

HYDROLYSE BASIQUE DES ESTERS (bac 2004. Antilles)

1. Cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse basique d'un ester, le méthanoate d'éthyle par la mesure de la conductance du mélange de méthanoate d'éthyle et de solution d'hydroxyde de sodium NaOH (ou soude) en fonction du temps.

Protocole expérimental :

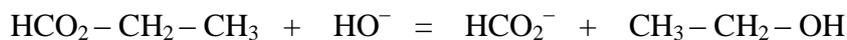
On verse dans un becher une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. On plonge la cellule conductimétrique dans la solution et on met en marche l'agitation. On mesure la conductance initiale G_0 à un instant que l'on désigne par t_0 . On ajoute alors rapidement le méthanoate d'éthyle, en quantité égale à celle de la soude initiale. On mesure la conductance de la solution en fonction du temps. Les mesures sont reportées dans le tableau 1

Tableau 1 : Mesures des conductances et calculs de l'avancement en fonction du temps :

t (min)	0	3	6	9	12	15	45	Fin de réaction
G (mS)	?	2,16	1,97	1,84	1,75	1,68	1,20	1,05
Avancement x (mmol)	0	0,46	0,72	0,90		1,10	1,70	2,00

Données :

L'équation de la réaction étudiée est :



À un instant t la conductance du mélange est donnée par la relation :

$$G_t = k \times (\lambda_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} \times [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{HCO}_2^-} \times [\text{HCO}_2^-])$$

avec k la constante de cellule, $k = \frac{S}{l} = 0,0100 \text{ m}$ et λ la conductivité molaire ionique.

Les conductivités molaires ioniques de quelques ions à 25°C sont données dans le tableau ci-dessous :

ion	$\text{Na}^+_{(\text{aq})}$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}$
en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$19,9 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$

Remarques :

Le volume de méthanoate d'éthyle est négligeable devant le volume V d'hydroxyde de sodium. Le volume du mélange est égal à 200 cm^3 et la concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. La solution d'hydroxyde de sodium étant nettement basique on négligera la présence des ions H_3O^+ devant les autres ions du mélange réactionnel.

Questions :

Soient n_0 la quantité de matière initiale d'ions hydroxyde et d'ions sodium et n_0 la quantité de matière initiale de méthanoate d'éthyle.

1.1. On considère la solution d'hydroxyde de sodium de volume V à l'instant t_0 .

1.1.1. Donner la concentration des ions dans cette solution à cet instant.

1.1.2. Montrer que la conductance G_0 peut s'écrire : $G_0 = (k/V) \cdot n_0 \cdot (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$ **(1)**

1.1.3. En utilisant les unités conventionnelles du Système International, calculer la valeur de G_0 .

1.2. On note x , l'avancement de la réaction à un instant t . Compléter le tableau d'avancement qui figure sur l'annexe 2 en indiquant les quantités de matière en fonction de x . **L'annexe 2 est à rendre avec la copie.**

1.3. On étudie la conductance de la solution en fonction du temps.

1.3.1. Montrer que la conductance du mélange à un instant t en fonction des quantités de matière initiales et de l'avancement x peut s'écrire :

$$G_t = (k/V) \cdot [\lambda_{Na^+} \cdot n_0 + \lambda_{HO^-} \cdot (n_0 - x) + \lambda_{HCO_2^-} \cdot x] \quad (2)$$

On veut montrer que la mesure de la conductance G_t permet de connaître l'avancement x en établissant une relation simple entre G_t et x.

1.3.2. Simplifier l'expression (2) pour montrer qu'on peut écrire G_t sous la forme $G_t = a \cdot x + b$ (3), a et b étant des constantes qui contiennent les conductivités molaires ioniques et les quantités de matière initiales n_0 .

1.3.3. À quelle grandeur correspond le coefficient b ? Quel est le signe de la constante a ?

1.3.4 Quelle serait l'allure de la représentation graphique G_t en fonction de x (relation (3)) ?

1.4. La relation (3) a permis de calculer les valeurs de l'avancement x qui sont indiquées dans le tableau 1 précédent.

1.4.1 Déterminer la valeur de l'avancement 'x' à t = 12 min

1.4.2 Tracer la courbe donnant les variations de x en fonction du temps.

On prendra comme échelle en abscisse 1 cm pour 3 min et en ordonnée 1 cm pour 0,20 mmol.

ANNEXE 2 à rendre avec la copie

Tableau 2 : Tableau d'avancement

équation chimique		H-CO ₂ -CH ₂ -CH ₃ + HO ⁻ = HCO ₂ ⁻ + CH ₃ -CH ₂ -OH			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	n ₀	n ₀	0	0
État intermédiaire	x				