

LC 15 Solvants

Niveau: PCSI, dans architecture de la matière

Rappel sur le programme de PCSI:

Premier semestre PCSI

I.Transformation de la matière

- 1.Description et évolution d'un système vers un état final
2. Évolution temporelle d'un système et mécanismes réactionnels

II.Architecture de la matière

1. Classification périodique des éléments et électronégativité
2. Molécules et solvants

III. Structure, réactivité et transformations en chimie organique 1

Deuxième semestre PCSI-PC

IV.Architecture de la matière condensée : solides cristallins

V.Transformations chimiques en solutions aqueuses

VI.Réactivité et transformations en chimie organique 2

Programme:

Architecture de la matière

[...] Appréhender la notion de solvant, au niveau microscopique à travers les interactions intermoléculaires et au niveau macroscopique par leur utilisation au laboratoire, dans l'industrie et dans la vie courante. [...]

Les solvants moléculaires	
Grandeurs caractéristiques : moment dipolaire, permittivité relative.	Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.
Solvants protogènes (protiques). Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	Élaborer et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la valeur d'une constante de partage. Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la mise en œuvre de certaines réactions, à la réalisation d'une extraction et aux principes de la chimie verte.

Remarques d'Hugo Bessone :

Il ne faut pas dans cette leçon trop s'attarder sur la description des interactions faibles, on peut donc effectivement supposer qu'elles ont été étudiées dans la leçon précédente.

Les caractéristiques principales d'un solvant (polarité, proticité, pouvoir dissociant, ...) doivent être abordées, et des classements de solvants doivent être présentés.

Un paragraphe du BO concerne également la chimie verte, qui doit donc être également évoquée dans cette leçon, ce qui amène à considérer d'autres caractéristiques du solvant, comme sa température d'ébullition par exemple, ou sa toxicité.

Certains articles de Culture Sciences Chimie peuvent être utiles à ce sujet.

Les différents rôles du solvant en chimie peuvent être étudiés (mise en contact des réactifs, thermostat, extraction / purification de composés, facteur cinétique, réactif).

Références :

- [1] *Chimie Tout-en-un 1ere année PCSI, Schott, De boeck*
- [2] *Chimie Tout-en-un, PCSI, Fosset-Baudin, Dunod (4e édition)*
- [3] *Florilège de chimie pratique, Daumarie, Hermann*
- [4] *Techniques expérimentales en Chimie by Anne-Sophie Bernard*
- [5] *Doc méthode Guggenheim sur la dropbox chimie*
- [6] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/lextraction-liquide-liquide-891>
- [7] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/solvants-et-chimie-verte-33-des-solvants-alternatifs-%C2%AB-verts-%C2%BB>

Pré-requis:

Forces intermoléculaires (Liaisons Hydrogène et de Van Der Waals)
 Dosages
 Cinétique
 Substitutions nucléophiles (S_N^1 et S_N^2)
 Conductimétrie,
 Principe de la recristallisation

Table des matières :

Introduction:	3
I. Caractéristiques des solvants	3
1) Ionisation et polarité.	4
2) Dissociation et permittivité relative	4
3) Solvation	5
4) Classification des solvants	6
II. Mélanges et affinité entre espèces chimiques.....	6
1) Miscibilité	6
2) Coefficient de partage	6
III. Applications	9
1. Extraction liquide-liquide.....	9
2. Solvolysé du bromure de tertibutyle	10

Manipulations prêtes avant l'entrée du jury :

- Il faut avoir réalisé la décantation de l'expérience sur le coefficient de partage, prélevée 50 mL à la pipette jaugée et placée ce volume dans un bécher [Prêt à lancer le tritrage]
- Ampoule à décanter où on peut récupérer la phase aqueuse et le diode dans le cyclo.

Introduction:

D'emblée on définit ce qu'est un solvant :

Définition (inspirée de [2] p 381) : Un solvant est une espèce capable de dissoudre, extraire ou séparer plusieurs substances sans provoquer de modification chimique de ces substances et sans lui-même se modifier.

Il existe des centaines de solvant, le plus utilisé est bien entendu l'eau du fait de son abondance et de sa non toxicité.

Une grandeur qui va nous intéresser est la solubilité.

Préciser la définition de solubilité: La solubilité est une caractéristique utilisée pour décrire le comportement d'une espèce chimique vis à vis d'un solvant. Elle désigne la capacité d'une espèce chimique à se dissoudre ou non dans un solvant.

Rq : (quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant)

Expérience introductive (sous hotte : cyclohexane)

NaCl dans l'eau et NaCl dans du cyclohexane.

Préparer deux tubes à essai contenant 2g de NaCl chacun et ajouter dans l'un 10 mL d'eau et dans le second 10 mL de cyclohexane (éprouvette déjà remplies.) (pas plus de 3g car la solubilité du NaCl est de 360g/L dans l'eau)

L'**objectif** est de montrer la meilleure solubilité du NaCl dans l'eau que dans le cyclohexane. On constate que le sel dans l'eau est totalement dissous alors qu'il ne semble pas se dissoudre dans le cyclohexane.

On constate donc que tous les solvants ne solubilisent pas de la même façon tous les composés.

Première idée : classer les solvants en fonction de la solubilité des solides dans ceux-ci.

Tachons d'expliquer cela en explicitant les caractéristiques des solvants

Rq: vérifier que Solubiliser/dissoudre sont synonyme

Exp : Lancer le suivi cinétique avant d'entamer la première partie. (Cf III.2)

Prélèvement à la pipette jaugée d'1 mL de bromure de tertio-butyle ajouté dans le mélange réactionnel 4 et lancement de l'acquisition de la conductivité en fonction du temps.

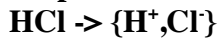
I. Caractéristiques des solvants

On va suivre le processus de dissolution de solutés (partiellement) ioniques, ce qui va introduire naturellement les grandeurs caractéristiques d'un solvant.

Que se passe-t-il lorsqu'on dissout des composés possédant des liaisons ioniques/partiellement ioniques tel que NaCl(s) ou HCl(g) dans l'eau ?

1) Ionisation et polarité.

Étape d'ionisation : création d'une paire d'ions :



Comment se fait cette étape ?

L'ionisation est due à la polarité du solvant.

La polarité d'un solvant se définit simplement par l'existence d'un moment dipolaire et sa norme.

Prendre l'exemple de l'eau : solvant polaire. Dessiner le schéma de [2] p.190 avec le moment dipolaire dont on donnera la valeur.

Création d'un champ électrique suffisant pour ioniser les molécules très polarisables. L'eau a un effet ionisant.

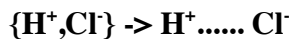
Diapo : moments dipolaires de quelques solvants.

Solvant polaire = $\mu > 1,3\text{D}$ Solvant apolaire = $\mu < 0,5\text{D}$

Pour NaCl, cette étape n'a pas lieu car la liaison est déjà ionique. On passe directement à l'étape suivante.

Une fois les ions formés, interaction coulombienne entre eux. Comment agit le solvant ?

2) Dissociation et permittivité relative



Le pouvoir dispersant du solvant est lié à sa permittivité relative (constante diélectrique) ϵ_r .

Energie d'interactions entre deux ions de charge $Z_1 \cdot e$ et $Z_2 \cdot e$

$$U(r) = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r} \quad [2] \text{ p.382}$$

La permittivité relative ϵ_r va donc pouvoir grandement diminuer l'interaction entre les ions. Distinguer solvants dissociant et non dissociant suivant qu'il existe des paires d'ions (non séparées) ou non.

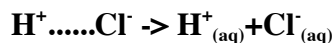
Rq: Energie à comparer en réalité à $k_B \cdot T = 4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ à 298K, c'est cette énergie qui tend à séparer les ions.

Diapo : Permittivité relative de quelques solvants

Retour expérience : NaCl n'était pas soluble dans le cyclohexane, la faible valeur de la permittivité relative peut en être une raison. Elle ne permet pas aux ions Na^+ et Cl^- de se dissocier.

3) Solvatation

[2] p.385



Etape de création d'interactions attractives entre le solvant et les ions.

Faire un dessin d'un cation dans l'eau. Exemple H^+

- Il crée un champ E radial orienté vers le centre du cation.

Le moment dipolaire d'une molécule tend alors à s'aligner avec le champ E ($U = \text{Energie d'interaction électrostatique} = -\mu \cdot E$)

Pour un anion, il s'agit du même raisonnement, les molécules d'eau pointant dans l'autre sens (les hydrogènes vers l'anion).

- De plus pour les anions, possibilité d'établir des liaisons hydrogène qui favorisent la solvatation. Ceci nous amène à décrire une autre caractéristique du solvant, sa proticité.

Proticité : Un solvant protique est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H^+ (possédant un H polarisé positivement)

[2] p.384

Exemple : Eau, Alcool, Acide carboxylique

Rq: un solvant polaire aprotique avec des doubles non liants solvate fortement les cations par doublets non liants

Retour expérience : Autre raison pour laquelle NaCl n'était pas soluble dans le cyclohexane, solvant apolaire aprotique.

On a vu que les composés possédant des liaisons partiellement ioniques (ex: HCl) ainsi que les composés ioniques étaient très bien solubilisés dans des solvants polaires avec une forte permittivité.

Le caractère protique intervient aussi : il favorise aussi la solvatation des anions.

Pour les espèces apolaires, c'est le contraire, elles se solubilisent dans des solvants apolaires.

Rq: Les molécules de solvant apolaire d'une part et celles de soluté apolaire d'autre part interagissent entre elles par le biais de liaisons de Van der Waals entre dipôles instantanés. Ces interactions ont des intensités du même ordre de grandeur et peuvent également s'établir entre molécules de solvant et de soluté, ce qui permet aux molécules de soluté de se disperser parmi les molécules de solvant et autorise donc la dissolution.

Il n'y a pas d'étape d'ionisation, ni de dissociation. Mais il y a une étape de solvatation. (Cf Froustrey)

Ceci nous amène à classer les solvants, selon leur aptitude à solubiliser certaines espèces. Ce qui était l'objectif initial.

4) Classification des solvants

Diapo : Classement de quelques solvants

J'ai rajouté la colonne solubilité.

L'idée est de répondre à l'introduction.

Bilan pour la solubilité: Qui se ressemble s'assemble.

Rq: Les solvants apolaires protiques existent mais ne sont pas très utiles, car ils ne solubilisent bien que les composés apolaires receveurs de liaisons hydrogène, qui sont très rares.

En étudiant microscopiquement (à l'échelle de la molécule) les solvants nous les avons classer en fonction de leur capacité à solubiliser un gaz (HCl) ou un solide (NaCl).

Mais que se passe t-il lorsqu'on mélange plusieurs solvants ?

II. Mélanges et affinité entre espèces chimiques

1) Miscibilité

Définition : Désigne la capacité de divers liquides à se mélanger.

Expérience : mélange eau/éthanol et eau/cyclohexane

DIAPO !

Dans deux tubes à essai contenant 5mL d'eau: ajouter respectivement 5 mL d'éthanol et 5 mL de cyclohexane

-> Tube n°1: Mélange homogène : Ces deux solvants sont miscibles.

-> Tube n°2: Mélange hétérogène. Ces deux solvants ne sont pas miscibles.

Rq Julie : en préparation, le bouchon a sauté sous l'effet d'une surpression : agiter un petit peu avant de boucher le tube à essais.

Que se passe t-il désormais si j'ajoute du diiode dans ce tube où il y a deux phases ? Ceci va nous amener à définir le coefficient de partage ...

2) Coefficient de partage

Exp Qualitative et rapide : Reprendre le tube cyclo/eau et ajouter 0.02g de diiode (équivalent d'une bille solide).

On voit qu'une teinte rosée apparaît dans la phase organique. La phase aqueuse ne change pas de couleur, on peut donc penser que la solubilité du diiode est meilleure dans le cyclohexane que dans l'eau. Ceci serait en accord avec ce que nous avons dit auparavant, $I_2(s)$ est apolaire et serait davantage soluble dans un solvant apolaire.

Afin de vérifier et quantifier cela, on utilise le coefficient de partage :

Définition : le coefficient de partage correspond à la constante associée à l'équilibre

$$I_{2(aq)} = I_{2(cyclo)}$$

$$\text{Donc } P = \frac{[I]_{cyclo}}{[I]_{eau}}$$

On va déterminer ces concentrations. Présenter le dispositif expérimental :

Exp Quantitative :

[3] p.12

DIAPO Détermination coefficient de partage (présentation de ce qui a été fait avant)

Modification par rapport au protocole expérimental : Titrage colorimétrique (avec thiodène) uniquement de la phase aqueuse. La concentration en diiode contenue dans le cyclohexane est déterminée par un bilan de matière (présenté sur diaporama)

Préparation du mélange utilisée :

-Prélever 1 g de diiode

-Placer dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec du cyclohexane.

-Cette solution a une concentration en diiode de $C_0 = \frac{m(I_2)}{M(I_2)} = \frac{1}{254} = 0,040 \text{ mol/L}$ (Voir incertitude dans doc Excel)

(OU ALORS DEMANDER DES LE DEBUT UNE SOLUTION DE DIOIDE DANS CYCLO à 0,040 mol/L avec l'incertitude)

-Prélever à l'aide d'une pipette jaugée $V_0 = 20 \text{ mL}$ de cette solution et les insérer dans une fiole jaugée de 200mL. On complète ensuite avec de l'eau (Si on a une pipette jaugée de 200mL on peut faire autrement). On a besoin de connaître précisément le volume d'eau pour déduire

$n(I_2)_{cyclo}$ et fonction de $n(I_2)_{aq}$

$$n(I_2)_{tot} = (V_0 * C_0) = 20 \text{ mL} * 0,040 \text{ mol/L} = 0,080 \text{ mol/L}$$

Agitation de ce mélange pendant 30 minutes (une agitation trop longue entraîne le passage de quasiment tout le diiode dans l'eau, ce qui nuit à l'expérience).

Laisser décanter le mélange dans une ampoule à décanter suffisamment grande pendant environ 15 minutes (le dépassement de cette durée n'a pas d'influence).

Pipeter 50 mL de la phase aqueuse dans un bécher pour lancer un titrage (trop long devant le jury)

Phase présentée devant le jury : Titrage colorimétrique de 50 mL de la phase aqueuse
La concentration utilisée pour la solution de thiosulfate de sodium était :

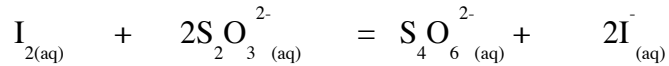
A tester mais à priori on peut utiliser une burette de 10 mL . Cependant pas top d'avoir un Vég petit. Faire le test si volume équivalent est trop bas ... Prendre une solution moins concentrée en thiosulfate.

$$[S_2O_3^{2-}] = 1.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} \text{ afin de trouver un volume équivalent raisonnable.}$$

Utilisation des résultats :

DIAPO Titrage colorimétrique

Complicier de faire le excel, plutôt redémontrer le résultat final au tableau et utiliser les diapos



A l'équivalence : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{aq}} = 2 n(\text{I}_2)_{\text{aq}}$

D'où : $[\text{I}_2]_{\text{aq}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot V_{\text{éq}} / (2 \cdot V_{\text{titrée}})$

$$u([\text{I}_2]_{\text{aq}}) = [\text{I}_2]_{\text{aq}} * \sqrt{\frac{u([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} + \frac{u(V_{\text{aq}})^2}{V_{\text{aq}}^2} + \frac{u(V_{\text{titrée}})^2}{V_{\text{titrée}}^2}}$$

(écrire une formule de propagation d'incertitudes et dire que les autres sont traitées dans le Excel de manière similaire)

Par conservation de la quantité de matière, on va déterminer $[\text{I}_2]_{\text{cyclo}}$:

$$n(\text{I}_2)_{\text{tot}} = n(\text{I}_2)_{\text{cyclo}} + n(\text{I}_2)_{\text{aq}}$$

$$n(\text{I}_2)_{\text{cyclo}} = n(\text{I}_2)_{\text{tot}} - n(\text{I}_2)_{\text{aq}}$$

$$u(n(\text{I}_2)_{\text{cyclo}}) = u(n(\text{I}_2)_{\text{tot}}) + u(n(\text{I}_2)_{\text{aq}})$$

Dans la phase aqueuse de 180 mL :

$$n(\text{I}_2)_{\text{aq}} = [\text{I}_2]_{\text{aq}} * V_{\text{phase aq.}}$$

$$u(n(\text{I}_2)_{\text{aq}}) = n(\text{I}_2)_{\text{aq}} * \sqrt{\frac{u([\text{I}_2]_{\text{aq}})^2}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}^2} + \frac{u(V_{\text{phase aq}})^2}{V_{\text{phase aq}}^2}}$$

$$\text{Or } n(\text{I}_2)_{\text{tot}} = (V_0 * C_0)$$

$$u(n(\text{I}_2)_{\text{tot}}) = n(\text{I}_2)_{\text{tot}} * \sqrt{\frac{u(V_0)^2}{V_0^2} + \frac{u(C_0)^2}{C_0^2}}$$

$$\text{Puis } [\text{I}_2]_{\text{cyclo}} = \frac{n(\text{I}_2)_{\text{cyclo}}}{V_{\text{cyclo}}}$$

La constante d'équilibre est le coefficient de partage:

$$K_p = \frac{[\text{I}_2]_{\text{cyclo}}}{[\text{I}_2]_{\text{eau}}}$$

$$u(Kp)=Kp*\sqrt{\frac{u([I2]_{cyclo})^2}{[I2]_{cyclo}}+\frac{u([I2]_{eau})^2}{[I2]_{eau}}}$$

Le Coefficient de partage >10, c'est logique par rapport à ce que nous avons vu dans la première partie, le diode est plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau car c'est un composé apolaire.

Dans une troisième partie nous allons nous intéresser aux applications des propriétés que nous venons de voir, commençons par décrire une application de la démarche abordée lors de la partie sur le coefficient de partage.

III. Applications

1. Extraction liquide-liquide

[4] p.97 + [6]

Soit faire l'expérience, soit présenter la diapositive. Je pense que l'expérience est mieux

Idée : extraire un produit d'intérêt du brut réactionnel en utilisant un solvant ayant beaucoup d'affinité avec ce produit mais peu d'affinités avec les impuretés.

Contexte : En chimie organique, on a de l'eau contenant du diode et des impuretés (Na⁺, Cl⁻) par exemple.

On utilise donc pour extraire le diode contenue dans l'eau, du cyclohexane qui a une bonne affinité avec lui.

Exp:

-Avoir de l'eau avec du diode de prête. (1g dans 100mL par exemple). Et du cyclohexane d'un autre côté.

- Introduire le brut réactionnel (eau + diode) dans l'ampoule à l'aide d'un entonnoir en verre !

-Introduire ensuite le solvant d'extraction

-Boucher puis agiter, répéter 2/3 fois en dégazant !

-Laisser décanter, ça prend du temps ...

-Avoir de prêt une autre ampoule à décanter où on pourra extraire l'eau d'une part et la phase organique.

-Expliquer que l'on pourrait répéter le traitement de l'eau que l'on vient de récupérer plusieurs fois. Expliquer qu'ensuite on élimine le solvant d'extraction à l'évaporateur rotatif.

En orga, on fait souvent appel à cette technique, on a un brut réactionnel en phase organique et afin de supprimer les impuretés on mélange avec de l'eau. L'eau permet de supprimer les impuretés et le brut réactionnel reste en phase organique.

Nous allons désormais nous intéresser au choix du solvant pour réaliser une réaction. Celui-ci peut avoir une influence sur la réaction, il peut l'accélérer, la freiner ou même empêcher la réaction. Voyons cela à travers

2. Solvolysé du bromure de tertiobutyle

[3] p 71

Bien avoir en tête lors de cette partie que l'on n'insiste pas sur l'étude cinétique, celle-ci est un prérequis.

La solvolysé du bromure de tertiobutyle est la réaction entre le bromure de tertiobutyle et le solvant.

Il s'agit ici d'une hydrolyse (mais l'acétone joue un rôle)

Expérience : [3] p 71 (Aussi dans le Blanchard p.167 : Notamment pour la méthode de Guggenheim + **doc Hugo sur la dropbox**)

Rq : C'est fait par pH-métrie dans le Porteu-De-Buchère, intéressant ...

But : montrer l'influence du solvant sur la cinétique de la réaction présentée. Pour ce faire, on étudie la cinétique de la réaction dans trois mélanges de solvants : (20 mL eau + 30 mL acétone), (20mL acétone + 30 mL eau) et (10mL eau + 40 mL acétone)

-Modification par rapport au mode opératoire décrit : Utilisation du bromure de tertiobutyle au lieu du chlorure de tertiobutyle car la réaction est plus rapide. On fera l'expérience à température ambiante à priori, c'est plus simple ... A TESTER

Cela est dû à la meilleure polarisabilité des halogènes lorsqu'on descend dans la classification périodique. Entre le chlorure de tertiobutyle et le bromure de tertiobutyle, la réaction est environ 100 fois plus rapide. Entre le chlorure de tertiobutyle et l'iodure de tertiobutyle, la réaction est environ 1000 fois plus rapide.

-Acquisition de la conductivité en fonction du temps sur 10 minutes

-Utilisation du logiciel Synchronie pour acquérir la conductivité en continue en fonction du temps. Attention à l'utilisation de $\ln(\dots)$ sur regressi

-Il faut agiter malgré tout, peut-être agiter lentement avec la cellule conductimétrique assez loin.

-Avec la méthode de Guggenheim ce n'est pas grave si on atteint pas le palier en conductivité.

Phase présentée au jury : Prélèvement à la pipette jaugée d'1 mL de bromure de tertibutyle ajouté dans le mélange réactionnel 4 et lancement de l'acquisition de la conductivité en fonction du temps. Fait en début de leçon

Exploitation des résultats:

$$\begin{aligned} \text{A } t=0 & \quad \sigma = \sigma_0 \\ \text{A } t & \quad \sigma = (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) \cdot X + \sigma_0 \\ \text{A } t = \infty & \quad \sigma_\infty = (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ) \cdot C_0 + \sigma_0 \end{aligned}$$

Hypothèse 1er ordre:

$$v = -\frac{d[\text{tBu-Br}]}{dt} = k[\text{tBu-Br}] \text{ d'où } \frac{d[\text{tBu-Br}]}{[\text{tBu-Br}]} = -k dt$$

En réalité le k est un $k_{\text{app}} = k[\text{H}_2\text{O}]^p = \text{cste}$ car l'eau est en excès (solvant), l'avoir en tête mais pas forcément le dire

$$\text{En intégrant entre } t=0 \text{ et } t: \ln\left(\frac{C_0}{C_0 - x}\right) = kt$$

$$\text{or } \frac{C_0}{C_0 - x} = \frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} \text{ d'où } \ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma(t)}\right) = kt$$

On pourrait tracer $\ln\left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma}\right) = f(t)$ et déterminer la constante de vitesse mais il faut connaître les conductivités σ_0 et σ_∞

Résultats du bouquin

Tableau III.1-3 : Résultats du suivi cinétique pour les mélanges A et B à différentes températures.

Eau / acétone / tBuCl	Mélange A (30 g / 20 g / 1 mL)				Mélange B (25 g / 25 g / 1 mL)			
Expérience	1	2	3	4	5	6	7	8
θ (°C)	25	30	35	40	25	30	35	40
T (K)	298	303	308	313	298	303	308	313
$1/T \cdot 10^3$	3,36	3,30	3,25	3,19	3,36	3,30	3,25	3,19
$k \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	401,9	703,2	1 769	3 180	133,5	330,9	947,7	1 396
ln (k)	-7,82	-7,25	-6,34	-5,75	-8,92	-8,01	-6,96	-6,57

Méthode de Guggenheim pour s'affranchir des valeurs de σ_0 et σ_∞ :

Diapo : méthode de Guggenheim

$$\ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma(t)}\right) = kt$$

$$\text{d'où } \sigma(t) = (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \cdot e^{-kt} + \sigma_0$$

$$\Delta\sigma(t) = \sigma(t + \Delta t) - \sigma(t) = (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \cdot [e^{-k(t+\Delta t)} - e^{-kt}] = (\sigma_{\infty} - \sigma_0) \cdot [1 - e^{-k\Delta t}] \cdot e^{-kt}$$

Par passage au logarithme:

$$\ln(\Delta\sigma(t)) = \ln(\sigma_{\infty} - \sigma_0) + \ln(1 - e^{-k\Delta t}) - kt = A + Bt \text{ avec } B = k$$

Soit faire sur excel $\Delta\sigma(t)$, soit sur Regressi en dérivant la conductivité et en prenant le logarithme.

Commentaires sur les résultats : on obtient bien une droite qui confirme une cinétique d'ordre 1 (réaction de Sn1). La pente est $-k$ la constante de vitesse de la réaction.

Comparer les résultats pour les différents mélanges. On constate que plus la proportion d'acétone augmente dans le solvant, plus la constante de vitesse est élevée. Un solvant d'autant plus polaire (Acétone: 2,88D vs Eau :1,85D) favorisera la cinétique de cette réaction. il stabilise les espèces chargées donc le carbocation.

Postulat de Hammond: le solvant stabilise aussi l'état de transition donc abaisse l'énergie d'activation (loi d'Arrgenius) : k plus grande et réaction accélérée.

Conclusion de l'expérience : Le solvant peut changer la cinétique de la réaction. Ceci a une importance capitale en industrie où on cherche à avoir des réactions les plus rapides possibles.

CONCLUSION:

Nous avons vu que lorsque l'on choisissait un solvant il fallait tenir compte de ces caractéristiques (moment dipolaire, permittivité relative) selon l'usage que l'on veut en faire. Le solvant peut être utilisé pour différents usages : Dissolution d'espèces, extractions, séparations d'espèces. Il peut aussi servir comme éluant pour réaliser des CCM.

Mais il y a d'autres critères à prendre en compte pour le choix du solvant: volatilité, inflammabilité, toxicité (pour l'homme et pour l'environnement)

Par exemple le dichlorométhane ($\mu=1,60$ D), très volatile et CMR peut être remplacé par l'acétate d'éthyle pour les CCM si possible ($\mu=1,78$ D), moins volatil et moins dangereux

Autre exemple: extraction de la caféine : procédé multi-étapes avec du dichlorométhane, remplacé par un nouveau solvant, le CO2 supercritique. CO2 supercritique au-delà de 31 °C et 74 bar, assez accessible. Produit naturellement abondant, non toxique

