

# 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

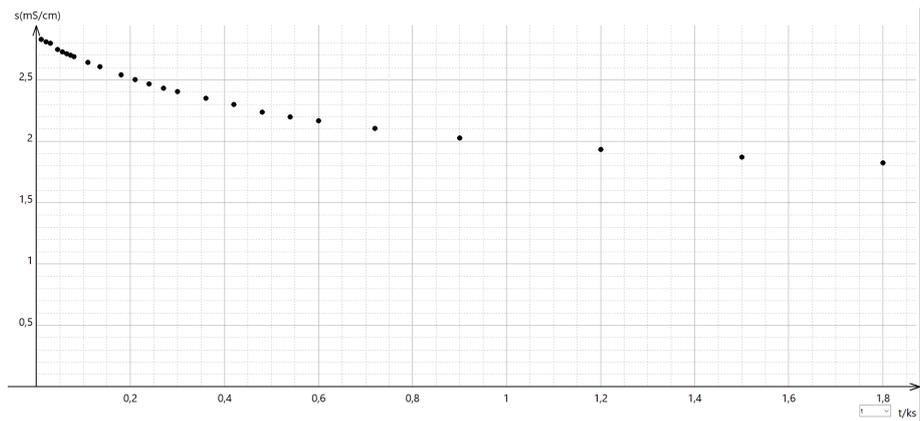
- 1) Étalonner un conductimètre.
- 2) Thermostater toutes les solutions à la température de travail.
- 3) Verser 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium à  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un erlenmeyer de 100 mL. Ajouter 30 mL d'eau distillée. Agiter.
- 4) Mesurer la conductivité 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

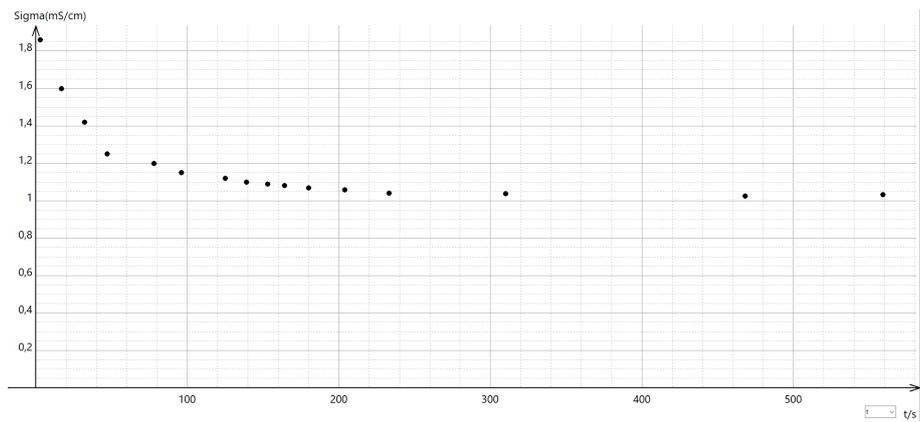
- 1) Étalonner un conductimètre.
- 2) Thermostater toutes les solutions à la température de travail.
- 3) Verser 30 mL de solution d'hydroxyde de sodium à  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans un erlenmeyer de 100 mL.
- 4) Mesurer la conductivité de la solution.
- 5) Ajouter 30,0 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

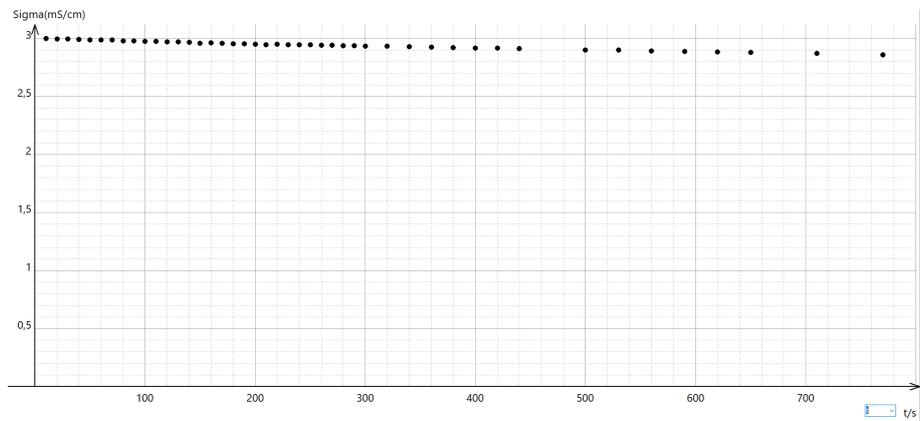
Les résultats sont donnés dans les courbes ci-après :



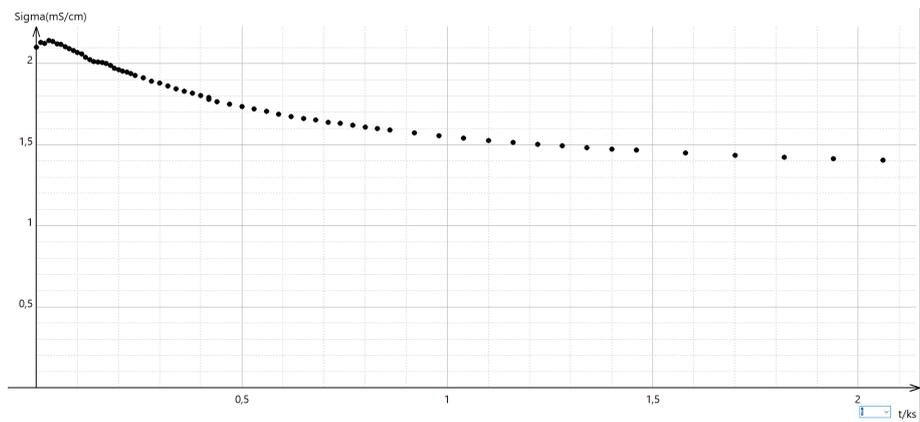
(a) Protocole 1 à 16°C



(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 <sub>(aq)</sub>	+ HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	=	AcO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	+ 3EtOH <sub>(aq)</sub>
EI	[AcOEt] <sub>o</sub>	C <sub>o</sub>		0	0
En cours : x	[AcOEt] <sub>o</sub> - x	C <sub>o</sub> - x		x	x
EF : ξ <sub>max</sub>	[AcOEt] <sub>o</sub> - x <sub>max</sub>	C <sub>o</sub> - x <sub>max</sub>		x <sub>max</sub>	x <sub>max</sub>

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 :

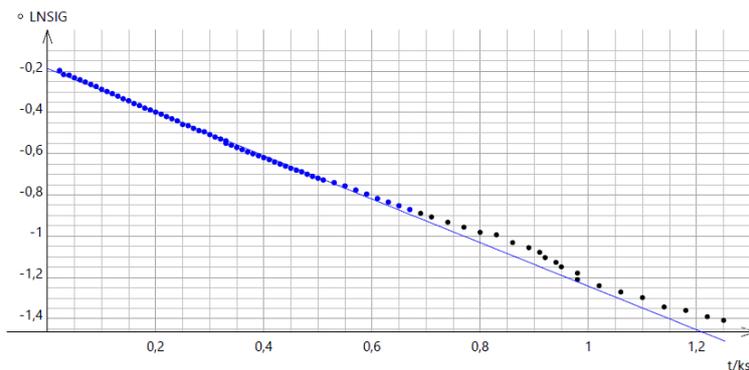
$$\ln \left( \frac{[\text{HO}^-]}{C_o} \right) = -k_{app} t$$

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 :

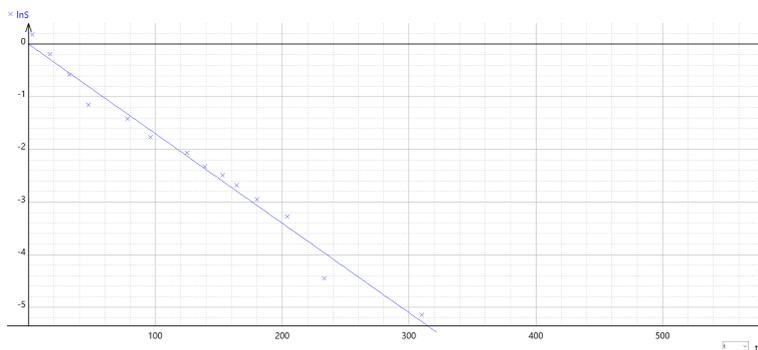
$$a = -1,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

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  $\sigma_o$  et  $\sigma_\infty$ . 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 :

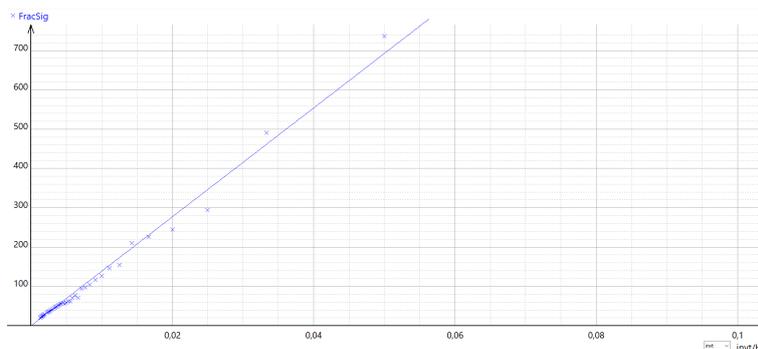
$$\frac{C_o - C(t)}{C(t)} = kC_o t$$

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 :

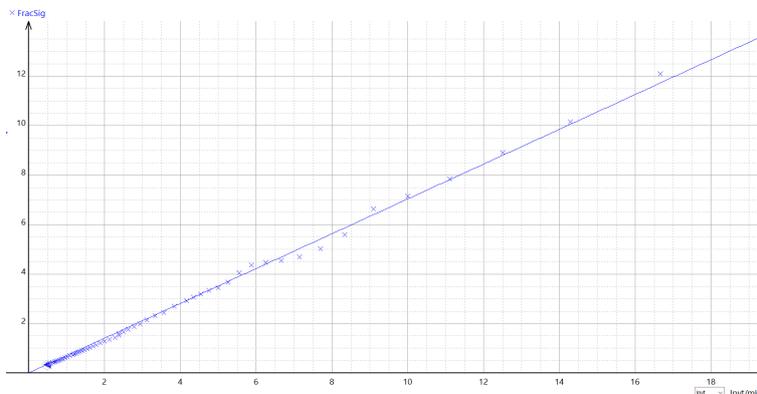
$$k = \frac{1}{aC_o} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

## 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  $\text{HO}^-$  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.