

DS de Chimie n°5
Samedi 8 février 2025
Durée : 2h30

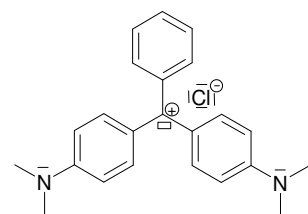
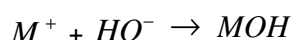
CALCULATRICES AUTORISEES

PROBLEME 1 : Suivi cinétique de la décoloration du vert malachite en milieu basique

Toutes les manipulations sont réalisées à 25°C.

Le vert malachite ($M^+ + Cl^-$) représenté ci-contre – ou violet d'aniline – a été utilisé pour traiter les infections fongiques et bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson.

En milieu basique, les ions hydroxyde HO^- peuvent se fixer sur le carbocation M^+ , entraînant la décoloration de la solution suivant une réaction supposée totale :

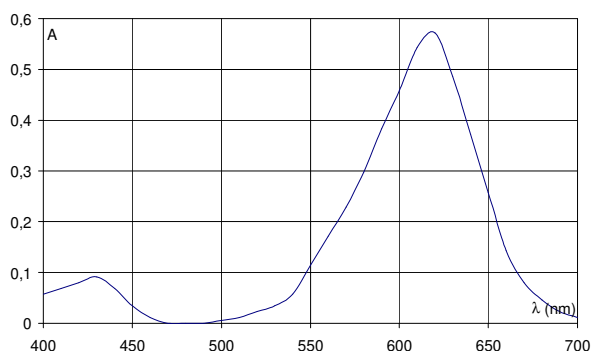


1. Détermination du coefficient d'absorption molaire du vert malachite

Q1. Expliquer la stabilité particulière de ce carbocation. On discutera notamment de l'influence des fonctions amine.

Q2. Enoncer la loi de Beer-Lambert, en nommant les paramètres qui y apparaissent et en spécifiant pour chacun d'eux une unité.

Q3. Nommer la courbe représentative de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . Rappeler pourquoi on choisit en général la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale lorsque l'on cherche à vérifier la loi de Beer-Lambert.

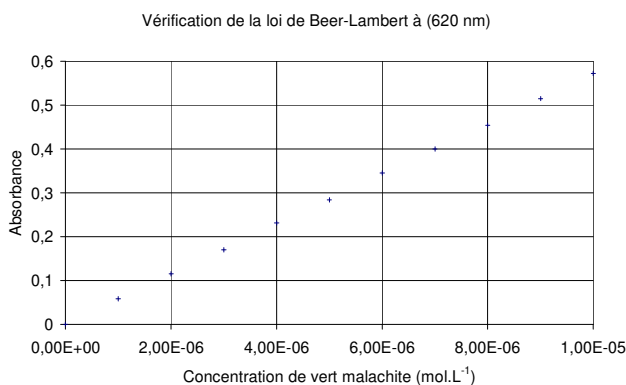


Concentration de vert malachite : $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

A partir d'une solution mère de concentration $C_M = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, on prépare plusieurs solutions filles pour lesquelles on mesure l'absorbance à $\lambda = 620 \text{ nm}$ dans des cuves de largeur $\ell = 1,00 \text{ cm}$ après avoir fait le blanc avec le solvant.

Q4. Expliquer comment préparer (matériel, rinçage, mode opératoire) la solution fille de concentration $C_F = 1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Q5. Indiquer si la loi de Beer-Lambert est vérifiée et, le cas échéant, déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ du vert malachite.



2. Détermination de la loi de vitesse

On prépare initialement un mélange de volume supposé constant, en introduisant :

- 20,0 mL d'une solution de vert malachite de concentration $C_1 = 7,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 75,0 mL d'eau ;
- puis 5,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On déclenche simultanément le chronomètre.

On mesure l'évolution temporelle de l'absorbance à $\lambda = 620 \text{ nm}$. On considèrera dans la suite que seul le vert malachite absorbe de façon notable en solution.

On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à l'ion hydroxyde HO^- et un ordre β par rapport à l'ion M^+ . α et β sont pris entiers. On admet par ailleurs que la vitesse volumique de réaction ne dépend pas d'autres concentrations que celles de ces deux réactifs.

Q6. Proposer une expression de la loi de vitesse, en notant k la constante de vitesse.

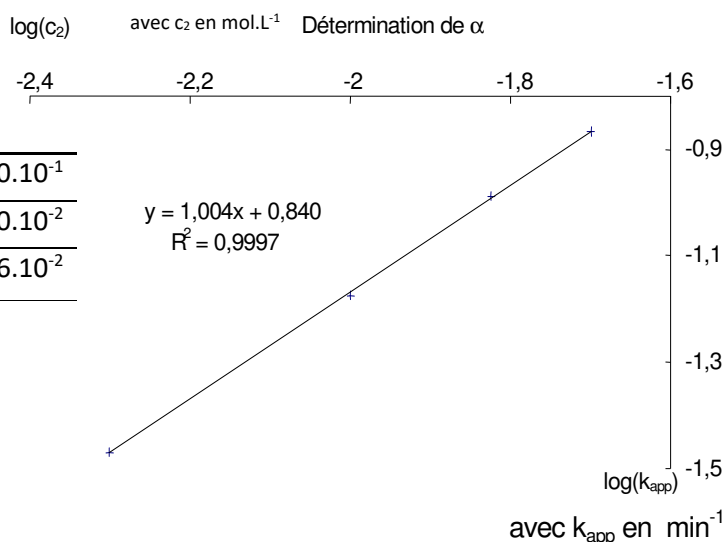
Q7. On note c_1 et c_2 les concentrations effectives initiales dans le mélange en vert malachite et en ions hydroxyde respectivement. Donner une expression simplifiée de la loi de vitesse, en notant k_{app} la constante de vitesse apparente.

$t \text{ (min)}$	0	2	4	6	8	10	12	14	16
A	0,858	0,801	0,749	0,698	0,652	0,612	0,571	0,532	0,498
$[\text{M}^+] \text{ (}\mu\text{mol.L}^{-1}\text{)}$	c_1	14,0	13,1	12,2	11,4	10,7	9,98	9,30	8,70

Q8. Montrer que les données ci-dessus permettent de vérifier que $\beta = 1$ et de trouver la valeur de k_{app} .

De nouvelles expériences sont réalisées, en faisant varier la concentration C_2 en ions hydroxyde. Les résultats obtenus sont tabulés ci-dessous.

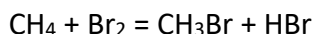
$C_2 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$
$c_2 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$
$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$10,3 \cdot 10^{-2}$	$13,6 \cdot 10^{-2}$



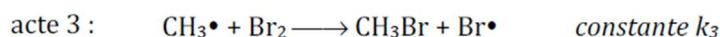
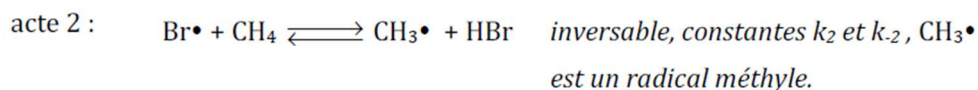
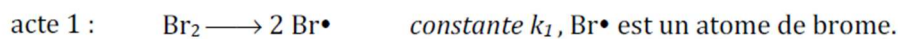
Q9. Montrer que la courbe ci-contre permet de trouver les valeurs de α et de k . Indiquer les résultats obtenus en précisant les unités.

PROBLEME 2 : Bromation du méthane

On étudie la bromation du méthane (tous les composés sont gazeux) dont le bilan est :



Le mécanisme proposé est le suivant :



1. A quelle catégorie appartient ce mécanisme ?
2. Appliquer l'AEQS à chaque composé intermédiaire et écrire les équations correspondantes.
3. En déduire les expressions des concentrations des intermédiaires en fonction des constantes de vitesse et des concentrations des composés en réaction.
4. Etablir l'expression de la vitesse de formation du bromométhane CH_3Br .
5. La réaction admet-elle un ordre courant ? Un ordre initial ?
6. Pour vérifier la loi de vitesse établie à la question 4., on étudie la vitesse initiale de la réaction pour des mélanges de dibrome et de méthane de concentrations variables. Soit v_0 la vitesse initiale mesurée pour une concentration initiale commune C_0 en méthane et en dibrome.
On recommence l'expérience en prenant $[\text{CH}_4] = C_0$ et $[\text{Br}_2] = 4 C_0$. On mesure $v_0' = 2 v_0$.
On recommence l'expérience en prenant $[\text{CH}_4] = 2 C_0$ et $[\text{Br}_2] = C_0$. On mesure $v_0'' = 2 v_0$.
Déterminer les ordres partiels initiaux à partir de ces expériences.
7. Expliquer clairement en quoi ces faits confirment ou infirment la loi trouvée à la question 4. Conclure sur la validité du mécanisme proposé.

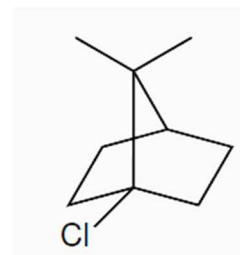
PROBLEME 3 : Réaction du 2-bromo-2,3-diphénylbutane

Le 2-bromo-2,3-diphénylbutane, soumis à l'action d'une base forte comme la soude, perd l'équivalent d'une molécule de bromure d'hydrogène par une réaction d'ordre global 2.

- 1) En utilisant la représentation de Cram ou de Newman, représenter les différents stéréoisomères de configuration du 2-bromo-2,3-diphénylbutane en indiquant leur stéréochimie. Préciser les relations de stéréoisomérisie.
- 2) Quel est le nom de la réaction qui se produit ? Donner son équation bilan et justifier précisément l'ordre observé.
- 3) Déduire, pour chacun des stéréoisomères le(s) dérivé(s) éthylénique(s) obtenu(s). Justifier votre réponse. Si plusieurs produits sont obtenus, indiquer le majoritaire.
- 4) Le produit majoritaire de cette réaction est particulièrement stable. Justifier cette stabilité particulière.
- 5) La réaction est-elle régiosélective ? Justifier.
- 6) La réaction est-elle stéréosélective ? Stéréospécifique ? Enantiospécifique ? Diastéréospécifique ?
- 7) Pour réaliser cette réaction on peut utiliser de la soude ou de la potasse par exemple. Proposer deux autres bases utilisables pour cette réaction en indiquant si elles seraient un choix meilleur ou moins bon que la soude.

PROBLEME 4 : Question ouverte : composé inerte

Le composé ci-contre est mis à réagir pendant 24 heures dans de la potasse alcoolique (KOH dissous dans EtOH). À la fin de l'expérience, le réactif n'a subi aucune transformation (ni substitution nucléophile, ni élimination). Proposer une explication.

**PROBLEME 5: Pour aller plus loin, mécanisme de substitution nucléophile aromatique**

- 1) Le phénol C_6H_5OH peut être obtenu par action de soude fondue ($T_f = 318^\circ C$) sur le chlorobenzène C_6H_5Cl . Écrire le bilan de la réaction. Pourquoi des conditions aussi dures sont-elles nécessaires ?
- 2) Deux mécanismes limites en deux étapes sont envisageables pour cette substitution nucléophile. Le groupe partant peut être éliminé avant l'attaque du nucléophile pour conduire à un intermédiaire réactionnel de formule brute C_6H_4 . On parle alors de mécanisme par élimination-addition. Alternativement, le groupe partant peut être éliminé après l'attaque du nucléophile, et on parle alors de mécanisme par addition-élimination. Détailler ces mécanismes.
- 3) Lorsqu'on utilise du chlorobenzène dont seul le carbone 1 est marqué au carbone 14 radioactif, on obtient un mélange de phénols marqués en position 1 (56 %) et en position 2 (44 %). En déduire le mécanisme mis en jeu.

