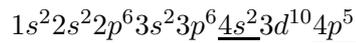


1 Le dibrome dans ses différents états

- Les règles permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental sont la règle de KLECHKOWSKI et le principe d'exclusion de PAULI. La règle empirique de KLECHKOWSKI s'énonce ainsi :
 - Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des orbitales est celui pour lequel la somme $(n + l)$ croît.
 - Pour deux valeurs égales de $(n + l)$ l'orbitale atomique qui est occupée la première est celle pour laquelle le nombre quantique n est le plus petit.

Dans le cas de l'atome de brome on a :

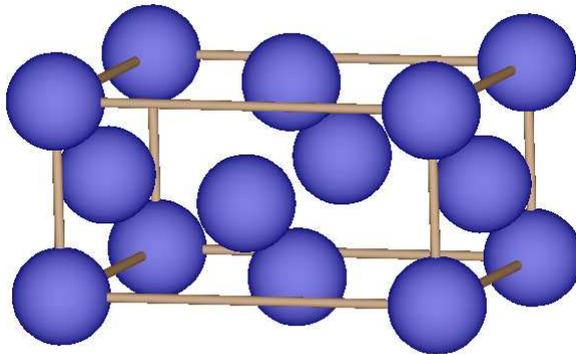


L'atome de brome possède donc sept électrons de valence.

- Le brome appartient à la quatrième période ($n_{max} = 4$) et à la 17^e colonne. C'est un élément de la famille des halogènes. Parmi les éléments de cette famille nous pouvons citer le fluor, le chlore et l'iode.
- Ces éléments peuvent facilement s'associer sous forme de molécules diatomiques. Ils sont aussi particulièrement oxydants car l'espèce réduite possède la configuration électronique du gaz rare qui lui succède dans la classification périodique.
- La formule de LEWIS du dibrome est proposée ci-dessous :



- La molécule de dibrome absorbe majoritairement les longueurs d'onde proche de 410 nm, c'est-à-dire le bleu. Ainsi la couleur observée correspond aux longueurs d'onde réfléchies, soit la couleur complémentaire du bleu, l'orange.
- La maille du dibrome est représentée ci-dessous. Ce n'est donc pas une maille élémentaire. Elle compte quatre motifs situés :
 - aux sommets du parallélépipède : chaque sommet appartient à huit mailles, donc compte pour $1/8$ en propre. Il y a donc, en propre, dans la maille un motif sommet.
 - aux centres des faces du parallélépipède : chaque face appartient à deux mailles juxtaposées, donc compte pour $1/2$ en propre. Il y a donc, en propre, trois motifs face.



- La masse volumique se calcule à partir de l'expression suivante :

$$\rho = \frac{4 M(\text{Br}_2)}{\mathcal{N}_A V} = \frac{4 M(\text{Br}_2)}{\mathcal{N}_A abc} = 4,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Le dibrome est, environ, quatre fois plus dense que l'eau.

2 Étude thermodynamique et cinétique d'une réaction de synthèse du dibrome en laboratoire

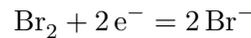
8. Le degré d'oxydation de l'atome de brome dans les espèces considérées se calcule en prenant comme hypothèse que le degré d'oxydation de l'atome d'oxygène est de $-II$. Ainsi nous obtenons :

Espèce	Br^-	Br_2	HBrO_3	BrO_3^-
d.o.	$-I$	0	$+V$	$+V$

9. Les domaines de prédominance des espèces sont attribués en considérant que les espèces possédant un d.o. élevé prédominent à des valeurs de potentiel élevées. Ensuite, les acides, au sens de BRÖNSTED, prédomine pour de faibles valeurs de pH. En tenant compte de ces propriétés, on propose l'attribution :

Espèce	Br^-	Br_2	HBrO_3	BrO_3^-
Attribution	A	B	D	C

10. L'équation de la frontière séparant les domaines A et B s'obtient en considérant le potentiel d'oxydoréduction du couple Br_2/Br^- . La demi équation pour ce couple s'écrit sous la forme suivante :



Si l'on note E° le potentiel standard du couple considéré, la formule de NERNST nous donne l'expression du potentiel frontière :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Br}_2]c^\circ}{[\text{Br}^-]^2}$$

Sur la frontière, la convention nous donne :

$$[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-] = c_{tra}$$

Nous en déduisons la valeur du potentiel à la frontière entre les domaines A et B :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{c^\circ}{[\text{Br}^-]} = 1,18 \text{ V}$$

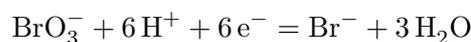
11. Lorsque l'équilibre entre l'acide et la base est établi, la relation $K^\circ = (Qr)_{eq}$ est vérifiée. Si l'on considère de plus qu'à la frontière, nous avons par convention :

$$[\text{HBrO}_3] = [\text{BrO}_3^-] = c_{tra}$$

Nous en déduisons par lecture graphique la valeur du $\text{p}K_A$ du couple $\text{HBrO}_3/\text{BrO}_3^-$:

$$K_A = \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBrO}_3]c^\circ} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ} \quad \text{soit} \quad \text{p}K_A = 0,9$$

12. La valeur de la pente séparant les domaines A et C s'obtient en considérant le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$. La demi équation pour ce couple s'écrit sous la forme suivante :



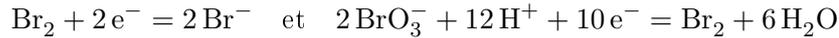
Si l'on note E° le potentiel standard du couple considéré, la formule de NERNST nous donne l'expression du potentiel frontière :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-](c^\circ)^6} = a - 0,06\text{pH}$$

Avec a une constante. La pente vaut donc $-0,06 \text{ V} / \text{u.pH}$.

Graphiquement, on peut montrer que la pente de la droite est effectivement voisine de $-0,06 \text{ V} / \text{u.pH}$.

13. Au delà d'un $\text{pH} = 3,8$ le dibrome se dismute en ions BrO_3^- et Br^- .
14. La transformation mettant en jeu les ions bromate et bromure correspond à une médiamutation.
15. L'équation de la réaction de médiamutation s'obtient en effectuant la combinaison linéaire des deux demi équations redox suivantes :



16. Graphiquement, nous constatons que les domaines de prédominance des espèces BrO_3^- et Br^- sont disjoints pour un pH inférieur à $3,8$. On peut donc s'attendre à ce que la transformation entre ces espèces soit quantitative dans cette zone de pH .
17. La vitesse volumique s'exprime à l'aide de la relation de VAN'T HOFF :

$$r = k [\text{BrO}_3^-]^a [\text{Br}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c$$

18. À l'instant initial nous pouvons montrer que :

$$\frac{[\text{Br}^-]_0}{5} \geq 10[\text{BrO}_3^-]_0 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_0}{6} \geq 10[\text{BrO}_3^-]_0$$

Ainsi, il est possible de faire l'hypothèse que les concentrations en ions bromure et hydrogène resteront quasiment constantes au cours de l'expérience. Dans ces conditions, nous pouvons simplifier la relation de VAN'T HOFF sous la forme :

$$r \simeq k [\text{BrO}_3^-]^a [\text{Br}^-]_0^b [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c = k_{app} [\text{BrO}_3^-]^a \quad \text{avec} \quad k_{app} = k [\text{Br}^-]_0^b [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c$$

19. Le temps de demi réaction est le temps qu'il faut pour que la moitié des ions bromates initialement présents ai disparu. Mathématiquement, on écrit :

$$[\text{BrO}_3^-](t_{1/2}) = \frac{[\text{BrO}_3^-]_0}{2}$$

Graphiquement, nous lisons $t_{1/2} = 1,9.10^3 \text{ s}$.

20. L'équation différentielle régissant la variation de la concentration en ions bromate est :

$$\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = -r = -k_{app} [\text{BrO}_3^-]^a$$

Dans le cas où l'on fait l'hypothèse que $a = 1$, l'intégration de l'équation précédente entre l'instant initial et un instant t donne :

$$\ln[\text{BrO}_3^-] = \ln[\text{BrO}_3^-]_0 - k_{app} t$$

En revanche, si l'on émet l'hypothèse que $a = 2$, l'intégration conduit à :

$$\frac{1}{[\text{BrO}_3^-]} = \frac{1}{[\text{BrO}_3^-]_0} + k_{app} t$$

21. Expérimentalement, on constate que $\ln[\text{BrO}_3^-]$ est une fonction affine du temps tandis que $1/[\text{BrO}_3^-]$ ne l'est pas. En se référant aux expressions précédentes, on peut en déduire que l'hypothèse correcte est $a = 1$. L'ordre partiel par rapport aux ions bromate est donc égal à 1.

22. La vitesse initiale s'écrit :

$$r_0 = k [\text{BrO}_3^-]_0^a [\text{Br}^-]_0^b [\text{H}_3\text{O}^+]_0^c$$

En comparant les expériences 1 et 2 pour lesquelles seule la concentration en ions bromure varie, on peut en déduire la relation :

$$\frac{r_{0,1}}{r_{0,2}} = \left(\frac{[\text{Br}^-]_{0,1}}{[\text{Br}^-]_{0,2}} \right)^b \quad \text{soit} \quad \frac{4,1}{6,2} = \left(\frac{0,10}{0,15} \right)^b$$

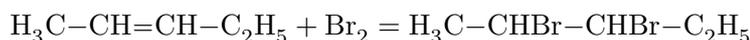
On peut en conclure que $b = 1$. En procédant de la même manière mais en considérant cette fois-ci les expériences 1 et 3, on peut déterminer la valeur de c . Après calcul on trouve $c = 2$.

23. Prenons le cas de l'expérience 1. L'expression de la vitesse initiale est :

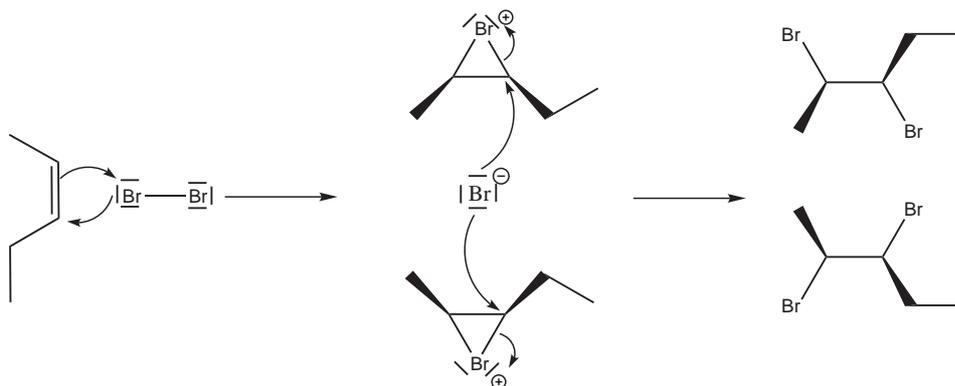
$$4,1 \cdot 10^{-5} = k (1,0 \cdot 10^{-3}) (1,0 \cdot 10^{-1}) (1,0 \cdot 10^{-1})^2 \quad \text{soit} \quad k = \frac{4,1 \cdot 10^{-5}}{10^{-6}} = 41 \text{ L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

3 Utilisation du dibrome en chimie organique

24. L'équation de la réaction du dibrome sur le (*Z*)-pent-2-ène s'écrit :



25. Le mécanisme de la réaction de bromation d'un alcène est présentée ci-dessous :



L'alcène est plan, il est donc possible d'envisager deux approches de l'électrophile obtenu par polarisation de la liaison Br-Br. On obtient deux ions pontés bromonium énantiomères l'un de l'autre. L'ouverture des ions pontés s'effectue au niveau de l'atome de carbone le plus encombré. L'approche du nucléophile ayant lieu en anti de la liaison C-Br qui va se rompre. On obtient finalement un mélange dans les mêmes proportions de deux énantiomères (mélange racémique).

26. Le solvant habituel permettant d'effectuer cette transformation est souvent le tétrachlorure de carbone CCl_4 . Le méthanol ne peut pas être utilisé puisqu'il possède des propriétés nucléophiles. Le méthanol pourrait entrer en compétition avec les ions bromures lors de l'ouverture de l'ion ponté bromonium.