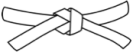


Cinétique chimique

Travailler avec vos cours et TD ouverts est **chaudement recommandé** : un DM est un entraînement, pas une évaluation. Réfléchir ensemble est une bonne idée, mais le travail de rédaction doit être individuel. En cas de besoin, **n'hésitez pas à me poser des questions** lors des séances de soutien ou à la fin d'un cours.

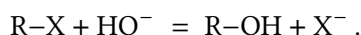
Ceinture		Travail à réaliser
	Ceinture blanche	En entier
	Ceinture jaune	En entier
	Ceinture rouge	En entier
	Ceinture noire	En entier



Flasher ou cliquer pour accéder au corrigé

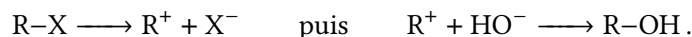
Hydrolyse d'halogénoalcane

L'une des applications importantes de la cinétique chimique est la validation de mécanismes réactionnels, c'est-à-dire du déroulement de la transformation chimique à l'échelle microscopique. Cet exercice se propose de l'illustrer à partir de l'hydrolyse d'halogénoalcane. Un halogénoalcane, noté symboliquement R-X, est un alcane R dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par un halogène X (X désignant F, Cl, Br ou I). Son hydrolyse consiste à remplacer l'halogène X par un groupement -OH par réaction avec des ions hydroxyde HO⁻, selon l'équation-bilan



Deux mécanismes sont en concurrence :

- substitution nucléophile de type 1 (abrégé S_N1) : la transformation se déroule en deux étapes, avec passage par un intermédiaire réactionnel :



La première étape étant la plus lente, elle impose sa cinétique, et la loi de vitesse devient indépendante de [HO⁻] qui n'intervient pas lors de cette étape :

$$v = k[\text{RX}]^n.$$

- substitution nucléophile de type 2 (abrégé S_N2), qui se déroule en une seule étape, avec une loi de vitesse dépendant des deux concentrations

$$v = k[\text{RX}]^p[\text{HO}^-]^q$$

On cherche à identifier le mécanisme d'hydrolyse de deux halogénoalcane : le 1-bromopropane (C₂H₅)CH₂Br, où le brome se trouve sur un atome terminal de la chaîne carbonée, et le 2-bromo-2-méthylpropane (CH₃)₃CBr, où il se trouve sur un atome de carbone au centre de la chaîne carbonée. Les deux réactions sont étudiées dans un mélange eau/acétone, en présence d'ions hydroxyde apportés par de la soude (Na⁺ + HO⁻). Dans les conditions expérimentales utilisées, les réactions de substitution sont les seules réactions significatives.

1 - Justifier que la réaction peut être suivie par conductimétrie. Montrer que la concentration en ions hydroxyde à tout instant [HO⁻](t) peut se déduire de la mesure de la conductivité σ(t) et des concentrations initiales.

A - Hydrolyse du 1-bromopropane

On mesure la vitesse initiale de la réaction pour différentes concentrations initiales des deux réactifs.

Expérience	$[\text{RBr}]_0$ (mmol · L ⁻¹)	$[\text{HO}^-]_0$ (mmol · L ⁻¹)	v_0 (μmol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
❶	5,0	5,0	2,0
❷	10,0	5,0	4,0
❸	20,0	5,0	8,0
❹	5,0	10,0	4,0
❺	5,0	20,0	8,0
❻	10,0	10,0	8,0

2 - En utilisant certaines des expériences référencées ci-dessus, déterminer comment la vitesse initiale v_0 dépend de la concentration initiale en 1-bromopropane $[\text{RBr}]_0$. Même question pour la concentration initiale en ion hydroxyde $[\text{HO}^-]_0$.

3 - En déduire une hypothèse sur le type de mécanisme que semble suivre l'hydrolyse du 1-bromopropane, la valeur du/des ordre(s) partiel(s) et global de la réaction, et la valeur de la constante de vitesse k .

Pour valider cette loi de vitesse à tout instant, on mesure la concentration $[\text{HO}^-](t)$ au cours du temps pendant l'expérience ❻.

t (s)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$[\text{HO}^-](t)$ (mmol · L ⁻¹)	10,00	8,33	7,14	6,25	5,56	5,00	4,55	4,17	3,85

4 - Établir l'expression attendue de $[\text{HO}^-](t)$ compte tenu de la loi de vitesse supposée et des conditions expérimentales.

5 - Conclure sur la validité de l'hypothèse en vous appuyant sur une représentation graphique. La courbe sera tracée sur la copie, et les valeurs utiles calculées à la calculatrice.

B - Hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane

On réitère l'étude en remplaçant le 1-bromopropane par du 2-bromo-2-méthylpropane dans des conditions expérimentales analogues à celles de l'expérience ❻ précédente, c'est-à-dire avec $[\text{HO}^-]_0 = [\text{RBr}]_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t (s)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
$[\text{HO}^-](t)$ (mmol · L ⁻¹)	10,00	8,20	6,75	5,50	4,52	3,71	3,04	2,47	2,04

6 - En s'appuyant sur une représentation graphique, montrer que la réaction ne peut pas être modélisée par une S_N2.

7 - Toujours en s'appuyant sur une courbe, montrer que les résultats expérimentaux sont en revanche compatibles avec un mécanisme de type S_N1 d'ordre global 1. Déterminer la constante de vitesse de la réaction.