

## TP : CINÉTIQUE SUIVIE PAR CONDUCTIMÉTRIE

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle par l'hydroxyde de sodium :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

Cette réaction admet un ordre par rapport à chacun des réactifs. Le but du TP est de déterminer les ordres partiels de chaque réactif.

Pour cela, on se propose d'étudier la vitesse de cette réaction à la température ambiante, en suivant la conductivité  $\sigma(t)$  du milieu réactionnel. Cette méthode électrique a l'avantage de ne pas perturber la composition du milieu réactionnel lors de l'étude.

### I - ETUDE THEORIQUE

Cette étude est à faire pendant les acquisitions automatiques.

On note  $\alpha$ , l'ordre partiel par rapport à l'éthanoate d'éthyle et  $\beta$  l'ordre partiel par rapport aux ions hydroxydes.

#### 1) Conditions stœchiométriques

Soient  $c_0$  la concentration de l'ester et des ions hydroxydes à l'instant initiale et  $x(t)$  leur concentration à l'instant  $t$ .

Donner la relation entre  $x(t)$  et  $t$  en séparant deux cas :  $\alpha + \beta = 1$  et  $\alpha + \beta \neq 1$ .

Exprimer  $x(t)$  en fonction de  $c_0$ ,  $\sigma(t)$ ,  $\sigma(0)$ ,  $\sigma(\infty)$ .

#### 2) Cas d'un large excès d'ester

On se place maintenant dans le cas où la concentration en ester est très supérieure à la concentration en ions hydroxydes. Soient  $c'_0$  la concentration en ions hydroxydes à l'instant initiale et  $x'(t)$  leur concentration à l'instant  $t$ .

Montrer que l'étude de  $x'(t)$  est analogue à l'étude précédente. A quel ordre partiel peut-on avoir accès ?

### II - DÉTERMINATION DE L'ORDRE GLOBAL

On se place dans les conditions stœchiométriques

#### 1) Préparation des solutions pour $t \rightarrow \infty$

Dans un becher mélanger 25 mL d'hydroxyde de sodium à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et 25 mL de solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle de concentration égale à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Dans un autre becher mélanger 25 mL d'hydroxyde de sodium à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et 25 mL de solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle de concentration égale à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Garder ces solutions pour l'analyse des résultats.

#### 2) Etude de la cinétique

Dans un becher de 100 mL, placer 25 mL d'hydroxyde de sodium à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Mettre en marche l'agitation magnétique.

Dans un autre becher de 50 mL, placer 25 mL de solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle de concentration égale à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Lorsque l'ordinateur est prêt pour les mesures automatiques, verser le second becher dans le premier. Faire une acquisition sur 50 points espacées de 15 s.

### 3) Analyse

Montrer que l'étude de  $\ln\left(-\frac{d\sigma}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln(\sigma(t)-\sigma(\infty))$  permet d'accéder à  $\alpha + \beta$ .

En analysant votre acquisition, déterminer l'ordre global de la réaction.

## III - DÉTERMINATION DE L'ORDRE PARTIEL PAR RAPPORT AUX IONS HYDROXYDES

### 1) Etude de la cinétique

Procéder comme précédemment en remplaçant la solution d'hydroxyde de sodium à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  par celle à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Faire une acquisition automatique sur 25 points espacées de 30 s.

### 2) Analyse

Représenter  $\ln\left(-\frac{d\sigma}{dt}\right)$  en fonction de  $\ln(\sigma(t)-\sigma(\infty))$  puis t en fonction de  $\ln((\sigma(t)-\sigma(\infty))$ .

Interpréter.

Pourquoi a-t-on choisi de prendre un excès d'ester plutôt que d'hydroxyde de sodium ?

## IV - DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE

### 1) Détermination de $\sigma(0)$

Dans une fiole jaugée de 50 mL, introduire 25 mL d'hydroxyde de sodium à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Agiter. Placer une partie de la solution dans un becher et mesurer la conductivité.

Pourquoi peut-on dire qu'il s'agit de  $\sigma(0)$  ?

### 2) Analyse

A partir des acquisitions précédentes, déterminer par la méthode de votre choix la constante cinétique de la réaction.