

**COMMENT SUIVRE LA CINÉTIQUE D'UNE SAPONIFICATION
PAR CONDUCTIMÉTRIE ?**

On se propose dans ce TP de suivre la cinétique d'une saponification *par conductimétrie*.

1) Rappel sur les mesures de conductimétrie

Un conductimètre muni d'une cellule conductimétrique permet de mesurer G la conductance d'une solution et indirectement la conductivité σ sous réserve de connaître la constante de cellule.

Conductance G et conductivité σ de la solution sont reliées par la relation :

$$\sigma = k \cdot G \quad k \text{ étant appelée constante de cellule et } k = \frac{d}{S}$$

Rappel : la conductance G est l'inverse de la résistance R.

a) Rappeler l'unité normalisée de G, k .

Dans un conductimètre de laboratoire, la conductance et la conductivité étant proportionnelle, le conductimètre affiche directement la conductivité sous réserve que la correspondance entre G et σ soit fixée lors d'un étalonnage avec une solution étalon (généralement une solution de chlorure de potassium de concentration molaire 0,100 mol.L⁻¹) dont on connaît la conductivité.

Cet étalonnage n'est pas nécessaire lorsque l'on s'intéresse uniquement aux variations de conductivité (exemple : lors d'un dosage). Par contre, il est impératif lorsque l'on veut faire une mesure absolue de conductivité.

Par ailleurs, si on considère une solution ionique comportant différents ions

Conductivité d'un solution ionique :

$$\sigma = \sum_i z_i \cdot []_i \cdot \lambda_i^{\text{eq}} \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} i \text{ ion dans la solution de charge de norme } z_i \\ \lambda_i^{\text{eq}} = \text{conductivité molaire équivalente de l'ion } i \\ []_i = \text{concentration molaire de l'ion } i \end{array} \right.$$

Unités :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)}, []_i \text{ (mol/m}^3\text{)} \text{ Rem : [] en unité SI et pas mol.L}^{-1}\text{..} \\ \text{avec [] en mol.L}^{-1} \quad \sigma = 10^3 \sum_i z_i \cdot []_i \cdot \lambda_i^{\text{eq}} \\ z_i \text{ est un entier positif} \end{array} \right.$$

De façon générale, on considère les conductivités équivalentes molaires λ_{0i}^{eq} des ions à dilution infinie ($C \rightarrow 0$) ; concrètement, on admet cette approximation tant que les concentrations molaires restent inférieures à 0,1 mol.L⁻¹

$$\lambda_i^{\text{eq}} = \lambda_{0i}^{\text{eq}} \quad \text{d'où } \sigma = \sum_i z_i \cdot []_i \cdot \lambda_{0i}^{\text{eq}}$$

Quelques valeurs (ramenées à 1 charge):

cations

ion	H ₃ O ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺
$\lambda_{0i}^{\text{eq}} / 10^{-4} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	349,8	73,5	50,1	73,4	61,9	63,6	63,0

anions

ion	OH ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
λ_{0i}^{eq}	199,2	76,3	71,4	40,9	80	44,5	69,3
ion	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HSO ₄ ⁻			
λ_{0i}^{eq}	36	57	92,8	52			

Recherche préparatoire au TP

Etude de l'évolution de la conductivité d'une solution lors d'une saponification

Lors d'une saponification, on fait réagir un ester organique avec de la soude : obtient alors un alcool et une solution de carboxylate de sodium. On se propose de suivre l'évolution de la du milieu réactionnel durant la transformation chimique.

Soit l'équation chimique associée à cette transformation chimique :



Rem : Les ions $\text{Na}^+_{(aq)}$ sont spectateurs lors de la transformation chimique et en toute rigueur, ils ne devraient pas apparaître dans l'équation chimique qui devrait se limiter à $\text{HO}^-_{(aq)} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$

Cependant ces ions contribuent à la conductivité de la solution et il convient de ne pas les oublier.

De façon générale, lors de l'étude de la conductivité d'une solution, il convient **toujours de commencer par faire un inventaire de tous les ions présents dans la solution !**

Compléter les tableaux suivants de bilan matière (nb de moles de chacune des espèces chargées – les seules contribuant à la conductivité de la solution-) en considérant que la réaction ci-dessus est totale

a) **Au départ** (avant de verser l'ester dans la soude)

Espèce chimique	$\text{HO}^-_{(aq)}$	$\text{Na}^+_{(aq)}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$
Départ (t = 0) /mol	$C_0 \cdot V_0$	$C_0 \cdot V_0$	0

En vous inspirant de la relation $\sigma =$ (page précédente), donner l'expression de la conductivité σ_0 .

b) **Pendant la réaction**

Espèce chimique	$\text{HO}^-_{(aq)}$	$\text{Na}^+_{(aq)}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$
Pendant (date t) /mol	?	?	?

Remplir les différentes cases du tableau en faisant apparaître x : l'avancement de la réaction. (On admettra que l'on ajoute l'ester à la solution de soude sans variation de volume)

En vous inspirant de la relation $\sigma = \sum_i z_i \cdot []_i \cdot \lambda_0^{\text{eq}}_i$ (page précédente), donner l'expression de la conductivité σ_t .

c) **A la fin de la réaction** (au bout d'un temps suffisamment long, pour considérer la réaction comme terminée)

Espèce chimique	$\text{HO}^-_{(aq)}$	$\text{Na}^+_{(aq)}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$
Fin (t = ∞)	?	?	?

Remplir les différentes cases du tableau en tenant compte du fait que les ions hydroxyde sont le réactif limitant.

En vous inspirant de la relation $\sigma = \sum_i z_i \cdot []_i \cdot \lambda_0^{\text{eq}}_i$ (page précédente), donner l'expression de la conductivité σ_∞ .

d) **Conclusion**

Le conductimètre permettra de mesurer respectivement σ_0 , σ_t et σ_∞ .

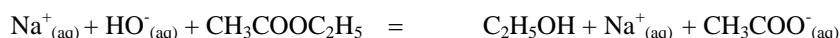
Montrer que la connaissance de ces trois grandeurs permet de connaître à tout instant la concentration en ion hydroxyde suivant la relation :

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

$$\text{puis } x = C_0 \cdot V_0 \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$

**COMMENT SUIVRE LA CINÉTIQUE D'UNE SAPONIFICATION
PAR CONDUCTIMÉTRIE ?**
PRINCIPE

On étudie la cinétique de saponification de l'acétate d'éthyle. Cette transformation chimique correspond à l'équation :



Rem : Les ions $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ sont spectateurs lors de la transformation chimique et en toute rigueur, ils ne devraient pas apparaître dans l'équation chimique qui devrait se limiter à $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$. Cependant ces ions contribuent à la conductivité de la solution et il convient de ne pas les oublier. De façon générale, lors de l'étude de la conductivité d'une solution, il convient **toujours de commencer par faire un inventaire de tous les ions présents dans la solution !**

Au cours de la transformation chimique, la quantité d'ions sodium est constante mais des ions hydroxyde disparaissent et des ions carboxylate sont formés : ces deux derniers ions n'ayant pas la même conductivité molaire équivalente, la conductivité de la solution évolue au cours de la transformation. Nous admettrons (voir la feuille de préparation) que la concentration en ions hydroxyde peut être connue à tout instant par la relation :

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

$$\text{et } x = C_0 \cdot V_0 \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$

MANIPULATION

Chaque binôme étudiera deux transformations correspondant à deux concentrations initiales de soude. Si l'on disposait d'un bain thermostaté, on pourrait également étudier l'influence de la température sur la cinétique de la transformation. Les binômes les plus rapides pourront faire une troisième étude en plaçant le milieu réactionnel dans un cristalliseur rempli d'eau et de glace afin de comparer la transformation à température ambiante et à 0° C.

1) Préparation des solutions

Tous les groupes disposent d'une solution-mère de soude de concentration $C_m = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Chaque binôme préparera une solution fille suivant le tableau ci-dessous. On se contentera de faire une dilution en utilisant une éprouvette (de 50 mL ou de 100 mL) et une fiole jaugée de 200 mL (au lieu d'une pipette jaugée et d'une fiole jaugée) dans la mesure où la précision de la concentration fille n'est pas l'objectif recherché.

Quand la solution-fille de la manipulation 1 est réalisée, faire l'étude de la cinétique - point 2) - ; la solution fille de la manipulation 2 sera faite ensuite.

Manipulation 1 :

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{éproutette}} / \text{mL}$	20	40	60	80	20	40	60	80
$C_{\text{fille}} / \text{mol.L}^{-1}$								

Manipulation 2 :

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{éproutette}} / \text{mL}$	60	80	20	40	80	60	40	20
$C_{\text{fille}} / \text{mol.L}^{-1}$								

La concentration C_{fille} correspond donc à la concentration C_0 (voir ci-dessus) de la solution de soude initiale pour l'étude cinétique.

2) **Etude de la cinétique**

- + Verser la solution préparée (200 mL) dans un grand bécher
- + Placer le turbulent de l'agitateur magnétique et agiter doucement
- + Placer la cellule conductimétrique et mesurer σ_0
- + Attendre quelques dizaines de secondes et refaire la mesure de la conductivité de la solution de soude : vérifier que la variation relative de la mesure est inférieure à quelques %
- + Verser quelques mL d'acétate d'éthyle dans un petit bécher
- + Préléver 1 mL d'acétate d'éthyle avec une pipette jaugée
- + verser ce mL dans la solution de soude et déclencher le chronomètre (maintenir une agitation douce)
- + Faire une mesure de la conductivité
 - a) toutes les 30 secondes durant les 4 premières minutes
 - b) toutes les minutes ensuite

Attention : quand la conductivité ne varie plus beaucoup, la valeur affichée à l'écran se stabilise (bip sonore + affichage \sqrt{A} en haut de l'écran à gauche), il convient alors d'appuyer sur le bouton READ une dizaine de secondes avant de faire la mesure afin de faire la lecture « au vol » au temps voulu.

+ Quand la valeur de la conductivité ne varie plus (variation relative de deux mesures successives de l'ordre de 1%) – soit au bout d'environ une quinzaine de minutes et un peu moins pour les solutions les plus concentrées), faire une dernière mesure qui correspondra à σ_∞

+ Remplir la tableau sur la feuille réponse et tracer le graphe (rendu avec la feuille réponse) $[HO^-_{(aq)}] = f(t)$ puis $x = f(t)$

+ Déterminer $-\frac{d[HO^-_{(aq)}]}{dt}$ à $t = 0$. Préciser les unités. Que représente cette grandeur ?

+ Déterminer sur les graphes, $t_{1/2}$: le temps de demi réaction. Ce temps dépend-il la concentration initiale ?

Refaire les mêmes opérations avec la solution fille correspondant à manipulation 2

3) **Etude de la cinétique en fonction de la température** (pour les plus rapides uniquement !)

- + Préparer une solution fille la plus concentrée (80 mL pour la fiole de 200 mL)
- + Verser la solution préparée dans un grand bécher
- + Placer le petit cristalliseur rempli d'eau du robinet avec des glaçons sur l'agitateur magnétique
- + Placer le bécher avec la solution de soude dans le cristalliseur en attendant plusieurs minutes que l'équilibre thermique se fasse
- + Refaire une étude cinétique comme dans le point 2)

Questions :

- 1) Rappeler la définition de la vitesse de la transformation chimique étudiée et la relier à concentration en ions hydroxyde.
- 2) Pour l'acétate d'éthyle, on donne masse molaire $M = 88,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $d = 0,90$. Montrer que l'acétate d'éthyle est en très net excès et que sa concentration molaire peut être considérée comme constante durant la transformation chimique.
- 3) Pour les deux solutions étudiées, calculer le rapport des vitesses initiales : comparer ce rapport au rapport des concentrations initiales de soude. D'après le résultat, que pouvez vous en conclure sur la relation entre la vitesse et la concentration ?
- 4) Interpréter l'évolution de la vitesse durant la transformation chimique.

Questions supplémentaires (Hors Programme.... pour le fun et la curiosité !)

La question est : le graphe $[HO^-_{(aq)}] = f(t)$ correspond-il à une fonction mathématique particulière ? Pour cela, on se propose d'étudier un graphe complémentaire.

Informations mathématiques (notions qui seront vues dans le cours de Mathématiques !) :

$$\text{Si } y = e^x \text{ alors } \ln(y) = x \quad \text{et } \ln(a \cdot b) = \ln(a) + \ln(b) \quad \text{et } \ln(a/b) = \ln(a) - \ln(b)$$

- 5) Tracer le graphe $\ln \frac{[HO^-_{(aq)}]_0}{[HO^-_{(aq)}]} = f(t)$ pour les deux transformations étudiées. (Utiliser la fonction LN dans Excel)
 - a) En déduire la relation entre $[HO^-_{(aq)}]$ et t en précisant la valeur de tous les paramètres (et les unités !) intervenant dans cette relation.
 - b) Montrer que cette relation permet de retrouver T , le temps de demi réaction et que celui-ci est indépendant de la concentration initiale en ions hydroxyde.
 - c) Déduire de cette relation, la relation entre $\frac{d[HO^-_{(aq)}]}{dt}$ (la dérivée de la concentration) et t
 - d) Déduire de cette relation, la relation entre $\frac{d[HO^-_{(aq)}]}{dt}$ (la dérivée de la concentration) et $[HO^-_{(aq)}]$; ce résultat correspond-il à la réponse donnée à la question 3)

