

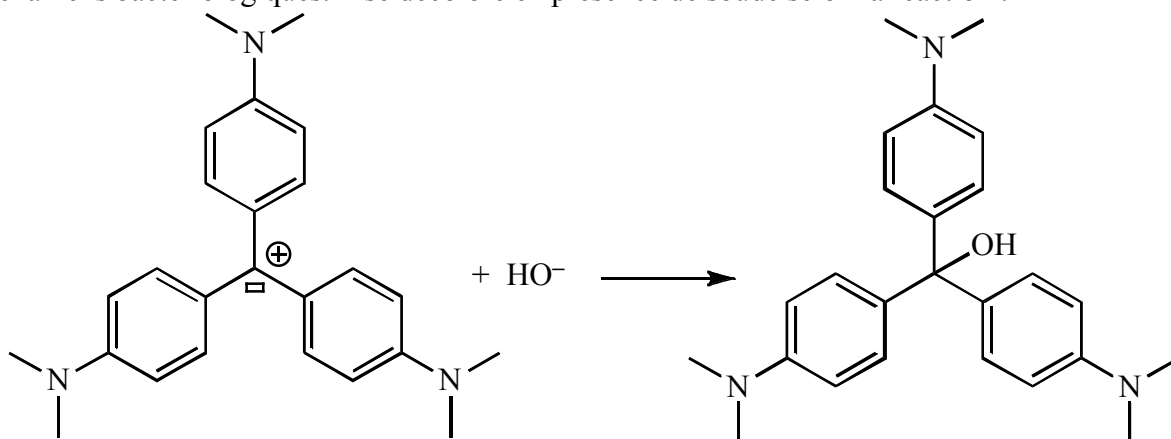
CINÉTIQUE : RÉACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

Buts des manipulations

Les dérivés halogénés des alcanes $R-X$ peuvent réagir avec des nucléophiles pour subir des réactions de substitution nucléophile ou S_N . Des études ont montré qu'il existe deux mécanismes limites appelés S_N1 et S_N2 . Le but de ce TP est d'établir les lois cinétiques de réactions de S_N .

I. Décoloration du cristal violet

Le cristal violet ($C_{25}H_{30}N_3^+ Cl^-$, $M = 407,5 \text{ g.mol}^{-1}$) est un colorant utilisé pour le diagnostic lors d'examen bactériologiques. Il se décolore en présence de soude selon la réaction :



Le carbocation initial (très stabilisé), noté C^+ par la suite, est violet. L'alcool obtenu, noté I, est quant à lui incolore. Cette réaction sera donc notée :



On cherche à vérifier que cette réaction admet un ordre 1 par rapport à C^+ et un ordre 1 par rapport à HO^- . On dispose pour cela d'une solution de chlorure du cristal violet à $6,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), de soude à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et de soude à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (consulter les valeurs précises des concentrations sur les bouteilles).

Tout le matériel présent au laboratoire du lycée est également disponible. Liste non exhaustive : millivoltmètre, conductimètre, pH-mètre, spectrophotomètre, diverses électrodes, cellule de conductimétrie, tubes à essais, burette de 25 mL, fioles jaugées de 50 et 100 mL, pipettes jaugées de 1, 5, 10 et 20 mL, pipette graduée de 10 mL, erlenmeyers de 50 et 100 mL, béchers de 50 et 100 mL, verres à pied, entonnoirs, pipettes Pasteur, cuves pour spectrophotométrie, barreaux aimantés, agitateurs magnétiques, thermomètre, chronomètre, etc.

1) Proposer une méthode précise (quantité des réactifs à introduire, puis méthode détaillée pour le suivi de la réaction) pour vérifier que l'ordre partiel vaut 1 par rapport à C^+ .

APPELER LE PROFESSEUR AVANT D'EFFECTUER LES MANIPULATIONS.

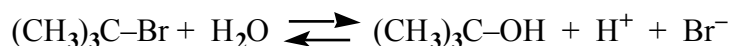
2) Proposer ensuite une méthode précise pour déterminer l'ordre partiel par rapport à HO^- et estimer la constante de vitesse k de la réaction.

APPELER LE PROFESSEUR AVANT D'EFFECTUER LES MANIPULATIONS.

3) Exploiter les résultats obtenus : déterminer les ordres partiels et évaluer la constante de vitesse k de la réaction. Commenter vos résultats.

II. Substitution nucléophile de type 1 : hydrolyse du bromure de tertibutyle

Les halogénures d'alkyles tertiaires, très encombrés stériquement et dont le carbocation est stabilisé par 3 effets inductifs donneurs de groupements alkyle, réagissent selon une S_N1 . L'exemple étudié est :



1) Protocole et manipulation

Proposer une méthode succincte pour suivre la cinétique de la réaction selon le protocole décrit ci-après.

APPELER LE PROFESSEUR AVANT D'EFFECTUER LES MANIPULATIONS.

Protocole :

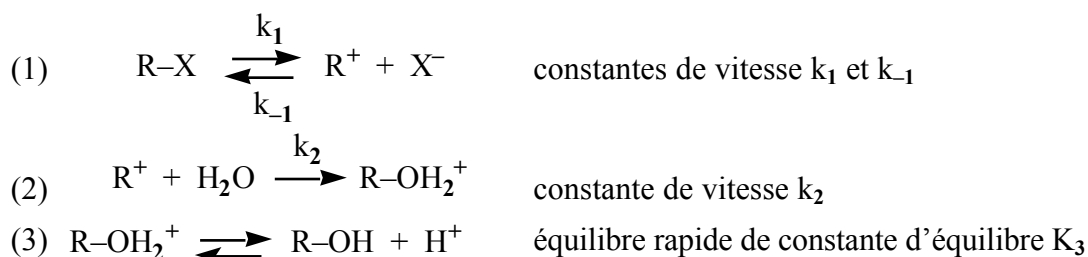
Préparer 50 mL d'un mélange H_2O / EtOH 30/70 (solvant S) et l'introduire dans un bécher. Ajouter au temps $t = 0$ (qu'il n'est pas nécessaire de repérer), quelques gouttes de $\text{tBu}-\text{Br}$ puis effectuer les mesures envisagées **exactement** toutes les 2 minutes pendant environ 30 min. Relever la température (facteur cinétique) au cours de la manipulation.

2) Exploitation des résultats

Déterminer l'ordre et la constante de vitesse k . Commenter.

3) Validation du mécanisme réactionnel

La réaction étudiée est une réaction complexe, qui se décompose donc en plusieurs étapes. On propose le mécanisme suivant, RX désignant le dérivé halogéné :



Peut-on appliquer l'AEQS au carbocation R^+ ?

À l'aide du mécanisme proposé ci-dessus, déterminer la loi de vitesse de la réaction entre le dérivé halogéné et l'eau.

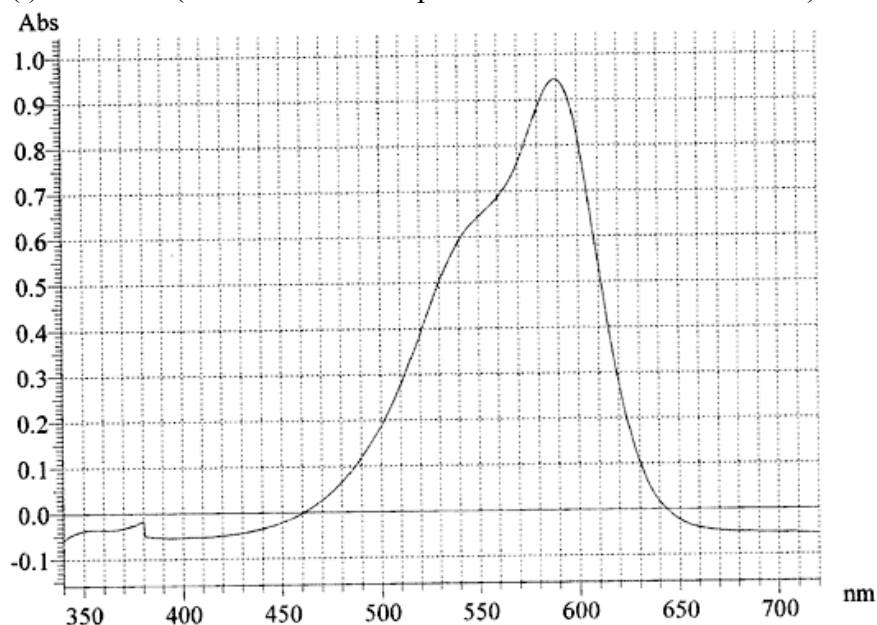
Dans quelle condition la cinétique de la réaction obéit-elle bien à une loi du premier ordre correspondant aux résultats expérimentaux ? Conclure.

MODES OPÉRATOIRES ET EXPLOITATION DES RÉSULTATS

I. Décoloration du cristal violet

1) Détermination de l'ordre partiel par rapport à C^+ : mode opératoire

En présence d'un large excès de soude, on peut vérifier que l'ordre est 1 par rapport à C^+ en mesurant $A = f(t)$ à 590 nm (maximum d'absorption du carbocation C^+ étudié).



Spectre d'absorption d'une solution de cristal violet à 6,0 mg.L⁻¹

– Pour les premiers utilisateurs :

- 1) Vérifier que l'imprimante Samsung CLP550 est prête
- 2) Allumer le spectrophotomètre HITACHI et le module (pilote on/off et agitation start, régler la vitesse sur slow).
- 3) Allumer l'ordinateur PC et l'écran.
- 4) Lancer le logiciel **UV Solutions**, situé sur le bureau. Le logiciel effectue l'initialisation du spectrophotomètre : « Initializing »
- 5) Attendre la fin de l'initialisation : « Ready »
- 6) Dans le bandeau vertical de droite, sélectionner **Method**. Une fenêtre Analysis Method s'ouvre, cliquer sur **Load**. Choisir le fichier méthode **CRISTAL_VIOLET_TP.uvm** dans l'arborescence (Mes documents\HITACHI\CRISTAL VIOLET\METHODES CV) puis cliquer sur **Ouvrir**.
- 7) (Les paramètres d'acquisition, d'affichage et d'impression sont programmés). Cliquez sur **OK**.

– Pour tous les utilisateurs :

- 8) Ouvrir le capot du spectrophotomètre et placer dans la cuve 1 : NaOH à 0,01 mol.L⁻¹ ;
dans la cuve 2 : C^+ à 6 mg.L⁻¹.

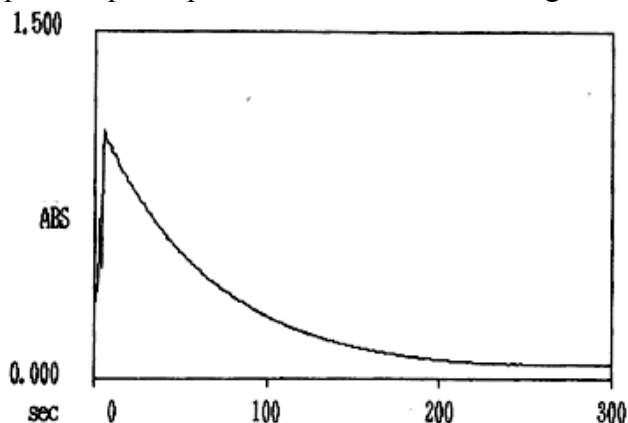
Ne pas remplir la cuve 2 et attention à ne pas mélanger les pipettes Pasteur !

Placer un petit barreau aimanté (très cher, ne pas l'égarer !) dans la cuve 2.

- 9) Placer la cuve 1 qui servira de référence dans le spectrophotomètre.
- 10) Ajouter quelques gouttes (4) de NaOH à 1 mol.L⁻¹ dans la cuve 2 et **EN MÊME TEMPS** cliquer sur le bouton **Measure** du logiciel. Placer le plus rapidement possible la cuve 2 devant le faisceau du spectrophotomètre et refermer le capot. Laisser la manipulation se dérouler et vérifier la température (paramètre cinétique à connaître !).
- 11) Après 300 secondes, la manipulation est finie et une nouvelle fenêtre de résultats apparaît. Pour imprimer la courbe et la liste de valeurs $A = f(t)$, cliquer sur **Report**, puis sur **Imprimer**. Régler les paramètres de l'impression (ici 2 pages par feuille, recto-verso bord court).

12) Verser les solutions usagées dans le grand bécher et mettre le barreau aimanté dans le bécher contenant NaOH. Ne pas éteindre les appareils le midi. Pour éteindre en fin de journée, quitter le logiciel UV Solutions, éteindre l'ordinateur, puis le spectrophotomètre et le module d'agitation.

Exemple de résultat expérimental :



2) Détermination de l'ordre partiel par rapport à HO^- : mode opératoire

Procéder de la même manière mais en utilisant 6 gouttes de NaOH (au lieu de 4).

3) Exploitation et compte-rendu

a) Exploiter les résultats obtenus : vérifier que l'ordre partiel par rapport à C^+ vaut bien 1 et donner la valeur de la constante apparente k_{app} . Justifier.

b) Deux expériences réalisées à $23,0^\circ\text{C}$ avec 4 gouttes de NaOH à 1 mol.L^{-1} (expérience 1), ou 6 gouttes de NaOH à 1 mol.L^{-1} (expérience 2) respectivement, ont donné les résultats suivants :

t (s)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
A (expérience 1)		0,857	0,825	0,793	0,764	0,735	0,707	0,680	0,655	0,630
A (expérience 2)		0,849	0,796	0,744	0,706	0,660	0,623	0,592	0,564	0,535

Évaluer l'ordre partiel par rapport à HO^- et la constante cinétique k de la réaction. Commenter.

c) Comment peut-on déterminer l'énergie d'activation de cette réaction ?

d) Expliquer la relative stabilité du carbocation C^+ . Pourquoi C^+ est-il coloré et I incolore ?

II. Substitution nucléophile de type 1 : hydrolyse du bromure de tertibutyle

1) On suit la cinétique de la réaction par conductimétrie puisque la réaction produit des ions alors que la solution initiale ne contient pas d'ions (donc très peu conductrice).

2) Exploitation des résultats

– Au temps t , quelle relation y a-t-il entre $[\text{H}^+]$ et $[\text{Br}^-]$? En déduire l'expression de la conductivité de la solution au temps t en supposant un ordre 1 par rapport au dérivé halogéné.

– Vérifier que l'ordre est bien 1 et déterminer la valeur de la constante de vitesse k_1 par la méthode de votre choix.

Exemple d'exploitation : les mesures ont été effectuées à des intervalles de temps réguliers Δt . Soit γ_n la mesure à l'instant t , γ_{n+1} la mesure à l'instant $t + \Delta t$, γ_{n+2} celle à l'instant $t + 2\Delta t$, etc... Montrer que si la cinétique est d'ordre 1 par rapport à R-Br , alors : $\gamma_{n+1} = \gamma_n \exp(-k_1 \Delta t) + \text{cte}$. Déduire alors du tracé de la courbe $\gamma_{n+1} = f(\gamma_n)$ la valeur de k_1 .