



Faculté de Technologie

Département Génie des
Procédés

Travaux Pratiques de Chimie Cinétique

TP N°1 : Etude de la cinétique de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par conductimétrie

Groupes: LGP-18

Proposé par :

**Dr. Benouadah Nacera &
Dr. Touzouirt Saida**

2019-2020

But de TP

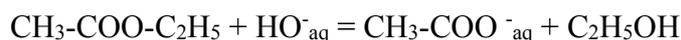
- Suivre la cinétique de la réaction de saponification de l'acétate d'éthyle par conductimétrie.
- Déterminer l'ordre global de la réaction et le temps de demi vie.
- Exploiter la relation qui la concentration et la conductivité dans une solution.

Réaction étudiée

La réaction de saponification est utilisée depuis l'antiquité pour fabriquer les savons.

On se propose dans cette partie d'étudier la cinétique d'une réaction de saponification d'un ester organique l'acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ par la soude ($\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{HO}^-_{\text{aq}}$). Au cours de cette réaction totale on obtient de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est une solution d'acétate de sodium ($\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{CH}_3\text{-COO}^-_{\text{aq}}$).

L'équation bilan de la réaction est :



***Remarque :** Les ions Na^+_{aq} sont spectateurs lors de la transformation chimique et en toute rigueur, ils ne devraient pas apparaître dans l'équation chimique*

Protocole expérimental :

Au temps $t = 0$, on mélange rapidement et sous agitation, des volumes égaux (100 mL) de solutions aqueuses d'ester (l'acétate d'éthyle) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Simultanément, on déclenche le chronomètre.

- **Mesure de la conductance finale σ_{∞} :**

On prépare une solution contenant précisément 50 mL de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL d'acétate d'éthyle à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un bécher de 250 mL. On place le bécher dans un bain marie porté à 40°C environ et on laisse la réaction se faire durant toute la durée du reste de l'expérience. On laisse ensuite refroidir le bécher à température ambiante puis on relève la valeur de σ_{∞}

- **Mesure de la conductivité initiale σ_0 :**

- Prélever précisément avec une pipette jaugée 50 mL de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Les verser dans un bécher de 250 mL.

- Prélever précisément avec une pipette jaugée 50 mL d'eau distillée, les verser dans le bécher.
- Immerger la cellule du conductimètre dans la solution et mettre l'agitation en marche. L'agitation, indispensable pour uniformiser les concentrations, doit être faible pour ne pas perturber les mesures et éviter les bulles dans la cellule.
- Relever la valeur de σ_0

- **Suivi cinétique**

- Prélever précisément avec une pipette jaugée 50 mL de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Les verser dans un bécher de 250 mL.
- Immerger la cellule du conductimètre dans la solution et mettre l'agitation en marche.
- Mesurer précisément avec une fiole jaugée 50 mL d'ester à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les verser rapidement dans le bécher contenant la soude, déclencher **immédiatement** le chronomètre.
- Relever la valeur de la conductivité de la solution en fonction du temps (à $t = 0$ puis toutes les 30 secondes pendant 4 minutes). Regrouper les résultats dans un tableau.

Relation entre la conductivité et la concentration

$$[OH^-]_{(aq)} = C_0 \times \frac{\sigma_t - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \text{ Avec } [OH^-]_{(aq)}_0 = C_0$$

Compte rendu :

- Tracer l'évolution de la concentration en ions hydroxydes au cours du temps.
- Vérifier l'ordre globale de la réaction.
- Mesurer le temps de demi réaction $t_{1/2}$.
- Déduire la vitesse de disparition de l'ion hydroxyde.

Rappel de cours

- ***Comment trouver l'ordre d'une réaction?***

Si on nous propose une série de valeurs expérimentales, pour en déterminer l'ordre et la loi de vitesse de la réaction :

On trace d'abord le graphique de la concentration du réactif en fonction du temps; s'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre zéro.

Si c'est une courbe, on construit alors un graphique du logarithme naturel de la concentration du réactif en fonction du temps. S'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre 1.

Si ce n'est pas une droite, on trace le graphique de $1/[A]$ en fonction du temps.

S'il en résulte une droite, la réaction est d'ordre 2.

- ***Temps de demi-réaction:***

On peut également exprimer la vitesse d'une réaction par sa demi-vie, dont le symbole est $t_{1/2}$.

Définition : On appelle temps de demi-réaction la durée nécessaire pour consommer la moitié d'un réactif présent.

Si la demi-vie est peu élevée (courte), la réaction est rapide.

Selon la définition, lorsque t est égal à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $0,5[A]_0$.

On peut calculer la valeur de $t_{1/2}$ à partir des lois de vitesse intégrées.

En fin de séance, vider vos solutions, nettoyer et essuyer votre verrerie et votre paille.



Faculté de Technologie

Département Génie des
Procédés

Travaux Pratiques de Chimie Cinétique

TP N°2 : Etude cinétique de la réaction d'iodure de potassium avec l'eau oxygénée par spectrophotométrie

Groupes: LGP-18

Proposé par :

**Dr. Benouadah Nacera &
Dr. Touzouirt Saida**

2019-2020

➤ Rappel sur la spectrophotométrie

1. Définition de la spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode d'analyse qui permet de déterminer l'absorbance d'une substance chimique en solution, c'est-à-dire sa capacité à absorber la lumière qui la traverse.

L'absorbance d'une substance chimique dépend de la nature et de la concentration de cette substance ainsi que de la longueur d'onde à laquelle on l'étudie.

2. Principe de la spectrophotométrie

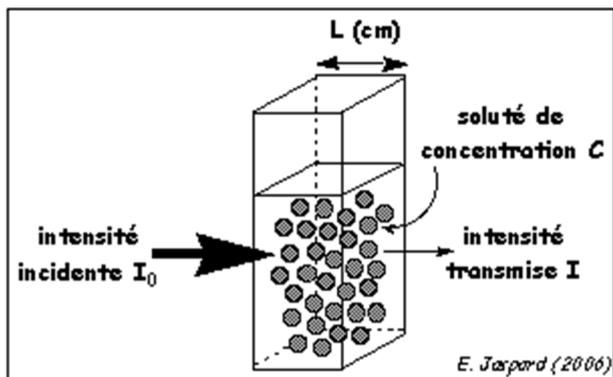
Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Dans la pratique, l'appareil réalise une mesure de l'intensité de la lumière après son passage au travers d'une cuve contenant la solution à étudier. L'intensité de la lumière monochromatique émise (I_0) est connue. À partir de la mesure de l'intensité de la lumière transmise (I)

Loi de Beer - Lambert

L'absorbance est fonction de la concentration du soluté comme le montre la loi de Beer - Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C$$

- A = absorbance sans unité
- I_0 = intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)
- I = intensité lumineuse transmise
- ϵ = coefficient d'extinction (qui dépend de la longueur d'onde)
- l = longueur du trajet optique (en cm)
- C = concentration du soluté (l'unité dépend de celle du coefficient d'extinction)



3. Objectifs de TP

- Déterminer l'évolution de la vitesse de réaction par une méthode physique. Relier l'absorbance du milieu réactionnel à l'avancement de la réaction étudiée. En déduire la vitesse de réaction et son évolution. Déterminer le temps de demi-réaction.

4. Mode opératoire

L'ion iodure est le réducteur du couple I_2 (aq) / I^- (aq). L'eau oxygénée, ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , est l'oxydant du couple H_2O_2 (aq) / H_2O .

L'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et l'eau oxygénée en milieu acide.

- $2I^-(aq) = I_2(aq) + 2e^-$
- $H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- = 2H_2O$
- $H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2I^-(aq) = 2H_2O + I_2(aq)$ (réaction globale)

1. Pour suivre la cinétique de la réaction, on commence par mesurer, à l'aide d'un spectrophotomètre, l'absorbance A de solutions de diode de concentration C connue. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.

C (mol.L ⁻¹)	0,50.10 ⁻²	1,0.10 ⁻²	1,5.10 ⁻²	2,0.10 ⁻²	2,5.10 ⁻²
A					

a) Tracer la représentation graphique $A = f(C)$.

Pour étudier la réaction, on opère de la façon suivante :

- On prépare, dans un bécher, A la date $t = 0$ s, on mélange 20,0 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration 0,10 mol.L⁻¹ acidifiée avec de l'acide sulfurique, 8,0 mL d'eau et 2,0 mL d'eau oxygénée (dilué 5 fois à partir d'une solution d'eau oxygénée à 30%).

- On place une partie du mélange dans une cuve que l'on introduit dans le spectrophotomètre. On relie le spectrophotomètre à un ordinateur et on obtient la courbe $A = f(t)$ ci-dessous :

A l'aide du Tableau N° 1 compléter le Tableau N°2

Tableau N° 2

t(min)					
A					
[I ₂ (aq)]					

5. Compte rendu :

- Compléter le Tableau N°1
- Tracer la courbe $A=f(C)$
- Vérifier la loi de Beer Lambert
- Compléter le Tableau N° 2
- En utilisant l'équation globale de la réaction, établir le tableau d'avancement du système.
- Tracer la courbe $[I_2(aq)] = f(t)$
- Commenter la courbe ainsi obtenue
- Etablir l'équation de la vitesse volumique et le temps de demi réaction.

En fin de séance, vider vos solutions, nettoyer et essuyer votre verrerie et votre paille.



Faculté de Technologie

Département Génie des
Procédés

Travaux Pratiques de Chimie Cinétique

TP N°3 : Inversion du saccharose suivie par
polarimétrie (Étude d'une cinétique du 1^{er} ordre)

Groupes: LGP-18

Proposé par :

**Dr. Benouadah Nacera &
Dr. Touzouirt Saida**

2019-2020

1. Rappel

Une substance est dite optiquement active si elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière d'un angle $\alpha\lambda$.

D'après la loi de Biot cet angle est donné par l'expression :

$$\alpha = \alpha_0(\lambda, T) \cdot l \cdot c$$

Où :

$\alpha_0(\lambda, T)$: est le pouvoir rotatoire spécifique (en degrés.dm⁻¹.g⁻¹.mL) pour la longueur d'onde λ et la température T.

l : est la longueur de la colonne de liquide (en dm)

c : est la concentration de la solution (en g/mL)

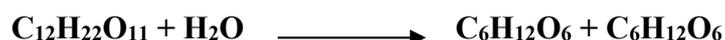
Remarque : Dans le cas d'une solution contenant plusieurs substances optiquement actives, les pouvoirs rotatoires ont des propriétés additives.

2. Objectif

Suivre la cinétique de la réaction d'hydrolyse du saccharose par polarimétrie en mesurant l'angle de rotation α de la solution étudiée au cours du temps.

3. Principe

En milieu acide aqueux, le saccharose se transforme lentement en glucose et en fructose selon le bilan :



On note « a » la concentration initiale en saccharose et « a-x » la concentration en saccharose au temps t.

On note $\alpha(0)$, $\alpha(t)$ et $\alpha(\infty)$ la valeur de cet angle mesuré respectivement à l'instant initial, à un instant t quelconque et au bout d'un temps infini.

4. Mode opératoire

On dispose d'une solution de saccharose à 300 g.L⁻¹ : solution A

a) Détermination de $\alpha(\infty)$

A 25 mL de A, ajouter 10 gouttes de HCl 4M. Compléter à 50 mL avec de l'eau distillée. L'ensemble est alors porté au bain-marie pendant 20 min, dans un récipient muni d'un réfrigérant à reflux.

Après refroidissement jusqu'à la température ambiante mesurer $\alpha(\infty)$. Comparer à la valeur attendue.

Faire le calcul d'incertitude. Expliquer le principe de cette façon de procéder.

b) Mesure de $\alpha(0)$

- Prélever 25 mL de A et les diluer deux fois avec de l'eau.
- Dévisser le capuchon du tube en évitant de laisser tomber la lame de verre.
- Rincer le tube à l'eau distillée puis avec la solution préparée.
- Remplir ensuite le tube jusqu'à avoir un ménisque bombé.
- Poser la lame de verre sur ce ménisque, puis revisser le capuchon : il ne doit pas y avoir de bulle d'air à l'intérieur du tube. Ceci fait, rincer ce dernier à grande eau sous le robinet de manière à éliminer toute trace de sucre à la surface.
- Pour terminer, sécher soigneusement les faces optiques et le tube.
- Mesurer $\alpha(0)$. Comparer à la valeur attendue.
- Faire le calcul d'incertitude.

c) Mesure de $\alpha(t)$

- A 25 mL de la solution A ajouté 25 mL d'acide chlorhydrique 4 M.
- Déclencher le chronomètre au moment du mélange (environ milieu de l'ajout).
- Opérer comme précédemment. Noter les valeurs de $\alpha(t)$ toutes les 2 mn.

5. Exploitation des résultats

- Tracer le graphe convenable dont l'exploitation conduit à la valeur de la constante k. (utiliser la minute comme unité de temps).
- Donner les formules développées du saccharose, du glucose et du fructose.
- Que signifie le D du D-glucose ?

En fin de séance, vider vos solutions, nettoyer et essuyer votre verrerie et votre paillasse.



Faculté de Technologie

Département Génie des
Procédés

Travaux Pratiques de Chimie Cinétique

TP N°4 : Saponification d'un ester : l'éthanoate d'éthyle (Par méthode volumétrique)

Groupes: LGP-18

Proposé par :

**Dr. Benouadah Nacera &
Dr. Touzouirt Saida**

2019-2020

1. Objectifs

- Vérification graphique de l'ordre globale de la réaction de saponification par volumétrie.
- Détermination graphique de la valeur de la constante de vitesse k.

2. Rappel théorique

a) Introduction

La réaction de saponification est connue depuis l'Antiquité. Elle est utilisée pour fabriquer les savons. On y fabriquait le savon à partir d'huile d'olive ou de laurier et de cendres.

Les cendres contiennent une base (en pratique le carbonate de sodium Na_2CO_3) qu'on a longtemps appelé «soude». Ce terme est aujourd'hui utilisé pour désigner les solutions d'hydroxyde de sodium NaOH.

Lors d'une saponification, on fait réagir un ester organique avec de la soude et on obtient un alcool et une solution de carboxylate de sodium. À température ambiante, la réaction de saponification est lente et quasi-totale.

b) Réaction étudiée

C'est la saponification de l'éthanoate d'éthyle : Plusieurs hypothèses sont possibles quant à l'ordre de cette réaction.



➤ Ordre 1 par rapport à la soude

La vitesse de disparition des ions OH^- se définit comme suit :

$$v_{\text{OH}^-}(t) = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k[\text{ester}].[\text{OH}^-]$$

Si l'on opère en présence d'un excès d'ester, la concentration de ce dernier peut être considérée comme constante et on peut définir une constante de vitesse apparente $k' = k[\text{ester}]$ donc,

$$v_{\text{OH}^-}(t) = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k'.[\text{OH}^-]$$

Par intégration on obtient :

$$\ln\left(\frac{[\text{OH}^-]_0}{[\text{OH}^-]_t}\right) = k't$$

➤ Ordre 2 par rapport à la soude

La vitesse de disparition des ions OH^- se définit comme suit :

$$v_{OH^-}(t) = -\frac{d[OH^-]}{dt} = k[ester] \cdot [OH^-]^2$$

Si l'on opère en présence d'un excès d'ester, la concentration de ce dernier peut être considérée comme constante et on peut définir une constante de vitesse apparente $k' = k[ester]$ donc,

$$v_{OH^-}(t) = -\frac{d[OH^-]}{dt} = k' \cdot [OH^-]^2$$

Par intégration, on obtient :

$$\frac{1}{[OH^-]_t} - \frac{1}{[OH^-]_0} = k't$$

3. Expérimentation

Dans un erlenmeyer de 250 ml, verser 50 ml de la solution de NaOH (0.06M) et 50ml de la solution de l'acétate d'éthyle. Déclencher simultanément le chronomètre : c'est le temps initial $t_0 = 0$. Remplir la burette graduée avec la Solution de HCl (0.02M).

Prélever 10 ml du mélange réactionnel à l'aide d'une pipette et verser les dans un erlenmeyer pour effectuer le dosage de la soude (NaOH) restante dans le mélange en présence de 5 gouttes de phénolphtaléine.

Répéter le prélèvement et le dosage chaque 2min, noter les volumes d'acide puis calculer les concentrations de OH^-

4. Exploitation des résultats

1. Remplir le tableau de mesure suivant :

t(min)	0									
V _{acide} (ml)	0									
[OH ⁻](mol/l)										
ln[OH ⁻]										
1/[OH ⁻]										

2. Tracer les courbes $[OH^-] = f(t)$; $\ln[OH^-] = f(t)$; et $1/[OH^-] = f(t)$.
3. Pour chaque courbe, déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse k.
4. Interpréter les résultats et conclure.

En fin de séance, vider vos solutions, nettoyer et essuyer votre verrerie et votre pailleuse.