

Devoir surveillé n°3

Durée : 2h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Données pour l'ensemble du DS :

- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

I Etude d'une substitution nucléophile

On étudie dans cette partie la substitution du brome sur la molécule de bromoéthane par un ion hydroxyde HO^- . Le produit obtenu est l'éthanol.

I.1 Etude cinétique

On réalise la substitution à 25°C en mélangeant 10,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 10,0 mL d'une solution aqueuse de bromoéthane à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On détermine la concentration C en bromoéthane au cours de la réaction et on reporte les résultats dans le tableau suivant :

t (min)	30	60	90	120	150	180	210	240
C ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	7,64	5,81	4,48	3,38	2,54	1,99	1,57	1,09

L'expérience a été reproduite cinq fois, pour un total de six expériences, avec différentes valeurs de concentration initiale de soude C_o (calculées après le mélange). Les valeurs numériques des résultats obtenus lors des expériences sont stockées dans un programme python par 6 listes nommées `Temps`, `Exp1`, `Exp2`, `Exp3`, `Exp4`, `Exp5` et `Exp6`. On considère que la liste `DATA` contient les 7 listes mentionnées précédemment. Les constantes cinétiques apparentes suivantes ont été déterminées :

C_o ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
k' ($\cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	0,73	0,88	1,08	1,23	1,34

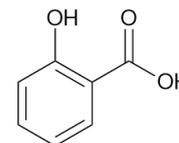
- I.1 Déterminer les concentrations initiales en réactif. En déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse de la réaction étudiée.
- I.2 Proposer un code python pour obtenir sur un même graphique les six courbes $C = f(t)$ pour chaque expérience.
- I.3 Démontrer l'expression $C=f(t)$ dans le cas :
 - a) D'un ordre partiel 0 associé au bromoéthane.
 - b) D'un ordre partiel 1 associé au bromoéthane.
 - c) D'un ordre partiel 2 associé au bromoéthane.
- I.4 A l'aide des données expérimentales, en déduire l'ordre partiel associé au bromoéthane et en déduire la valeur de la constante de vitesse apparente.
- I.5 A l'aide des données expérimentales, déterminer l'ordre partiel associé aux ions hydroxydes ainsi que la valeur de la constante cinétique de réaction.
- I.6 La même expérience réalisée à 40°C permet de déterminer une constante cinétique de réaction $k_{40} = 8,40 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En déduire l'énergie d'activation de la réaction.

I.2 Etude du mécanisme de la substitution

- I.7 Donner l'équation chimique associée à la transformation étudiée.
- I.8 Identifier la réactivité du bromoéthane utilisée dans la substitution étudiée.
- I.9 Identifier la réactivité de l'ion hydroxyde utilisée dans la substitution étudiée.
- I.10 On peut envisager le mécanisme de cette substitution en une ou deux étapes.
- Proposer un mécanisme en une étape permettant d'expliquer la substitution étudiée. On prendra soin de ne proposer que des formules de Lewis valides et de représenter toutes les flèches de déplacement d'électron nécessaires. L'étape doit être équilibrée en terme d'atomes et de charges.
 - Proposer un mécanisme en deux étapes permettant d'expliquer la substitution étudiée. On prendra soin de ne proposer que des formules de Lewis valides et de représenter toutes les flèches de déplacement d'électron nécessaires. Chaque étape doit être équilibrée en terme d'atomes et de charges.
 - On indique que dans le mécanisme à deux étapes, seule la première étape a une influence sur la vitesse de la réaction car elle est difficile. Justifier que cette étape est difficile.
 - Au vu des résultats de la partie précédente, en déduire quel mécanisme est valide dans la réaction étudiée.
- I.11 Identifier le mécanisme le plus adapté à la réaction d'ions hydroxyde sur le 1-bromo-1-phénylméthane. Justifier.

II Etude du partage de l'acide salicylique

On étudie l'acide salicylique, noté par la suite A, dont la structure est donnée ci-contre. On cherche à déterminer son coefficient de partage entre l'eau et le dichlorométhane.



- II.12 Donner le nom de l'acide salicylique dans la nomenclature officielle.

II.1 Détermination du coefficient de partage de l'acide salicylique

On propose le protocole suivant :

- Dans une ampoule à décanter, introduire 25 mL de solution de A à $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Introduire dans l'ampoule 30 mL de dichlorométhane.
- Laisser l'équilibre de partage s'établir en agitant vigoureusement le contenu de l'ampoule. Laisser décanter, identifier et séparer les phases.
- Doser l'acide salicylique dans la phase aqueuse.

On indique que le titrage de l'acide salicylique dans la phase aqueuse permet de déterminer une concentration de $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ après l'extraction.

- II.13 Justifier que l'eau et le dichlorométhane ne soient pas solubles.
- II.14 Justifier que l'acide salicylique soit soluble à la fois dans l'eau et dans le dichlorométhane.
- II.15 Ecrire l'équation chimique qui traduit le partage de l'acide salicylique entre l'eau et le dichlorométhane. En déduire l'expression de la constante de partage en fonction des concentrations adaptées.
- II.16 Déterminer la valeur de la concentration de l'acide salicylique dans la phase organique.
- II.17 En déduire le rendement d'extraction.
- II.18 Montrer que la valeur de la constante de partage vaut $K_p^o = 0,94$.

II.2 Influence des paramètres sur l'extraction

On étudie maintenant l'influence de deux paramètres sur l'extraction : le volume de solvant d'extraction et la multiplicité de l'extraction.

II.19 Déterminer le rendement de l'extraction pour une extraction avec $V'_E = 45,0$ mL de dichlorométhane, les autres paramètres étant identiques à précédemment.

II.20 Déterminer le rendement d'extraction pour une double extraction par deux fois 15 mL de dichlorométhane.

II.21 On étudie maintenant l'extraction par i fois un volume $V_i = \frac{V_E}{i}$ de dichlorométhane et on cherche le rendement r_i . On notera $r_V = \frac{V_E}{V_{aq}}$ et $C_{aq,i}$ la concentration en A dans la phase aqueuse après la i^e extraction.

a) Exprimer la concentration $C_{aq,i}$ en A dans la phase aqueuse après la i^e extraction en fonction de $C_{aq,i-1}$, i , r_V et K_p^o .

b) On admet alors que :

$$C_{aq,i} = C_o \left(\frac{i}{i + r_V K} \right)^i$$

En déduire la valeur du rendement total r_i sur les i extractions.

FIN DE L'ÉNONCÉ