

Exercice 1 – Cinétique (7,75 points prévus)

Un expérimentateur désire étudier la réaction de saponification d'un ester : l'acétate d'éthyle. Pour cela à $t = 0$, l'expérimentateur mélange 50 mL d'acétate à 0,02 mol/L et 50 mL de soude à 0,02 mol/L et il mesure la conductivité χ_t du mélange à intervalles réguliers. Les valeurs sont dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	18
χ_t (mS.cm ⁻¹)	1,876	1,615	1,537	1,472	1,421	1,377	1,343	1,312	1,261
$\frac{\chi_0 - \chi_t}{t}$ (mS.cm ⁻¹ .min ⁻¹)	-	0,1305	0,0848	0,0673	0,0569	0,0499	0,0444	0,0403	0,0342

t (min)	22	28	30	40	50	55	60	70	80
χ_t (mS.cm ⁻¹)	1,221	1,179	1,167	1,113	1,081	1,069	1,059	1,042	1,028
$\frac{\chi_0 - \chi_t}{t}$ (mS.cm ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0298	0,0249	0,0236	0,0191	0,0159	0,0147	0,0136	0,0119	0,0106

- 1) Ecrire la réaction de saponification réalisée.
- 2) Justifier l'emploi de cette méthode pour étudier la réaction
- 3) Comment a été mesurée et déterminée χ_0 du mélange initial $t = 0$
- 4) Donner les expressions des conductivités χ_0 , χ_t et χ_∞ respectivement au temps initial, au temps t et au temps infini en faisant apparaître (entre autres) les concentrations initiale a et x au cours du temps.
- 5) Compte tenu des mesures réalisées (de la conductivité), justifier la courbe à tracer pour prouver que la réaction est d'ordre 2 ?
- 6) Tracer cette courbe et vérifier l'ordre.
- 7) Déterminer graphiquement le temps de demi réaction : $t_{1/2}$

Exercice 2 – Volume molaire (2 points prévus)

Le mélange à P constante de l'éthanol pur (1) à l'eau (2) s'accompagne d'une élévation de température et d'une contraction volumique.

- 1) Donnez les signes respectifs de $\Delta H_{\text{mél}}$ et $\Delta V_{\text{mél}}$
- 2) En déduire la nature des interactions entre les molécules d'eau et molécules d'éthanol.
- 3) En vous plaçant dans la référence de Henry (soluté infiniment dilué) les coefficients d'activité γ_H^1 et γ_H^2 seront-ils supérieurs ou inférieurs à 1. Justifier votre réponse.