**TP N° 3 : Etude cinétique de la réaction de saponification par conductimétrie**

mélange

1. **Rappel théorique :**

Lors d’une saponification, on fait réagir un ester organique avec de la soude : obtient alors un alcool et une solution de carboxylate de sodium. Soit l'équation chimique associée à cette réaction :



La loi cinétique proposée pour l’hydrolyse basique des esters est de la forme :

𝒗 = [𝒆𝒔𝒕𝒆𝒓]𝜶[𝑯𝑶-]β

**Objectifs**

* Comprendre la méthode de dégénérescence de l’ordre.
* Vérifier que l’ordre partial par rapport aux ions OH- est égal à 1.
* Déterminer la constante de vitesse apparente de la réaction de saponification.

**Élaboration du modèle cinétique**

Afin de simplifier la loi de vitesse, l’ester est introduit en excès ; donc sa concentration reste presque constante au cours de la réaction. Les conditions de travail retenues permettent de simplifier l’écriture de la loi de vitesse :

𝒗 = 𝒌app[𝑯𝑶-]𝜷 Kapp=k [ester]0𝜶

Afin de valider la loi cinétique, il est nécessaire de construire un tableau des valeurs de [𝐻𝑂-] à différents instants 𝑡. En particulier, on remarque qu’à un instant t quelconque :

**[𝐻𝑂-] = (𝑡) = 𝐶0–𝑥[𝑎𝑐é𝑡𝑎𝑡𝑒] → 𝑥 = 𝐶0- 𝐶(𝑡)**

Dans l’activité proposée, il est proposé d’envisager un ordre partial par rapport aux ions OH- égal à 1 :

L’équation finale s’écrit comme : Ln Ct = ln C0 – Kapp.t

La validation de la loi cinétique passe par une construction graphique de ln Ct en fonction du temps.

**Choix d’une méthode de suivi cinétique**

Puisqu’il y a disparition et apparition d’ions, nous allons utiliser la **conductimétrie** pour suivre l’évolution de la concentration en réactifs au cours du temps.

Au cours de la transformation chimique, la quantité d’ions sodium est constante mais des ions hydroxyde disparaissent et des ions carboxylate sont formés : ces deux derniers ions n’ayant pas la même conductivité molaire équivalente, la conductivité de la solution évolue au cours de la transformation.

**Remarque :** Les ions Na+(aq) sont spectateurs lors de la transformation chimique et en toute rigueur, ils ne devraient pas apparaître dans l'équation chimique. Cependant ces ions contribuent à la conductivité de la solution et il convient de ne pas les oublier.

**Conductivité à un instant quelconque : σ = Σ λi [ Xi ]**

**λi :** Conductivité molaire équivalente de l’ion :

𝜎(𝑡)=𝜆𝑁𝑎+. [𝑁𝑎+]+𝜆𝑎𝑐é𝑡𝑎𝑡𝑒∙[𝑎𝑐é𝑡𝑎𝑡𝑒]+𝜆𝐻𝑂−∙[𝐻𝑂−]

(𝑡)=𝜆𝑁𝑎+∙𝐶0+𝜆𝑎𝑐é𝑡𝑎𝑡𝑒∙𝑥+𝜆𝐻𝑂−∙𝐶(𝑡)

(𝑡)=𝜆𝑁𝑎+∙𝐶0+𝜆𝑎𝑐é𝑡𝑎𝑡𝑒∙(𝐶0−𝐶(𝑡))+𝜆𝐻𝑂−∙𝐶(𝑡)

Eq 1

**𝜎(𝑡)=(𝜆𝑁𝑎++𝜆𝑎𝑐é𝑡𝑎𝑡𝑒)∙𝐶0+(𝜆𝐻𝑂−−𝜆𝑎𝑐é𝑡𝑎𝑡𝑒)∙𝐶(𝑡)**

* ***A l’état initial C(t) = C0***

Eq 2

𝜎0 = (𝜆𝑁𝑎+ + 𝜆𝐻𝑂-) ∙ 𝐶0

* ***Au bout d’un temps infini (en faisant l’hypothèse d’une transformation totale) C(t) = C∞ = 0***

  
𝜎∞ = (𝜆𝑁𝑎+ + 𝜆𝑎𝑐é𝑡𝑎𝑡𝑒) ∙ 𝐶0

Eq 3

* ***A un instant quelconque t :***



La mesure périodique de la conductivité (𝑡) permet de connaître la concentration en ions hydroxyde [𝐻𝑂-] à chaque instant, à condition de disposer de valeurs pour les conductivités aux limites, 𝜎0 et 𝜎∞.

**Protocole expérimental**

+ Verser 100ml la soude (NaOH 0.01 M) dans un grand bécher, agiter doucement mesurer σ0.

+ Verser 1 ml d’acétate d’éthyle dans la solution de soude sous agitation et déclencher le chronomètre.

+ Faire une mesure de la conductivité.

a) toutes les 30 secondes durant les 10 premières minutes  
b) toutes les minutes ensuite

+ Quand la valeur de la conductivité sera presque constante, faire une dernière mesure qui correspondra à σ**∞**

**Résultats et discussion**

* Présenter vos résultats expérimentaux sur le tableau suivant :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t (min)** | **0** | **1** | **1.5** | **2** | **2.5** | **3** | **3.5** | **4** | **4.5** |  |  |  |  |  | **40** |
| **σ (μS/Cm)** |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

* En basant sur les équations (1), (2) et (3) et le tableau d’avancement de la réaction, monter que la concentration totale en OH- est donnée comme :



* Tracer le graphe : Ln Ct =f(t)
* Vérifier que l’ordre partial par rapport à OH- est égal à 1, et déduire la constante de vitesse apparentée.