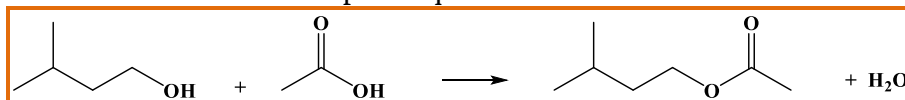


Première partie ; synthèse de l'acétate d'isoamyle

I1. La réaction d'estérification est modélisée par l'équation bilan :



■ Calculs des quantités de matière des réactifs

Hypothèse : on introduit les réactifs en quantités équimolaires

Soit n_0 la quantité de matière d'acide et d'alcool, la condition rendement = 95% s'écrit

$$n(\text{ester}) = 0,95 n_0$$

et par ailleurs $n(\text{ester}) = m(\text{ester}) / M$

Ester : $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ $M = 130 \text{ g mol}^{-1}$, soit $n(\text{ester}) = 0,10 \text{ mol}$ et **$n_0 = 0,105 \text{ mol}$**

On en déduit pour un réactif la masse $m_i = n_0 M_i$ et le volume $V_i = m_i / \rho_i$

Masses volumiques $\rho_{\text{acide}} = 1,05 \text{ g/mL}$ $\rho_{\text{alcool}} = 0,81 \text{ g/mL}$

	CH_3COOH	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$
Masse	6,32 g	9,24 g
Volume	6,0 mL	11,4 mL

On utilisera des **pipettes graduées** pour prélever les réactifs

I2. Analyse des conditions opératoires retenues

① Réaction en présence d'APTS

L'APTS est un acide fort qui intervient en tant que catalyseur. Il permet d'activer l'électrophilie de l'acide carboxylique

② Utilisation d'un montage de Dean Stark

Ce montage permet de **déplacer la réaction dans le sens de formation de l'ester** (et donc d'augmenter le rendement en ester) en **éliminant l'eau formée par distillation hétéroazéotropique**.

Ceci est possible à condition d'utiliser un solvant :

- **non miscible à l'eau**

- **moins dense que l'eau**

Plus précisément le solvant doit donner avec l'eau un hétéroazéotrope dont la température d'ébullition est inférieure à celle des réactifs ou des produits.

Exemples de solvants :

Différents azéotropes entre l'eau et un solvant organique

solvant	chloro- forme	acéto- nitrile	éthanol	pyridine	chloro- benzène	cyclo- hexane	toluène	heptane	éthyl- benzène
teb(°C)	61,2	81,6	78,3	115,3	131,2	80,7	110,6	98,0	136
té (°C)	56,1	76,5	78,2	93,6	90,2	69,5	84,1	79,2	92
fract mol eau	0,160	0,307	0,096	0,755	0,712	0,300	0,444	0,452	0,744
miscibilité (t_{amb})		+	+	+	-	-	-	-	-

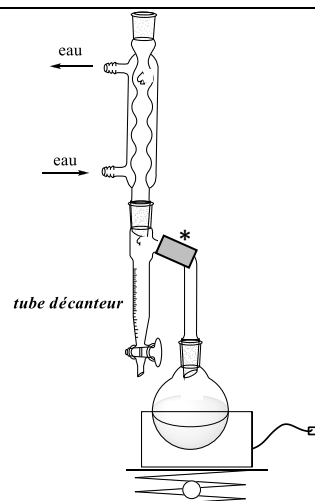
I3. Mise en œuvre expérimentale

Première phase :

- Réaliser le montage incluant le décanteur de Dean –Stark

Le Dean Stark est fixé sur le ballon , il est constitué d'un tube décanteur gradué (**rempli de cyclohexane de façon à ce que le niveau affleure le tube coudé descendant**) et d'un réfrigérant à boules .

La partie inclinée (*) doit être calorifugée pour éviter que les vapeurs ne se condensent à ce niveau : alors l'eau retomberait dans le ballon ! Il faut que la condensation des vapeurs ne puisse se produire que dans le réfrigérant .



- Dans le ballon , introduire avec précaution 6,0 mL d'acide éthanoïque et 11,4 mL de pentanol , 6,0 mL d'acide éthanoïque et 10 mL de cyclohexane.

Ajouter 150 mg ($7,9 \cdot 10^{-4}$ mole) d'APTS

- Porter le mélange à reflux .

Ne pas oublier de mettre en route la circulation d'eau .

- Stopper la réaction lorsque le volume d'eau entraîné ne varie plus .

On peut aussi la valeur maximale que ce volume peut atteindre . En pratique le volume observé est supérieur à celui calculé : l'eau qui se dépose au fond du tube décanteur n'est pas pure et contient du cyclohexane

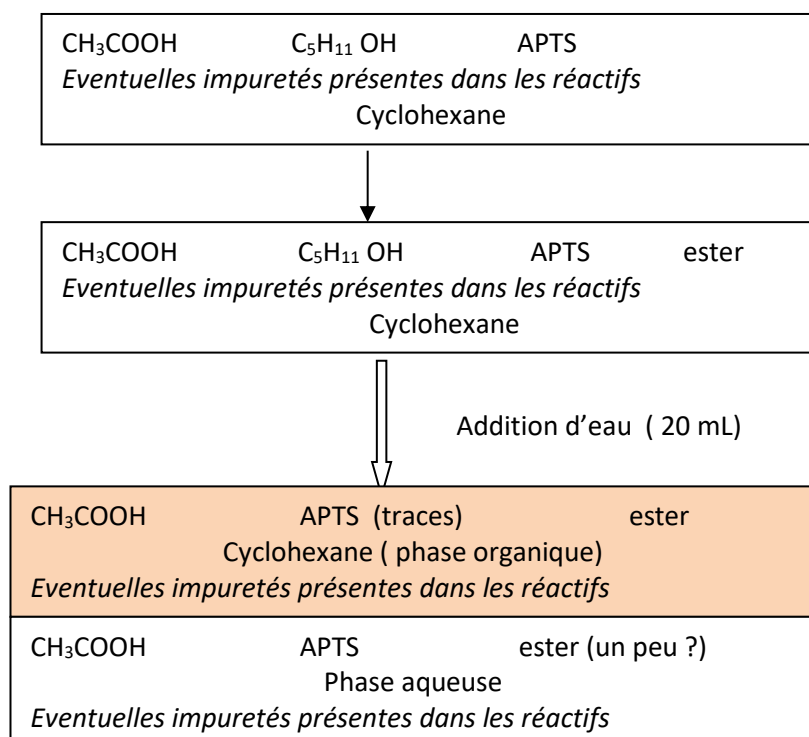
Ici $V_{\max} = 0,105 \cdot 18 \cdot 1 = 1,9 \text{ mL}$

- Dans tous les cas arrêter le chauffage apres 40 minutes .

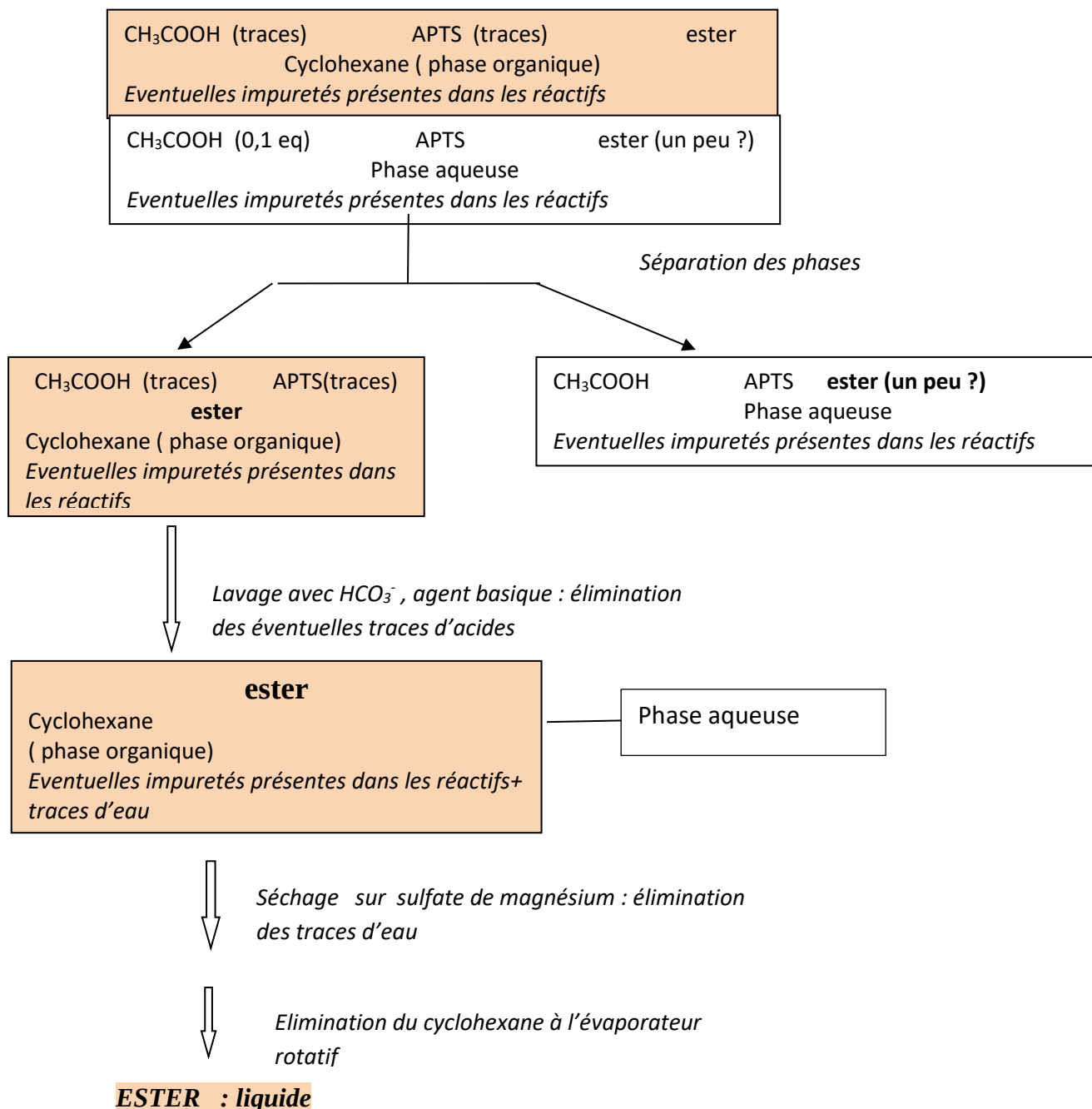
Laisser refroidir

Deuxième phase

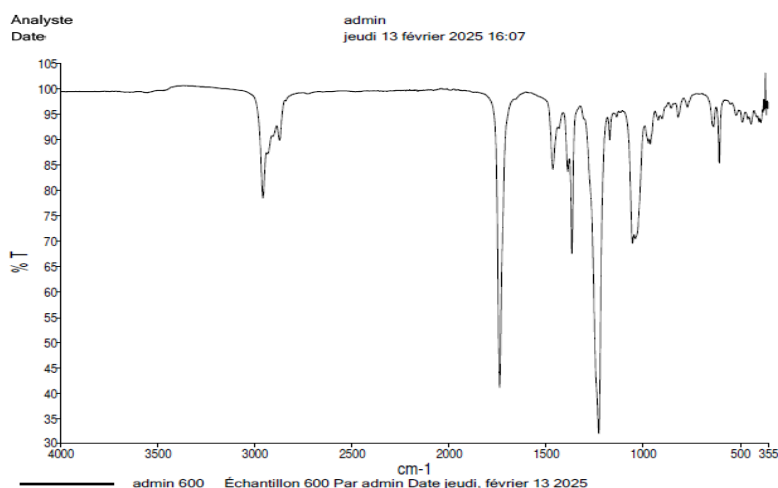
Réaction



On introduit le mélange dans une ampoule à décanter :



Analyse par spectroscopie IR :

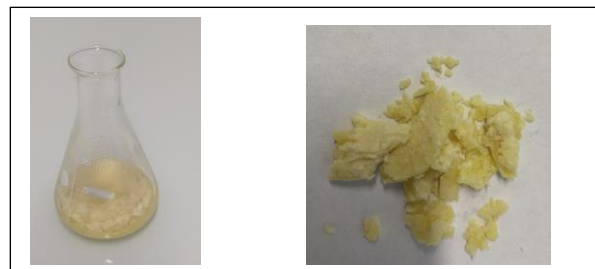
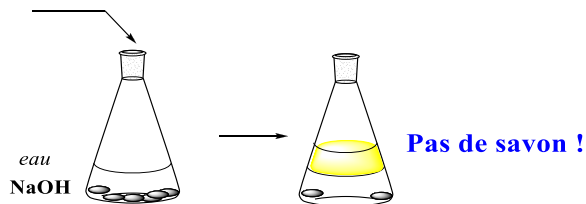


Deuxième partie hydrolyse d'un ester

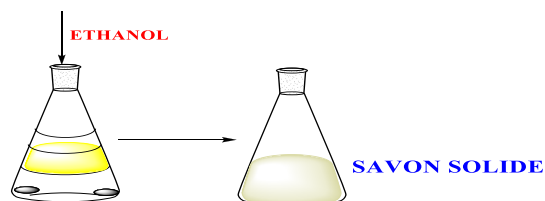
A. Obtention d'un savon

Approche expérimentale

HUILE



ETHANOL



A noter : en utilisant KOH à la place de NaOH , le savon solide n'a pas précipité

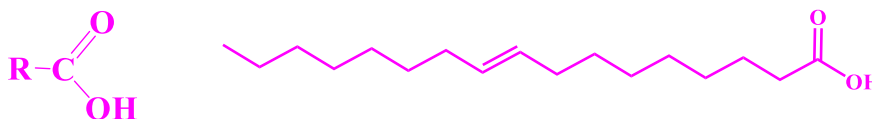
III. Interprétation :

L'huile et l'eau (solution aqueuse de soude) ne sont pas miscibles : les deux réactifs ne se trouvent pas dans la même phase et par conséquent il ne peut pas y avoir de réaction .

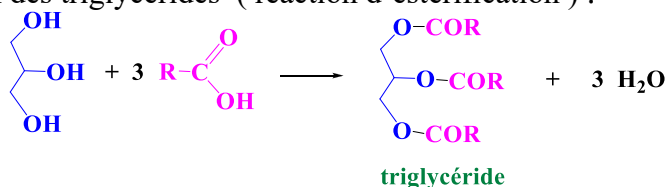
L'introduction d'éthanol permet de aux deux réactifs d'entrer en contact .

Equation bilan de la réaction de saponification :

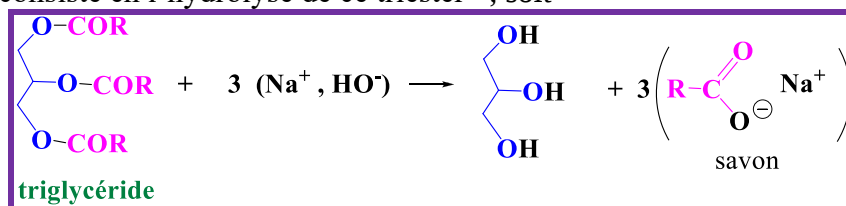
Dans l'huile on trouve des triglycérides qui sont des esters obtenus à partir de l'acide oléique et du glycérol :
Acide oléique :



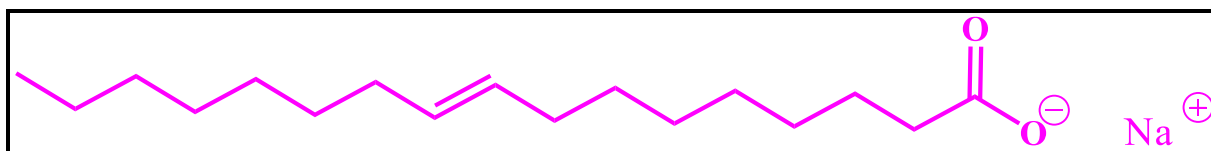
► Formation des triglycérides (réaction d'estérification) :



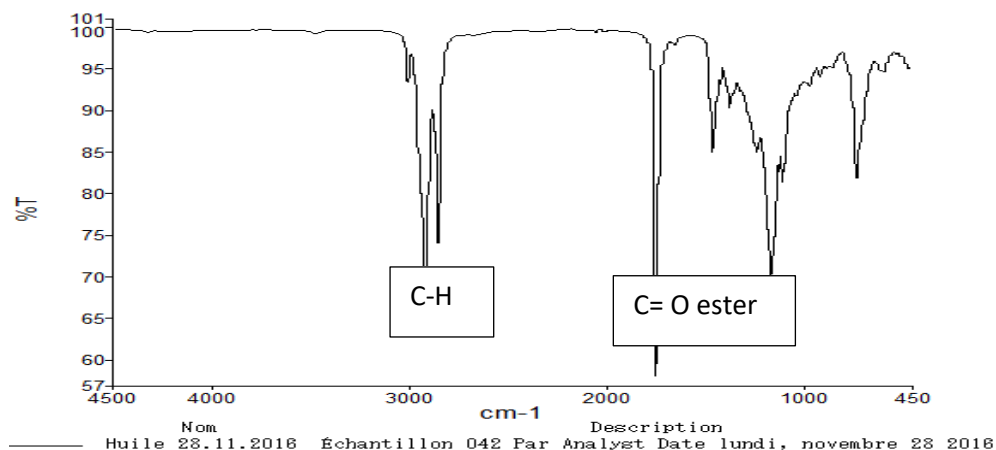
► La saponification consiste en l'hydrolyse de ce triester , soit



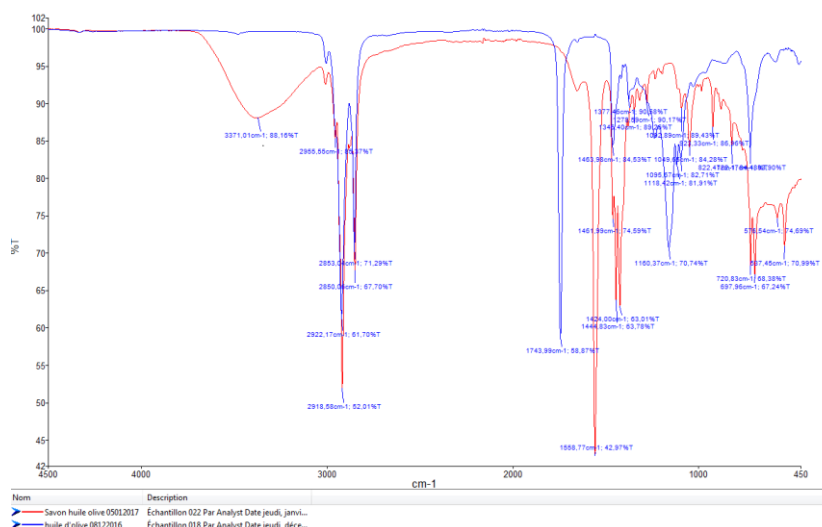
En conclusion , la formule du savon s'écrit :



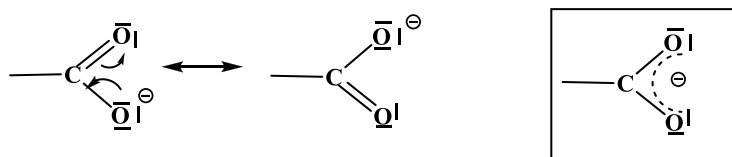
I3. Spectre IR de l'huile d'olive :



La fréquence de vibration de la liaison C=O est suffisamment différente entre l'ester et l'ion carboxylate que l'IR peut effectivement être utilisée pour suivre la réaction .

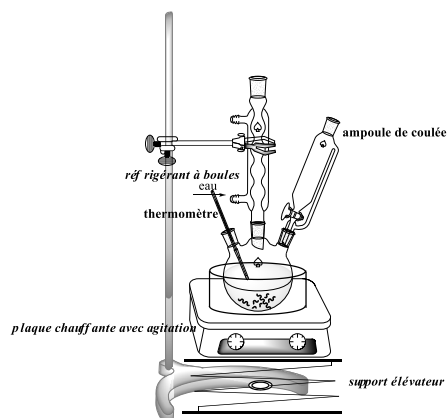


On observe $\bar{\sigma}(C=O \text{ savon}) < \bar{\sigma}(C=O \text{ ester})$, autrement dit la liaison C=O est moins forte dans le savon que dans l'ester . La mésomérie est à l'origine de cette diminution de force . pour le savon , on a deux formes mésomères avec la même contribution , une liaison C=O est une moyenne entre double et simple :



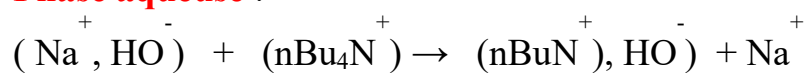
II3. Analyse d'un autre protocole expérimental

Schéma du montage



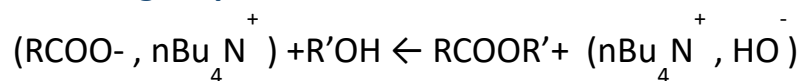
Le bromure de téra-butylammonium est un **agent de transfert de phase** : il assure le transfert de HO^- en phase organique selon le schéma :

Phase aqueuse :

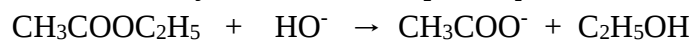


TRANSFERT

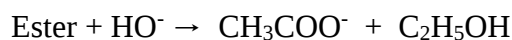
Phase organique



II4. La saponification de l'éthanoate d'éthyle est modélisée par l'équation bilan



Ou



Compte tenu des hypothèses, l'expression de la vitesse se met sous la forme : $v = k [\text{ester}]^{n1} [\text{HO}^-]^{n2}$

La constante de vitesse dépend de la température, d'après la loi empirique d'Arrhénius

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

II5. Pour déterminer l'ordre global, on introduit les réactifs en proportions stoechiométriques, c'est-à-dire ici en quantités équimolaires.

$$[\text{ester}]_0 = [\text{HO}^-]_0 \Rightarrow [\text{ester}]_t = [\text{HO}^-]_t \text{ et } v = k [\text{ester}]^{n1+n2} \text{ ou } v = k [\text{HO}^-]^{n1+n2}$$

Pour déterminer un ordre partiel, on introduit un réactif en large excès par rapport à l'autre

$$[\text{ester}]_0 \gg [\text{HO}^-]_0 \Rightarrow [\text{ester}]_t \simeq [\text{ester}]_0 \text{ et } v = k [\text{ester}]_0^{n1} [\text{HO}^-]^{n2} \text{ ou } v = k_{\text{app}} [\text{HO}^-]^{n2}$$

Détermination expérimentale d'un ordre

Conformément au cours de cinétique, on peut proposer les méthodes suivantes :

- Méthode différentielle : cette méthode nécessite de connaître les valeurs de la vitesse en fonction des valeurs d'une des concentrations. Et d'autre part, les valeurs de la vitesse se déduisent des valeurs de la dérivée d'une concentration par rapport au temps.

Alors les différentes phases de la démarche expérimentale sont les suivantes :

Mesure d'une grandeur dépendant de la concentration C

Calcul des valeurs de C et tracé de la courbe C (t)

Pour chaque point de la courbe précédente, évaluer le coefficient directeur de la tangente à la courbe : valeurs de v

Tracer la courbe Ln v en fonction de Ln c : si la vitesse admet bien un ordre, on obtiendra une droite et son coefficient directeur s'identifie à l'ordre

- Méthode intégrale : cette méthode consiste à faire une hypothèse sur la valeur de l'ordre et d'en déduire l'expression de la concentration d'un réactif en fonction du temps puis de confronter cette expression aux résultats expérimentaux.
- Méthode des temps de demi-réaction : cette méthode consiste à déterminer la valeur du temps de demi-réaction pour différentes valeurs de concentration initiale.

En pratique, la méthode intégrale est la méthode la plus aisée à mettre en œuvre, elle évite d'avoir à déterminer des valeurs de dérivée ...

Méthode de suivi : La conductivité molaire ionique des ions éthanoate CH_3COO^- et des ions HO^- est suffisamment différente pour que la variation de la conductivité de la solution au cours du temps soit significative.

II6. Préparation des solutions

Rappels : la préparation d'une solution titrée ne peut se faire que dans une fiole jaugée .

Calcul de la quantité de matière d'éthanoate d'éthyle nécessaire pour préparer 250 mL de la solution :

$$n = CV = 0,2 * 250.10^{-3} = 0,05 \text{ mol} \quad \text{soit } m = 0,05 * 88 = 4,4 \text{ g et } V = 4,4 / 0,902 = 4,9 \text{ mL}$$

II7. Résultats expérimentaux pour la première expérience :

CH ₃ COOC ₂ H ₅	HO ⁻
50 mL solution 0,1 molL ⁻¹	50 mL solution 0,1 molL ⁻¹
Solution A	Solution B
Eprouvette graduée	Eprouvette graduée
	19,34 mS/cm

•Suivi cinétique

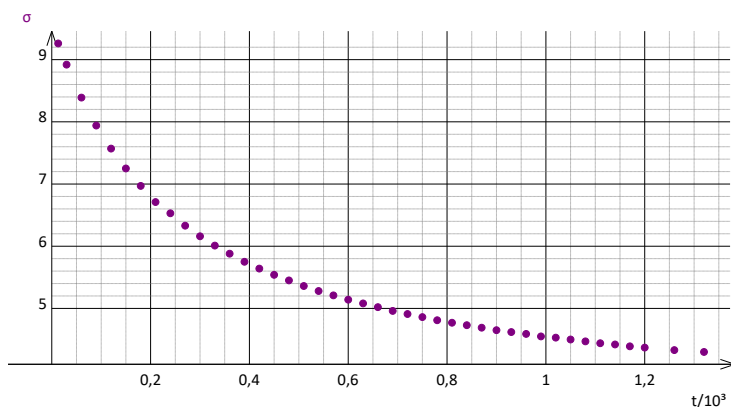
► Température ambiante .

Valeur de la température indiquée par le conductimètre (SensION) t = 19,8 °C

► Agitation magnétique maintenue sur toute la durée de l'acquisition

► Valeurs particulières de la conductivité

σ_{b1}	σ_{∞}
19,34 mS / cm	3,53 mS/cm (au bout d'une heure)



t	σ	t	σ	t	σ
s	mS/cm	s	mS/cm	s	mS/cm
13,00	9,260	450,0	5,540	900,0	4,650
30,00	8,920	480,0	5,450	930,0	4,620
60,00	8,390	510,0	5,360	960,0	4,590
90,00	7,940	540,0	5,280	990,0	4,550
120,0	7,570	570,0	5,210	1020	4,530
150,0	7,250	600,0	5,140	1050	4,500
180,0	6,970	630,0	5,080	1080	4,470
210,0	6,710	660,0	5,020	1110	4,440
240,0	6,530	690,0	4,960	1140	4,420
270,0	6,330	720,0	4,910	1170	4,390
300,0	6,160	750,0	4,860	1200	4,370
330,0	6,010	780,0	4,810	1260	4,330
360,0	5,880	810,0	4,770	1320	4,300
390,0	5,750	840,0	4,730		
420,0	5,640	870,0	4,690		
450,0	5,540				

Valeurs des conductivités σ_{b1} et σ_{∞}

Lors du mélange des deux solutions S_A et S_B, leurs concentrations sont divisées par 2 .

Ainsi par exemple , juste apres le mélange : $[HO^-]_0 = \frac{CV_B}{V_A+V_B} = \frac{0,2*50}{50+50} = 0,1 \text{ mol/L}$

Modélisation - expression

On note C₀ la concentration initiale commune de l'ester et des ions hydroxyde e
x l'avancement volumique de la réaction

On peut dresser le bilan de matière :

	CH ₃ COOC ₂ H ₅	OH ⁻	CH ₃ COO ⁻	C ₂ H ₅ OH	Na ⁺
t=0	C ₀	C ₀			C ₀
t	C ₀ - x	C ₀ - x	x	x	C ₀
t∞	-	-	C ₀	C ₀	C ₀

La conductivité de la solution à un instant t , σ_t s'exprime selon :

$$\sigma_t = \lambda^\circ_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} x + \lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} C_0 + \lambda^\circ_{(-\text{OH})} (C_0 - x)$$

De même

$$\sigma_0 = (\lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} + \lambda^\circ_{(-\text{OH})}) C_0$$

$$\sigma_\infty = (\lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} + \lambda^\circ_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}) C_0$$

D'autre part, dans le cadre de l'hypothèse d'un ordre global 2, on obtient l'équation différentielle vérifiée par l'avancement volumique x de la réaction :

$$v = k(C_0 - x)^2 \text{ et } v = \frac{dx}{dt} \text{ soit } \frac{dx}{dt} = k(C_0 - x)^2$$

$$\text{L'intégration conduit à } \frac{1}{C_0 - x} - \frac{1}{C_0} = kt \text{ Soit encore } x = \frac{C_0^2 kt}{1 + C_0 kt}$$

En utilisant les expressions ci-dessus, on obtient :

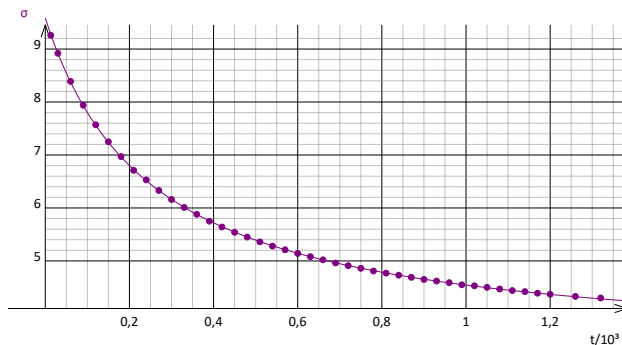
$$(\sigma_0 - \sigma_\infty) = (\lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} + \lambda^\circ_{(-\text{OH})}) C_0 - (\lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} + \lambda^\circ_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}) C_0 = (\lambda^\circ_{(-\text{OH})} - \lambda^\circ_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}) C_0$$

$$\sigma = (\lambda^\circ_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} - \lambda^\circ_{(-\text{OH})}) x + \lambda^\circ_{(\text{Na}^+)} C_0 + \lambda^\circ_{(-\text{OH})} C_0 = (\lambda^\circ_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} - \lambda^\circ_{(-\text{OH})}) x + \sigma_0$$

$$(\sigma - \sigma_0) C_0 = -(\sigma_0 - \sigma_\infty) x$$

$$\text{On en déduit : } \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} = C_0 kt \text{ ou } \sigma = \frac{\sigma_0 + \sigma_\infty C_0 kt}{1 + C_0 kt}$$

$$1^{\text{ère}} \text{ modélisation : } \sigma = \frac{A + B \cdot C \cdot t}{1 + B \cdot t}$$



Ecart-type sur $\sigma = 7,231 \cdot 10^{-3}$

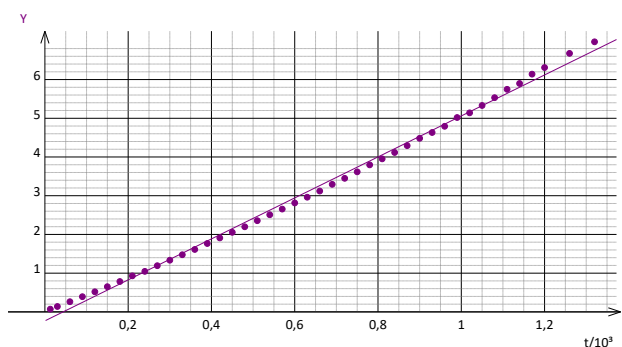
Intervalle de confiance à 95%

$$A = (9,587 \pm 0,012)$$

$$B = C_0 k \quad k = 0,0788 \text{ mol}^{-1} \text{Ls}^{-1}$$

2^{ème} modélisation : on trace les variations de $Y = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma}$ en fonction de t

① On prend $\sigma_0 = 19,34 / 2 = 9,67 \text{ mS/cm}$ et $\sigma_\infty = 3,53 \text{ mS/cm}$



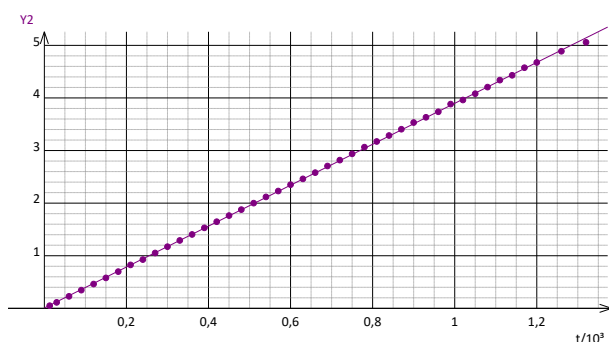
$$Y = at + b$$

Ecart-type sur $Y = 121,9 \cdot 10^{-3}$

Intervalle de confiance à 95%

$$A = C_0 k \quad k = 0,1058 \text{ mol}^{-1} \text{Ls}^{-1}$$

② On prend $\sigma_0 = 9,58 \text{ mS/cm}$ et $\sigma_\infty = 3,26 \text{ mS/cm}$



Ecart-type sur $Y2 = 17,71 \cdot 10^{-3}$
 Intervalle de confiance à 95%
 $a = (3,890 \pm 0,015) \cdot 10^{-3}$
 $b2 = (7 \pm 11) \cdot 10^{-3}$

$A = C_0 k$ $k = 0,0778 \text{ mol}^{-1} \text{Ls}^{-1}$

Expérience 2 :

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	HO^-	H_2O
50 mL solution $0,1 \text{ molL}^{-1}$ Solution A	2,5 mL solution $0,2 \text{ molL}^{-1}$ Solution B	2,5 mL
Eprouvette graduée	Pipette graduée	
$N = 0,1 * 50 = 5 \text{ mmole}$	$N = 0,2 * 2,5 = 0,5 \text{ mmol}$	
Volume total = 60 mL		
$C_0 = 0,083 \text{ molL}^{-1}$	$C_0 = 0,0083 \text{ molL}^{-1}$	

• Suivi cinétique

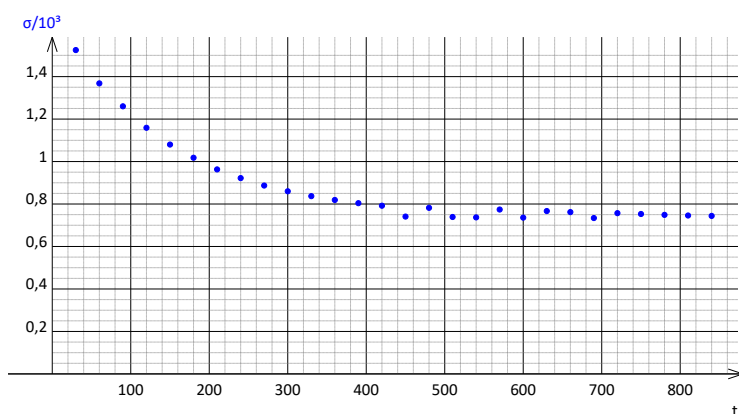
► Température ambiante .

Valeur de la température indiquée par le conductimètre (SensION) $t = 19,9^\circ\text{C}$

► Agitation magnétique maintenue sur toute la durée de l'acquisition

► Valeurs particulières de la conductivité

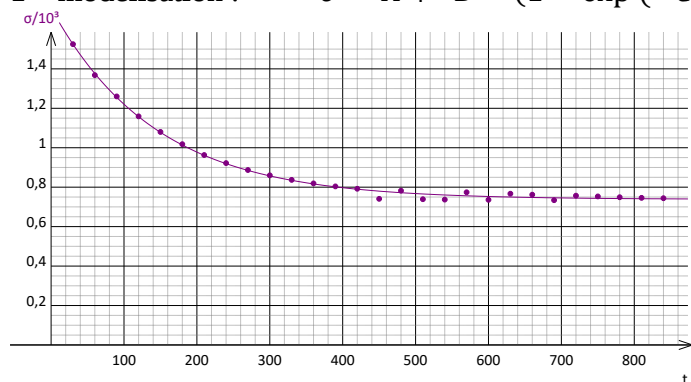
σ_{b1}	σ_∞ non déterminé
	731 mS/cm au bout de 15 minutes



t	σ	t	σ
s	$\mu\text{S/cm}$	s	$\mu\text{S/cm}$
30,00	1525	450,0	741,0
60,00	1368	480,0	782,0
90,00	1260	510,0	739,0
120,0	1159	540,0	737,0
150,0	1080	570,0	774,0
180,0	1018	600,0	736,0
210,0	963,0	630,0	767,0
240,0	922,0	660,0	762,0
270,0	887,0	690,0	734,0
300,0	860,0	720,0	757,0
330,0	837,0	750,0	753,0
360,0	819,0	780,0	749,0
390,0	804,0	810,0	746,0
420,0	792,0	840,0	744,0

Approche théorique $\sigma = \sigma_0 + (\sigma_{\infty} - \sigma_0) * (1 - \exp(-k_{app}t))$

1^{ère} modélisation : $\sigma = A + B * (1 - \exp(-C * t))$



$$\sigma = A + B * (1 - \exp(-C * t))$$

Ecart-type sur $\sigma = 13,53$

Intervalle de confiance à 95%

$$A = (1,71 \pm 0,03) 10^3$$

$$B = (-970 \pm 32)$$

$$C = (7,0 \pm 0,4) 10^{-3}$$

$$C = k_{app} = k C_0 \quad \text{avec } C_0 = 0,083 \text{ mol L}^{-1}$$

$$k_{app} = 0,00699 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

Expérience 3:

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	HO^-
50 mL solution $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Solution A	50 mL solution $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Solution B
Eprouvette graduée	Eprouvette graduée

• Suivi cinétique

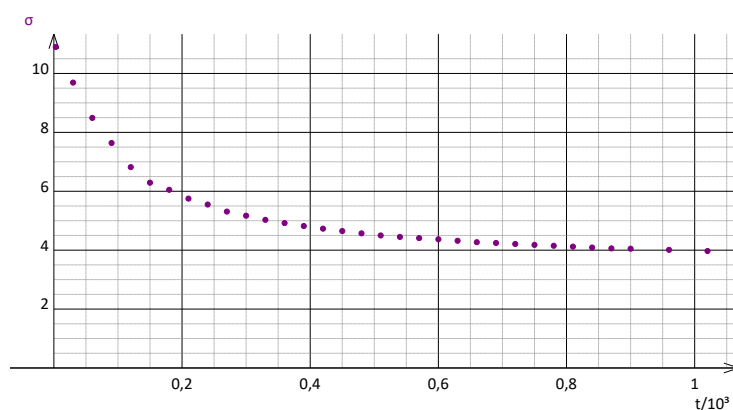
► Température ambiante .

Valeur de la température indiquée par le conductimètre (SensION) $t = 34,6 - 36^\circ\text{C}$

► Agitation magnétique maintenue sur toute la durée de l'acquisition

► Valeurs particulières de la conductivité

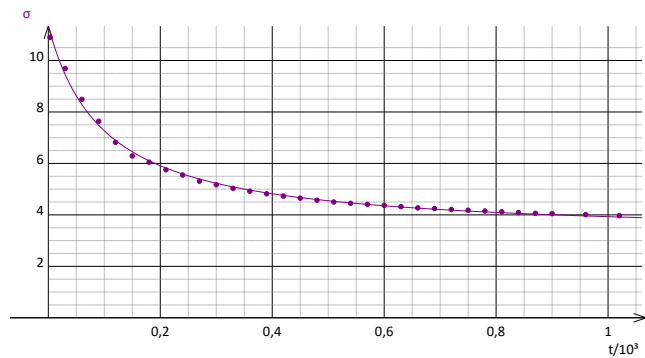
S_{b1}	S_{∞}
18,70 mS / cm	3,87 mS/cm (au bout de 21 minutes)



t	σ	t	σ
s	mS/cm	s	mS/cm
3,000	10,90	510,0	4,500
30,00	9,690	540,0	4,450
60,00	8,490	570,0	4,410
90,00	7,640	600,0	4,370
120,0	6,820	630,0	4,320
150,0	6,290	660,0	4,270
180,0	6,050	690,0	4,245
210,0	5,750	720,0	4,210
240,0	5,550	750,0	4,180
270,0	5,310	780,0	4,150
300,0	5,170	810,0	4,120
330,0	5,030	840,0	4,090
360,0	4,920	870,0	4,060
390,0	4,820	900,0	4,050
420,0	4,730	960,0	4,010
450,0	4,650	1020	3,970

Modélisation :

Approche théorique : $\sigma = \frac{\sigma_0 + \sigma_\infty C_0 k t}{1 + C_0 k t}$



Ecart-type sur $\sigma = 88,61 \cdot 10^{-3}$

Intervalle de confiance à 95%

$A = (11,33 \pm 0,18)$

$B = C_0 k$ $k = 0,1994 \text{ mol}^{-1} \text{Ls}^{-1}$

Détermination de l'énergie d'activation .

Loi d'Arrhénius : $k = A \exp(-E_a/RT)$ $\ln(k_1) - \ln(k_2) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$T_1 = 19,8 + 273 \approx 293 \text{ K}$ $k_1 = 4,72 \text{ mol}^{-1} \text{Lmin}^{-1}$
 $T_2 = 35 + 273 \approx 308 \text{ K}$ $k_2 = 11,96 \text{ mol}^{-1} \text{Lmin}^{-1}$

On en déduit **$E_a = 46\,505 \text{ kJmol}^{-1}$ et $A = 9,2 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{L min}^{-1}$**