

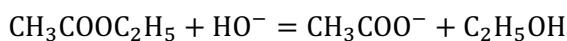
TP n°3

Cinétique d'une saponification

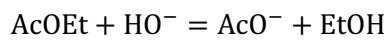
Introduction :

La saponification est une réaction quantitative d'hydrolyse des esters en milieu basique. Lorsque l'ester utilisé est un ester d'acide gras (à longue chaîne carbonée), elle conduit à la formation de carboxylates d'acides gras, qui sont des molécules amphiphiles constitutives de certains savons et détergents, d'où le nom de la réaction.

Réalisée sur l'acétate d'éthyle (ou éthanoate d'éthyle), la réaction a pour équation :



... que l'on pourra également écrire :



Au niveau microscopique, le mécanisme de cette réaction commence par une étape cinétiquement déterminante, consistant en un choc entre une molécule d'ester et un ion hydroxyde. Cette étape est dite **bimoléculaire**, c'est-à-dire qu'elle met en jeu un choc entre deux molécules.

Les conséquences cinétiques d'un tel mécanisme sont que, au niveau macroscopique, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration des deux réactifs (les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont tous deux de 1) : **l'ordre global de la réaction est donc de 2**.

Objectifs :

On demande :

- 1) de vérifier expérimentalement que la réaction de saponification est d'ordre global 2 ; de déterminer la valeur de la constante cinétique de la réaction à une température choisie ;
- 2) de déterminer la valeur des paramètres de la loi d'Arrhenius pour cette réaction de saponification.

Travail à réaliser

Les solutions mises à votre disposition sont :

- une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $C_1 = 0,0250 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- une solution d'acétate d'éthyle AcOEt dans l'éthanol, de concentration $C_2 = 1,000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Un suivi cinétique doit être réalisé à température constante. La réaction de saponification sera donc menée dans un **becher thermostaté**.

L'un des objectifs de la séance étant la vérification de la loi d'Arrhenius, il est nécessaire que chaque binôme travaille à une température différente des autres. En relation avec les autres binômes, déterminez la température à laquelle vous allez réaliser votre étude cinétique (dans l'intervalle $[30^\circ\text{C}; 50^\circ\text{C}]$), réglez votre thermostat sur cette température et allumez-le.

Introduisez précisément 80 mL de la solution aqueuse de d'hydroxyde de sodium dans le becher thermostaté et placez-y un barreau aimanté ; introduisez un thermomètre et une cellule de conductimétrie. Placez sous agitation magnétique jusqu'à ce que la température et la conductance n'évoluent plus. Réglez votre conductimètre pour qu'il affiche la conductance G de la solution. Notez soigneusement la température de votre solution.

- Réalisez l'interfaçage entre votre conductimètre et l'ordinateur. Réglez l'intervalle de temps entre les mesures à 15 secondes. Testez l'acquisition pendant une minute. La conductance ne doit pas varier.
- Avec une pipette jaugée, prélevez précisément 2,0 mL de la solution d'acétate d'éthyle. Sous agitation efficace, introduisez très rapidement ces 2,0 mL de solution dans le becher thermostaté tout en déclenchant l'acquisition. On estimera la durée d'écoulement de la pipette, ce qui permettra d'évaluer l'incertitude $u(t_1)$ sur la date du déclenchement.

Le suivi cinétique durera 10 minutes.

- Réalisez **l'exploitation des résultats pour remplir l'objectif 1**. Les différentes phases de ce travail seront :

a) calcul des concentrations apportées des réactifs $[AcOEt]_0$ et $[HO^-]_0$ et justification de ce choix ;

b) établissement de la loi temporelle d'évolution des concentrations attendues, dans l'hypothèse où la réaction serait d'ordre 2 ;

N.B. La mesure de la conductance au moment où on déclenche l'acquisition n'est pas exploitable, car la solution n'est pas uniforme à ce moment-là. Il faut attendre que les deux solvants se mélangent, que le thermostat régule la petite évolution de température due à ce mélange, et que les concentrations s'uniformisent. On choisira donc un point ultérieur de l'acquisition comme origine des temps (date $t = 0$). On notera C_0 la concentration commune de AcOEt et de HO^- à ce moment-là, et G_0 la conductance mesurée en ce point.

Indication : on donne la relation à trouver. Soit x l'avancement de la réaction à la date t , la relation temporelle si l'ordre est 2 est : $\frac{1}{C_0-x} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t$

c) déduction d'une loi affine reliant dans ce cas les grandeurs de votre tableau de valeurs : temps t et conductance G ;

Indication : on donne la relation à trouver. Soit G la conductance de la solution à la date t , la relation temporelle si l'ordre est 2 est : $\frac{1}{G_0-G} = \frac{1}{\Lambda C_0} + \frac{1}{\Lambda C_0^2 k} \cdot \frac{1}{t}$

d) vérification que vos résultats expérimentaux suivent bien la loi modèle établie à la question précédente ;

Indication : on utilisera la procédure de validation d'une corrélation affine ; une réflexion sur les points les plus pertinents à utiliser et sur la valeur de G_0 retenue sera à mener.

e) détermination de la valeur de la constante cinétique, assortie de son incertitude.

Indication : établir que $k = \frac{1}{[HO^-]_0 \left(\frac{a}{b} - t_1 \right)}$, où a et b sont respectivement la pente et l'ordonnée à

l'origine de la droite de régression linéaire obtenue lors de la procédure de validation et t_1 est l'intervalle de temps entre le déclenchement de l'acquisition et le point choisi comme date $t = 0$ dans l'exploitation précédente.

Les incertitudes $u(a)$ et $u(b)$ seront estimées par la méthode Monte-Carlo.

L'incertitude $u(t_1)$ sera estimée par vos soins à partir de la durée de l'écoulement de la pipette jaugée.

L'incertitude sur $[HO^-]_0$ pourra être négligée devant les incertitudes précédentes.

- Lorsque tous les binômes auront validé l'objectif 1 et inscrit les valeurs de k et $u(k)$ trouvées, accompagnées de la température de travail, il vous restera à **exploiter l'ensemble de ces résultats pour valider l'objectif 2** : déterminer les paramètres de la loi d'Arrhenius.

Indication : on pourra utiliser la loi de composition des incertitudes pour un logarithme, c'est-à-dire que pour une grandeur mesurée x avec l'incertitude $u(x)$, $u(\ln x) = \frac{u(x)}{x}$.

NOM :

Grille d'évaluation TP n°3

| Compétences générales | | A | B | C | D |
|------------------------------|--|---|---|---|---|
| S'approprier | Formuler les objectifs Relier le problème à une situation modèle connue Identifier les grandeurs d'intérêt et leur attribuer un symbole Rechercher les informations sur le matériel et les produits utilisés | | | | |
| Analyser | Justifier un protocole expérimental permettant de déterminer des paramètres cinétiques : choix d'une méthode de suivi, choix des concentrations initiales | | | | |
| Réaliser | Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Utiliser le matériel de manière adaptée et autonome Évaluer l'incertitude associée à une mesure Placer les résultats des mesures sur des graphes | | | | |
| Valider | Confronter un modèle affine à des résultats expérimentaux et en extraire des paramètres cinétiques Confirmer ou infirmer une hypothèse (validation d'un ordre cinétique) Analyser des résultats de manière critique | | | | |
| Communiquer | Présenter ses résultats à l'écrit de manière synthétique, organisée, compréhensible, avec un vocabulaire adapté Encadrer les résultats numériques essentiels ; souligner les mots les plus importants S'appuyer sur des graphes commentés Présenter les résultats numériques avec leur unité, un nombre de chiffres significatifs cohérent et une incertitude | | | | |

| Capacités spécifiques |
|--|
| <i>utilisation du matériel</i> |
| Réaliser un suivi cinétique par conductimétrie Mesurer la conductance d'une cellule plongée dans une solution Utiliser un becher thermostaté Suivre et contrôler l'évolution de la température dans le réacteur Mesurer des volumes avec la verrerie adaptée |
| <i>mesures et incertitudes</i> |
| Identifier les sources d'erreur lors d'une mesure et évaluer l'incertitude Évaluer une incertitude de type B, pour une grandeur mesurée et pour une grandeur composée par somme, différence, produit ou quotient à partir de grandeurs mesurées |
| <i>validation d'un modèle affine</i> |
| Réaliser une régression linéaire avec un tableur (modélisation affine) et en extraire les paramètres : pente et ordonnée à l'origine Juger si des données expérimentales sont en accord avec une loi affine par une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés À l'aide d'un tableur, simuler un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation type Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude-type sur les paramètres du modèle Extraire des paramètres cinétiques (constante cinétique, énergie d'activation...) d'un modèle affine validé |

Note :