

TP 4 : Suivi cinétique de la saponification de l'acétate d'éthyle

I Objectifs

Les objectifs de ce TP sont :

- Déterminer l'ordre partiel associé aux ions hydroxydes et à l'acétate d'éthyle.
- Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

II Protocoles

Protocole 1 : excès d'acétate d'éthyle

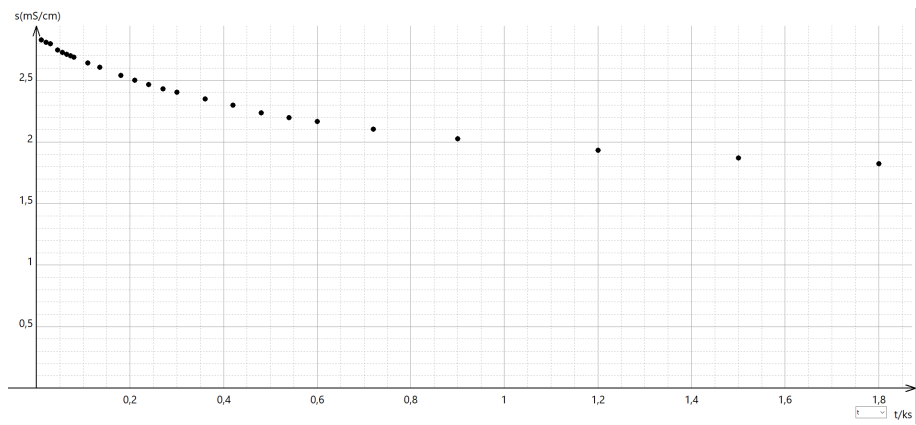
- 1) Étalonner un conductimètre.
- 2) Thermostater toutes les solutions à la température de travail.
- 3) Verser 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un erlenmeyer de 100 mL. Ajouter 30 mL d'eau distillée. Agiter.
- 4) Mesurer la conductivité de la solution.
- 5) Ajouter 1,0 mL d'acétate d'éthyle, agiter et déclencher un chronomètre.
- 6) Mesurer la conductivité jusqu'à ce qu'elle n'évolue plus. Ne pas modifier l'agitation pendant les mesures.
- 7) Recommencer l'expérience à une température différente.

Protocole 2 : Conditions stœchiométriques

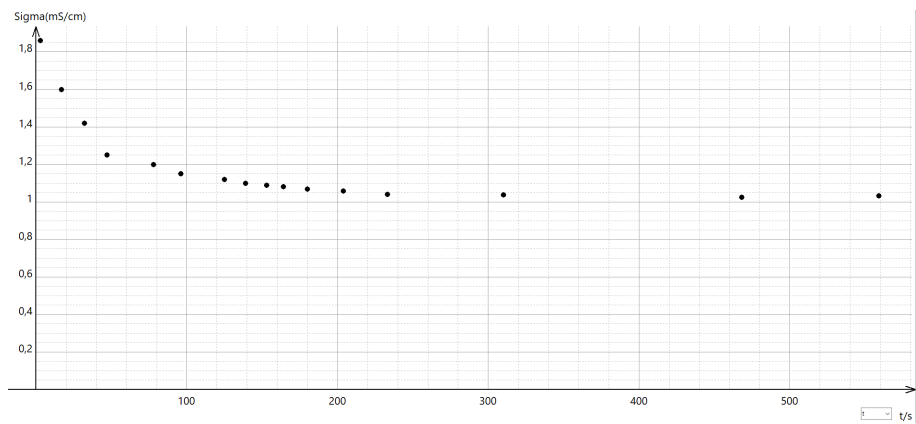
- 1) Étalonner un conductimètre.
- 2) Thermostater toutes les solutions à la température de travail.
- 3) Verser 30 mL de solution d'hydroxyde de sodium à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un erlenmeyer de 100 mL.
- 4) Mesurer la conductivité de la solution.
- 5) Ajouter 30,0 mL de la solution d'acétate d'éthyle à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, agiter et déclencher un chronomètre.
- 6) Mesurer la conductivité jusqu'à ce qu'elle n'évolue plus. Ne pas modifier l'agitation pendant les mesures.
- 7) Recommencer l'expérience à une température différente.

III Résultats

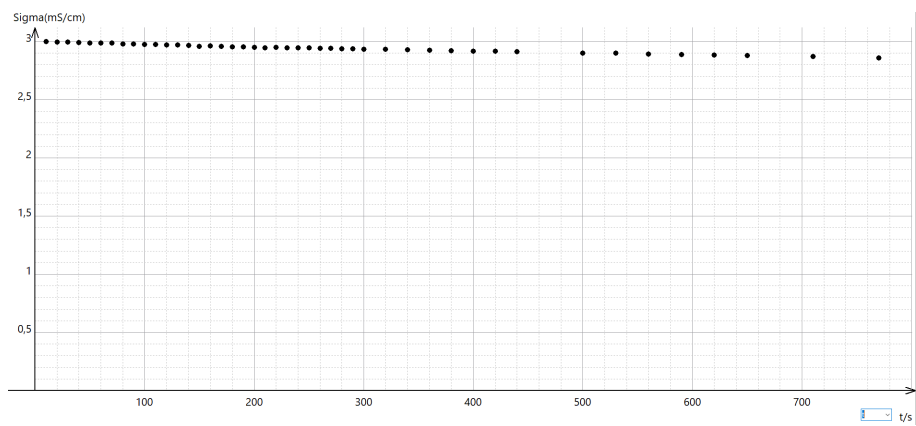
Les résultats sont donnés dans les courbes ci-après :



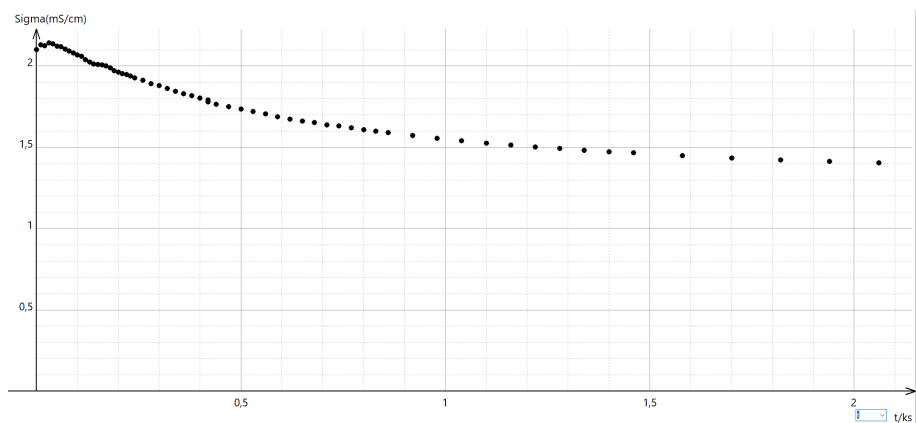
(a) Protocole 1 à 16°C



(b) Protocole 1 à 40°C



(c) Protocole 2 à 16°C



(d) Protocole 2 à 40°C

IV Analyse préliminaire

On dresse le tableau d'avancement de la réaction :

| | | | | | |
|-----------------------|---|-----------------------------------|---|----------------------------------|-------------------------|
| | AcOEt _(aq) | + HO ⁻ _(aq) | = | AcO ⁻ _(aq) | + 3EtOH _(aq) |
| EI | [AcOEt] _o | C _o | | 0 | 0 |
| En cours : x | [AcOEt] _o - x | C _o - x | | x | x |
| EF : ξ _{max} | [AcOEt] _o - x _{max} | C _o - x _{max} | | x _{max} | x _{max} |

On a d'après la loi de Kohlraush à tout instant :

$$\sigma = \lambda_{\text{HO}^-} \times [\text{HO}^-] + \lambda_{\text{AcO}^-} \times [\text{AcO}^-]$$

Donc à t= 0 s :

$$\sigma_o = \lambda_{\text{HO}^-} \times C_o$$

Et à t= +∞ :

$$\sigma_\infty = \lambda_{\text{AcO}^-} \times C_o$$

Et on a alors à tout instant t :

$$\sigma(t) = \lambda_{\text{HO}^-} \times (C_o - x) + \lambda_{\text{AcO}^-} \times x$$

V Exploitation du protocole 1

On peut déterminer la concentration de la soude en penant en compte l'effet de dilution. On a donc :

$$C_o = C_{\text{Soude}} \frac{V_{\text{Soude}}}{V_f} = 2,0 \times 10^{-2} \frac{20}{51} = 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut également déterminer la concentration en acétate d'éthyle :

$$n_{\text{AcOEt}} = \frac{m_{\text{AcOEt}}}{M_{\text{AcOEt}}} = \frac{\rho_{\text{AcOEt}} V_{\text{AcOEt}}}{M_{\text{AcOEt}}} = \frac{0,905 \times 1}{88,11} = 0,0102 \text{ mol}$$

On a donc :

$$[\text{AcOEt}]_o = \frac{n_{\text{AcOEt}}}{V_f} = \frac{0,0102}{51 \times 10^{-3}} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'acétate d'éthyle est donc bien en large excès. On peut donc simplifier la loi de vitesse :

$$v = k[\text{HO}^-]^\beta [\text{AcOEt}]^\alpha = \underbrace{k[\text{AcOEt}]_o^\alpha}_{k_{app}} [\text{HO}^-]^\beta = k_{app} [\text{HO}^-]^\beta$$

On a donc dans l'hypothèse d'un ordre partiel 1 pour les ions hydroxydes :

$$v = k_{app} [\text{HO}^-]$$

Par ailleurs :

$$\sigma(t) - \sigma_\infty = \lambda_{\text{HO}^-} \times (C_o - x) + \lambda_{\text{AcO}^-} \times x - \lambda_{\text{AcO}^-} \times C_o = (C_o - x)(\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{AcO}^-})$$

Puis on calcule :

$$\sigma_o - \sigma_\infty = \lambda_{\text{HO}^-} \times C_o - \lambda_{\text{AcO}^-} \times C_o = C_o(\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{AcO}^-})$$

On a donc le rapport :

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_o - \sigma_\infty} = \frac{(C_o - x)(\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{AcO}^-})}{C_o(\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{AcO}^-})} = \frac{C_o - x}{C_o}$$

Finalement :

$$[\text{HO}^-] = C_o - x = \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_o - \sigma_\infty} \times C_o$$

On sait de plus par ailleurs pour un ordre 1 :

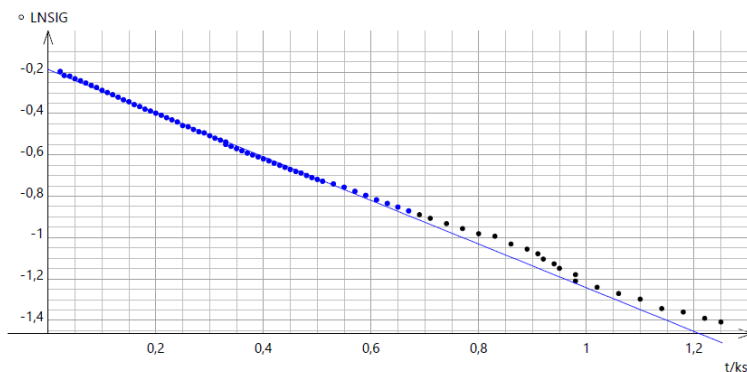
$$\ln \left(\frac{[\text{HO}^-]}{C_o} \right) = -k_{app} t$$

On a donc :

$$\ln \left(\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_o - \sigma_\infty} \right) = -k_{app} t$$

V.1 A température ambiante

On fait la régression linéaire $\ln\left(\frac{\sigma(t)-\sigma_\infty}{\sigma_o-\sigma_\infty}\right) = f(t)$ et on obtient :



On peut valider la régression linéaire au vu du bon alignement de la droite avec les points et on obtient :

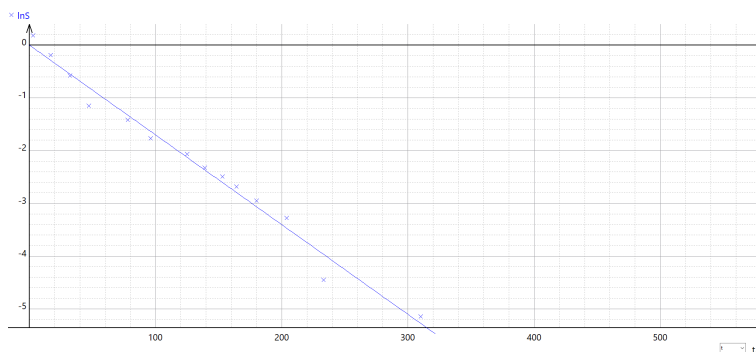
$$a = -1,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

On en déduit :

$$k_{app} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

V.2 A T = 40°C

On fait la régression linéaire $\ln\left(\frac{\sigma(t)-\sigma_\infty}{\sigma_o-\sigma_\infty}\right) = f(t)$ et on obtient :



On peut valider la régression linéaire au vu du bon alignement de la droite avec les points et on obtient :

$$a = -17 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

On en déduit :

$$k_{app} = 17 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

VI Exploitation du protocole 2

J'ai triché. En fait, cette exploitation est très dépendante des paramètres σ_o et σ_∞ . Ils sont très difficile à obtenir expérimentalement. J'ai donc commencé par faire une modélisation pour trouver ces deux paramètres avant de faire la modélisation attendue par l'énoncé.

On détermine la concentration initiale en soude et en acétate d'éthyle avec l'effet de dilution :

$$C_o = \frac{C_{\text{NaOH}}}{2} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme il y a les proportions stoechiométriques, on :

$$\forall t, [\text{AcOEt}](t) = [\text{HO}^-](t) = C(t)$$

On a donc :

$$v = k[\text{AcOEt}](t)^\alpha[\text{HO}^-](t)^\beta = kC(t)^{\alpha+\beta}$$

En supposant un ordre global 2, on a :

$$v = kC(t)^2$$

Par ailleurs :

$$\sigma(t) - \sigma_\infty = (C_o - x)(\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{AcO}^-})$$

De plus :

$$\sigma_o - \sigma(t) = C_o\lambda_{\text{HO}^-} - ((C_o - x)\lambda_{\text{HO}^-} + x\lambda_{\text{AcO}^-}) = x(\lambda_{\text{HO}^-} - \lambda_{\text{AcO}^-})$$

On a donc :

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_o - \sigma(t)} = \frac{C_o - x}{x} = \frac{C(t)}{C_o - C(t)}$$

On sait de plus :

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_o} + kt$$

Donc :

$$\frac{C_o}{C(t)} - 1 = kC_o t$$

Ou encore :

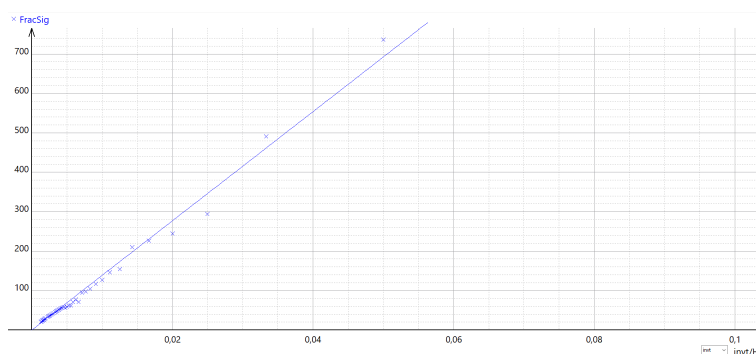
$$\frac{C_o - C(t)}{C(t)} = kC_o t$$

Finalement avec l'équation précédente :

$$\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_o - \sigma(t)} = \frac{1}{kC_o t}$$

VI.1 A température ambiante

On fait la régression linéaire $\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_o - \sigma(t)} = f\left(\frac{1}{t}\right)$ et on obtient :



On peut valider la régression linéaire au vu du bon alignement de la droite avec les points et on obtient :

$$a = 13,8 \cdot 10^3 \text{ s}^1$$

On en déduit :

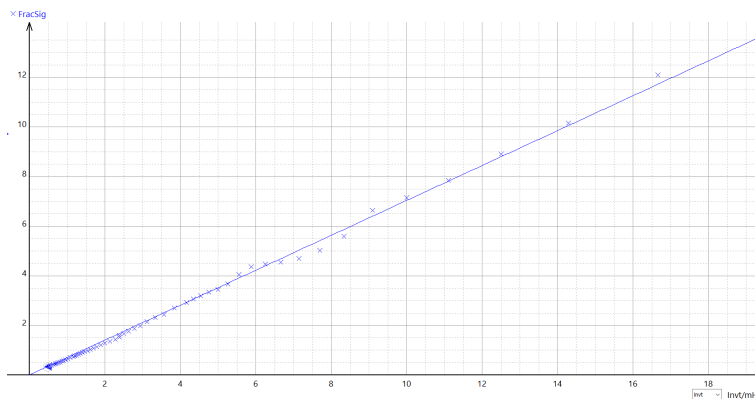
$$k = \frac{1}{aC_o} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

VI.2 A 40°C

On a :

$$\sigma_o = 2,2 \text{ mS/cm} \quad \sigma_\infty = 1,14 \text{ mS/cm}$$

On fait la régression linéaire $\frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_o - \sigma_\infty} = f\left(\frac{1}{t}\right)$ et on obtient :



On peut valider la régression linéaire au vu du bon alignement de la droite avec les points et on obtient :

$$a = 704 \text{ s}$$

On en déduit :

$$k = \frac{1}{aC_o} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

VII Ordre partiel pour l'acétate d'éthyle

On peut donc déduire que l'ordre partiel pour les ions HO^- vaut 1 et l'ordre global vaut 2. Donc l'ordre partiel pour l'acétate d'éthyle vaut 1.

VIII Energie d'activation

On rappelle la loi d'Arrhénius :

$$k_i = Ae^{-\frac{E_a}{RT_i}}$$

On a donc :

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = E_a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Donc :

$$E_a = \frac{\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Avec le protocole 1 : On a :

$$k_1 = \frac{k'_1}{[\text{AcOEt}]_o} = \frac{1,06 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{k'_2}{[\text{AcOEt}]_o} = \frac{17 \cdot 10^{-3}}{0,2} = 85 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Et donc :

$$E_a = 10,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Avec le protocole 2 :

$$E_a = 11,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les deux résultats semblent cohérents.