

Devoir surveillé n°3

Correction

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.

Avant la réaction, il y a un mélange des deux réactifs. Les deux volumes étant égaux, cela entraîne une dilution par deux. On a donc :

$$[\text{EtBr}]_o = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-]_o = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On constate alors que les ions hydroxydes sont en large excès. On peut donc considérer leur concentration constante au cours de la réaction. On peut donc simplifier la loi de vitesse :

$$v = k[\text{HO}^-]^a[\text{EtBr}]^b \simeq k[\text{HO}^-]_o^a[\text{EtBr}]^b = k'[\text{EtBr}]^b$$

k' est donc une constante cinétique apparente.

I.2 Proposer un code python pour obtenir sur un même graphique les six courbes $C = f(t)$ pour chaque expérience.

```
import matplotlib.pyplot as plt

plt.figure()
for i in range(len(DATA)):
    plt.scatter(Temps, DATA[i], label='Expérience ' + str(i)) # Trace des courbes
plt.ylabel("Concentration en EtBr (mol)") # Etiquette de l'axe des ordonnées
plt.xlabel("Temps (min) ") # Etiquette de l'axe des abscisses
plt.grid(True) # Fait apparaître une grille pour faciliter la lecture
plt.legend() # Fait apparaître la légende associée aux "label"
plt.title("Evolution de la quantité de bromoéthane en fonction du temps") # Donne un titre
plt.savefig('DS3_C=f(t)') # Enregistre la figure
```

I.3 Démontrer l'expression $C=f(t)$ dans le cas :

a) D'un ordre partiel 0 associé au bromoéthane.

On a par définition

$$v = -\frac{d[\text{EtBr}]}{dt}$$

Et dans le cas d'un ordre 0 :

$$v = k'$$

On peut donc égaliser avec la loi de vitesse pour obtenir :

$$-\frac{d[\text{EtBr}]}{dt} = k'$$

On réalise ensuite la *séparation des variables* :

$$d[\text{EtBr}] = -k' dt$$

On intègre ainsi entre $t=0$ et t quelconques correspondants aux concentrations respectives $[\text{EtBr}]_o$ et $[\text{EtBr}]_t$:

$$\int_{[\text{EtBr}]_o}^{[\text{EtBr}]_t} d[\text{EtBr}] = -k' \int_0^t dt$$

On obtient finalement :

$$[\text{EtBr}]_t = [\text{EtBr}]_o - k't$$

b) D'un ordre partiel 1 associé au bromoéthane.

Dans ce cas la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k'[\text{EtBr}]$$

On a donc avec la définition :

$$-\frac{d[\text{EtBr}]}{dt} = k'[\text{EtBr}]$$

On réalise ensuite la *séparation des variables* :

$$\frac{d[\text{EtBr}]}{[\text{EtBr}]} = -k' dt$$

On intègre ainsi entre $t=0$ et t quelconques correspondants aux concentrations respectives

$[\text{EtBr}]_o$ et $[\text{EtBr}]_t$:

$$\int_{[\text{EtBr}]_o}^{[\text{EtBr}]_t} \frac{d[\text{EtBr}]}{[\text{EtBr}]} = -k' \int_o^t dt$$

On obtient finalement :

$$\ln([\text{EtBr}]_t) = \ln([\text{EtBr}]_o) - k't$$

c) D'un ordre partiel 2 associé au bromoéthane.

Dans ce cas la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k'[\text{EtBr}]^2$$

On a donc avec la définition :

$$-\frac{d[\text{EtBr}]^2}{dt} = k'[\text{EtBr}]$$

On réalise ensuite la *séparation des variables* :

$$\frac{d[\text{EtBr}]}{[\text{EtBr}]^2} = -k'dt$$

On intègre ainsi entre $t=0$ et t quelconques correspondants aux concentrations respectives $[\text{EtBr}]_o$ et $[\text{EtBr}]_t$:

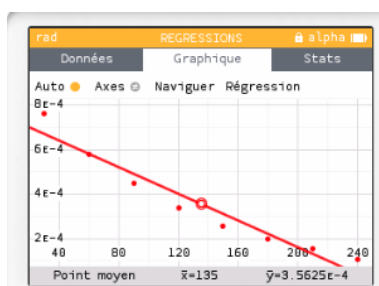
$$\int_{[\text{EtBr}]_o}^{[\text{EtBr}]_t} \frac{d[\text{EtBr}]}{[\text{EtBr}]^2} = -k' \int_o^t dt$$

On obtient finalement :

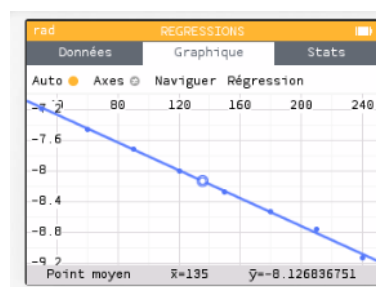
$$\frac{1}{[\text{EtBr}]_t} = \frac{1}{[\text{EtBr}]_o} + k't$$

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.

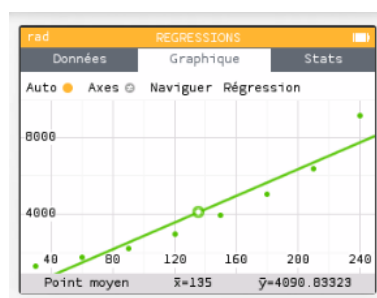
On effectue les trois régressions linéaires $C = f(t)$; $\ln(C) = f(t)$ et $\frac{1}{C} = f(t)$. On obtient :



(a) $C = f(t)$



(b) $\ln(C) = f(t)$



(c) $\frac{1}{C} = f(t)$

On peut valider l'ordre 1. On obtient :

$$y = ax + b \text{ avec } a = -9,08 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ et } b = 6,90$$

On en déduit donc :

$$k' = 9,08 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 1,51 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

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.

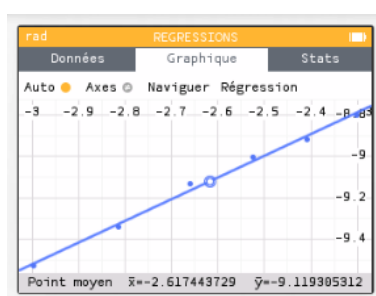
On sait que :

$$k' = k[\text{HO}^-]_o^a$$

On en déduit donc :

$$\ln(k') = \ln(k) + a \ln([\text{HO}^-]_o)$$

On effectue alors la régression linéaire $\ln(k') = f([\text{HO}^-]_o)$. On obtient :



On peut donc valider la régression. On obtient alors :

$$y = ax + b \text{ avec } a = 1,05 \text{ et } b = -6,37$$

On en déduit donc :

$$k = e^b = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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.

On rappelle la loi d'Arrhénius :

$$k_T = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

On a donc :

$$\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = e^{-\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2}}$$

Et donc :

$$\frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) = \ln \left(\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \right)$$

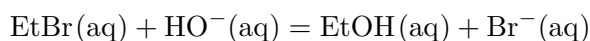
On en déduit finalement :

$$E_a = \ln \left(\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \right) R \left(\frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2} \right) = 89,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I.2 Etude du mécanisme de la substitution

I.7 Donner l'équation chimique associée à la transformation étudiée.

L'équation est :



I.8 Identifier la réactivité du bromoéthane utilisée dans la substitution étudiée.

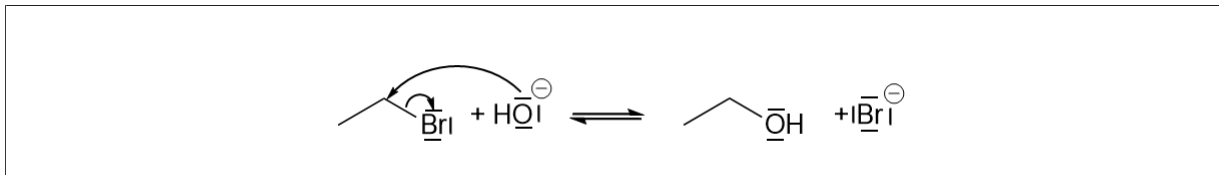
Le bromoéthane possède un site électrophile, le carbone adjacent au brome car il est chargé $\delta+$ par effet inductif attracteur du brome. De plus, le brome est un excellent nucléofuge.

I.9 Identifier la réactivité de l'ion hydroxyde utilisée dans la substitution étudiée.

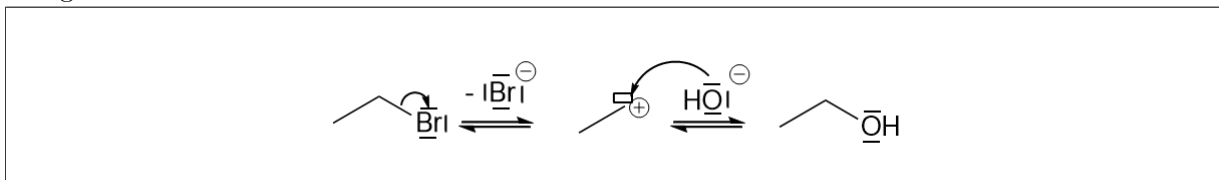
L'ion hydroxyde joue le rôle de nucléophile.

I.10 On peut envisager le mécanisme de cette substitution en une ou deux étapes.

- a) 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.



- b) 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.



- c) 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.

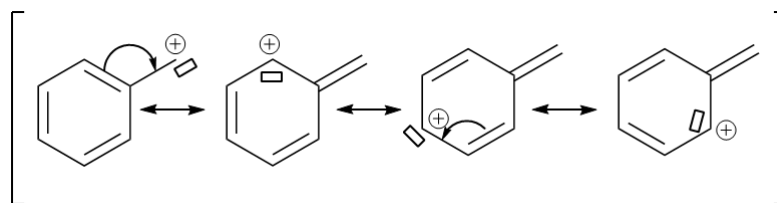
L'étape d'élimination permet de former un bon nucléofuge mais également un carbocation qui est une espèce instable. En effet, le carbone concerné ne respecte pas la règle de l'octet. C'est donc une étape difficile.

- d) Au vu des résultats de la partie précédente, en déduire quel mécanisme est valide dans la réaction étudiée.

Dans le cas du mécanisme en une seule étape, la vitesse dépend de la substitution et donc des deux réactifs. Dans le cas du mécanisme en deux étapes, la vitesse ne dépend que de la première étape et donc de l'élimination. On s'attend alors que le nucléophile, c'est à dire l'ion hydroxyde, n'aie pas d'influence sur la vitesse de la réaction car il n'apparaît pas dans l'élimination. Or l'ordre partiel trouvé pour l'ion hydroxyde est 1, il influe donc sur la cinétique de la réaction. C'est le 1er mécanisme qui correspond le mieux aux observations expérimentale.

I.11 Identifier le mécanisme le plus adapté à la réaction d'ions hydroxyde sur le 1-bromo-1-phénylméthane. Justifier.

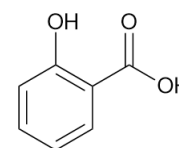
On peut à nouveau envisager les deux mécanismes. Comme suggéré par l'énoncé, le mécanisme en 2 étapes ne peut se faire que si la première étape, c'est-à-dire la formation du carbocation est possible. On remarque que dans le cas du réactif considéré dans cette question, le carbocation obtenu est stabilisé par mésomérie selon :



Le carbocation étant stabilisé, l'étape d'élimination est facilitée et donc on peut envisager le mécanisme 1 autant que le 2.

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.

C'est l'acide (2'hydroxyphenyl)méthanoïque

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 miscibles.

L'eau est fortement polaire et fait des interactions de Keesom, Debye, London et des liaisons hydrogènes avec elle-même. Le dichlorométhane est également polaire, bien que moins, et fait des interactions de Keesom, Debye et London avec lui-même. L'eau avec le dichlorométhane réaliserait moins d'interactions qu'avec elle-même (seulement Keesom, Debye et London). Donc elle n'a pas intérêt à se mélanger : il n'y a pas miscibilité.

II.14 Justifier que l'acide salicylique soit soluble à la fois dans l'eau et dans le dichlorométhane.

L'acide salicylique est polaire et peut donc établir des interactions de Keesom, Debye et London avec l'eau. Il y a également formation de liaisons hydrogènes. Cela semble être un bon candidat pour se solubiliser dans l'eau mais la grande partie apolaire de la molécule, le cycle benzénique, vient nuancer cette propriété. L'acide salicylique établit des interactions de Keesom, Debye et London avec le dichlorométhane, qui est peu gêné par la partie apolaire de l'acide salicylique. Ainsi, ce dernier est soluble dans les deux solvants.

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.

L'équation est :

$$A(aq) = A(org)$$

A l'équilibre, on peut donc appliquer la loi d'action des masses et on obtient :

$$K = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

II.16 Déterminer la valeur de la concentration de l'acide salicylique dans la phase organique.

On a par conservation de la matière :

$$n_o = n_{aq} + n_{org}$$

Donc :

$$n_{org} = V_{aq}(C_o - C_{aq})$$

Finalement :

$$C_{org} = \frac{V_{aq}}{V_{org}}(C_o - C_{aq}) = \frac{25}{30}(1,00 \cdot 10^{-3} - 3,67 \cdot 10^{-4}) = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.17 En déduire le rendement d'extraction.

On a par définition :

$$r = \frac{n_{org}}{n_o} = \frac{V_{org}C_{org}}{C_oV_{aq}} = 53\%$$

II.18 Montrer que la valeur de la constante de partage vaut $K_p^o = 0,94$.

On a par définition :

$$K = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{4,4 \cdot 10^{-4}}{4,7 \cdot 10^{-4}} = 0,94$$

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.

On aura toujours :

$$K = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

Et :

$$n_{org} = n_o - n_{aq} = V_{aq}(C_o - C_{aq}) = V_{aq}\left(C_o - \frac{C_{org}}{K}\right) = V_{aq}\left(C_o - \frac{n_{org}}{KV_{org}}\right)$$

On en déduit :

$$n_{org} = \frac{V_{aq}C_o}{1 + \frac{V_{aq}}{KV_{org}}} = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Et donc :

$$r = \frac{n_{org}}{n_o} = 63\%$$

Le rendement a été augmenté.

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

On peut réutiliser les calculs de la partie précédente pour trouver les valeurs après la 1^{ère} extraction :

$$n_{org} = \frac{V_{aq}C_o}{1 + \frac{V_{aq}}{KV_{org}}} = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

On a donc :

$$C_{aq} = \frac{n_o - n_{org}}{V_{aq}} = 0,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut ensuite considérer la 2^e extraction comme équivalente à la 1^{ère} mais avec une concentration initiale dans la phase aqueuse égale à $C'_o = C_{aq}$. On a donc la même formule :

$$n'_{org} = \frac{V_{aq}C'_o}{1 + \frac{V_{aq}}{KV_{org}}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

La quantité totale extraite est donc :

$$n_{tot} = n_{org} + n'_{org} = 14,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Le rendement est donc :

$$r_D = \frac{n_{tot}}{n_o} = 59\%$$

Le rendement est augmenté par rapport à une extraction simple.

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 .

On a toujours :

$$K = \frac{C_{aq,i}}{C_{org,i}}$$

On a de plus :

$$n_{i-1} = n_{aq,i} + n_{org,i}$$

On en déduit :

$$C_{aq,i-1}V_{aq} = C_{aq,i}V_{aq} + V_i \times C_{org,i} = C_{aq,i}V_{aq} + V_i K C_{aq,i}$$

On en déduit :

$$C_{aq,i} = \frac{C_{aq,i-1}V_{aq}}{V_{aq} + V_i K} = \frac{C_{aq,i-1}}{1 + \frac{V_i}{V_{aq}} K}$$

On introduit r_V le ratio des volumes :

$$r_V = \frac{V_E}{V_{aq}} = \frac{iV_i}{V_{aq}}$$

On a donc :

$$C_{aq,i} = C_{aq,i-1} \frac{1}{1 + \frac{r_V}{i} K} = C_{aq,i-1} \frac{i}{i + r_V K}$$

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.

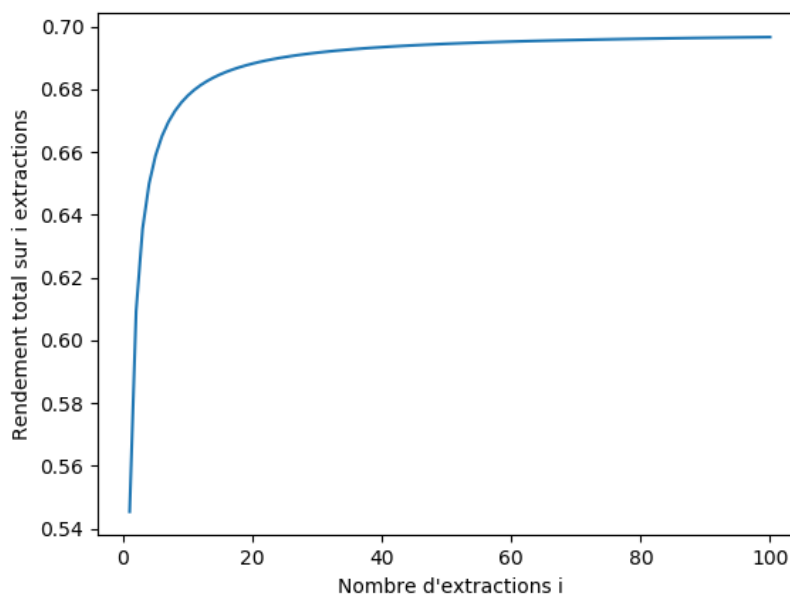
On peut ensuite calculer le rendement total des n extractions :

$$r_n = \frac{\text{Quantité totale extraite}}{\text{Quantité totale}} = \frac{\text{Quantité totale} - \text{Quantité non extraite}}{\text{Quantité totale}}$$

On a donc avec les notations proposées :

$$r_i = \frac{n_o - n_{aq,i}}{i_o} = 1 - \frac{C_{aq,i}}{C_o} = 1 - \left(\frac{i}{i + r_V K} \right)^i$$

On peut même tracer avec python pour le plaisir la courbe $r_i = f(i)$:



Les valeurs utilisées :

```
Kp = 0,94 # Constante de partage
Vo = 25 # Vol de la phase aqueuse
Co = 0.001 # Concentration initiale de la phase aqueuse
Vtot = 30 # Volume total d'extraction
```

FIN DE L'ÉNONCÉ