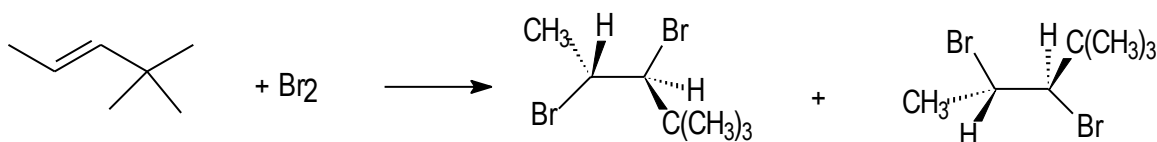


Etude de l'addition de Br₂ sur le (E)- 4,4-diméthylpent-2-ène (composé1)

A) Mode opératoire : Les quatre expériences désignées par A1, A2, A3, A4 sont réalisées dans des réacteurs protégés de la lumière et maintenus à 25°C. il contiennent au départ de l'alcène dans du chloroforme. On ajoute en une seule fois du dibrome en solution dans du chloroforme de façon à obtenir des concentrations initiales en alcène et en dibrome, notées [Alc]₀ et [Br]₀. La réaction démarre instantanément et on suit l'évolution de la concentration en dibrome par spectrophotométrie. Le résultat chimique est l'obtention spécifique et quantitative des deux produits d'addition selon l'équation –bilan suivante :



Les résultats cinétiques sont consignés dans les tableaux suivants :

Tableau 1 : expérience A1

conditions	[Alc] ₀ = 3.10 ⁻² molL ⁻¹ [Br ₂] ₀ = 3.10 ⁻⁴ molL ⁻¹							
t(min)	0	1	5	10	20	40	60	120
[Br ₂]. 10 ⁴ molL ⁻¹	3	2,96	2,80	2,62	2,29	1,75	1,33	0,594

Tableau 2 : expérience A2

conditions	[Alc] ₀ = 6.10 ⁻² molL ⁻¹ [Br ₂] ₀ = 3.10 ⁻⁴ molL ⁻¹
	Les résultats sont cohérents avec ceux de l'expérience A1, mais le temps de demi réaction a pour valeur t _{1/2} = 25,6 min

Tableau 3 : expérience A3

conditions	[Alc] ₀ = 1,2 molL ⁻¹ [Br ₂] ₀ = 6.10 ⁻² molL ⁻¹						
t(s)	0	30	60	120	180	240	360
[Br ₂]. 10 ² molL ⁻¹	6	4,2	3,2	2,2	1,67	1,35	0,97

Tableau 4 : expérience A4

conditions	[Alc] ₀ = 6.10 ⁻² molL ⁻¹ [Br ₂] ₀ = 3.10 ⁻⁴ molL ⁻¹
	Les résultats sont cohérents avec ceux de l'expérience A3, mais le temps de demi réaction a pour valeur t _{1/2} = 35 s

A1) Donner la représentation de Newmann des deux produits obtenus et préciser la configuration absolue des deux carbone asymétriques. Quelle est la relation d'isomérisie qui existe entre ces deux molécules ?

A2) Dédurre des quatre expériences les expressions des lois de vitesse :

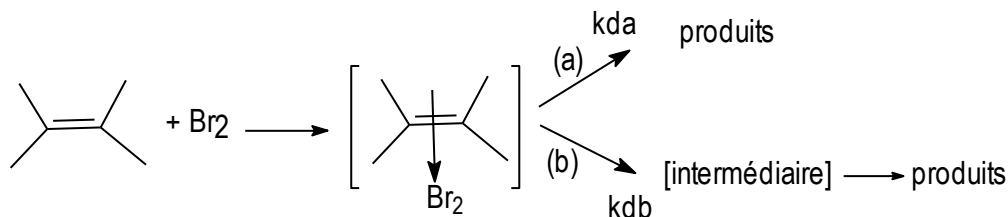
a) v₁ correspondant aux expériences A1 et A2

b) v₂ correspondant aux expériences A3 et A4.

Préciser dans chaque cas les unités des constantes de vitesse , l'unité de temps étant la seconde.

B) Interprétation des résultats :

Les auteurs qui ont étudié le sujet sont unanimes à considérer une première étape consistant à la formation d'un complexe, noté C, en équilibre rapide avec les composés de départ. L'étape lente se situe donc lors de la destruction de C qui peut se faire selon deux processus, a et b, mettant en jeu les constantes de vitesse k_{da} et k_{db} , selon les deux dissociations possibles de ce complexe :



B1- Exprimer les vitesses de réaction v_1 et v_2 en fonction de la concentration du complexe C, notée $[C]$, de k_{da} et k_{db} , ainsi que de K, constante thermodynamique de formation du complexe C.

B2- En déduire lequel des deux processus est majoritaire aux faibles concentrations de dibrome et lequel est majoritaire aux fortes concentrations du même réactif. Détailler les deux mécanismes.

B3- Pour des concentrations intermédiaires en dibrome, les deux processus interviennent simultanément. Le suivi de la même réaction, menée dans le chloroforme avec les concentrations initiales suivantes : $[\text{Lac}]_0 = 8.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{Br}_2]_0 = 1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ montre que la vitesse de réaction varie de la façon suivante avec la concentration de dibrome :

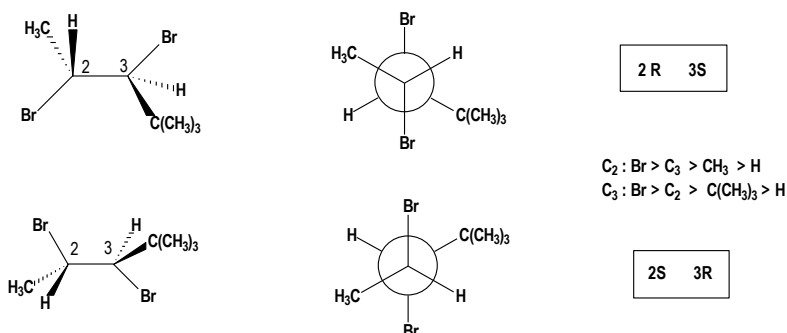
Tableau 5 :

$[\text{Br}_2]. 10^2 \text{ mol L}^{-1}$	4	3	2	1
$v.10^3 (\text{mol}^{-1} \text{ L min}^{-1})$	0,247	1,44	0,71	0,247

Retrouver à partir de ces résultats les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_2 obtenues dans la partie A.

Extrait Centrale , P , 1992

A1). Représentations de Newmann :



Les deux composés sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir : ils ne peuvent pas être énantiomères et donc ils sont diastéréoisomères.

I.A.2)

• Expériences 1 et 2 : En se référant aux conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisées les expériences A1 et A2, on constate que l'alcène est introduit en large excès par rapport au dibrome ; on a $[\text{Alc}]_0 > 100 [\text{Br}_2]_0$. On peut donc appliquer la dégénérescence d'ordre.

Supposons que la loi de vitesse se mette sous la forme $v_1 = k_1 [\text{Alc}]^a [\text{Br}_2]^b$; en utilisant la dégénérescence d'ordre, cette loi de vitesse peut se réécrire $v_1 = k_{\text{app}} [\text{Br}_2]^b$ avec $k_{\text{app}} = k_1 [\text{Alc}]_0^a$

Pour déterminer l'ordre partiel par rapport au dibrome b, on applique alors la méthode intégrale

Cette méthode consiste à faire une hypothèse sur la valeur de l'ordre et à la vérifier ensuite à partir des données expérimentales en se ramenant au tracé d'une droite .

Ainsi , par exemple , on peut faire l'hypothèse : $b = 1$

Dans ces conditions , on a $v_1 = k_{app}[Br_2]$; or par définition $v_1 = -\frac{d[Br_2]}{dt}$. On obtient après résolution de l'équation différentielle : $\ln[Br_2] - \ln [Br_2]_0 = -k_{app} t$.

La vérification graphique consiste à tracer les variations de $\ln[Br_2]$ ou de $(\ln[Br_2] - \ln [Br_2]_0)$ en fonction du temps .

On obtient une droite : l'hypothèse d'ordre 1 est bonne et on en déduit la valeur de k_{app} .

$$k_{app} = - \text{coefficient directeur de la droite} = 0,013 \text{ min}^{-1} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

En conclusion , pour les deux expériences A_1 et A_2 , la loi de vitesse s'exprime selon $v_1 = k_{app} [Br_2]$.

D'autre part , la valeur de k_{app} dépend de la valeur initiale de la concentration en alcène ; ceci va permettre

de déterminer l'ordre partiel par rapport à l'alcène : $\frac{k_{app,A1}}{k_{app,A2}} = \frac{k[Alc]_{0,A1}^a}{k[Alc]_{0,A2}^a} = \left(\frac{[Alc]_{0,A1}}{[Alc]_{0,A2}} \right)^a$

La constante de vitesse pour l'expérience A_2 se déduit du temps de demi-réaction . En effet , la réaction étant d'ordre 1 , on a $t_{1/2} = \ln 2 / K_{app}$

$$\text{A.N. : } k_{app A2} = \ln 2 / 25,6 = 0,027 \text{ min}^{-1}$$

Ainsi quand on double la concentration en alcène , on double aussi la valeur de la constante : on en déduit $a \approx 1$

Finalement

$$v_1 = k_1 [Alc][Br_2] \text{ et } k_1 = 0,451 \text{ min}^{-1} = 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

• Pour les expériences A_3 et A_4 , on adopte la même démarche. L'alcène étant toujours introduit en large excès , on pose $v_2 = k'_{app} [Br_2]^b$ avec $k'_{app} = k_2 [Alc]^a$

L'hypothèse $b = 1$ n'est pas vérifiée à partir des valeurs expérimentales .

On fait alors l'hypothèse $b = 2$, on obtient l'expression de la concentration en brome $\frac{1}{[Br_2]} = \frac{1}{[Br_2]_0} + k'_{app} t$

On trace les variations de $1 / [Br_2]$ en fonction de t on trouve une droite

On en déduit que $b = 2$ et $k'_{app} =$ coefficient directeur de la droite .

Le temps de demi réaction s'exprime alors selon $t_{1/2} = 1 / (k'_{app} [Br_2]_0)$

Applications numériques

Expérience 3 : $k'_{app} =$

$$\text{Expérience 4 : } k'_{app} = 1 / t_{1/2} [Br_2]_0 = 1 / 35 * 3 \cdot 10^{-4} = 95,23 \text{ mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$$

$$\text{Finalement : } v_2 = k_2 [Alc][Br_2]^2 \text{ et } k_2 = 0,2 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

I.B. Interprétation des résultats

La vitesse de la réaction entre l'alcène et le dibrome s'identifie à la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme , c'est à dire à la vitesse de dissociation du complexe C .

Considérons que la vitesse se mette sous la forme $v_1 = k_1 [Alc][Br_2]$, une seule molécule de Br_2 suffit à priori pour passer de l'alcène aux produits. Or la formation du complexe nécessite déjà une mole de Br_2 . Il faut donc dans ce cas envisager que le complexe évolue vers une nouvelle espèce qui elle sera capable de donner le dérivé dibromé .

Ainsi on peut faire correspondre la première loi de vitesse au processus b .

Pour le processus b , on a $v = kdb [C]$

Or , pour l'équilibre rapide , la constante d'équilibre s'exprime selon : $K = \frac{[C]}{[Alc][Br_2]}$, d'où

$v = kdb K[Alc][Br_2]$; on retrouve alors l'expression de v_1 avec $k_1 = kdb K [Alc][Br_2]$

Par élimination la deuxième loi de vitesse correspond au processus a . Le dibrome n'intervient pas seulement dans l'étape de formation du complexe mais aussi dans l'étape $C \rightarrow \text{produits}$. Dans ces conditions , la vitesse de dissociation s'exprime selon $v = k_d [C][Br_2]$ soit encore $v = k_d K [Alc][Br_2]^2$; on retrouve l'expression déduite de l'expérience avec $k_2 = k_d K$.

I.B2 conformément à ce qui précède , le processus a est observé pour les fortes concentrations ; le processus b est observé pour les faibles concentrations .

Mécanismes :

Pour le processus b , l'intermédiaire n'est autre que l'ion ponté bromonium décrit dans le document de l'exercice 1

I.B.3) A ce niveau , on tient compte simultanément des deux processus . La vitesse de la réaction s'exprime alors selon

$$v = k_1 [Alc][Br_2] + k_2 [Alc][Br_2]^2$$

$$\text{On a par définition } v_1 = - \frac{d[Br_2]}{dt}$$

Enfin , en introduisant l'avancement volumique de la réaction x , on peut dresser le bilan de matière suivant : $[Alc] = [Alc]_0 - x$, $[Br_2] = [Br_2]_0 - x$

Par ailleurs on peut constater que $[Alc]_0 = 2 [Br_2]_0$; on pose $[Br_2]_0 = b$

$$\text{On obtient } v = k_1 (2b - x)(b - x) + k_2 (2b - x)(b - x)^2$$

$$\text{Soit } \frac{v}{(2b-x)(b-x)} = k_1 + k_2(b-x)$$

Pour déterminer k_1 et k_2 , on trace les variations du rapport précédent en fonction de $(b-x) = [Br_2]$: k_1 correspondra à l'ordonnée à l'origine et k_2 au coefficient directeur de la droite obtenue

Graphiquement on obtient : **$k_1 = 0,405 \text{ min}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$ et $k_2 = 0,16 \text{ s}^{-1}\text{mol}^{-2}\text{l}^2$**

..... l'accord avec les valeurs déterminées dans la première partie n'est pas parfait .