

Dans ce TP, on veut déterminer l'ordre global de cette réaction, son ordre partiel par rapport aux ions hydroxyde OH^- , ainsi que sa constante de vitesse.

Rappel : Principe des mesures conductimétriques :

Un conductimètre est un ohmmètre fonctionnant en courant alternatif. Il détermine la résistance du liquide situé dans une cellule de mesure qui est plongée dans la solution étudiée et donne la conductivité ionique σ de la solution.



La cellule de mesure est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles, de même surface S et distantes de L . Les deux plaques ou électrodes sont en platine. La résistance R du liquide piégé dans la cellule est telle que $R = \frac{\rho L}{S}$, où ρ est la résistivité de la solution. La conductivité σ de la solution est l'inverse de la résistivité : $\sigma = 1/\rho$.

Remarques :

- le rapport $K = L/S$ est appelé « constante de cellule » et s'exprime en m^{-1} .
- la conductance G est l'inverse de la résistance et s'exprime en Siemens.
- la résistivité ρ s'exprime en $\Omega.m$.
- la conductivité σ s'exprime en $S.m^{-1}$ (dans ce TP, on l'exprimera plutôt en $mS.cm^{-1}$)

Réalisation pratique de mesures :

- L'appareil doit être étalonné (ce qui revient à mesurer sa constante de cellule). Pour cela, on utilise une solution étalon (en général, du chlorure de potassium KCl à 0,1 mol/L) dont on connaît la conductivité et qui doit être à la même température que les échantillons à tester ensuite. La procédure d'étalonnage est expliquée dans la notice du conductimètre.
- Les mesures de conductivité sont très sensibles à la température ; elles doivent être effectuées de préférence dans des bains thermostatés.
- Il est conseillé d'arrêter toute agitation lors de la prise de mesure conductimétrique.
- Il faut prendre garde aux causes d'erreurs suivantes : dessèchement de la cellule (elle doit être conservée dans de l'eau déminéralisée), présence de bulles d'air entre les plaques de la cellule (ceci se traduit par une valeur trop faible et non reproductible de la conductivité) et distance insuffisante entre la cellule et les parois du récipient contenant l'échantillon à tester.

Conductivité ionique σ d'une solution :

La conductivité σ d'une solution contenant des ions i est donnée par la formule :

$$\sigma = \sum_{ions\ i} \lambda_i c_i$$

où λ_i est la conductivité molaire de l'ion i .

Pour indication, on donne les valeurs, à 25°C, des conductivités molaires des ions présents dans le milieu réactionnel dans ce TP :

$$\lambda_{Na^+} = 5,01.10^{-1} S.cm^2.mol^{-1} / \lambda_{OH^-} = 1,986 S.cm^2.mol^{-1} / \lambda_{CH_3COO^-} = 4,09.10^{-1} S.cm^2.mol^{-1}$$

I Détermination de l'ordre global de la réaction :

1) Protocole expérimental :

- Commencez par étalonner le conductimètre avec la solution de chlorure de potassium à 0,1 mol/L.
- Avec une pipette jaugée, prélevez 25 mL de soude (à 0,04 mol/L), que vous introduirez dans un petit bécher de 75 mL. Placer le barreau aimanté dans le bécher et commencez l'agitation. Placez le conductimètre dans la solution en prenant garde que le barreau aimanté ne tape pas la sonde.
- Rincez bien la pipette jaugée de 25 mL et remplissez-la maintenant d'acétate d'éthyle également à 0,04 mol/L.
- Préparez un chronomètre. Videz le contenu de la pipette dans le bécher (tout en maintenant l'agitation) et démarrez le chronomètre. Quasi immédiatement, arrêtez l'agitation et notez la valeur de la conductivité initiale de la solution (vérifiez bien que la cellule conductimétrique trempe complètement dans la solution).
- Toutes les minutes pendant 15 minutes, notez la valeur de la conductivité (on pensera à arrêter l'agitation pour lire la conductivité, et, de toute façon, après quelques dizaines de secondes, l'agitation n'est plus nécessaire car la solution est bien homogénéisée).

t (en)	0																		
σ (en)																			

- A l'aide de la « solution infinie » (dans laquelle la réaction a eu lieu depuis plusieurs jours, et donc est terminée), mesurez la conductivité finale σ_{∞} correspondant à la valeur de σ quand la réaction est terminée.

2) Exploitation des résultats :

- Tracez avec un tableur la conductivité en fonction du temps. Expliquez qualitativement pourquoi la conductivité décroît au cours du temps.

- Exprimez la conductivité σ de la solution à un instant donné en fonction des conductivités molaires λ_i des différents ions présents, de la concentration initiale c_0 (qui est la même pour la soude et l'acétate d'éthyle) et de l'avancement volumique x de la réaction à cet instant.

- Montrer que l'on peut exprimer l'avancement volumique de la réaction en fonction de la conductivité par la formule :

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

où σ est la conductivité à l'instant t , σ_0 la conductivité initiale et σ_∞ la conductivité finale de la solution.

- Etablir l'équation différentielle satisfaite par l'avancement volumique $x(t)$ de la réaction, dans l'hypothèse d'un ordre q .

On veut tester deux hypothèses : $q = 2$ ou $q = 1$:

- si $q=2$, montrer que la courbe de $\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma}$ en fonction de t doit être une droite

- si $q = 1$, montrer que la courbe de $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma}\right)$ en fonction de t doit être une droite.

- Tracez ces deux courbes et conclure. Déterminez également la constante de vitesse k de la réaction.

II (s'il vous reste du temps) Détermination de l'ordre partiel relatif aux ions hydroxyde OH⁻ :

- Répétez l'expérience précédente, mais cette fois-ci avec 5 mL de soude (à 0,04 mol/L) pour 50 mL d'acétate d'éthyle.

- Utilisez vos résultats pour vérifier que l'ordre partiel de la réaction par rapport aux ions HO⁻ est 1, et déterminer à nouveau la valeur de la constante de vitesse k . Y-a-t-il accord avec la valeur trouvée au II ?

- Conclure : écrire la loi de vitesse de la réaction étudiée.