Cinétique de la saponification de l'éthanoate d'éthyle

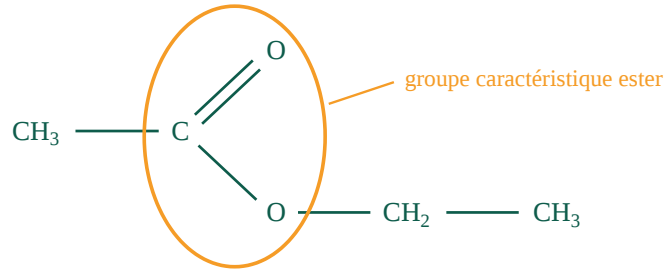
Bac S 2005 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Recopier la formule semi-développée de l'éthanoate d'éthyle et entourer le groupement fonctionnel.

Le groupe caractéristique est formé de l'atome de carbone, de l'oxygène doublement lié et de l'oxygène lié à la chaîne éthyle.

Groupe entouré : $-COO-$ (groupe ester), voir la formule ci-dessous.

PIÈGE
N'entourer que $C{=}O$ désigne un groupe carbonyle, pas le groupe ester : il faut aussi l'atome d'oxygène lié au groupe éthyle.



1.1 · Formule semi-développée de l'éthanoate d'éthyle ; en orange, le groupe entouré

1.2 À quelle famille de composés organiques l'éthanoate d'éthyle appartient-il ?

La molécule porte le groupe $-COO-$ lié à deux chaînes carbonées.

C'est un **ester** (famille des esters).

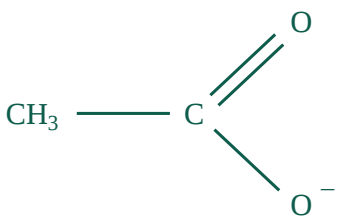
COMPRENDRE
Le nom le confirme : terminaison « -oate » pour la partie issue de l'acide (éthanoate), suivie du nom du groupe alkyle porté par l'oxygène (éthyle).

2.1 Écrire la formule semi-développée de l'espèce chimique A^- et donner son nom.

L'ion hydroxyde coupe la liaison $C{-}O$ de l'ester : la partie « éthanoate » donne un ion carboxylate, la partie « éthyle » donne l'alcool B.

A^- est l'**ion éthanoate** $CH_3{-}COO^-$.

COMPRENDRE
B est donc l'éthanol $CH_3{-}CH_2{-}OH$. On vérifie la conservation des éléments et de la charge : $C_4H_8O_2 + HO^- \longrightarrow C_2H_3O_2{}^- + C_2H_6O$.



2.1 · Ion éthanoate A^-

2.2 La réaction de saponification est-elle limitée ou totale ?

La saponification est l'hydrolyse d'un ester en milieu basique.

La réaction est **totale** (et lente).

PIÈGE
Ne pas confondre avec l'hydrolyse d'un ester par l'eau seule, qui est limitée. Ne pas confondre non plus totale et rapide : la transformation étudiée ici dure plusieurs dizaines de minutes.

3.1 Compléter le tableau d'avancement fourni en annexe.

Données utiles quantités initiales : c_0V pour l'ester, Na^+ et HO^-

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : à l'instant t, il a disparu $x(t)$ mol d'ester et d'ions hydroxyde, et il s'est formé $x(t)$ mol de A^- et de B. Les ions sodium sont spectateurs.

Les deux réactifs sont introduits en même quantité c_0V et la réaction est totale : ils sont entièrement consommés ensemble, $c_0V - x_{max} = 0$.

$x_{max} = c_0V$; tableau complété ci-dessous.

PIÈGE
Faire varier la quantité d'ions Na^+ : ils figurent des deux côtés de l'équation, leur quantité reste c_0V à tout instant.

Réaction		$C_4H_8O_2$	+ Na^+(aq)	+ HO^-(aq)	= Na^+(aq)	+ A^-(aq)	+ B
instant	avancement						
0	0	c_0V	c_0V	c_0V	c_0V	0	0
t	x(t)	$c_0V - x(t)$	c_0V	$c_0V - x(t)$	c_0V	x(t)	x(t)
∞	x_{max}	0	c_0V	0	c_0V	$x_{max} = c_0V$	$x_{max} = c_0V$

3.1 · Tableau d'avancement de l'annexe complété (quantités de matière en mol ; ajouts en orange)

3.2.1 Quelles sont les espèces chimiques responsables du caractère conducteur de la solution ?

Le courant est transporté dans une solution par les ions.

Les ions Na^+(aq), HO^-(aq) et A^-(aq).

COMPRENDRE
L'ester et l'éthanol sont des molécules, électriquement neutres : ils ne participent pas à la conduction.

3.2.2 Pourquoi la conductivité de la solution diminue-t-elle ?

Données utiles $\lambda_{HO^-} = 2{,}0 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $\lambda_{A^-} = 4{,}1 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

Chaque fois qu'un ion HO^- est consommé, un ion A^- apparaît ; la concentration en ions Na^+ ne change pas.

Or $\lambda_{A^-} < \lambda_{HO^-}$: un ion très conducteur est remplacé par un ion qui l'est environ cinq fois moins.

La conductivité σ diminue au cours de la transformation.

PIÈGE
Dire « le nombre d'ions diminue » est faux : la quantité totale d'ions reste constante. C'est la nature des ions qui change.

3.2.3 Exprimer la conductivité σ_t de la solution à un instant t en fonction de c_0, V, $x(t)$ et des conductivités molaires ioniques.

Données utiles quantités de matière à l'instant t (tableau du 3.1)

Loi de Kohlrausch : $\sigma_t = \lambda_{Na^+}[Na^+]_t + \lambda_{HO^-}[HO^-]_t + \lambda_{A^-}[A^-]_t$.

D'après le tableau : $[Na^+]_t = \dfrac{c_0V}{V} = c_0$; $[HO^-]_t = \dfrac{c_0V - x(t)}{V}$; $[A^-]_t = \dfrac{x(t)}{V}$.

$$\sigma_t = \lambda_{Na^+}\, c_0 + \lambda_{HO^-}\left(c_0 - \frac{x(t)}{V}\right) + \lambda_{A^-}\frac{x(t)}{V}$$

$$\sigma_t = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})\, c_0 + (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})\,\frac{x(t)}{V}$$

PIÈGE
Unités : avec λ en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, les concentrations sont en $mol \cdot m^{-3}$ et V en m^3. C'est pourquoi l'énoncé donne $c_0 = 10\ mol \cdot m^{-3}$.

COMPRENDRE
σ_t est une fonction affine de $x(t)$, de coefficient négatif : mesurer σ revient à suivre l'avancement sans rien prélever.

3.2.4 Justifier les expressions $\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})\, c_0$ et $\sigma_\infty = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-})\, c_0$.

Données utiles expression de σ_t (3.2.3) ; $x_{max} = c_0 V$ (3.1)

À $t = 0$: $x(0) = 0$, le second terme de σ_t est nul, d'où $\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})\, c_0$.

À $t = \infty$: $x = x_{max} = c_0 V$, donc $\dfrac{x}{V} = c_0$:

$\sigma_\infty = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})\, c_0 + (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})\, c_0$

$\boxed{\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})\, c_0 \text{ et } \sigma_\infty = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-})\, c_0}$

COMPRENDRE
Vérification : $(5{,}0 \times 10^{-3} + 2{,}0 \times 10^{-2}) \times 10 = 0{,}250\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$ et $(5{,}0 \times 10^{-3} + 4{,}1 \times 10^{-3}) \times 10 = 0{,}091\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$: ce sont les valeurs du tableau, ce qui confirme que la réaction est totale.

MÉTHODE
Lecture directe possible : au départ la solution ne contient que Na^+ et HO^- à la concentration c_0 ; à la fin, que Na^+ et A^- à la concentration c_0.

3.2.5 Montrer que l'avancement peut être calculé par $x(t) = c_0 V \dfrac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$.

Données utiles expressions de σ_t (3.2.3), σ_0 et σ_∞ (3.2.4)

D'après 3.2.3 et 3.2.4 : $\sigma_t = \sigma_0 + (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}) \dfrac{x(t)}{V}$, donc

$\sigma_0 - \sigma_t = (\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-}) \dfrac{x(t)}{V}$

De même : $\sigma_0 - \sigma_\infty = (\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-})\, c_0$

En divisant membre à membre, le facteur $(\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-})$ se simplifie :

$\dfrac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \dfrac{x(t)}{c_0 V}$

$\boxed{x(t) = c_0 V \dfrac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \text{ : c'est l'expression attendue.}}$

COMPRENDRE
Le rapport des conductivités est sans unité : il représente la fraction de la transformation déjà accomplie. Il vaut 0 à $t = 0$ et 1 à la fin.

MÉTHODE
Pour éliminer des constantes inconnues ou encombrantes (ici les λ), former deux différences qui les contiennent en facteur, puis en faire le rapport.

3.3.1 Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en précisant les unités.

La vitesse volumique de réaction est la dérivée de l'avancement par rapport au temps, divisée par le volume V du mélange réactionnel.

Avec x en mol, V en L et t en s, v s'exprime en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$.

$\boxed{v(t) = \dfrac{1}{V} \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}, \text{ en } \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}}$

COMPRENDRE
Ici $[HO^-] = c_0 - \dfrac{x}{V}$: v est aussi la vitesse volumique de disparition de HO^-, $-\dfrac{\mathrm{d}[HO^-]}{\mathrm{d}t}$, forme utilisée dans le programme actuel. Avec t en minutes, l'unité devient $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

3.3.2 Expliquer la méthode permettant d'évaluer graphiquement cette vitesse à un instant donné.

- À la date t choisie, on trace la tangente à la courbe représentant $x(t)$.
- On calcule son coefficient directeur à partir de deux points éloignés de cette droite : il est égal à $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ à cet instant.
- On divise ce coefficient directeur par le volume V.

$\boxed{v(t) = \dfrac{1}{V} \times \text{(coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date } t\text{)}}$

PIÈGE
Les deux points servant au calcul se lisent sur la tangente, pas sur la courbe. Attention aussi à l'axe gradué en mmol.

3.3.3 Comment évolue cette vitesse au cours de la transformation ? Quel est le facteur cinétique mis en jeu ?

Les tangentes à la courbe $x = f(t)$ sont de moins en moins inclinées quand t augmente : leur coefficient directeur diminue.

Les réactifs sont consommés, leur concentration baisse au cours du temps, à température constante.

La vitesse volumique diminue au cours du temps ; facteur cinétique : la **concentration des réactifs**.

PIÈGE
La température est bien un facteur cinétique, mais elle est maintenue à 30 °C : elle ne peut pas expliquer une variation de la vitesse pendant l'expérience.

3.3.4 Calculer l'avancement maximal.

Données utiles $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 100{,}0\ \text{mL} = 0{,}1000\ \text{L}$; $x_{max} = c_0 V$ (3.1)

$$x_{max} = c_0 V = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 0{,}1000$$

$$\boxed{x_{max} = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} = 1{,}0\ \text{mmol}}$$

PIÈGE
Laisser V en mL avec c_0 en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ou utiliser $c_0 = 10\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ avec V en litres.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_0, la donnée la moins précise. Le calcul se fait de tête : l'épreuve est sans calculatrice.

3.3.5 Définir le temps de demi-réaction et trouver sa valeur à partir du graphe de l'annexe.

Données utiles $x_{max} = 1{,}0$ mmol (3.3.4)

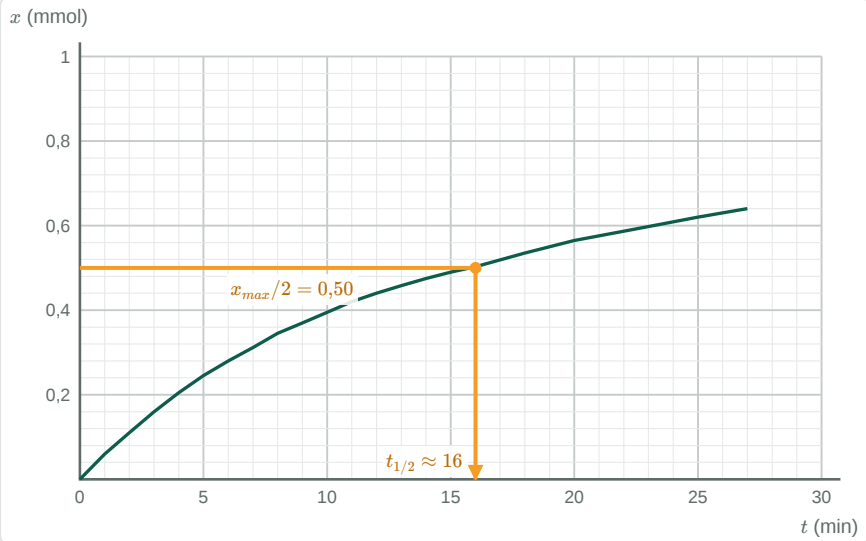
Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

La réaction est totale : $x_f = x_{max}$, donc $\dfrac{x_f}{2} = 0{,}50$ mmol.

Sur le graphe, le point de la courbe d'ordonnée $0{,}50$ mmol a pour abscisse environ 16 min.

$$\boxed{t_{1/2} \approx 16\ \text{min}}$$

PIÈGE
La courbe du graphe s'arrête vers $0{,}64$ mmol à 27 min : ce n'est pas l'avancement final. Prendre la moitié de cette valeur donnerait un temps faux d'environ 7 min.



3.3.5 · Graphe de l'annexe : lecture du temps de demi-réaction

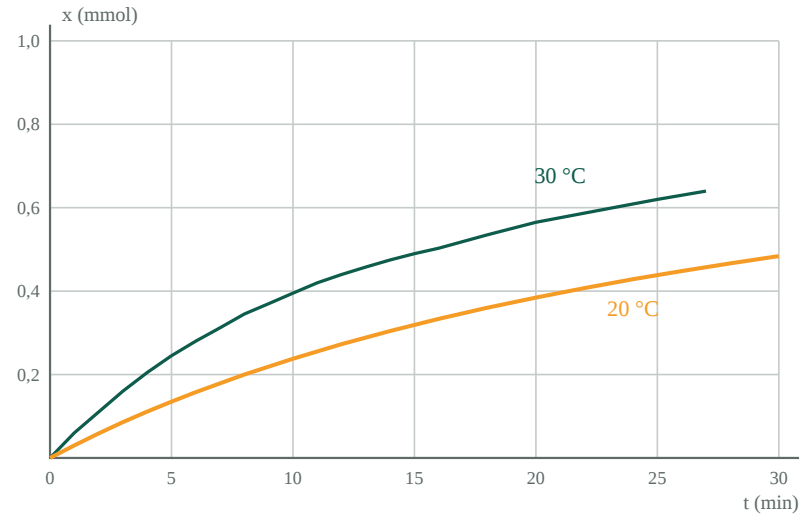
3.3.6 On reproduit la même expérience à 20 °C. Tracer sur le graphe de l'annexe l'allure de la courbe obtenue et justifier le tracé.

La température est un facteur cinétique : à 20 °C au lieu de 30 °C, la vitesse volumique de réaction est plus faible à chaque instant.

- La courbe part de la même origine, avec une tangente moins inclinée.
- Elle reste en dessous de la courbe à 30 °C.
- Les quantités initiales sont inchangées et la réaction reste totale : elle tend vers le même avancement final $x_{max} = 1{,}0$ mmol, atteint plus tard.

Courbe à 20 °C située sous la courbe à 30 °C, de même origine et de même limite x_{max} ; $t_{1/2}$ est plus grand.

PIÈGE
Tracer une courbe qui plafonne plus bas : la température modifie la vitesse, pas l'état final d'une transformation totale.



3.3.6 · Graphe de l'annexe complété : en orange, allure de la courbe à 20 °C