

C14n – FACTEURS CINÉTIQUES

Auteur : Frédéric Marquet

TI-Nspire™ CAS

Mots-clés : conductimétrie, facteurs cinétiques, temps de demi-réaction.

Fichiers associés : FacteursCinetiques_CAS.tns, C14nElev_FacteursCinetiques.pdf, NoticeConductimetre_CAS.pdf.

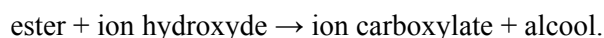
1. Objectifs

- Réaliser des mesures de **conductimétrie**,
- Effectuer le **suiti cinétique** d'une réaction de **chimie organique**,
- Mettre en évidence l'effet de l'élévation de **température** et celui des **concentrations initiales**.

2. Problème

► La **saponification**, encore connue sous le nom d'**hydrolyse basique**, est la réaction utilisée pour la fabrication de savons (hydrolyse basique de corps gras, c'est-à-dire de triesters du glycéril).

Si l'on fait régir un **ester** avec des **ions hydroxyde**, il se produit la réaction :



Cette réaction est totale. On souhaite ici étudier sa **cinétique** : l'hydrolyse basique est-elle une réaction rapide à température ambiante ? Comment augmenter sa **vitesse de réaction** ?

Pour répondre à ces questions, on choisit d'effectuer le suivi conductimétrique de la réaction entre l'**éthanoate d'éthyle** et les **ions hydroxyde**.

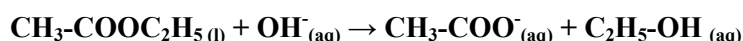


Matériel nécessaire :

Calculatrice **TI-Nspire** + **LabCradle**, sonde conductimétrique, porte-électrode, béchers de 50 à 250 mL, erlenmeyer de 250 mL, pipette graduée de 1 mL, poire aspirante, éprouvette graduée de 200 mL, agitateur magnétique chauffant, récipient pour bain marie, pissette d'eau distillée, papier Joseph, solution étalon (de l'ordre de 5 000 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$), hydroxyde de sodium 0,05 M, éthanoate d'éthyle 99,5 %.

3. Etude théorique

L'équation bilan de la réaction étudiée est :



On va étudier la cinétique de la réaction dans les **trois situations suivantes** :

- **Situation 1** : On mélange 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,050 mol.L⁻¹ et 0,50 mL d'éthanoate d'éthyle dans 100 mL d'eau distillée. On garde le mélange réactionnel à température ambiante (22,5°C).
- **Situation 2** : Même mélange que dans la situation 1, mais grâce à un bain-marie on maintient le milieu réactionnel à une température égale à 45°C.

- **Situation 3** : On mélange 200 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ et 0,50 mL d'éthanoate d'éthyle. On garde le mélange réactionnel à température ambiante ($22,5^\circ \text{C}$).

Les trois situations sont résumées dans le tableau :

	Situation 1	Situation 2	Situation 3
Volume (mL) d'hydroxyde de sodium $0,050 \text{ M}$	100	100	200
Volume (mL) d'éthanoate d'éthyle 99,5%	0,50	0,50	0,50
Volume (mL) d'eau distillée	100	100	0
Température ($^\circ \text{C}$)	22,5	45	22,5

Questions

1) Calculer les **concentrations initiales** :

	Situation 1	Situation 2	Situation 3
Concentration en hydroxyde de sodium (mol.L^{-1})			
Concentration en éthanoate d'éthyle (mol.L^{-1})			

2) Prévoir comment va évoluer la **conductivité** du milieu réactionnel au cours du temps.

Données : Conductivités molaires ioniques à 25°C

$\lambda(\text{Na}^+) = 5,01 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{OH}^-) = 19,80 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,09 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

3) Calculer les **conductivités théoriques initiales** des solutions (à 25°C) :

	Situation 1	Situation 2	Situation 3
Conductivité initiale à 25°C ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)			

4) En déduire, parmi les **calibres** suivants, celui qui semble le plus adapté pour réaliser un suivi conductimétrique de la réaction :

0-200 $\mu\text{S.cm}^{-1}$; 0-2000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$; 0-20000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$.

5) Montrer que $x(t) = \left(\frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \right) \cdot x_{\max}$.

Notes pour le professeur

1) Concentrations initiales :

	Situation 1	Situation 2	Situation 3
Concentration en hydroxyde de sodium (mol.L^{-1})	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-2}$
Concentration en éthanoate d'éthyle (mol.L^{-1})	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$

Dans les deux premiers cas, les réactifs sont introduits en **proportions stœchiométriques**. Seule la **température** de réaction varie. Dans le troisième cas, on est en présence d'un **excès** d'un des deux **réactifs** : l'hydroxyde de sodium.

Détails du calcul dans la **Situation 3** :

La masse d'ester prélevée est : $m_o(\text{ester}) = 0,90 \times 1,00 \text{ (g.mL}^{-1}) \times 0,50 \text{ (mL)} \times 0,995 \approx 0,448 \text{ g}$.

La quantité de matière initiale d'ester correspondante est :

$$n_{01} = n_0(\text{ester}) = \frac{m_0(\text{ester})}{M(\text{ester})} = \frac{0,90 \times 1,00 \times 0,50 \times 0,995}{4 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 2 \times 16,0} = \frac{0,448}{88,0} = 5,1 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

La concentration correspondante est :

$$[\text{ester}] = \frac{5,1 \times 10^{-3}}{200,5 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Pour l'hydroxyde de sodium, la concentration est pratiquement égale à celle de la solution utilisée pour l'expérience (0,050 M) :

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,050 \times 200 \times 10^{-3}}{200,5 \times 10^{-3}} \approx 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

2) Au cours de la réaction, la concentration en ions Na^+ reste constante donc ne contribue pas à la modification de la conductivité : seuls les ions OH^- et CH_3COO^- vont la faire évoluer.

Au fur et à mesure que la réaction avance, les ions OH^- sont consommés et remplacés dans les mêmes proportions par des ions CH_3COO^- .

En comparant les conductivités molaires ioniques des deux espèces, on constate que celle de l'ion hydroxyde est bien plus élevée que celle de l'ion éthanoate : on peut en déduire que la **conductivité va baisser au cours du temps**.

3) Conductivités initiales à 25°C :

	Situation 1	Situation 2	Situation 3
Conductivité initiale à 25°C ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	$6,2 \times 10^3$	$6,2 \times 10^3$	$1,2 \times 10^4$

Détails du calcul de la conductivité théorique de la solution initiale dans la **Situation 3** :

$$\sigma_0 = [\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-)] \times \frac{n_{02}}{V_{\text{sol}}} = [5,01 \times 10^{-3} + 19,80 \times 10^{-3}] \times \frac{1,0 \times 10^{-2}}{200,5 \times 10^{-6}} = 1,2 \text{ S.m}^{-1}.$$

Donc :

$$\sigma_0 = 1,2 \text{ S.m}^{-1} = 1,2 \times (10^6 \mu\text{S}) \times (10^2 \text{ cm})^{-1} = \mathbf{1,2 \times 10^4 \mu\text{S.cm}^{-1}}.$$

4) Le **calibre** le plus adapté pour réaliser un suivi conductimétrique de la réaction est **0-20000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$** .

5) Calcul du rapport $\frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$:

• Calculons $(\sigma_0 - \sigma)$:

$$\sigma_0 = [\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-)] \times \frac{n_{02}}{V_{\text{sol}}} \quad \text{et} \quad \sigma = \lambda(\text{Na}^+) \times \frac{n_{02}}{V_{\text{sol}}} + \lambda(\text{OH}^-) \times \frac{n_{02} - x}{V_{\text{sol}}} + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \times \frac{x}{V_{\text{sol}}}$$

D'où

$$\sigma_0 - \sigma = [\lambda(\text{OH}^-) - \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)] \times \frac{x}{V_{\text{sol}}}$$

• On en déduit $(\sigma_0 - \sigma_\infty)$:

$$\sigma_0 - \sigma_\infty = [\lambda(\text{OH}^-) - \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)] \times \frac{x_{\text{max}}}{V_{\text{sol}}}$$

• On a donc $\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{x}{x_{\text{max}}}$, ce qui conduit à l'expression demandée :

$$x(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \cdot x_{\text{max}}$$

4. Suivi expérimental

Pour chacune des **trois situations** envisagées :

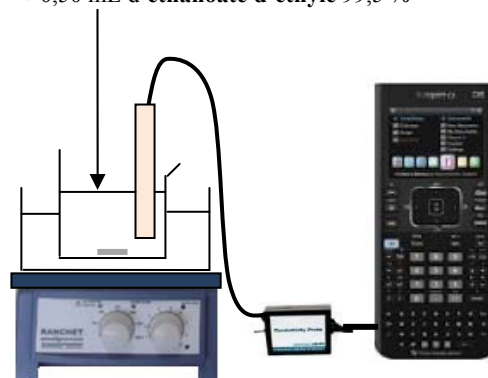
- 1) Mettre en place un **protocole expérimental** (préciser la verrerie utilisée) pour effectuer le **suivi conductimétrique** de la réaction (on définira par défaut une durée d'acquisition d'une heure et on stoppera les acquisitions lorsque la réaction n'évoluera plus).
- 2) Tracer l'évolution de l'**avancement** de la réaction **en fonction du temps**.
- 3) Calculer le **temps de demi-réaction**.
- 4) Commenter en quelques lignes les résultats obtenus.

Notes pour le professeur

1) Protocole expérimental (exemple de la **Situation 3**) :

- On prélève 100 mL d'une solution d'**hydroxyde de sodium** de concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ avec une éprouvette graduée et on les verse dans un bécher ou un erlenmeyer de 250 mL contenant 100 mL d'eau. On place le bécher dans un bain-marie maintenu à 45° C grâce à un agitateur magnétique chauffant.
- On prélève ensuite 0,50 mL d'**éthanoate d'éthyle** pur à 99,5 % avec une pipette graduée de 1 mL.
- On démarre l'acquisition de la mesure de la conductivité en même temps que l'on verse l'éthanoate d'éthyle dans la solution d'hydroxyde de sodium.

100 mL d'eau distillée
+ 100 mL de NaOH (0,05 M)
+ 0,50 mL d'éthanoate d'éthyle 99,5 %



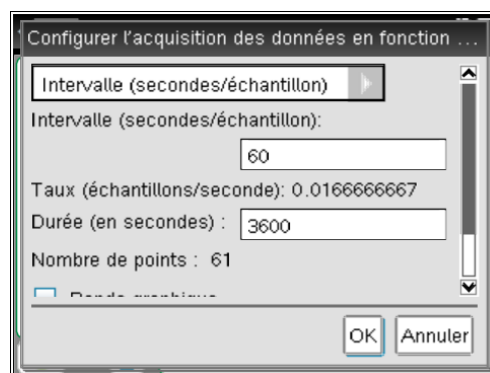
Remarque : pour pouvoir mesurer la conductivité, il faut avoir préalablement **étalonné la sonde**.

Pour plus de détails sur la procédure d'étalonnage, se reporter à la fiche : *NoticeConductimetre_CAS.pdf*.




- On configure une **acquisition basée sur le temps** avec les paramètres suivants :

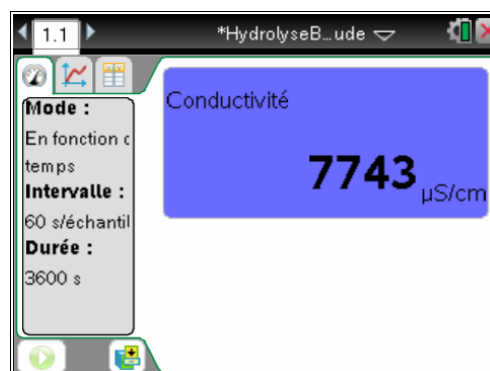
- **Taux** (secondes/échantillon) : 60,
- **Durée** (en secondes) : 3 600.

L'acquisition pourra durer jusqu'à 1 heure, et un relevé de la conductivité sera effectué chaque minute.



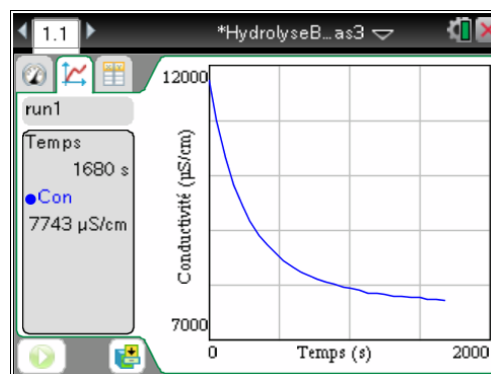
- Une fois l'acquisition lancée, la conductivité décroît lentement et les mesures :

- apparaissent sur l'écran « **compteur** » dans l'onglet ,
- s'affichent sur une **graphe** dans l'onglet ,
- sont stockées dans un **tableau** dans l'onglet .



- Au bout de moins d'une heure environ, la réaction semble pratiquement terminée : on stoppe l'acquisition.

Au cours de la réaction, la conductivité est partie de $11\,726\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour baisser et finir par se stabiliser autour de $7\,743\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

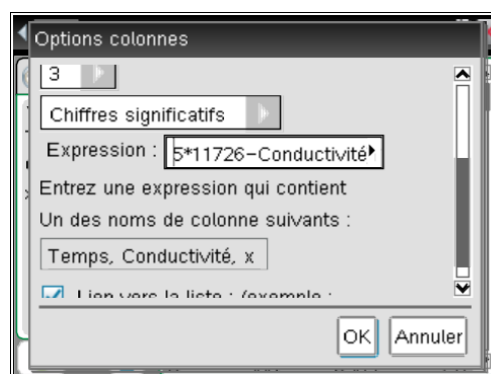


- On crée une « nouvelle colonne calculée » pour obtenir l'avancement x en appuyant sur **menu**, puis :

Données, Nouvelle colonne calculée.

- Il suffit de saisir la formule donnant l'avancement en fonction de la conductivité :

$$\text{Expression : } 5 \cdot (11726 - \text{Conductivité}) / (11726 - 7743).$$



La figure ci-contre montre la courbe représentant $x(t)$.

Calculons approximativement le **temps de demi-réaction**.

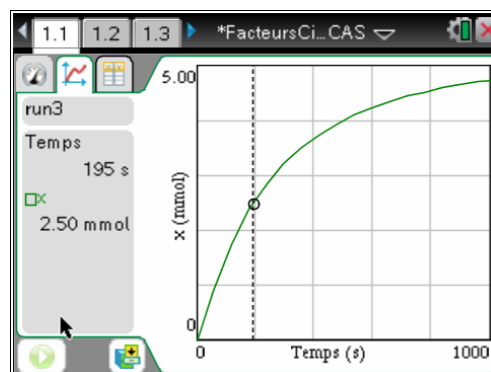
On clique sur **menu**, puis :

Analyser et Interpoler.

Avec le curseur, on se déplace sur la courbe pour avoir

approximativement $x \approx \frac{1}{2} x_{\text{max}} = 2,5\ \text{mmol}$.

On trouve $t_{1/2} \approx 195\ \text{s}$ soit **3 minutes et 15 secondes**.

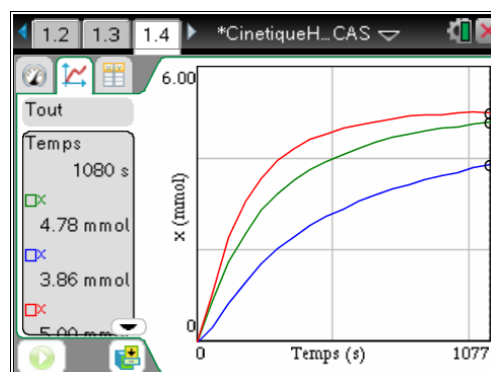


Le tableau ci-dessous récapitule les temps de demi-réaction obtenus :

	Situation 1	Situation 2	Situation 3
Temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (min:s)	6 min 53 s	2 min 18 s	3 min 15 s

La figure présentée ci-contre résume l'ensemble des résultats expérimentaux :

- **Courbe bleue** : situation de **référence (Situation 1)**,
- **Courbe rouge** : effet d'un **chauffage** à 45°C (**Situation 2**),
- **Courbe verte** : **excès** d'un des deux **réactifs (Situation 3)**.



On peut en tirer les conclusions suivantes, valables pour la plupart des réactions en chimie organique :

- **l'accroissement de température a accéléré la réaction.** Alors que la réaction est relativement lente à température ambiante elle est beaucoup plus rapide à 45° C. La **température** (en augmentant l'agitation moléculaire) est un **facteur cinétique**. En procédant avec un montage à reflux, on peut porter le mélange à une température assez élevée sans perte de matière : la réaction d'hydrolyse basique deviendra alors rapide.

- le fait de mettre un des deux **réactifs en excès a aussi eu pour effet d'accélérer la réaction.** La **concentration** en réactifs est également un **facteur cinétique**. Une autre méthode pour améliorer la vitesse de la réaction consistera donc à mettre un des deux réactifs, le moins cher, en excès.

Un dernier facteur cinétique, que nous n'avons pas étudié ici, est l'utilisation d'un **catalyseur**.