

La réaction de Finkelstein

1) Principe

La réaction de Finkelstein est une substitution nucléophile (S_N2) du type :



Cette réaction utilise le fait que l'iodure de sodium est soluble dans l'acétone alors que le chlorure et le bromure ne le sont pas. Ceci a pour conséquence que la réaction n'est pas inversable, puisque le réactif disparaît de la solution.

La cinétique de cette réaction peut être étudiée par conductimétrie puisque la concentration en iodure de sodium varie au cours du temps.

Il faut donc commencer par déterminer la conductivité de la solution en fonction de la concentration en iodure de sodium, et ce, à différentes températures. En mesurant alors la conductivité en fonction du temps pour la réaction de Finkelstein, on a accès aux variations de la concentration en NaI en fonction du temps.

Soit la réaction $RX + NaI \rightarrow RI + NaX$. Si $[NaI] = [RX] = c$, donner la relation reliant c au temps.

Le but de ce TP est de déterminer les valeurs des constantes de vitesses dans différents solvants et à différentes températures et d'interpréter les résultats obtenus.

2) Étalonage

On commence par préparer des solutions de NaI dans l'acétone à des concentrations connues pour une température déterminée.

Pour ce faire, on dispose d'une solution de NaI dans l'acétone, environ 0.5 M (titre exact fourni avec 3 chiffres significatifs). On prélève des volumes v et on complète à 25 mL avec de l'acétone de façon à obtenir des concentrations diverses (on utilisera une micropipette pour les petits volumes, une burette pour les autres).

Compléter le tableau suivant :

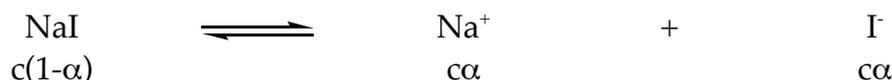
v (mL)	0,100	0,200	0,800	2,00	7,00	14,00	20,00
$[NaI]$ (mol/L)							
γ (mS/cm)							

Les volumes v sont là à titre indicatif, on peut utiliser d'autres valeurs approchées mais connues avec précision.

On utilisera un conductimètre muni d'une sonde permettant de mesurer la température.

Les fioles jaugées indiquent le volume de liquide qu'elle contiennent à 25°C. Vous allez les remplir à une température voisine de 20°C et les porter à une température T. On peut négliger, en première approximation la dilatation du verre, en revanche, il faut tenir compte de celle de l'acétone. On trouve, pour l'acétone : $V=V_0(1+1,43.10^{-3}T)$ avec T en °C. Calculer le volume effectif à la température T.

L'acétone est un solvant peu dissociant :



On a donc : $K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ avec $\alpha \neq 0$ soit $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$.

On a donc $\gamma = \Lambda c\alpha = \Lambda\sqrt{Kc}$ soit $\gamma = k\sqrt{c}$.

Tracer $\sqrt{[\text{NaI}]}$ en fonction de γ . Donner l'équation de la droite obtenue.

Ces mesures doivent être réalisées dans un bain thermostatique. S'il y a plusieurs groupes faisant ce TP chacun essaiera une température différente : 20, 30, 40 °C.

3) Étude cinétique

Dans une fiole jaugée de 25 mL on pèse une quantité de matière égale de 1-bromobutane et d'iodure de sodium (environ exactement 10 mmol). On complète au trait de jauge avec de l'acétone préalablement placé au bain thermostatique à la température de l'expérience.

On mesure γ en fonction du temps.

Remplir le tableau :

t (min)			
γ (mS/cm)			
[NaI] (mol/L)			
1/[NaI]			

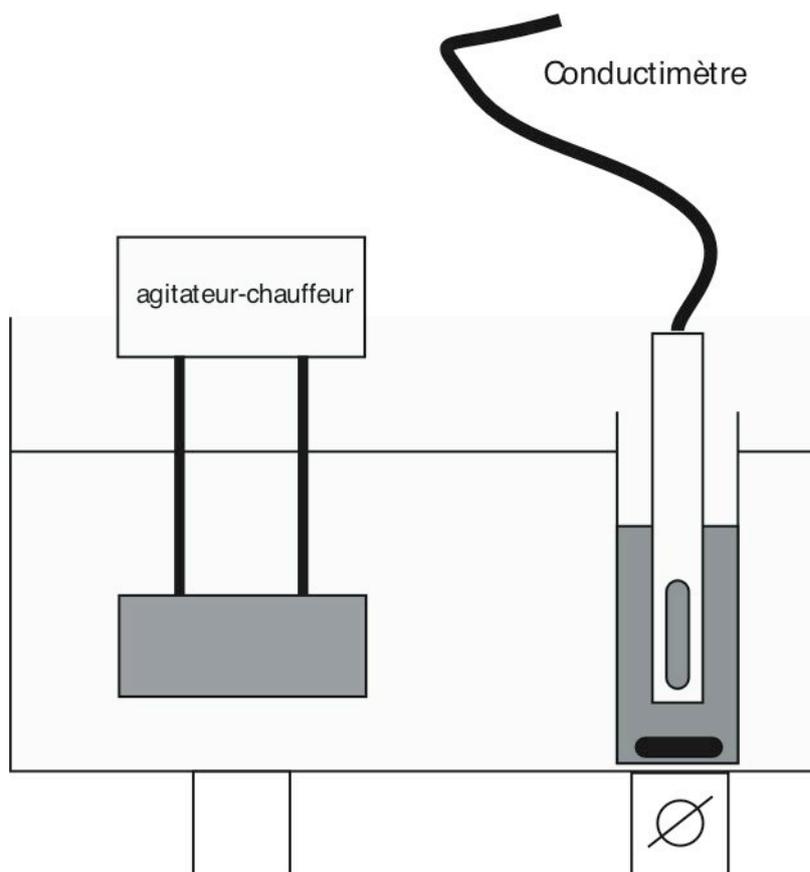
On fera une mesure toutes les minutes environ.

Vérifier la loi de vitesse démontrée précédemment. En déduire la constante de vitesse de la réaction à la température considérée.

Chaque groupe réalisera l'expérience à une température différente.

Attention : les cuves sont en polycarbonate, un polymère qui supporte très mal l'acétone ! On fera donc très attention à ne pas projeter de ce solvant sur les parois.

Déterminer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.



4) Exploitation

Toutes les valeurs ci-dessous sont données à 40°C.

Dans l'acétone

2-bromobutane

$$k = (0,879 \pm 0,115) \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

1-chlorobutane

$$k = (0,155 \pm 0,045) \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dans l'acétonitrile

1-bromobutane

$$k = (8,24 \pm 0,23) \cdot 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Comparer ces résultats avec ceux que vous avez obtenus et commenter.