50376
N° d'ordre 347
1972
127

50376
1972
127

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

Le Titre de Docteur Troisième Cycle

par

Bernard HECQUET

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

SUR LE MECANISME DE L'α BROMATION DE L'ACIDE ACETIQUE

Membres du Jury : MM. C. GLACET, Président
J. LANDAIS, Rapporteur
M. LUCQUIN, Examinateur
M. DELHAYE, Examinateur

Soutenue le 17 Novembre 1972

UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René — Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECART Maurice	Physique
M.	BLOCH Vincent	Phychophysiologie
M.	BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Botanique
M.	CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	DECUYPER Marcel	Mathématiques
M.	DEDECKER Paul	Mathématiques
M.	DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux.
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité et Electronique
M.	GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée

M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M.	VAILLAND Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques
M.	PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M.	SAVART Jean	Chimie Générale
M.	SCHALLER François	Zoologie
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Zoologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Analyse Numérique
M.	CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique

M.	COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVRARD Micheline	Chimie
M.	FAIDHERBE Jacques	Phychophysiologie
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FROELICH Daniel	Chimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M.	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M.	JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANDAIS Jean	Chimie Organique
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Gestion
Mle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M.	MAES Serge	Physique
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M.	MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M.	OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M.	PANET Marius	Physique Industrielle
M.	PAQUET Jacques	Géotechnique
M.	PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M.	RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M.	SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Phychologie
M.	SMET Pierre	Physique

M.	SOMME Jean	Géographie
Mle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M.	TREANTON Jean-René	Psychologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes parents,

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique III de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur LANDAIS. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance pour les conseils et les encouragements constants qu'il m'a prodigués.

Monsieur le Professeur GLACET a accepté de présider mon Jury, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt manifesté à mon égard.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur LUCQUIN qui a suivi la partie cinétique de ce mémoire avec une vive attention et qui me fait l'honneur de le juger aujourd'hui.

Monsieur le Professeur DELHAYE a fait preuve d'une grande bienveillance à mon égard en favorisant la réalisation de ce travail. Je lui témoigne ma gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à ce jury.

Je remercie également tous les camarades de laboratoire et particulièrement Messieurs J.C. MERLIN et F. WALLART pour la partie spectroscopie Raman et Monsieur J. MONTASTIER dont l'expérience et les conseils ont permis de mener à bien les calculs sur ordinateur. Qu'ils soient assurés de mon amitié.

P L A N

INTRODUCTION

GENERALITES

I - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE
II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE
a) Etude des formes du brome
b) Etude cinétique

EFFETS DE CATALYSE

I - EFFET INHIBITEUR DE L'EAU
II - CATALYSE PAR LE BROMURE D'ACETYLE
III - CATALYSE PAR LE CHLORURE D'ACETYLE
IV - CATALYSE PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE
V - CATALYSE PAR L'ACIDE BROMHYDRIQUE
VI - CATALYSE PAR LE MELANGE PENTACHLORURE D'ANTIMOINE - CHLORURE D'ACETYLE
VII - CATALYSE PAR LE BROMURE D'ACETYLE EN PRESENCE DE BROMURE DE LITHIUM
VIII - CATALYSE PAR LE BROMURE D'AMMONIUM
IX - CONCLUSIONS
a) Réaction d'initiation
b) Formation des produits finaux

METHODES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DES CONCENTRATIONS

I - DOSAGE DU BROME TOTAL
II - DOSAGE DU BROME MOLECULAIRE ET DES FORMES ASSOCIEES DU BROME
III - DOSAGE DES BROMURES
IV - DOSAGE DE L'ACIDE MONOBROMACETIQUE

E T U D E Q U A N T I T A T I V E D E S
F O R M E S A S S O C I E E S D U B R O M E

I - DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLECULES DE BROME ASSOCIEES
II - DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRES
III - CALCUL DE L'EVOLUTION DES FORMES ASSOCIEES DU BROME AU COURS DE LA REACTION

S I M U L A T I O N D E L A B R O M U R A T I O N
D E L' A C I D E A C E T I Q U E

I - ETUDE DES MODELES DE MECANISMES ENVISAGES
a) Equilibres de dissociation dans le milieu
b) Réaction d'initiation
c) Réaction d'attaque de l'ion acétylium et formation des produits finaux
II - DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE
III - RESOLUTION DES SYSTEMES
IV - RESULTATS

C O N C L U S I O N

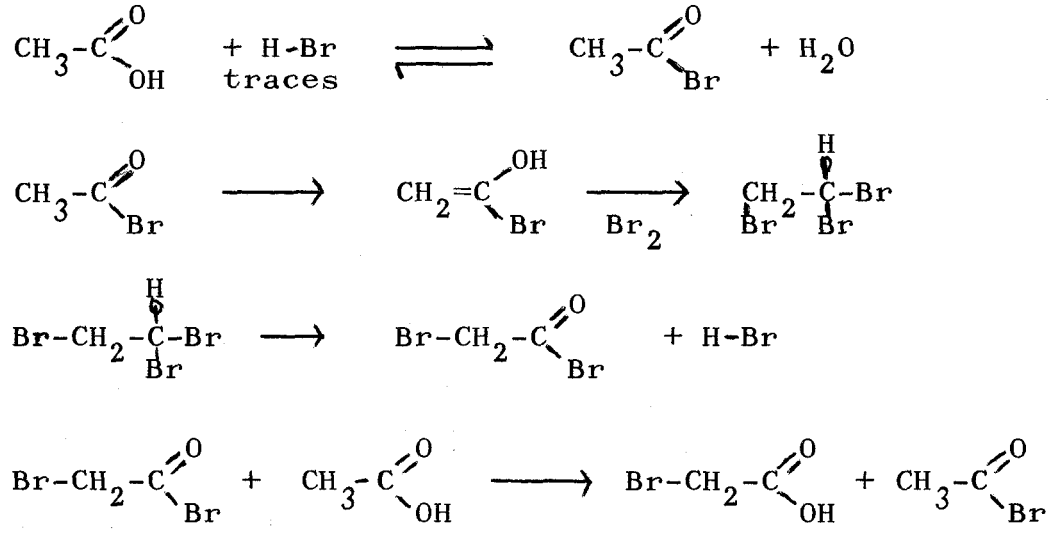
- o O o -

I N T R O D U C T I O N

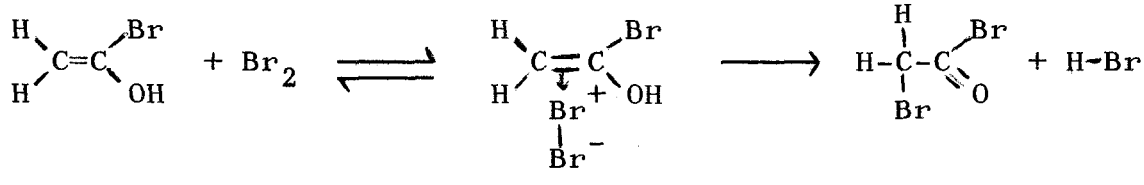
La réaction du brome sur l'acide acétique (Réaction de HELL-VOLHAND-ZELINSKY) est connue depuis la fin du siècle dernier (1) :

$$CH_3\text{-}COOH + Br_2 \longrightarrow Br\text{-}CH_2\text{-}COOH + H\text{-}Br$$

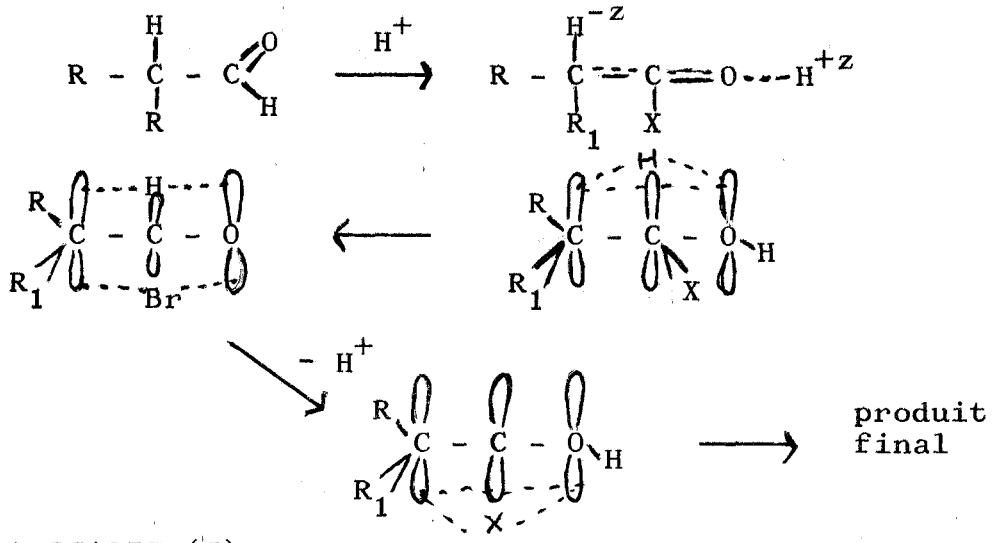
En I904, LAPWORTH (2) émit la première hypothèse sur son mécanisme : par analogie avec les cétones il considérait que l'intermédiaire réactionnel de la bromuration était une forme énolique de l'acide acétique. Ce mécanisme expliquant mal les différents effets de catalyse, notamment celui du bromure d'acétyle, WATSON (3) proposa la bromuration sur la forme énolique du bromure d'acétyle formé dans une première étape :



Dès lors, et bien que WATSON ne l'ait jamais isolé dans la réaction, c'est la bromuration du bromure d'acide qui allait être étudiée dans des milieux différents, nitro-benzène (4), chlorure de thionyle (5). Tous les auteurs concluaient à l'attaque du brome sur la forme énolique du bromure d'acide :



CICERO et MATHEWS (4)



KWART et SCALZI (5)

A côté de ces travaux on ne pouvait trouver aucune hypothèse sur la formation du bromure d'acétyle autre que celle de WATSON :

$$CH_3-C(=O)-OH + H-Br \rightleftharpoons CH_3-C(=O)-Br + H_2O$$

Toutefois la très forte réactivité de l'eau sur le bromure d'acétyle permettait de penser qu'un tel équilibre serait très déplacé vers les formes acides.

Aucune étude n'avait été faite sur la forme du brome lors de ces réactions ; or on a remarqué (6) dans de nombreux milieux la possibilité d'association entre le brome et les ions bromures. De plus SAJUS (7) mettait en évidence le rôle capital de la dissociation du bromure d'acétyle dans la bromuration de l'anhydride acétique.

$$(CH_3CO)_2\,O + Br_2 \longrightarrow \left\{\begin{array}{l}(CH_2\,Br - CO)\\ (CH_3\,CO)\end{array}\right.\!\!>O \longrightarrow \begin{array}{l}CH_3 - CO\text{-}Br\\ \quad H\,\overset{+}{Br}\\ + CH_3\text{-}COOH\end{array}$$

$$CH_3\,CO\,Br \rightleftharpoons \left\{\begin{array}{l} Br^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_3^-\\ + \\ CH_3\,CO^+ \underset{+\,Br_2}{\rightleftharpoons} (CH_3\,CO^+)Br_2\end{array}\right. \qquad (a)$$

ou

$$CH_3\,CO\,Br \rightleftharpoons \left\{\begin{array}{l} Br^- \underset{}{\overset{+\,Br_2}{\rightleftharpoons}} Br_3^- \overset{+\,Br_2}{\rightleftharpoons} Br_5^-\\ (CH_3\,CO^+) \longrightarrow CH_3\,CO^+\end{array}\right. \qquad (b)$$

L'intermédiaire réactionnel étant ensuite l'ion acétylium. La première partie de notre travail consista donc à vérifier l'existence d'un phénomène analogue dans l'acide acétique.

La plupart des travaux concernant la bromuration de l'acide acétique étant basés sur le dosage du produit final ou sur l'étude cinétique d'un seul réactif : le brome, la deuxième partie de notre travail fut de mettre en évidence et de doser les produits intermédiaires. Le mécanisme postulé devait alors respecter les évolutions de concentration des produits observés.

- o O o -

GENERALITES SUR LA REACTION

Pour que la disparition du brome soit observable dans un intervalle de temps suffisamment court, la température du milieu doit être au moins de IOO°C. Notre étude a été réalisée à cette température, choisie au départ par WATSON (3), dans un bain d'huile thermostaté.

La présence d'une quantité d'eau relativement faible entraînant des perturbations importantes dans la réaction, le solvant utilisé, l'acide acétique R.P., a été distillé sur colonne adiabatique et utilisé de suite. La réaction a été effectuée en ampoules scellées sauf pour l'étude conductimétrique.

I - ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

Tous les auteurs travaillant sur le milieu acétique (2), (3),(4),(5), considèrent que le brome et les autres entités réactionnelles restent sous forme moléculaire, polarisée ou non durant toute la réaction. Pour vérifier cette hypothèse il nous a semblé utile de suivre la conductivité du mélange brome - acide acétique à IOO°C jusqu'à disparition complète du brome. Les mesures sont indiquées au tableau 1 et reportées sur la courbe A. Nous avons représenté également sur cette courbe l'inverse de la disparition du brome soit :

C' = Concentration initiale en Br_2 - Concentration instantanée en Br_2.

Dans notre cas :

$C' = 65 \times IO^{-2}$ - Concentration en Br_2 au temps t.

TABLEAU 1

Temps (mn)	Conductivité (mho cm^{-1})	Concentration en Br_2 (mole/l x 10^{-2})
10		64,8
40		64,2
53	$1,604 \times 10^{-4}$	
79	$2,55 \times 10^{-4}$	
137	$5,95 \times 10^{-4}$	
160	$8,9 \times 10^{-4}$	57,2
186	$1,3 \times 10^{-3}$	
194	$1,604 \times 10^{-3}$	57
225	$2,25 \times 10^{-3}$	
265	$3,97 \times 10^{-3}$	
275		46,2
295	$4,95 \times 10^{-3}$	
315	$5,3 \times 10^{-3}$	33,6
350	$4,87 \times 10^{-3}$	
360		18,2
385	$4,12 \times 10^{-3}$	
415	$3,37 \times 10^{-3}$	
440	$3,01 \times 10^{-3}$	4,4

Remarque :

Toutes les mesures ont été effectuées avec une précision de 4 % due à l'appareil utilisé, à la température de 100°C dans un ballon muni d'une électrode de conductivité, après qu'il eut été vérifié que l'introduction d'une surface de platine dans le milieu réactionnel ne provoquait aucun effet de catalyse. (une courbe d'échauffement de la cellule a permis une correction du temps zéro)

La courbe de conductivité peut se décomposer en 3 parties :

- 0-200 mn : la conductivité et la vitesse de réaction évoluent parallèlement.
- 200-320 mn : la conductivité présente un phénomène de croissance analogue à une auto-catalyse.
- 320-440 mn : il y a décroissance de plus en plus lente de la conductivité.

Nous voyons donc que la présence d'ions est sans équivoque et surtout qu'elle semble avoir une grande importance puisque le maximum de conductivité correspond au point d'inflexion

de la courbe de disparition du brome c'est-à-dire au maximum de vitesse.

Quelle est l'origine de ces ions ? Examinons tout d'abord la réaction globale :

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + Br_2 \longrightarrow H_2\underset{Br}{C} - C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + H\text{-}Br$$

L'acide bromhydrique est une substance ionisable mais la forme même de la courbe de conductivité ne permet pas de conclure que les ions proviennent exclusivement de cette entité (le maximum de conductivité serait alors à la fin). Nous notons que l'acide bromhydrique est en présence de brome et nous allons observer si ce mélange modifie la quantité des ions. Soit deux solutions dont nous mesurons la conductivité :

acide acétique
+ acide bromhydrique (excès) $X = 5,8 \times 10^{-4}$ mho cm^{-1}

acide acétique + acide
bromhydrique (0,5M) + Brome (0,6M) $X = 1,1 \times 10^{-3}$ mho cm^{-1}

La présence simultanée de brome et d'acide bromhydrique entraîne un accroissement de la conductivité. En d'autres termes l'équilibre :

$$H\text{-}Br \rightleftharpoons H^+ + Br^-$$

est déplacé par le brome. L'hypothèse d'une association $(Br_2)_n, Br^-$ devient logique d'autant plus qu'elle coïncide avec les observations faites par SAJUS dans l'anhydride acétique (7) :

$$Br^- + n\,Br_2 \rightleftharpoons Br^-, (Br_2)_n$$

H-Br est-il la source unique d'ions ? Considérons le maximum de conductivité au cours de la réaction ($X = 5\ 3 \times 10^{-3}$ mho cm^{1}). Il correspond au temps de demi-réaction et à cet instant la concentration de brome est de l'ordre de 0,3 M. En nous référant à l'équation globale de la réaction, la concentration d'acide bromhydrique doit être aussi de 0,3 M. Or la conductivité d'une solution Br_2 (0,3 M) + H Br (0,3 M) est très inférieure à celle observée dans notre cas. Ce sont les travaux antérieurs qui fournissent l'explication la plus logique sur l'origine de l'autre partie des ions : le bromure d'acétyle (L'intermédiaire bromure d'acétyle dans la réaction n'a, à notre connaissance, jamais été infirmé).

Le bromure d'acétyle en petite quantité dans l'acide acétique présente une conductivité faible :

acide acétique
+ bromure d'acétyle (0,07 M) $X = 3,21 \times 10^{-5}$ mho cm^{-1}

ce qui montre qu'une éventuelle dissociation

$$CH_3\text{-}CO\text{-}Br \rightleftharpoons CH_3\ CO^+ + Br^-$$

serait déplacée vers le bromure d'acétyle. Par contre la présence simultanée de bromure et de brome :

acide acétique + bromure d'acétyle
(0,07 M) + brome (0,5 M) $X = 1,6 \times 10^{-3}$ mho cm^{-1}

multiplie la conductivité de façon importante confirmant l'existence d'un équilibre :

$$Br^- + nBr_2 \rightleftharpoons Br^-,\ Br_2n$$

déplaçant le premier.

Cette fois encore on peut faire un parallèle entre les milieux anhydride et acide acétique.

Si on compare le rapport concentration - conductivité, on constate que le bromure d'acétyle se dissocie beaucoup plus que l'acide bromhydrique et, en concentration suffisante peut expliquer la conductivité maximale de la réaction.

<u>Remarque</u> :

Nous n'avons pas envisagé la contribution possible de l'acide monobromacétique car sa conductivité est négligeable même en présence de brome :

acide acétique + acide
monobromacétique (0,8 M) $X = 2,53 \times 10^{-6}$ mho cm^{-1}

acide acétique + acide monobromacétique
(0,8 M) + brome (0,7 M) $X = 3,34 \times 10^{-5}$ mho cm^{-1}

Pour résumer les éléments apportés par cette étude nous pouvons noter la présence importante d'ions dont la source pourrait être l'acide bromhydrique et surtout le bromure d'acétyle.

Pour identifier ces ions avec plus de précision, nous avons fait appel à une autre technique que la conductimétrie.

II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Réalisée au Laboratoire de Spectroscopie Raman de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, cette étude a nécessité l'emploi de spectrophotomètres différents suivant les conditions expérimentales.

Pour les cinétiques lentes non catalysées, il a été utilisé un spectrophotomètre Raman conventionnel "CODERG" du type pH 1 dont la vitesse de balayage est de 150 cm^{-1}/mn, les résultats étant obtenus sur un enregistreur potentiométrique classique. Par contre lors des réactions à grande vitesse c'est un spectromètre comportant un dispositif de balayage rapide permettant d'explorer l'intervalle spectral 150-350 cm^{-1} 16 fois par minute qui a été utilisé. Les spectres ont alors été observés sur un oscilloscope à mémoire "TEKTRONIX 564 B" équipé d'une caméra photographique ou inscrits sur enregistreur rapide "TELCOGRAPH ED 12" de bande passante 0-200 Hz.

Il nous a fallu observer les phénomènes à 100°C et pour ce faire utiliser une platine de transfert "CODERG" dont on a modifié le porte-échantillon . Celui-ci est constitué d'un micro-four admettant des micro-cuves de 250 ul de contenance. Un système de régulation par thermo-couple permet de contrôler et de maintenir la température à $\pm$ 1°. Nous avons choisi un laser à grande longueur d'onde (He-Ne OIP 181 E) afin d'éviter tout effet de catalyse photochimique.

a) Etude des formes du brome

Le brome dans l'acide acétique se présente à température ordinaire avec une raie unique à 310 cm^{-1} caractéristique de sa forme moléculaire. La présence simultanée de brome et d'ions Br^- entraîne l'apparition de 3 nouvelles bandes à 170, 210 et 250 cm^{-1} (Fig. B). La première attribution fut la suivante (6) :

170-210 cm^{-1}	Br_3^-
250 cm^{-1}	"Br_5^-"

Selon l'auteur "Br_5^-" serait une association de deux molécules de brome et d'un Br^- sous la forme Br_2 - Br^- - Br_2. Pourtant l'observation attentive des bandes semble infirmer cette hypothèse et récemment a été émise l'idée (8) d'une association brome - bromure - solvant. Malheureusement le nombre de molécules de brome associé correspondant à chaque bande n'est pas connu et il nous faudra

faire la meilleure approximation pour traiter quantitativement le phénomène. Nous justifierons dans les chapitres suivants cette approximation en démontrant qu'elle ne modifie pas fondamentalement le problème de la bromuration de l'acide acétique.

b) Etude cinétique de la réaction

Les études conductimétriques nous ayant laissé supposer la formation d'ions et donc de formes associées lors de la réaction, nous allons tenter d'en préciser l'évolution en faisant des spectres de la solution brome - acide acétique à différents temps.

Nous savons que la concentration d'une espèce chimique dans le milieu est proportionnelle à la surface du pic qu'elle engendre. Quand la surface est difficilement mesurable, on considère en première approximation que la concentration est proportionnelle à la hauteur de ce pic. C'est ce que nous ferons en tenant compte de la remarque suivante :

Lors de la réaction à 100°C du brome sur l'acide acétique, la coloration de la solution évolue en fonction du temps. Lors de l'introduction dans le micro-four elle brunit provoquant une diminution générale de la hauteur des pics. Plus tard, la disparition du brome et de ses formes associées provoque un éclaircissement du milieu et donc une croissance générale de la hauteur des pics. Pour compenser cet effet nous avons calculé un facteur correctif à partir de la hauteur d'un pic de solvant qui ne doit théoriquement jamais varier. La hauteur sera alors :

$$h_r = \frac{h_m}{h_c} \times 10$$

h_m : hauteur mesurée

h_r : hauteur réelle

h_c : hauteur d'un pic du solvant pris comme référence.

(Le pic de l'acide acétique considéré est celui à 900 cm^{-1})
Nous avons représenté sur la figure C l'évolution de la hauteur de pic corrigée de 3 bandes en fonction du temps :

- la bande à 310 cm^{-1} : le brome moléculaire
- la bande à 250 cm^{-1}
- la bande à 170 cm^{-1}

(La dernière bande à 210 cm^{-1} est difficilement mesurable).

Nous constatons que le brome qui est initialement sous forme moléculaire se transforme au cours de la réaction en formes associées. L'évolution des bandes n'est pas parallèle. La bande à 250 cm^{-1} apparaît plus rapidement que celle à 170 cm^{-1}, son maximum est antérieur et sa décroissance est rapide et quasiment complète. Le brome moléculaire a la même évolution autocatalytique que le brome total avec un décalage dans le temps.

Ces faits peuvent s'expliquer par la différence de réactivité des espèces ou par la modification d'équilibres rapides entre les formes, dûs à la disparition de l'une d'entre elles et à la formation d'ions bromures. Seule une étude quantitative permettra de préciser le phénomène.

De plus, les différentes formes négatives impliquent l'existence de cations qui seraient H^+ et CH_3CO^+. C'est le rôle de ces cations que nous allons tenter de mettre en évidence par les effets de catalyse.

<u>Remarque</u> :

Les différents cations sont très probablement associés au milieu. Ces associations ne faisant pas l'objet du présent travail seront assimilées à l'état libre.

- o O o -

E F F E T S D E C A T A L Y S E

La connaissance des inhibiteurs et des catalyseurs d'une réaction apporte souvent de précieux renseignements sur le mécanisme réactionnel. Nous avons entrepris l'étude de certains d'entre eux parmi les plus caractéristiques.

Les effets des halogénures d'acétyle et de l'acide acétique sont déjà connus, nous les avons repris en considérant les formes associées du brome et non le dosage du brome total.

Remarque :

Nous appellerons forme I la forme du brome associé qui correspond à la bande 250 cm^{-1} soit "Br_5^-" selon l'attribution de EVANS (6) et forme II celle correspondant à la bande 170 cm^{-1} (Br_3^-).

I - EFFET INHIBITEUR DE L'EAU

La présence d'eau en petite quantité entraîne un ralentissement considérable de la réaction ce qui, nous l'avons vu, exige l'emploi de solvant anhydre. Si dans un premier temps cette inhibition s'explique par la réaction de l'eau sur le bromure d'acétyle empêchant la formation de ce dernier et donc la bromuration, il semble que l'effet de l'eau soit beaucoup plus complexe du fait des propriétés particulières du solvant eau - acide acétique vis à vis du brome (9). Cet aspect sortant du cadre de notre étude n'a pas été envisagé.

II - CATALYSE PAR LE BROMURE D'ACETYLE

La présence de bromure d'acétyle entraîne une augmentation très importante de la vitesse de réaction. La réaction qui dure normalement 7 heures à 100°C est terminée en quelques minutes (3, quand le bromure d'acétyle est en concentration normale).

Il semble intéressant de considérer la réaction dans l'acide acétique du brome en concentration molaire sur le bromure d'acétyle en concentration molaire également. Outre la modification de vitesse nous constatons (courbe E) que les formes associées sont présentes dès le début et qu'elles ne décroissent pas parallèlement. La forme I décroît plus rapidement. On peut noter, à l'échelle de temps près, la similitude entre cette courbe et la troisième partie de la courbe B.

Nous avons constaté sur les spectres de fin de réaction la présence des bandes du bromure d'acétyle (340 et 310 cm^{-1}) ce qui confirme le rôle catalyseur du bromure (Régénération de l'entité réactionnelle).

III - CATALYSE PAR LE CHLORURE D'ACETYLE

A concentration égale, le chlorure d'acétyle catalyse deux fois moins (en temps de réaction) que le bromure d'acétyle. Lors de cette catalyse on voit apparaître les formes associées Br^-, $(Br_2)_n$. Les courbes d'évolution de ces formes (Fig. F) sont identiques (à l'échelle de temps près) à celles de la réaction non catalysée. Il semble donc que CH_3-CO-Cl en présence de brome entraîne la formation de bromure d'acétyle. Ce dernier réagissant très rapidement, on peut en conclure que le chlorure d'acétyle réagit moins facilement avec le brome que le bromure. Dans l'hypothèse d'une réaction sur la forme énolique des halogénures d'acétyle, ceci signifierait que le chlorure engendre moins de forme énolique que le bromure d'acétyle. Or les ions Cl^- s'associent beaucoup moins avec le brome que les ions Br^- c'est à dire qu'en présence de brome la quantité de chlorure d'acétyle moléculaire est beaucoup plus importante que la quantité de bromure d'acétyle moléculaire. Si on considère que la forme énolique dérive de la forme moléculaire il y a incompatibilité. Par contre en supposant l'attaque du brome sur la forme dissociée, l'ion acétylium, les résultats deviennent cohérents.

IV - CATALYSE PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE

Dans le cas d'une concentration molaire d'anhydride

acétique on constate l'absence durant toute la réaction des bandes du brome associé , la disparition du brome moléculaire étant auto-catalytique (courbe G). Le bromure d'acétyle bien caractérisé par sa bande à 340 cm^{-1} apparaît avant le milieu de la réaction et reste en quantité pratiquement constante à la fin de celle-ci. Si nous faisons varier la concentration d'anhydride en laissant fixe celle du brome (M) nous constatons que pour les concentrations supérieures à M la réaction est semblable à la précédente. Pour les concentrations inférieures à M en anhydride, on décèle la présence de formes associées évoluant de la manière constatée pour la catalyse par le chlorure d'acétyle.

V - CATALYSE PAR L'ACIDE BROMHYDRIQUE

De tous les effets catalytiques observés jusqu'à présent, c'est le moins important (Fig. D). En présence d'acide bromhydrique en concentration molaire la réaction dure environ 80 mn. Dès le début le brome se trouve sous forme associée. La forme I est maximale tandis que la courbe II croît lentement puis décroît de la même façon. On ne peut manquer de remarquer l'analogie du phénomène avec la deuxième partie de la réaction non catalysée. On a, de plus, constaté dès le début de la réaction l'épaulement à 340 cm^{-1} qui nous avait permis de postuler l'existence du bromure d'acétyle dans la réaction non catalysée.

VI - CATALYSE PAR LE MELANGE PENTACHLORURE D'ANTIMOINE - CHLORURE D'ACETYLE

Si le rôle primordial du bromure d'acétyle semble se confirmer nous n'avons encore que très peu d'éléments sur la forme active de celui-ci. Nous connaissons toutefois sa dissociation en présence de brome :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}Br \rightleftharpoons CH_3\text{-}CO^+ + Br^-$$

$$Br^- + nBr_2 \rightleftharpoons Br^-, (Br_2)_n$$

Remarque :

L'existence de l'ion acétylium, si elle pose quelques problèmes surtout du point de vue spectroscopique, est postulée par de nombreux auteurs (10).

Nous allons essayer de déterminer laquelle des deux formes ionique ou moléculaire est l'intermédiaire réactionnel. Pour ce faire nous allons d'abord favoriser l'apparition de l'ion acétylium et comparer les vitesses de réaction.

Le pentachlorure d'antimoine a la propriété bien connue de fixer les ions Cl^-. La présence dans l'acide acétique du chlorure d'acétyle et du pentachlorure d'antimoine entraîne la dissociation (11) :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}Cl + SbCl_5 \rightleftharpoons CH_3\,CO^+ + SbCl_6^-$$

Soit deux réactions : la première avec le brome et le chlorure d'acétyle, la seconde avec le brome, le chlorure d'acétyle et le pentachlorure d'antimoine. Si la seconde est plus rapide nous aurons un argument en faveur de la réaction sur l'ion acétylium.

Dans de telles conditions se pose le problème du critère de vitesse de réaction. Le dosage du brome, outre qu'il est très difficile en présence de pentachlorure, ne peut être valable du fait de la possibilité d'existence de réactions parasites. Le nombre et l'intensité des raies du pentachlorure nous interdisent également l'emploi de méthodes spectroscopiques. Nous avons choisi comme mesure de vitesse l'apparition d'un produit final : l'acide monobromacétique.

Les conclusions seront donc valables si au temps infini la quantité d'acide formée est la même quelle que soit la concentration du catalyseur.

Nous utilisons comme méthode de dosage la chromatographie en phase gaz.

Les acides sont correctement séparés grâce à une colonne de composition.:

- 20 % REOPLEX 400
- 2 à 3 % $PO_4\,H_3$

sur chromosorb W (42/20).

Pour une longueur de 70 cm si la température de la colonne est 167°C, celle de l'injecteur 230-250°C, les temps de rétention sont les suivants :

- Acide acétique 30 s
- Acide bromacétique 10 mn
- Acide benzoïque 18 mn.

Nous procèderons comme suit :
Le mélange réactionnel acide acétique + brome est introduit dans des ampoules que l'on scelle. Après réaction dans un bain thermostaté les ampoules refroidies sont ouvertes et le cyclohéxène est ajouté jusqu'à décoloration afin d'éliminer le brome résiduel. Le contenu de l'ampoule est alors additionné d'une solution d'acide acétique (0,5 cm^3) contenant 333 mg d'acide benzoïque. Un faible échantillon de la solution finale est passé dans le chromatographe.

Le pic de l'acide benzoïque devant être constant, l'avancement de la réaction sera mesuré par le rapport des surfaces de pic de l'acide monobromacétique et de l'acide benzoïque.

Remarque :

Le pentachlorure d'antimoine est préparé par barbotage de chlore dans le trichlorure d'antimoine :

$$Sb\ Cl_3 + Cl_2 \longrightarrow Sb\ Cl_5$$

Les différents produits utilisés étant très sensibles à l'eau, toutes les opérations ont été effectuées dans une boîte à gants.
Le tableau 2 donne le rapport des surfaces de pic acide acétique - acide benzoïque au cours du temps pour trois solutions (à IOO°C).

TABLEAU 2

Temps mn	$CH_3\ COOH + CH_3\ CO\ Cl$ (M)		
	+ Br_2 (M)	+ $SbCl_5$ (M/2) + Br_2 (M)	+ $SbCl_5$ (M) + Br_2 (M)
0	0,273	0,468	1,085
1	0,3I4	0,825	0,9I5
3	0,74	1,17	1,1
5	1,075	1,10	

Nous voyons, aux erreurs expérimentales près, qu'en fin de réaction les rapports sont les mêmes : aucune réaction secondaire n'a donc consommé de brome.

La vitesse de formation de l'acide monobromacétique est proportionnelle à la concentration en pentachlorure. Lorsque celle-ci est égale à 1 le temps des manipulations suffit pour que la réaction soit pratiquement complète. D'ailleurs lors de l'addition du brome au mélange en question, nous avons constaté une augmentation de température de plusieurs dizaines de degrés.

Remarque :

Le pentachlorure d'antimoine est un agent de chloration puissant, mais en présence de brome et dans le temps considéré, les quantités d'acide α chloré formées sont restées négligeables (petites irrégularités sur le chromatogramme). L'action de $SbCl_5$ sur l'acide acétique donne des associations jusqu'à 80°C ensuite, les réactions sont mal connues mais semblent donner une dégradation, l'action de $SbCl_6^-$ n'a à notre connaissance jamais été observée.

VII - CATALYSE PAR LE BROMURE D'ACETYLE EN PRESENCE DE BROMURE DE LITHIUM

Après avoir favorisé la formation d'ions acétylium nous allons maintenant la contrarier. Le résultat sera cohérent avec les conclusions du chapitre précédent si la vitesse de réaction diminue. La figure H nous montre l'évolution des bandes du brome associé lors de la catalyse par le bromure d'acétyle en présence de bromure de lithium (Enregistrement rapide sur bande telcograph). La disparition des bandes est beaucoup moins rapide que dans le cas du bromure d'acétyle seul (temps total 435 s au lieu de 300 s). Le bromure de lithium apporte des ions Br^- et fait régresser l'équilibre.

$$CH_3\,CO\,Br \rightleftharpoons CH_3\,CO^+ + Br^-$$

vers la forme moléculaire. L'ion acétylium semble donc être l'intermédiaire réactionnel. Nous pouvons noter que ce résultat correspond aux études de SAJUS dans l'anhydride acétique.

VIII - CATALYSE PAR LE BROMURE D'AMMONIUM

Si nous considérons l'effet de l'ion bromure, en l'absence du bromure d'acétyle, dans la solution brome - acide

acétique, nous constatons un léger effet de catalyse (Fig. I). Deux effets sont alors conjugués : la catalyse de formation du bromure d'acétyle et l'inhibition due à l'apport d'ions Br^-. Si le premier effet semble dominant il est à noter que la catalyse est beaucoup plus faible que dans le cas où $Br^- + H^+$ (c'est à dire H-Br) sont ajoutés. Les ions H^+ doivent donc avoir un rôle important dans la première partie de la réaction.

Remarque :

Il est difficile de tirer des conclusions de toute la durée de la réaction car lors de la disparition du brome, le bromure d'ammonium précipite.

IX - CONCLUSIONS

A la lumière de ces expériences qualitatives, nous allons résumer les principaux points de la réaction en essayant de dégager un schéma réactionnel.

Le bromure d'acétyle mis en évidence par sa raie Raman caractéristique semble être l'intermédiaire réactionnel principal de la bromuration de l'acide acétique. Outre sa grande réactivité nous avons mis en évidence son rôle catalytique puisque ses raies Raman sont toujours visibles à la fin de l'évolution du mélange CH_3-COOH + CH_3-CO-Br + Br_2.

D'autre part, le brome existe sous plusieurs formes et les formes associées doivent jouer un rôle important dans le mécanisme puisque leur présence est remarquée dans presque tous les effets de catalyse.

Nous diviserons donc le mécanisme en deux parties :

- formation du bromure d'acétyle et des formes associées, c'est à dire réactions d'initiations,
- formation des produits finaux à partir des entités précitées.

a) Réactions d'initiation

Ces réactions doivent fournir toutes les entités réactionnelles et notamment le bromure d'acétyle.

Pour observer catalytiquement la présence initiale de CH_3-CO-Br il faut réunir dans la solution acétique H^+, Br^- (provenant d'H-Br) et Br_2. Si l'une de ces entités est absente la

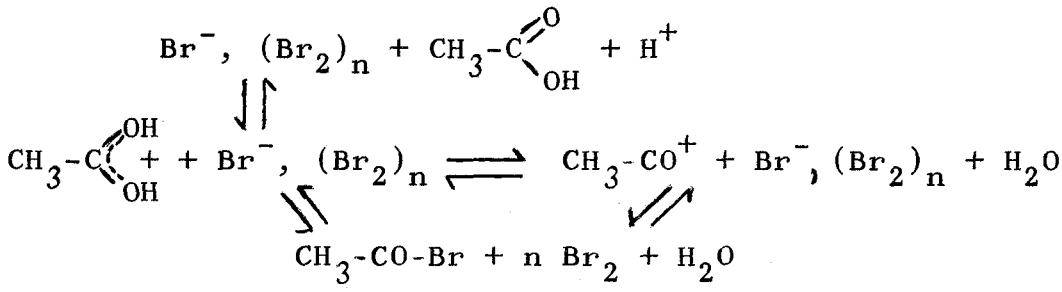
formation n'est pas observable (catalyse par NH_4-Br, solution acétique + H-Br).

La présence de ces trois corps entraîne immédiatement :

$$H\text{-}Br \rightleftharpoons H^+ + Br^-$$

$$Br^- + nBr_2 \rightleftharpoons Br^-, (Br_2)_n$$

Ensuite seule une série d'équilibres peut être envisagée qui forme les intermédiaires réactionnels :



Ainsi les différents effets de catalyse peuvent être expliqués de même que le déplacement dû à la présence initiale d'eau. Au début de la réaction non catalysée il faut admettre que de petites quantités d'acide bromhydrique peuvent être produites par des réactions annexes ou radicalaires (Le brome étant à IOO°C).

b) <u>Formation des produits finaux</u>

La présence de formes associées et de bromure d'acétyle doit y être directement liée.

En fait, le problème revient à distinguer la réactivité du bromure d'acétyle moléculaire (ou de la forme énolique qui en dérive) et la réactivité de l'ion acétylium. Plusieurs arguments permettent de penser que l'ion acétylium est la forme la plus active.

Tout d'abord le maximum de vitesse correspond au maximum de conductivité c'est à dire au maximum d'ions positifs dans la solution, soit, si on considère les rapports de dissociation de H-Br et CH_3-CO-Br, sensiblement au maximum d'ion CH_3-CO^+. Ensuite les différents effets de catalyse vont tous dans le sens d'une réaction sur la forme dissociée du bromure d'acétyle.

Les études de THEOPHANIDES (12) et LE CARPENTIER (11) en phase solide nous permettent d'envisager un mécanisme de la réaction du brome sur l'ion acétylium. Les spectres Raman permettent

à cet auteur d'attribuer un caractère partiel de double liaison à la liaison C-C de l'ion. D'une manière analogue, CASADEVALL (17) pour expliquer la formation d'un ion diacétylacétylium envisage une forme céténique dérivant de l'ion acétylium. La possibilité d'existence d'une forme du type céténique et la présence dans notre milieu d'ions négatifs nous permettent l'hypothèse suivante

$$CH_3 - CO - Br \rightleftharpoons CH_3 - CO^+ + Br^-$$

$$Br^- + n\,Br_2 \rightleftharpoons Br^-\,,\,(Br_2)_n$$

$$H_2\underset{\underset{Br^-,\,(Br_2)_n}{|}}{\overset{\uparrow}{C}}-\overset{+}{C}=O \longrightarrow H_2C=\underset{\underset{H\,Br,\,(Br_2)_n}{\nwarrow}}{C}=O \longrightarrow H_2\underset{Br}{C}-\underset{Br}{C}=O + H\,Br + (n-1)\,Br_2$$

La dernière réaction serait, comme l'avait postulé WATSON, un échange entre le bromure d'acétyle bromé et l'acide acétique pour donner l'acide monobromacétique et le bromure d'acétyle :

$$H_2\underset{Br}{C}-\underset{Br}{C}=O + CH_3-C\begin{matrix}/\!/\,O\\ \backslash\,OH\end{matrix} \longrightarrow CH_3-C\begin{matrix}/\!/\,O\\ \backslash\,Br\end{matrix} + H_2\underset{Br}{C}-C\begin{matrix}/\!/\,O\\ \backslash\,OH\end{matrix}$$

En fait si cette hypothèse peut expliquer le rôle des formes associées on ne peut connaître quelle forme du brome est active.

D'autre part, nous ne savons pas si les différents mécanismes sont cinétiquement compatibles avec l'évolution des concentrations des produits de la réaction.

C'est en traitant quantitativement les différents phénomènes que nous pourrons préciser ces questions.

- o O o -

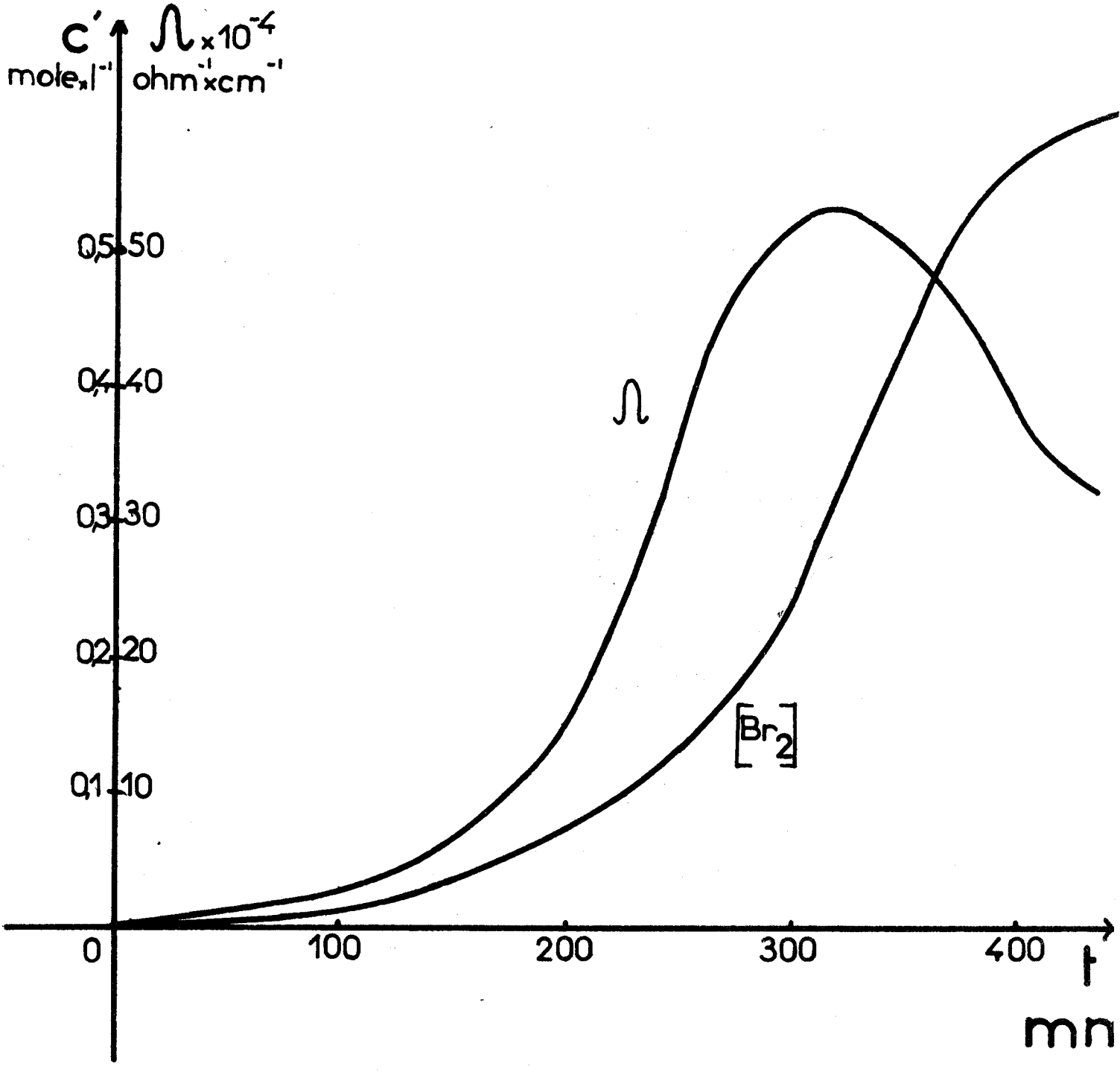


FIG A

BUS LILLE

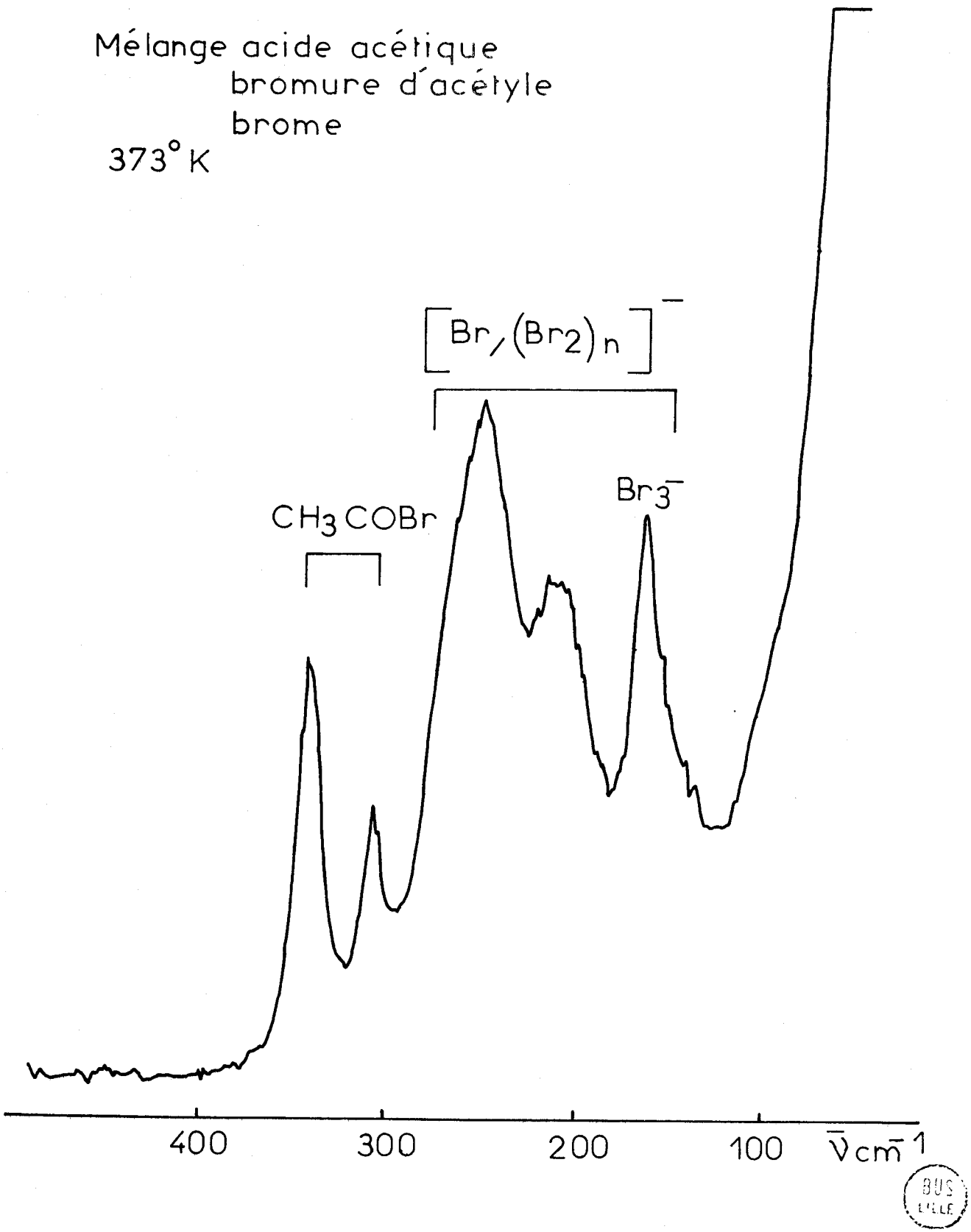

Mélange acide acétique
bromure d'acétyle
brome
373° K
[Br/(Br2)n]⁻
CH3COBr
Br3⁻
400
300
200
100
ν̄ cm⁻¹

FIG B

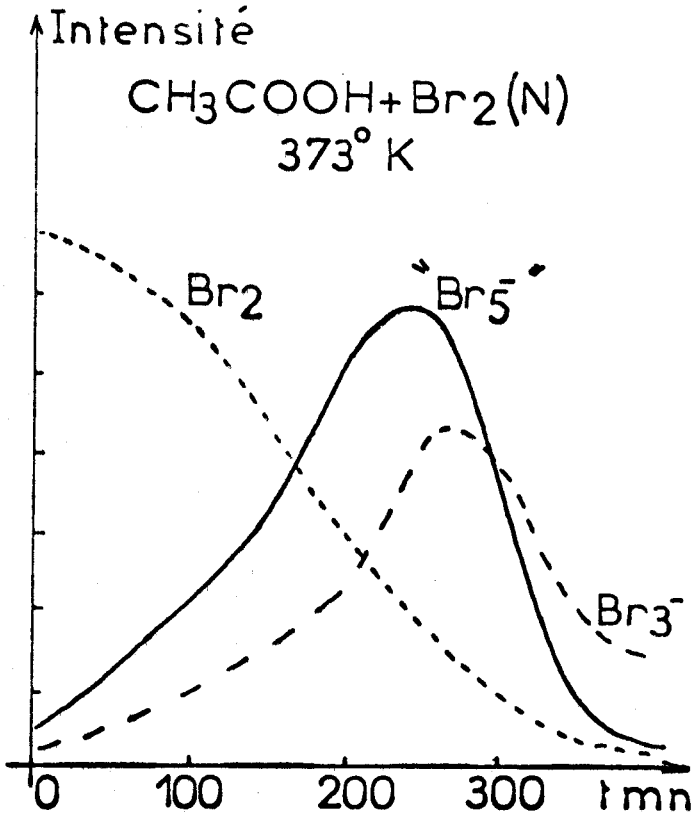


FIG C

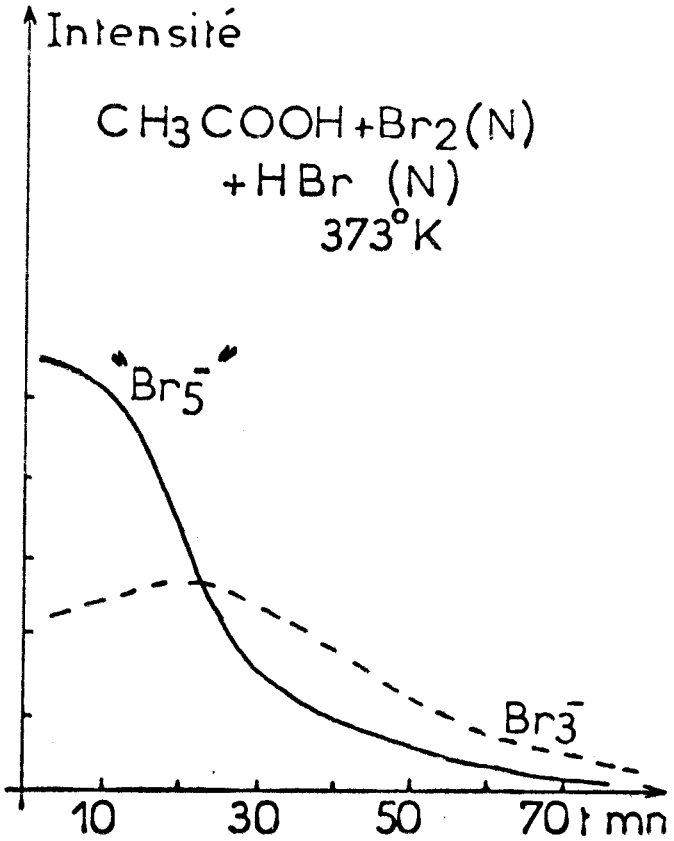
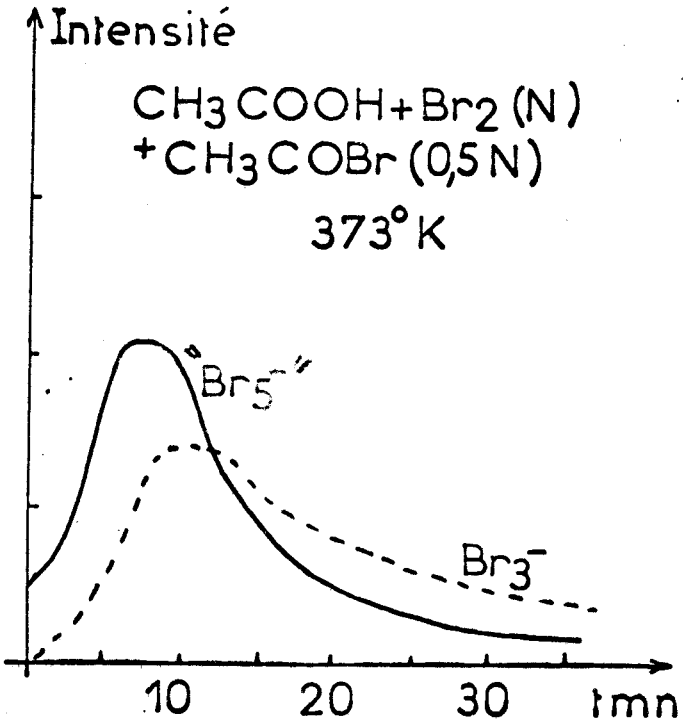


FIG D



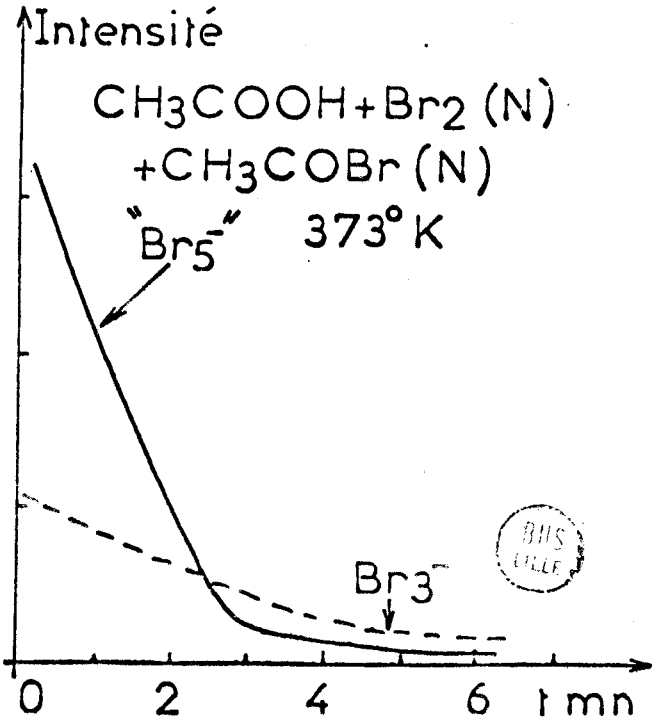


FIG E

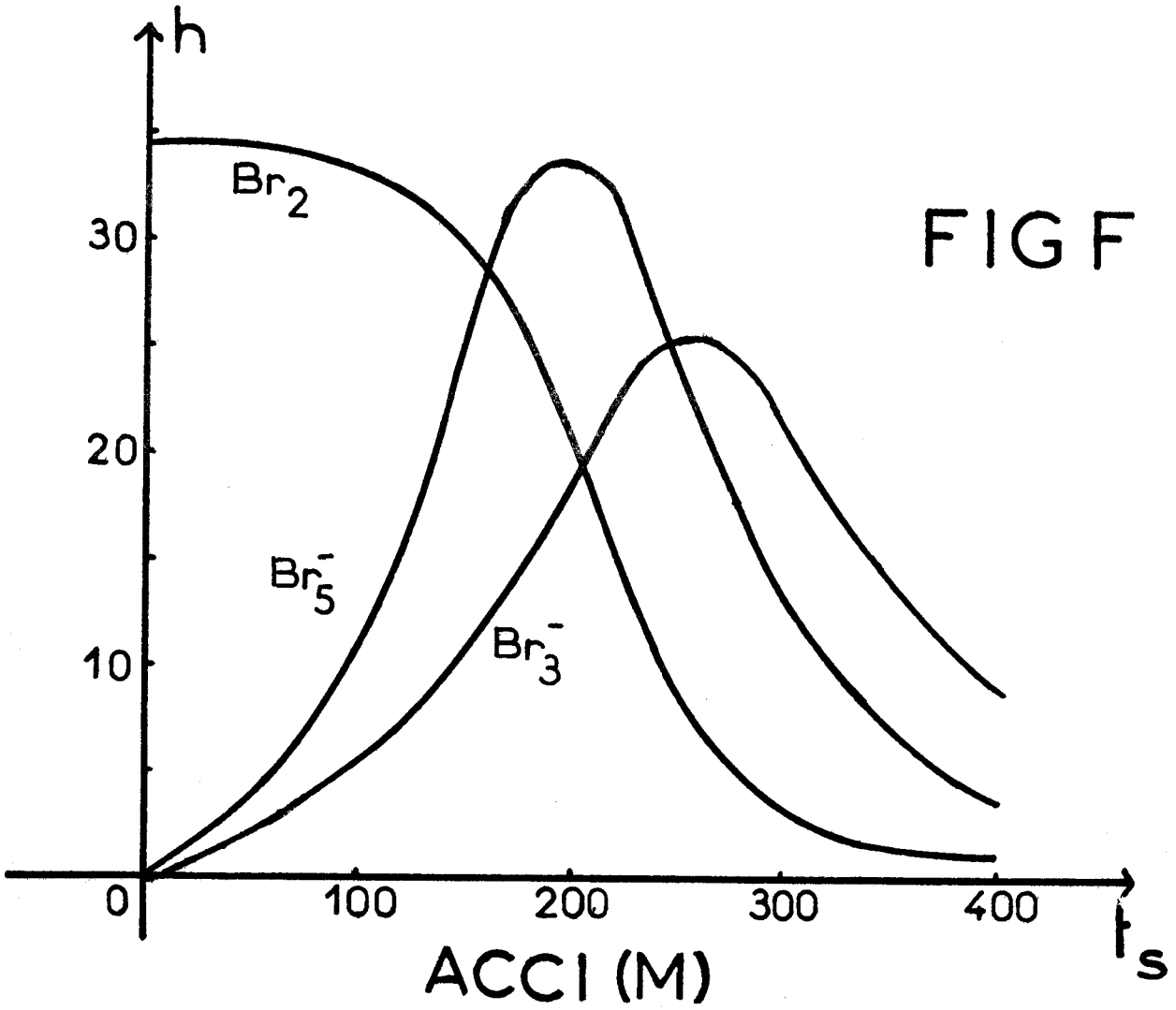


FIG F

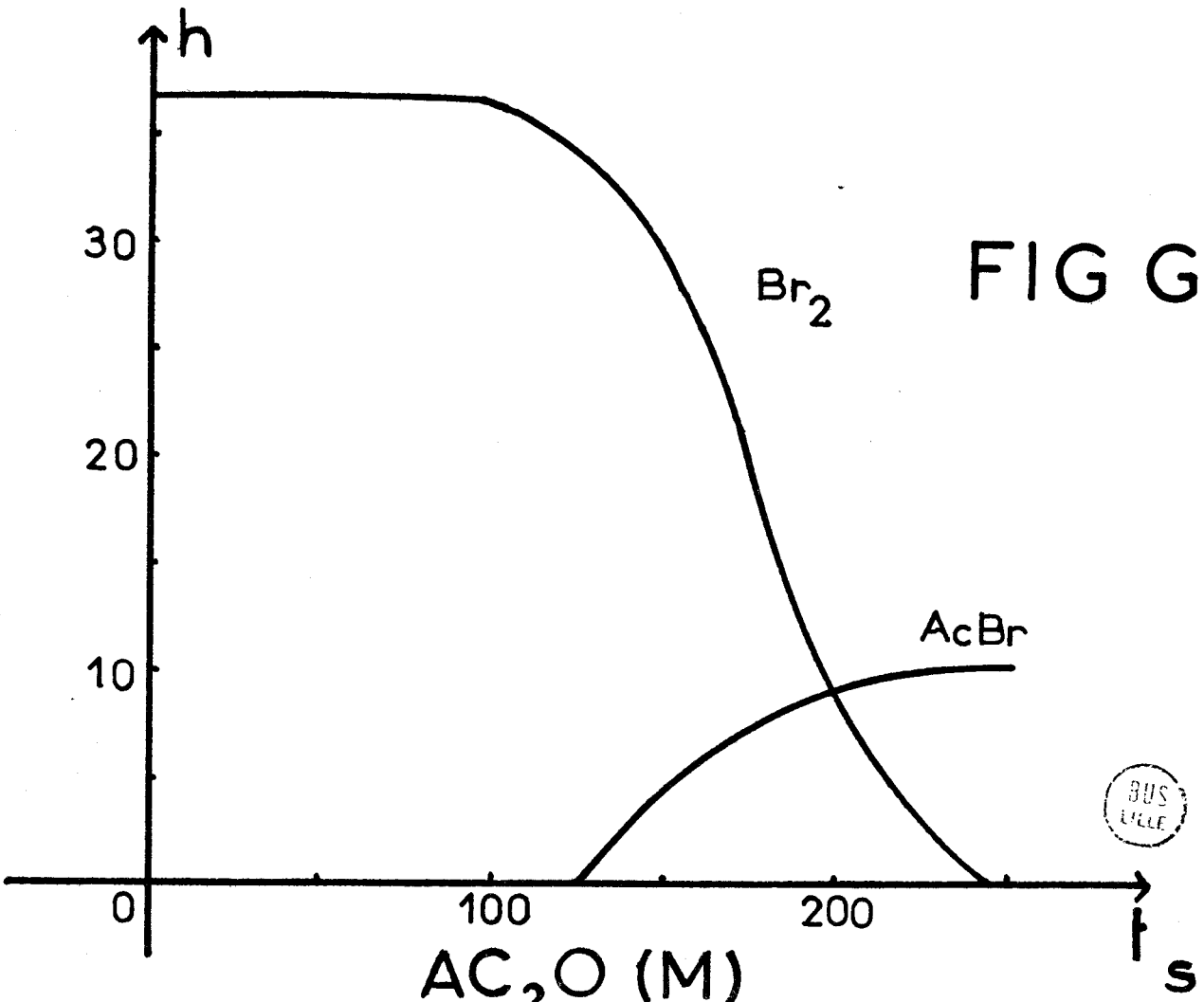
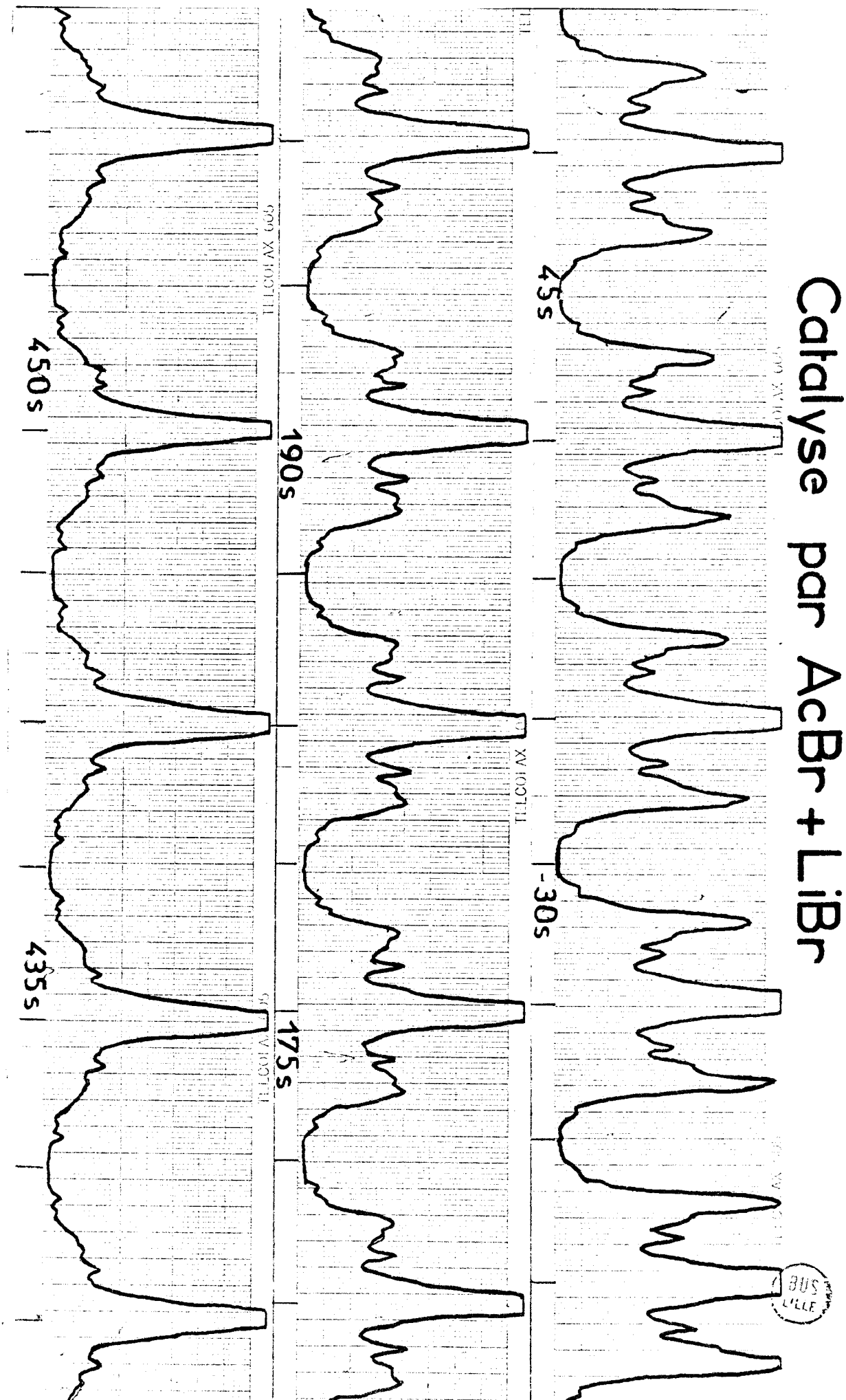


FIG G

BUS LILLE

FIG H



BUS LILLE

FIG I

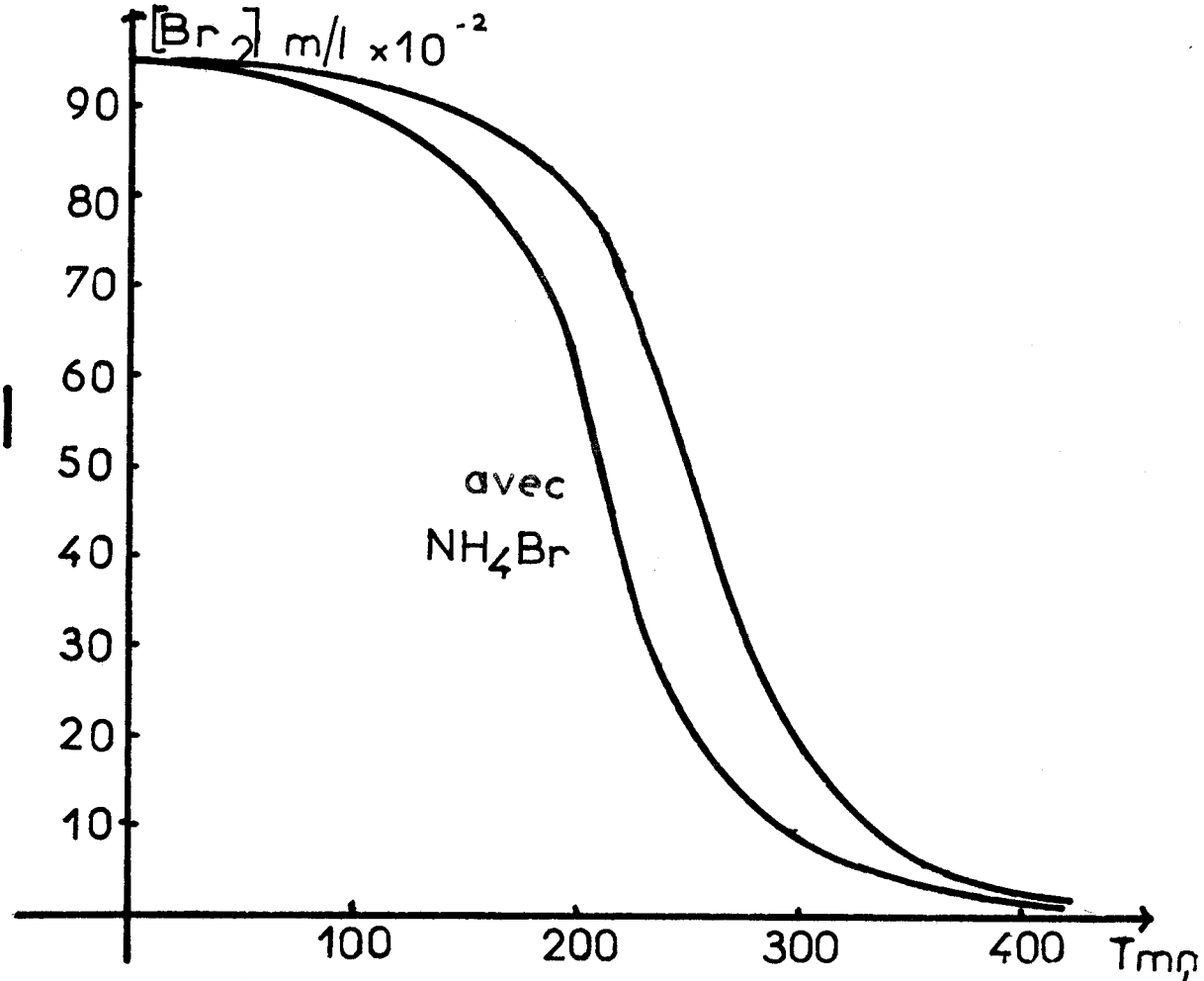
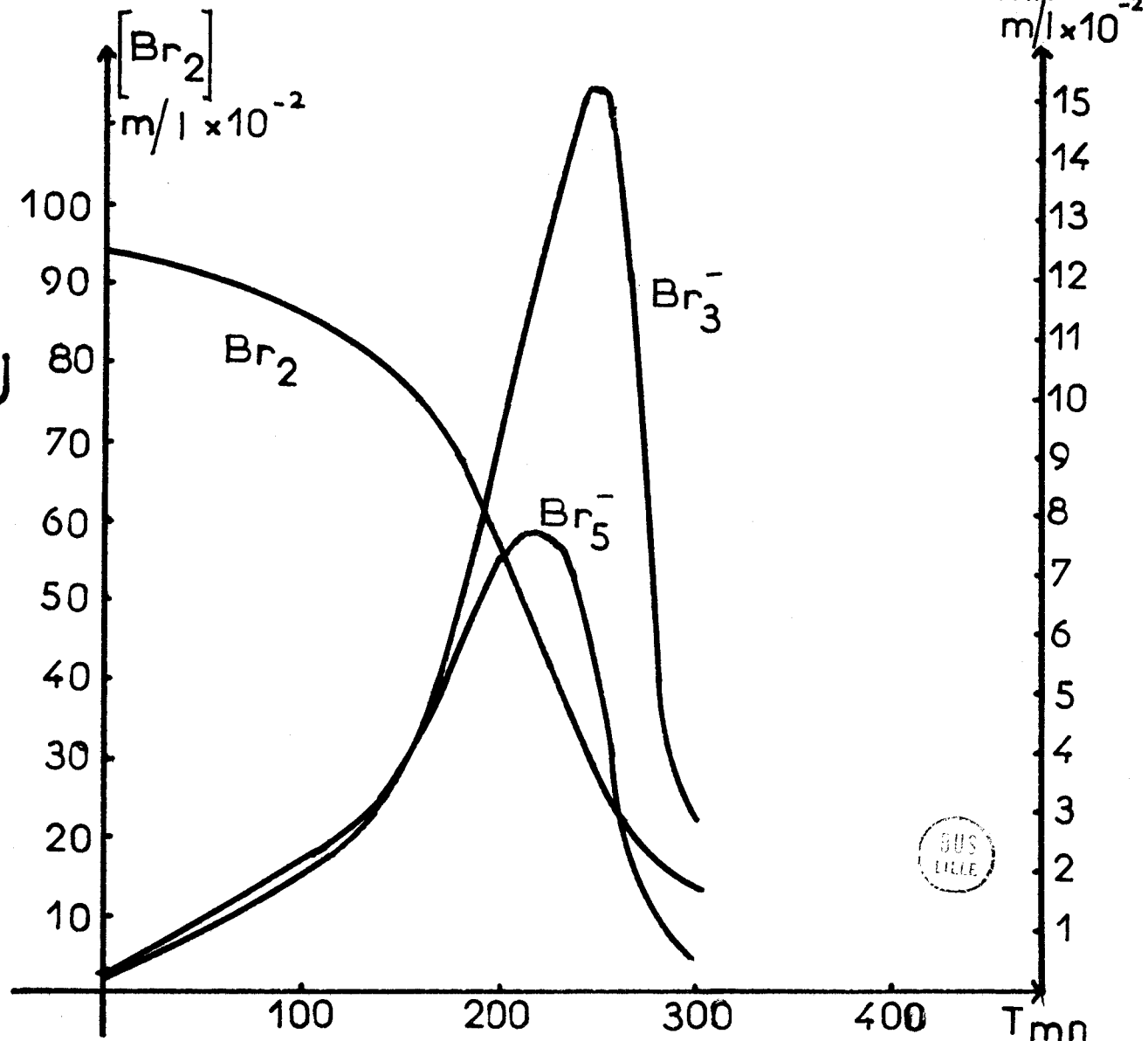


FIG J



BUS LILLE

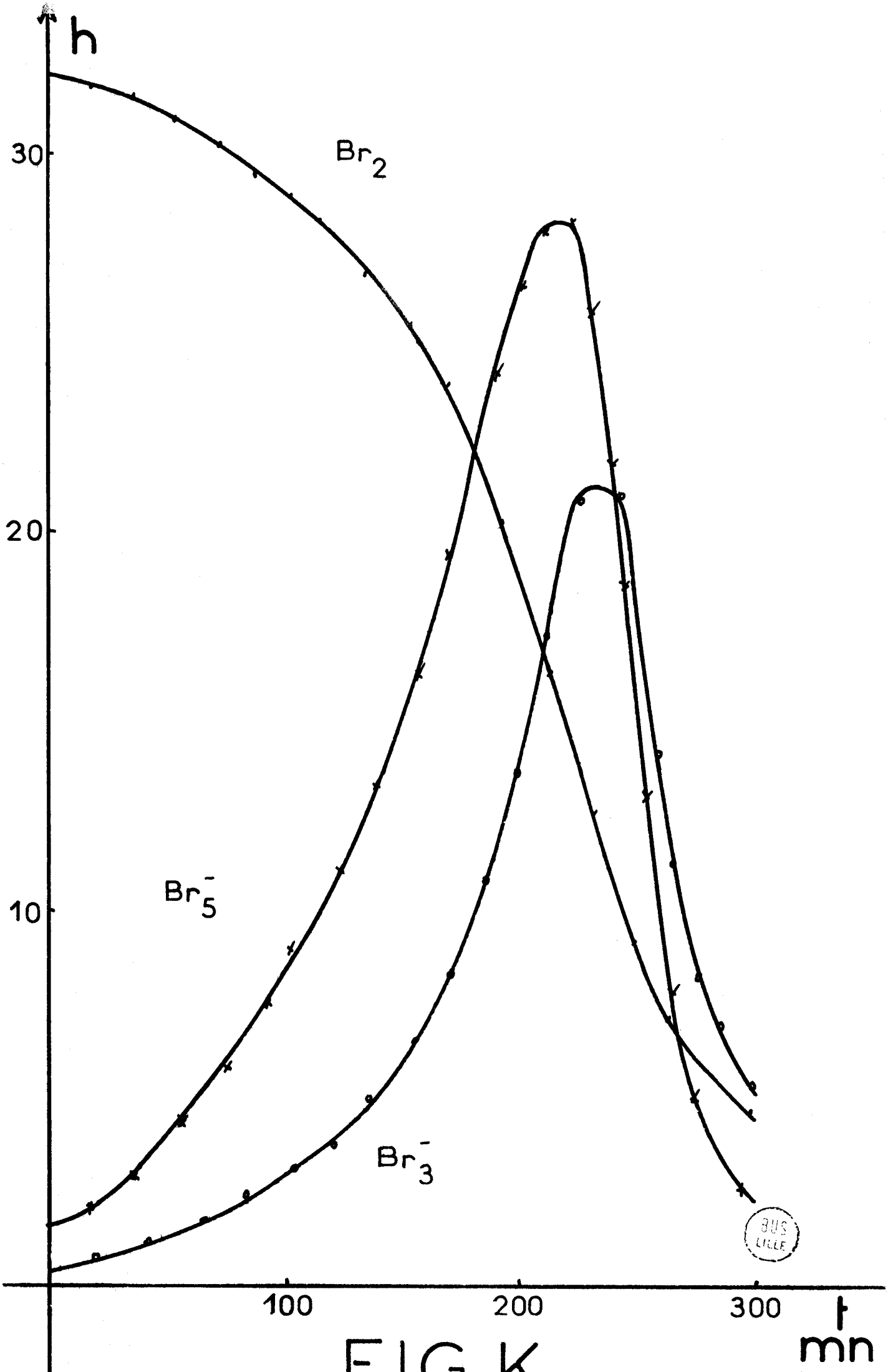
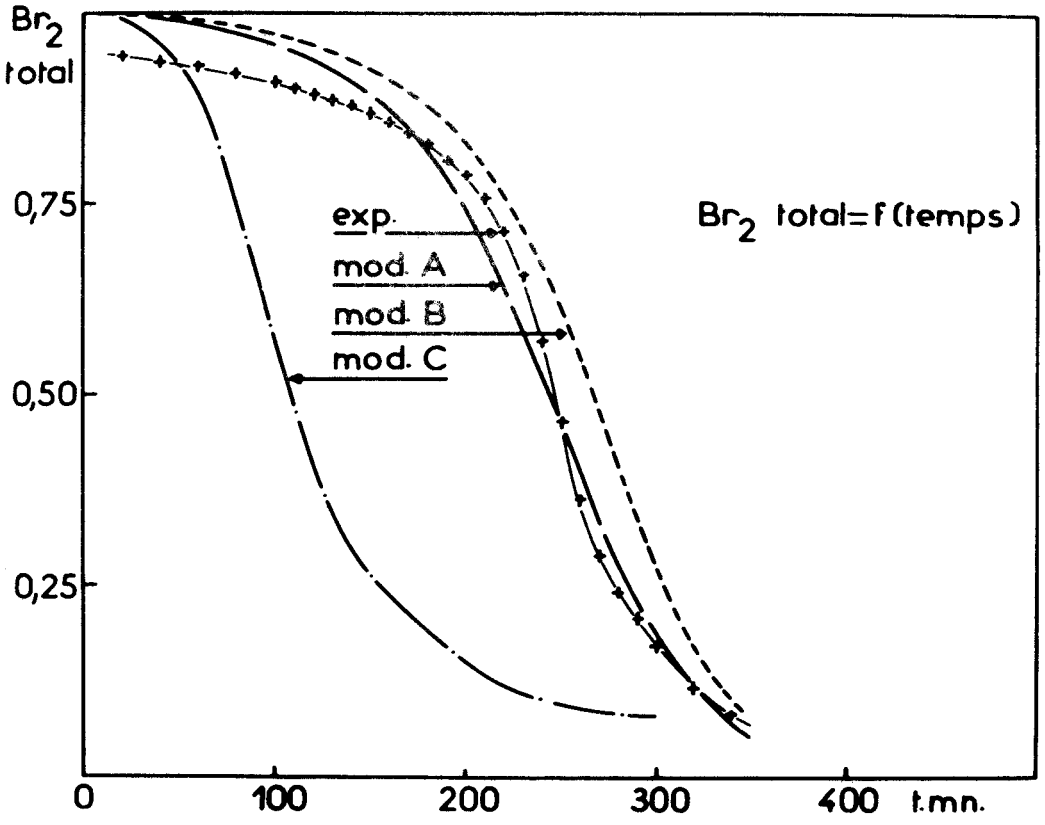
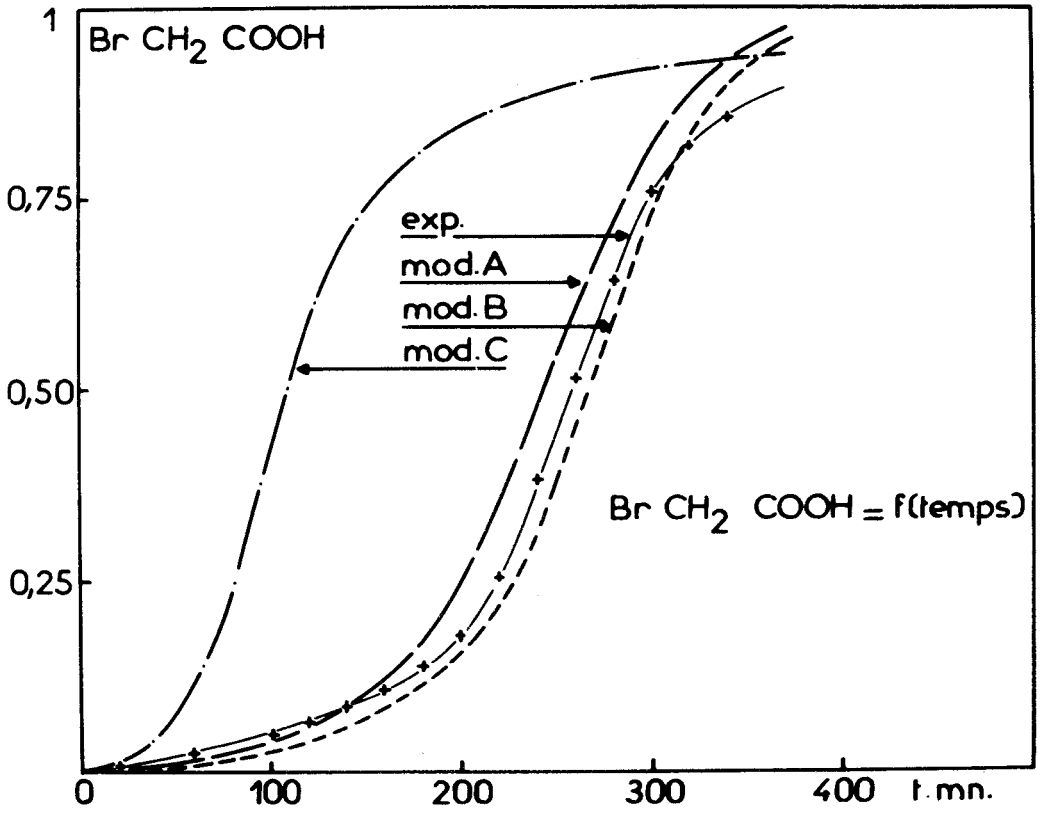


FIG K

BUS LILLE





BUS LILLE

FIG L

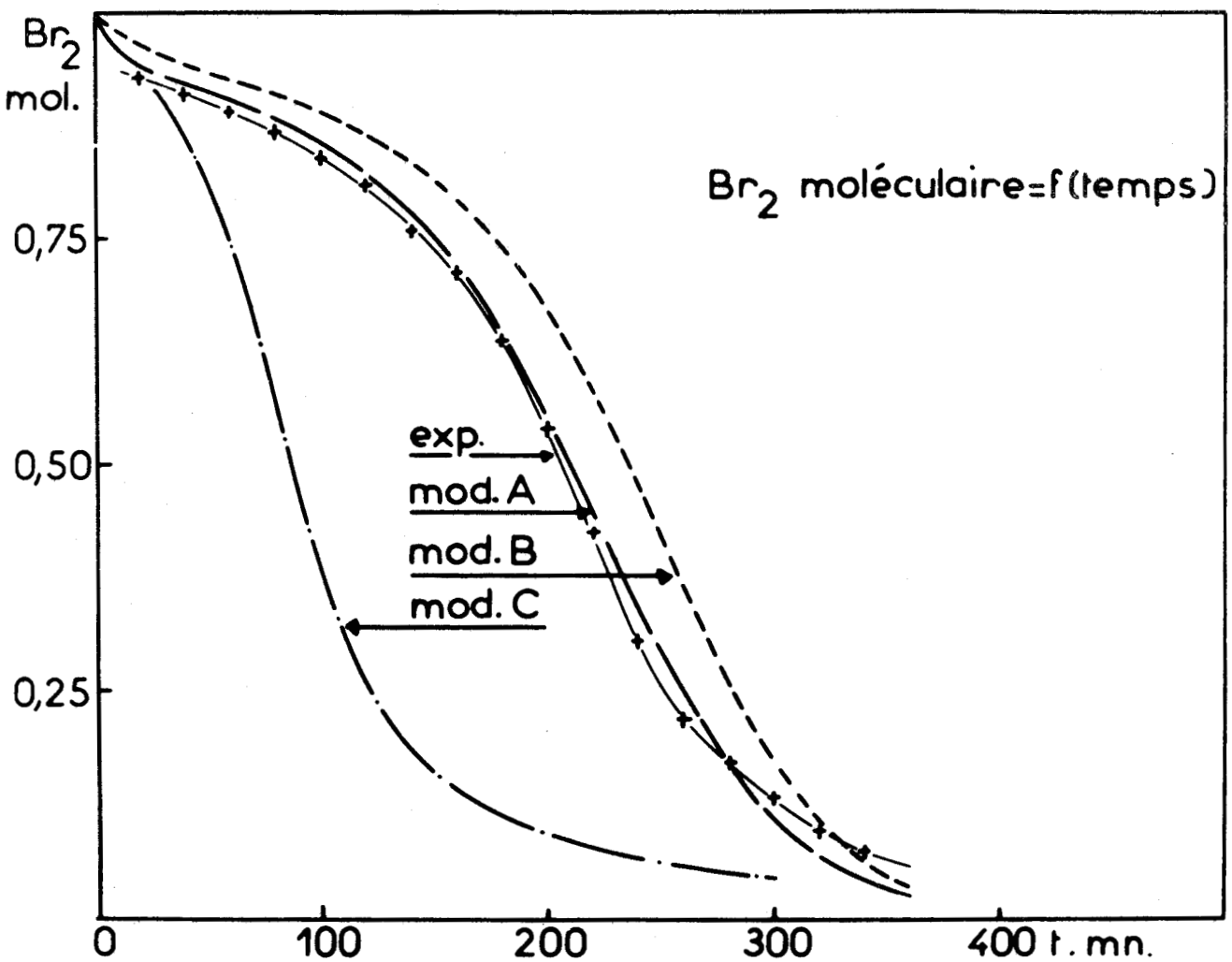
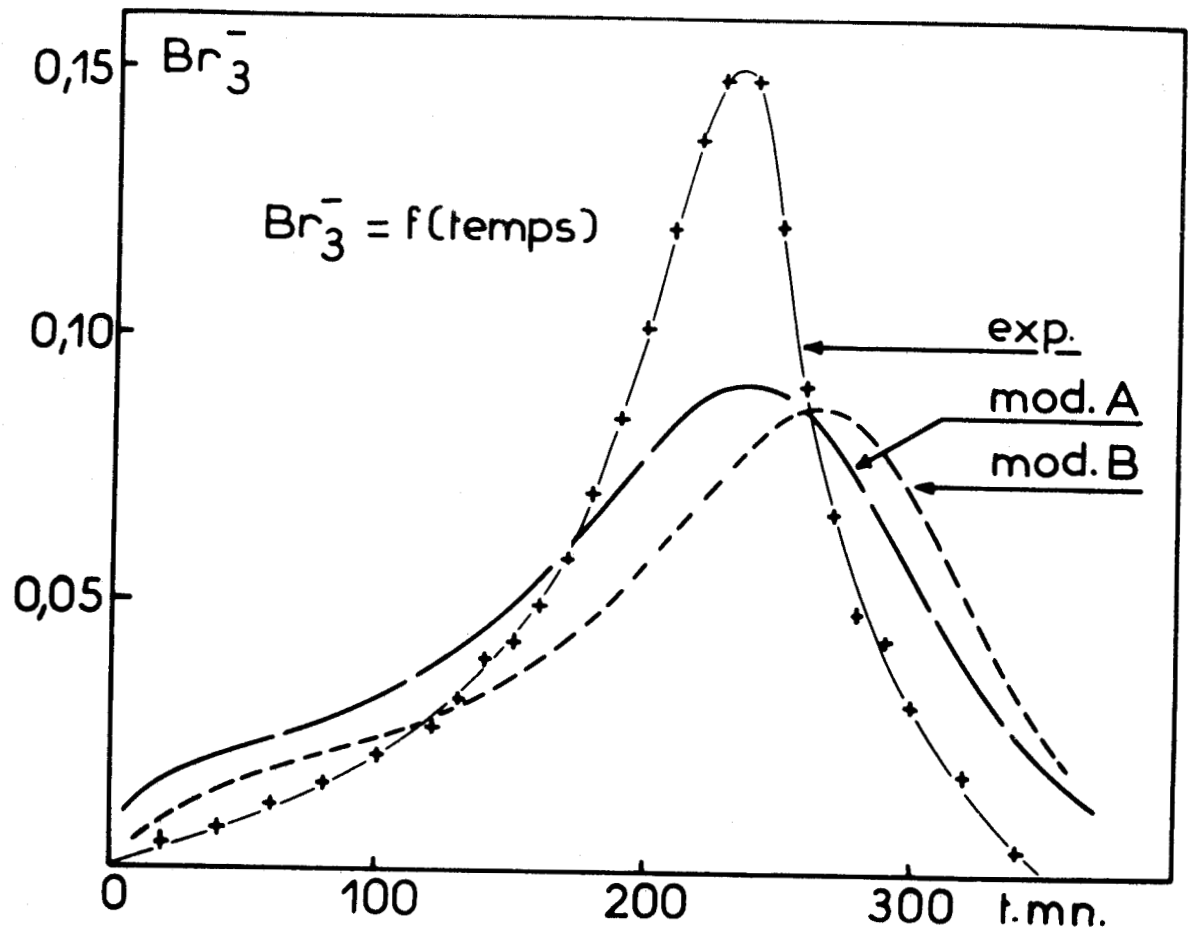
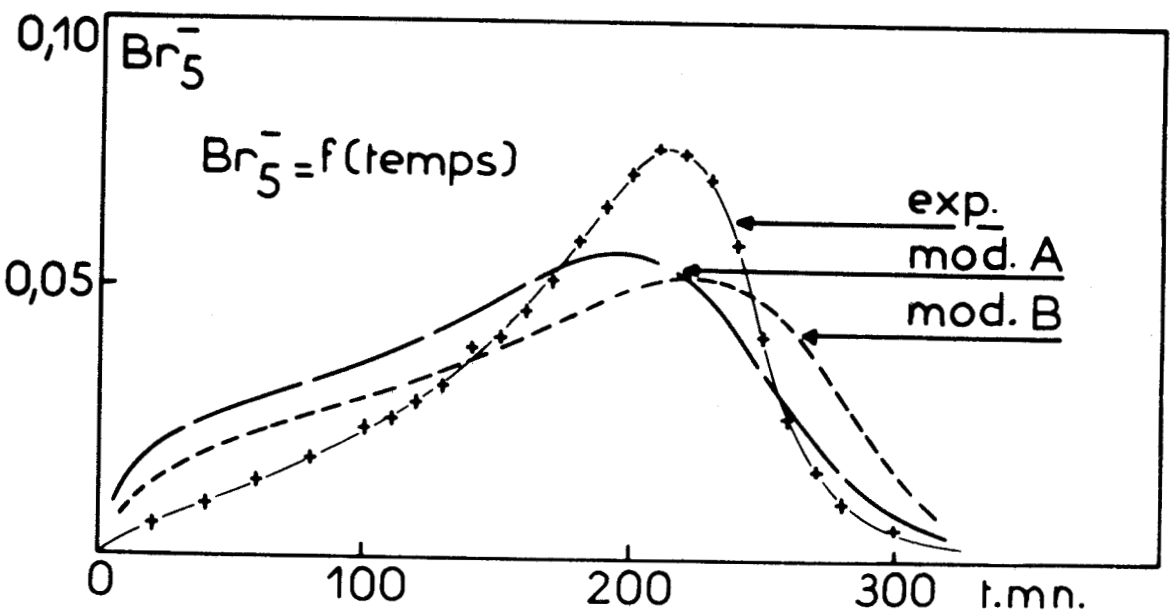


FIG M

BUS LILLE

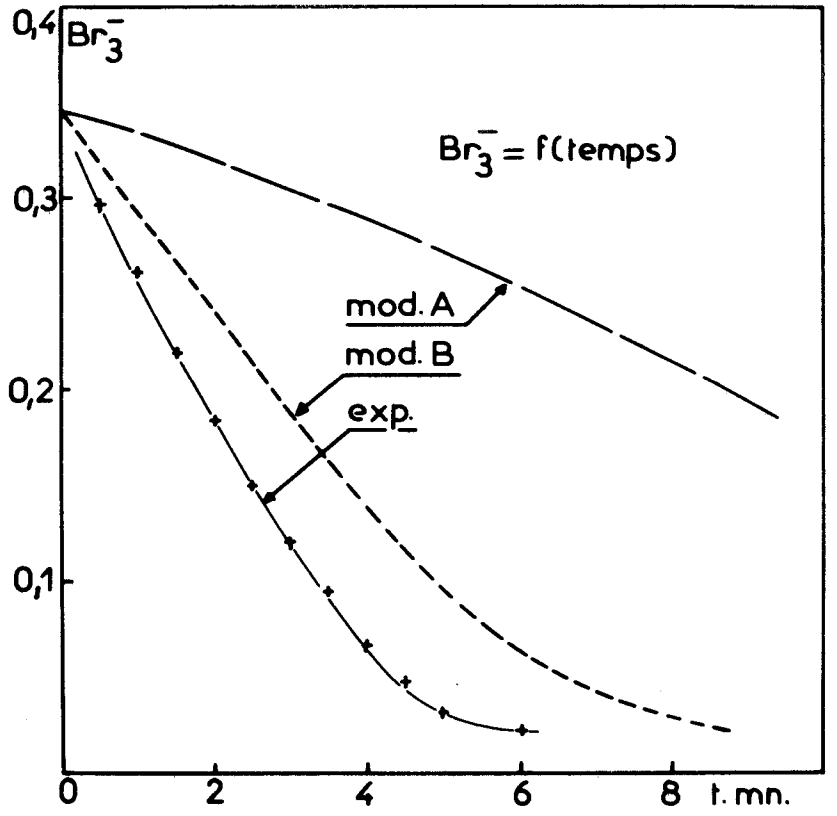


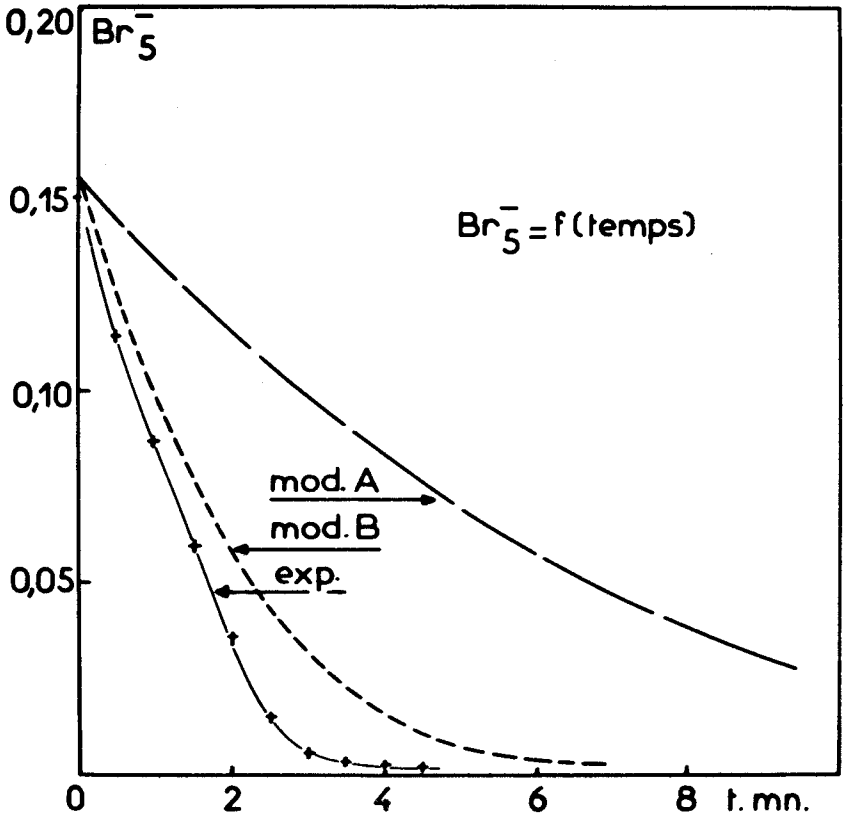


BUS LILLE

FIG N

FIG O





BUS LILLE

METHODES EXPERIMENTALES DE DETERMINATION DES CONCENTRATIONS

I - DOSAGE DU BROME TOTAL

Nous avons appelé brome total le brome sous forme moléculaire et associée. Pour le doser nous procèderons comme suit :

Après refroidissement les ampoules scellées, siège de la réaction, sont cassées dans l'eau en présence d'iodure de potassium. Le brome déplace l'iodure en iode et l'iode est dosée de manière classique par le thiosulfate de sodium.

II - DOSAGE DU BROME MOLECULAIRE ET DES FORMES ASSOCIEES DU BROME

Ce dosage qui nécessite la connaissance préalable de la structure des formes associées fera l'objet du chapitre suivant.

III - DOSAGE DES BROMURES

Il n'est pas possible de distinguer la provenance d'un ion bromure. Nous allons détruire tous les édifices contenant ces ions et les doser totalement. Ce qui nécessite de les séparer d'abord du brome puis de détruire le bromure d'acétyle et de doser la somme de ces entités avec l'ion bromure libre et l'acide bromhydrique.

Les ampoules scellées sont cassées dans l'eau et le brome est extrait de la solution aqueuse par le tétrachlorure de carbone. Dans cette opération le bromure d'acétyle est hydrolysé pour donner de l'acide acétique et de l'acide bromhydrique. Les ions bromures qui sont beaucoup plus solubles dans l'eau que dans le tétrachlorure de carbone restent dans ce milieu. Les formes associées sont ainsi détruites. La solution est alors traitée par le nitrate d'argent lors d'un dosage en retour ; l'excès de nitrate d'argent est déterminé avec une solution titrée de chlorure de sodium par potentiométrie.

Nous obtenons ainsi la somme :

$$BR = (Br^-) + (Br^-, (Br_2)_n) + (H\text{-}Br) + (CH_3\text{-}CO\text{-}Br)$$

IV - DOSAGE DE L'ACIDE MONOBROMACETIQUE

L'acide monobromacétique reste également dans la solution aqueuse lors de l'extraction du brome par le tétrachlorure de carbone. A température ordinaire nous avons constaté, par essais à blanc, qu'il n'était pas altéré par le dosage précédent. Par contre, mis à reflux pendant trois heures dans l'eau en présence de nitrate d'argent, il subit une dégradation avec précipitation quantitative du bromure d'argent. Pour connaître la concentration en acide monobromacétique nous utiliserons deux ampoules. La première servira au dosage des bromures. La seconde sera cassée de la même façon que la première mais traitée par la méthode décrite ci-dessus. La concentration en acide monobromacétique sera la différence de concentration des deux essais.

- o O o -

ETUDE QUANTITATIVE DES FORMES ASSOCIEES DU BROME

Nous avons vu lors du premier chapitre que le problème des formes associées du brome était complexe et qu'une attribution définitive des bandes n'avait pas encore été réalisée. Afin de pouvoir tracer une image correcte du mécanisme de la bromuration il nous a fallu attribuer une espèce à chaque bande en réalisant une approximation. La méthode employée devait permettre de calculer le nombre de molécules de brome de chaque espèce. En fait la dissymétrie de certaines bandes et la présence d'autres dans des massifs mal résolus nous ont amenés à mesurer les hauteurs de bandes et non les surfaces. Il est probable que l'emploi d'un analyseur analogique de spectre permettrait un calcul bien plus précis, malheureusement il n'a pas été possible d'en utiliser un.

C'est donc par la cohérence des résultats que l'approximation envisagée se révèlera acceptable ou non.

I - DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLECULES DE BROME ASSOCIEES

Nous savons qu'en première approximation la hauteur d'une raie est en spectroscopie Raman proportionnelle à la concentration du corps correspondant. Nous admettrons que si à chaque raie correspond une entité de brome associé, cette entité ne pourra avoir que des valeurs discrètes du nombre de molécules de brome.

C'est à dire que les seules possibilités seront :

Br_3^-, Br_5^-, Br_7^-, etc ...

Les travaux dans d'autres milieux (12) vont d'ailleurs nous inciter à arrêter notre choix sur les trois premiers termes.

Quand on met en présence des ions bromure et du brome on voit apparaître 3 bandes qui entraînent 3 sortes d'attributions:

- Les trois bandes appartiennent à la même espèce : Br_3^-, ou Br_5^- ou Br_7^-

- Deux bandes appartiennent à une espèce, la troisième à une autre,
- Chacune des bandes correspond à une espèce différente.

Nous pouvons immédiatement éliminer la première hypothèse, deux bandes au moins évoluant très différemment et ne pouvant appartenir à la même entité. Il est également probable que les bandes se situent de plus en plus loin de la bande du brome moléculaire suivant la perturbation croissante apportée par l'ion bromure. Finalement, il nous restera deux possibilités si on constate que la bande à 210 cm^{-1} semble évoluer beaucoup plus parallèlement à la bande 170 cm^{-1} qu'à la bande 250 cm^{-1}.

- Ière possibilité :
  - 250 cm^{-1} : Br_7^-
  - 210 cm^{-1} : Br_5^-
  - 170 cm^{-1} : Br_3^-

- 2ème possibilité :
  - 250 cm^{-1} : Br_5^-
  - 210 cm^{-1} } Br_3^-
  - 170 cm^{-1} }

Nous effectuons différents spectres de solutions de brome dans l'acide acétique en présence de bromure d'ammonium. Ces spectres sont faits assez rapidement afin que le mélange n'ait pas le temps d'évoluer. Le bromure d'ammonium est peu soluble dans l'acide acétique ; mais la présence de brome entraînant la formation d'espèces associées permet la solubilisation de quantités mesurables.

On dissout donc, à froid, le bromure d'ammonium dans la solution acide acétique - brome puis, après décantation, on élimine le bromure solide restant. On dose enfin le brome et le bromure par les méthodes indiquées au chapitre précédent.

Les spectres étant faits nous mesurons les différentes hauteurs de bandes que nous corrigeons d'un facteur calculé suivant l'éclaircissement de la solution ; soit h le résultat. Pour une espèce donnée :

$$\text{Concentration} = \text{Constante} \times h$$

Dans le cas d'un mélange de brome et d'ions bromures la concentration en brome associé A est égale à la différence entre le brome total (que l'on a introduit) et le brome moléculaire dans la solution :

$$A = (Br_2 \text{ total}) - (Br_2 \text{ moléculaire})$$

Le brome total peut être connu par dosage au thiosulfate de sodium. Pour connaître la concentration en brome moléculaire il faudra utiliser le spectre de la solution :

Le problème consiste à trouver le facteur de proportionnalité entre la concentration et la hauteur de bande, ce qui est possible par un étalonnage. Nous avons donc établi une courbe représentant la hauteur corrigée du pic du brome moléculaire en fonction de la concentration de celui-ci. Il suffira de nous reporter à cette courbe pour connaître la concentration en brome moléculaire.

La concentration B en ion bromure total, c'est à dire libre ou associé au brome, peut être mesurée puisque c'est la concentration du bromure d'ammonium. Ce bromure étant très peu soluble sous forme moléculaire, la quantité dissoute correspondra à une quantité égale d'ions bromures.

Soit α, β et γ les coefficients de proportionnalité entre les concentrations (C_1, C_2, C_3) et les hauteurs de pics corrigées (h_1, h_2, h_3) de Br_7^-, Br_5^-, Br_3^-. Pour chaque solution acide acétique - brome - ions bromures la concentration en brome associé doit être égale, dans l'hypothèse où il y aurait 3 entités, à :

$$A = 3\,C_1 + 2\,C_2 + C_3$$

ou

$$A = 3\,\alpha\,h_1 + 2\,\beta\,h_2 + \gamma\,h_3$$

La concentration en ion bromure total étant égale à :

$$B = C_1 + C_2 + C_3 + C_4$$

ou

$$B = \alpha\,h_1 + \beta\,h_2 + \gamma\,h_3 + C_4$$

C_4 : concentration en ions bromures libres (inconnue)

Dans l'hypothèse de 2 entités et si nous choisissons pour Br_3^- la bande à 170 cm^{-1} (qui est beaucoup plus importante que celle à 210 cm^{-1}) les relations deviennent :

$$A = 2\alpha\,h_1 + \gamma\,h_3$$

$$B = \alpha\,h_1 + \gamma\,h_3 + C_4$$

Nous avons effectué 5 essais dont les résultats sont consignés dans le tableau 3.

TABLEAU 3

ESSAIS	HAUTEURS CORRIGEES DES PICS DU BROME								CONCENTRATION (MOLE/L)			
	moléculaire		250 cm^{-1}		210 cm^{-1}		170 cm^{-1}		brome total	bromure total	brome moléculaire	
	25°C	IOO°C	25°C	IOO°C	25°C	IOO°C	25°C	IOO°C			25°C	IOO°C
1	3,1	5,28	9,6	6,8I	3,8	5,28	5,I3	5,96	0,4I	0,I47	0,205	0,3I
2	1,79	3,87	12,3	9,4	7,1	6,57	8,9	10,63	0,4I	0,268	0,12	0,228
3	2,3I	6,03	22,6	19	11,3	11,9	13,6	16,2	0,64	0,38	0,155	0,352
4	2,54	4,3	7,9	5	3,4	3,95	4,85	5,35	0,337	0,135	0,17	0,252
5	2,33	3,7	16,8	13,2	9,2	5,9	11,2	13,4	0,503	0,3	0,155	0,215

BUS LILLE

A ces essais correspondent deux systèmes de 5 équations, le système vérifié entraînant la validité de l'hypothèse correspondante :

1er système

$$A^1 = 3\alpha h_1^1 + 2\beta h_2^1 + \gamma h_3^1$$
$$A^2 = 3\alpha h_1^2 + 2\beta h_2^2 + \gamma h_3^2$$
$$A^3 = 3\alpha h_1^3 + 2\beta h_2^3 + \gamma h_3^3$$
$$A^4 = 3\alpha h_1^4 + 2\beta h_2^4 + \gamma h_3^4$$
$$A^5 = 3\alpha h_1^5 + 2\beta h_2^5 + \gamma h_3^5$$

2ème système

$$A^1 = 2\alpha h_1^1 + \gamma h_3^1$$
$$A^2 = 2\alpha h_1^2 + \gamma h_3^2$$
$$A^3 = 2\alpha h_1^3 + \gamma h_3^3$$
$$A^4 = 2\alpha h_1^4 + \gamma h_3^4$$
$$A^5 = 2\alpha h_1^5 + \gamma h_3^5$$

Les résultats donnés par le Ier système ne sont pas cohérents. Il est impossible de trouver des valeurs de α, β, γ qui satisfassent les différentes équations.

Par contre, le deuxième système donne des résultats acceptables (si on considère que les pics sont souvent mal résolus et que la mesure de leur hauteur est difficile). Les valeurs de α et γ trouvées sont :

à 25°C : $\alpha = 6,95 \times 10^{-3}$ $\gamma = 11,91 \times 10^{-3}$

à 100°C : $\alpha = 3,03 \times 10^{-3}$ $\gamma = 10^{-2}$

Le tableau 4 représente, d'une part, les valeurs de A mesurées expérimentalement et, d'autre part, les valeurs A calculées à partir de α et γ. (Une seule valeur est incohérente)

TABLEAU 4

25°C	ESSAI 1	ESSAI 2	ESSAI 3	ESSAI 4	ESSAI 5
Valeurs de A mesurées	0,205	0,29	0,485	0,167	0,348
Valeurs de A calculées	0,194	0,277	0,476	0,167	0,367
100°C	ESSAI 1	ESSAI 2	ESSAI 3	ESSAI 4	ESSAI 5
Valeurs de A mesurées	0,1	0,182	0,288	0,085	0,288
Valeurs de A calculées	0,101	0,163	0,277	0,0838	0,214

Nous admettrons donc que la meilleure approximation sera de considérer la bande à 250 cm^{-1} comme caractéristique de l'association Br_5^- ou Br^-, $(Br_2)_2$ et la bande à 170 cm^{-1} comme caractéristique de Br_3^- ou Br^-, Br_2.

Remarque :

Théoriquement, nous devrions avoir proportionnalité entre la hauteur du pic à 210 cm^{-1} et celle à 170 cm^{-1}.

Or à 25°C nous obtenons des rapports égaux à 1,26 $\pm$ 0,17 et à IOO°C 1,34 $\pm$ 0,27 (à l'essai 5 près) ce qui, compte tenu de la mauvaise résolution de la bande à 210 cm^{-1}, est compatible avec notre approximation.

La structure exacte des formes associées du brome dépasse le cadre de notre étude et nous verrons que cette approximation suffit à rendre compte assez précisément du phénomène de bromuration.

II - DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE

Soit les équilibres :

$$Br^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_3^-$$

$$Br_3^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_5^-$$

Nous définissons les constantes d'équilibre :

$$K_1 = \frac{(Br_3^-)}{(Br^-)\ (Br_2)}$$

$$K_2 = \frac{(Br_5^-)}{(Br_3^-)\ (Br_2)}$$

Nous connaissons les valeurs de α et γ ; il nous suffit de multiplier les hauteurs de raies par ces coefficients pour connaître les concentrations et calculer les constantes d'équilibre.

Le tableau 5 regroupe les résultats obtenus.

TABLEAU 5

	CONCENTRATIONS EN MOLE PAR LITRE								K_1		K_2	
	brome moléculaire		Br_3^-		Br_5^-		Br^-					
	25°C	IOO°C	25°C	IOO°C	25°C	IOO°C	25°C	IOO°C	25°C	IOO°C	25°C	IOO°C
1	0,205	0,3I	0,06II	0,06	0,0667	0,0207	0,0I92	0,066	I5,5	2,93	5,32	1,13
2	0,I2	0,228	0,I06	0,I06	0,0855	0,0285	0,0765	0,I34	II,55	3,47	6,72	1,18
3	0,I55	0,352	0,I62	0,I62	0,I57I	0,0576	0,0609	0,I6	I7,I6	2,88	6,25	1
4	0,I7	0,252	0,058	0,053	0,0549	0,0I52	0,02I	0,067	I6,24	3,I3	5,56	1,14
5	0,I55	0,2I5	0,I33	0,0I3	0,1168	0,004	0,0502	0,025	I7,09	2,4I	5,66	1,43

BUS LILLE

Valeurs moyennes :

à 25°C $K_1 = 16,5 \pm 1$ litre x mole^{-1} (à une valeur près)

$K_2 = 5,9 \pm 0,8$ litre x mole^{-1}

à 100°C $K_1 = 3 \pm 0,5$ litre x mole^{-1}

$K_2 = 1,2 \pm 0,3$ litre x mole^{-1}

Remarques :

- La seule valeur inconnue était la concentration en ions bromures libres. Nous l'avons déduite de la relation établie au paragraphe précédent :

$$B = \alpha h_1 + \gamma h_3 + C_4$$

ou

$$C_4 = B - \alpha h_1 - \gamma h_3$$

C_4 : concentration en ions bromures libres.

B : concentration en ion bromure total.

- Dans l'eau, les valeurs des constantes d'équilibre ont été calculées par des méthodes totalement différentes :

à 25°C : $K_1 = 16$ l x mole^{-1} $K_2 = 2,5$ l x mole^{-1} (13)

$K_1 = 16,85$ l x mole^{-1} $K_2 = 1,45$ l x mole^{-1} (14)

L'étude de l'évolution des constantes en fonction de la température montre dans ce milieu la même diminution des valeurs quand la température augmente (14) :

à 5°C : $K_1 = 19,85$ l x mole^{-1} $K_2 = 1,94$ l x mole^{-1}

à 30°C : $K_1 = 15,28$ l x mole^{-1} $K_2 = 1,3$ l x mole^{-1}

III - CALCUL DE L'EVOLUTION DES FORMES ASSOCIEES DU BROME AU COURS DE LA REACTION

Si on attribue les bandes à 170 cm^{-1} et 250 cm^{-1} respectivement à Br_3^- et Br_5^- l'allure de leur évolution peut s'expliquer au moins de deux façons extrêmes : ou bien chacune de ces formes a un rôle spécifique dans la réaction, se forme et évolue séparément, ou bien l'une seulement des formes est active et se trouve toujours en équilibre avec les autres, indépendamment de la réaction. Si la seconde hypothèse est exacte on doit pouvoir à partir de K_1 et K_2, calculés au paragraphe précédent, des concentrations en

brome total et en brome moléculaire titrées en cours de réaction, retrouver l'allure des courbes expérimentales (Fig. C).

Soit pour un temps donné :

$$A = (Br_2 \text{ total}) - (Br_2 \text{ moléculaire}) = (Br_3^-) - 2\,(Br_5^-)$$

d'où

$$(Br_3^-) = A/(2\,K_2\,(Br_2) + 1)$$

$$(Br_5^-) = (A - (Br_3^-))/2$$

Le brome total et le brome moléculaire étant dosés le tableau 6 nous donne les valeurs des concentrations obtenues :

TABLEAU 6

Temps (mn)	(Br_2) mole/l	(Br_3^-) mole/l	(Br_5^-) mole/l
20	0,926	0,0047	0,0056
40	0,9I	0,0077	0,009I
60	0,89	0,0I2I	0,0I39
80	0,868	0,0I6	0,0I8
100	0,84	0,02I4	0,0233
120	0,8I	0,0267	0,028I
140	0,76	0,0393	0,0388
160	0,7I5	0,0493	0,0458
180	0,64	0,0709	0,059
200	0,543	0,I0I6	0,07I7
220	0,425	0,I37	0,0756
240	0,305	0,I48	0,0585
260	0,22	0,0909	0,026
280	0,I7	0,0485	0,0I07
300	0,I3	0,03I4	0,0053
320	0,095	0,0I84	0,0023
340	0,075	0,004I	0,0039

La figure J représente l'évolution des concentrations et la figure K représente l'évolution des bandes obtenues en convertissant les concentrations en hauteur de bande ce qui permet de mieux comparer courbes expérimentales (observées par spectroscopie Raman) et courbes calculées par notre hypothèse.

Mis à part le décalage du temps, dû à l'impossibilité de réaliser les dosages spectrophotométriques et chimiques exactement dans les mêmes conditions, nous constatons une similitude des courbes C et K.

L'approximation des formes associées du brome permet donc de décrire correctement le phénomène si on admet que des équilibres rapides régissent les concentrations de Br_3^-, Br_5^-, Br_2 et Br^-.

Il semble alors impossible chimiquement de déterminer laquelle ou lesquelles des entités du brome est réactive. Nous allons devoir employer une autre méthode : la simulation sur ordinateur des différentes possibilités, pour tenter d'apporter une solution cohérente.

- o O o -

SIMULATION DE LA BROMURATION DE L'ACIDE ACETIQUE

Il ne suffit pas de vérifier séparément une série de réactions pour en conclure qu'elles vérifient un mécanisme réactionnel. Encore faut-il montrer que leur présence simultanée entraîne une évolution des concentrations des produits compatible avec l'expérience. C'est cette étude que nous allons entreprendre en essayant, en plus, de distinguer la ou les formes actives du brome.

"Simuler" une réaction consiste à postuler un mécanisme réactionnel à partir de données expérimentales, en déduire un système différentiel selon les lois cinétiques classiques et résoudre ce système. On obtient alors des courbes théoriques qui doivent coïncider avec les courbes expérimentales si le mécanisme est plausible. La simulation n'a aucun sens sans une somme de connaissances expérimentales préalables. Il ne suffit pas de posséder une méthode correcte de résolution des équations différentielles, il faut aussi connaître le plus grand nombre possible d'évolutions des concentrations expérimentales afin que la coïncidence des résultats ne puisse être fortuite. Après avoir expliqué la méthode et les résultats de la simulation de la bromuration de l'acide acétique, nous essaierons de dégager les limites et les avantages d'une telle méthode pour la recherche de mécanismes en chimie organique. La recherche sur ordinateur de modèles expérimentaux étant loin d'être limitée à la chimie organique, ce travail a été effectué en collaboration avec Monsieur MONTASTIER du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de Monsieur le Professeur LUCQUIN.

L'ensemble du travail peut se résumer en quatre étapes :

- Constitution du modèle décrivant la réaction,
- Choix des constantes de vitesse,
- Résolution mathématique,
- Interprétation des résultats.

I - ETUDE DES MODELES DE MECANISMES ENVISAGES

Le modèle, comme le mécanisme, décrit les différentes étapes de la réaction. Mais, contrairement au mécanisme, le modèle ne reprend pas intégralement toutes les entités et réactions déduites de l'expérience. Il doit en dégager les étapes fondamentales, simplifier le mécanisme sans le dénaturer, afin que celui-ci puisse être traité mathématiquement. Chaque transformation du mécanisme doit être justifiée soit par l'expérience, soit par la logique des systèmes.

L'objet de notre étude est de savoir, d'une part, si l'hypothèse de la réaction d'une forme du brome sur une forme dérivant de l'ion acétylium est cinétiquement cohérente, d'autre part, de distinguer l'entité du brome réactive Br_2 ou Br_3^- ou Br_5^-. Nous devons donc bâtir 3 modèles se différenciant uniquement par la réaction de formation des produits finaux. La réaction d'initiation et les équilibres de dissociation dans le milieu sont communs aux trois modèles.

a) Equilibres de dissociation dans le milieu

Nous connaissons les équilibres des formes associées du brome :

$$Br^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_3^-$$

$$Br_3^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_5^-$$

Ces réactions seront reprises intégralement dans les 3 modèles.

Nous connaissons l'origine des ions Br^-, associés ou non puisqu'ils proviennent de la dissociation soit du bromure d'acétyle, soit de l'acide bromhydrique. Nous allons effectuer la première simplification. Si la dissociation de $CH_3\ CO\ Br$:

$$CH_3 - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown Br \end{matrix} \rightleftharpoons CH_3\ CO^+ + Br^-$$

est fondamentale puisqu'elle entraîne l'apparition de l'ion acétylium, nous allons négliger celle de l'acide bromhydrique. D'une part, nous avons constaté que la dissociation de l'acide bromhydrique (par les mesures conductimétriques) était faible par rapport à celle du bromure d'acétyle. D'autre part, la concentration en H Br n'étant importante qu'en fin de réaction, le brome est alors en faible quantité et l'équilibre de dissociation peu déplacé. Enfin il est possible de rendre compte du phénomène d'initiation de la réaction sans recourir à $H^+ + Br^-$. On peut remarquer à ce

sujet que la concentration en H^+ aurait été tout à fait illusoire le rôle de l'acide acétique comme milieu, étant complexe.

b) Réaction d'initiation

Nous allons reprendre l'hypothèse émise dans les chapitres précédents. Comme nous ne pouvons pour le modèle reprendre chaque étape de la réaction, nous allons en faire le bilan global

$$HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^-$$

$$H^+ + CH_3-C(=O)OH \rightleftharpoons CH_3-C(OH)(OH)^+$$

$$Br^- + n\,Br_2 \rightleftharpoons Br^-, (Br_2)_n$$

$$Br^-,(Br_2)_n + CH_3-C(OH)(OH)^+ \rightleftharpoons CH_3\,CO^+ + Br^-,(Br_2)_n + H_2O$$

$$CH_3\,CO^+ + Br^-, (Br_2)_n \rightleftharpoons CH_3\,CO\,Br + n\,Br_2$$

$$H\,Br + CH_3-C(=O)OH \rightleftharpoons CH_3\,CO\,Br + H_2O$$

Nous retrouvons pour le modèle l'équilibre de WATSON mais sa signification est maintenant toute différente.

c) Réaction d'attaque de l'ion acétylium et formation des produits finaux

Ce sont les réactions qui différencient les trois modèles, non pour l'intermédiaire organique qui sera l'ion acétylium (La forme mésomère de celui-ci étant assimilée) mais pour la forme active du brome :

Le premier modèle A sera le bilan global de :

$$CH_3\,CO^+ + Br^- + Br_2 \longrightarrow Br-CH_2-C(=O)Br + H^+ + Br^-$$

$$Br-CH_2-C(=O)Br + CH_3-C(=O)OH \longrightarrow Br-CH_2-C(=O)OH + CH_3-C(=O)Br$$

$$H^+ + Br^- \rightleftharpoons H\,Br$$

$$CH_3\,COOH + CH_3\,CO^+ + Br^- + Br_2 \longrightarrow Br\,CH_2-C(=O)OH + CH_3-C(=O)Br + H\,Br$$

La réaction d'échange entre le bromure d'acétyle bromé et l'acide acétique est supposée rapide puisque CH_3 COOH est le solvant. Elle se trouve incluse dans la réaction globale. Les modèles B et C seront élaborés d'une manière analogue.

En résumé, les différents modèles seront :

Partie commune :

$$CH_3\,COOH + H\,Br \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CH_3\,CO\,Br + H_2O$$

$$Br^- + Br_2 \underset{4}{\overset{3}{\rightleftharpoons}} Br_3^-$$

$$Br_3^- + Br_2 \underset{6}{\overset{5}{\rightleftharpoons}} Br_5^-$$

$$CH_3\,CO\,Br \underset{8}{\overset{7}{\rightleftharpoons}} CH_3\,CO^+ + Br^-$$

Modèle A :

$$CH_3\,COOH + CH_3\,CO^+ + Br^- + Br_2 \xrightarrow{9A} Br\,CH_2\,COOH + CH_3\,CO\,Br + HBr$$

Modèle B :

$$CH_3\,COOH + CH_3\,CO^+ + Br_3^- \xrightarrow{9B} Br\,CH_2\,COOH + CH_3\,CO\,Br + HBr$$

Modèle C :

$$CH_3\,COOH + CH_3\,CO^+ + Br_5^- \xrightarrow{9C} Br\,CH_2\,COOH + CH_3\,CO\,Br + H\,Br + Br_2$$

(Dans le modèle C, la destruction de la forme Br_5^- entraîne la libération de la molécule de brome qui ne s'est pas fixée).

II - DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE

Le problème de la détermination des constantes de vitesse se résume dans notre cas au problème des constantes d'équilibre. Soit, par exemple, l'équilibre 3,4 entre le brome, l'ion bromure et l'espèce Br_3^- : nous connaissons expérimentalement sa constante d'équilibre $K_{3,4} = \frac{k_4}{k_3}$ mais nous ne connaissons pas la valeur absolue de k_3 et de k_4. La solution de ce problème va venir de l'observation des équilibres. Les équilibres 3,4 et 5,6 sont rapides, ce que nous avons montré à partir des courbes d'évolution. Le mélange de bromure d'acétyle et de brome entraîne l'apparition immédiate de formes associées ce qui nous permet de déduire que l'équilibre 7,8 est lui aussi quasiment immédiat. Quant on met en

présence l'acide bromhydrique et le brome dans l'acide acétique, les raies Raman caractéristiques des formes associées sont immédiatement visibles et une faible bande du bromure d'acétyle peut être observée. D'autre part, la réaction de l'eau sur le bromure d'acétyle est immédiate. L'équilibre 1,2 peut donc être aussi considéré comme rapide. Tous les équilibres étant rapides vis à vis de la réaction d'apparition des produits finaux, il faut que k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8 aient une valeur suffisamment grande par rapport à k_9 pour que la simulation rende compte de ce fait. Nous considèrerons ces valeurs suffisamment grandes quand leur multiplication par un facteur quelconque supérieur à 1 ne modifiera pas l'allure des courbes. Puisqu'il existe une relation entre chaque couple de constantes, il suffira de faire des essais en faisant varier k_2, k_4, k_6, k_8. Les différents calculs effectués sur ordinateur ont montré la nécessité d'avoir des valeurs de k_2, k_4, k_6, k_8 supérieures ou égales à IO k_9 pour obtenir la stabilité des courbes d'évolution. Nous retiendrons la valeur IO k_9.

<u>Remarque</u> :

Nous connaissons la dimension des constantes $k_1, \ldots, k_8$ mais nous ne savons pas si la dernière réaction (réaction 9) est d'ordre 2 ou 3, l'ordre variant d'un modèle à l'autre. De ce fait, les diverses évolutions calculées des concentrations seront comparées entre elles relativement à la disparition du brome total (évolution de référence). Les constantes k_1, ..., k_8 étant directement proportionnelles à k_9, toute variation de ce paramètre n'entraînera pas de modification des positions relatives des courbes, mais simplement un décalage général dans le temps.

Nous connaissons expérimentalement :

$$\frac{k_3}{k_4} = 3{,}1 \text{ l x mole}^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{k_5}{k_6} = 1{,}3 \text{ l x mole}^{-1}$$

Ce qui entraîne :

$$k_3 \doteq 31\ k_9 \qquad k_4 = 10\ k_9$$

$$k_5 = 13\ k_9 \qquad k_6 = 10\ k_9$$

Pour évaluer k_1 nous considèrerons le début de la réaction. Le brome en grand excès déplace alors le bromure d'acétyle vers sa forme ionique supprimant la réaction dans le sens 2. L'équilibre devient alors une réaction d'initiation lente dont la vitesse par rapport à la vitesse maximale de la réaction est égale au rapport

des tangentes à l'origine et au point d'inflexion de la courbe de disparition des réactifs initiaux. Ce rapport ayant été trouvé égal à I00, il vient :

$$k_1 = \frac{k_9}{I00}$$

Soit $$k_1 = 0,01\ k_9$$

$$k_2 = 10\ k_9$$

La valeur du rapport $\frac{k_7}{k_8}$ n'a, à notre connaissance, jamais été déterminée à I00°C. Nous l'avons évaluée de la manière suivante. Différentes solutions de bromure d'acétyle et de brome dans l'acide acétique ont été préparées. Des spectres Raman ont été réalisés avec ces solutions à 25°C et 60°C (afin que la réaction de la solution ne soit pas trop rapide). Connaissant les hauteurs de bandes et constantes de dissociation des formes associées du brome, nous avons pu en déduire les constantes de dissociation du bromure d'acétyle à ces températures. Partant de la formule d'évolution des constantes en fonction de la température, une extrapolation a été réalisée nous donnant la valeur de $K_{7,8} = 1,5$. Compte tenu de l'imprécision relative de cette valeur, nous avons étudié son influence sur les trois systèmes (Variation de $K_{7,8} = 0,1$ à 10). Nous avons remarqué qu'elle influait de la même façon sur les 3 systèmes et que l'allure générale relative des courbes obtenues n'était pas modifiée si le temps global de la réaction variait. Ainsi nous avons pu prendre :

$$k_7 = 15\ k_9$$

$$k_8 = 10\ k_9$$

En choisissant $k_9 = 1$ il vient donc

$k_1 = 0,01\ mn^{-1}$ $k_2 = I0\ l/mole^{-1}mn^{-1}$ $k_3 = 31\ l/mole^{-1}mn^{-1}$

$k_4 = 10\ mn^{-1}$ $k_5 = 13\ l/mole^{-1}mn^{-1}$ $k_6 = 10\ mn^{-1}$ $k_7 = 15\ mn^{-1}$

$k_8 = 10\ l/mole^{-1}mn^{-1}$ $k_9 = 1$

III - RESOLUTION DES SYSTEMES

Chaque système a été traduit en équations différentielles suivant les lois cinétiques classiques. L'acide acétique, qui cons-

titue le milieu réactionnel à une concentration considérée comme constante et qui n'interviendra pas dans ces équations :

Modèle A :

$$\frac{d\,(Br_2)}{dt} = -\,k_3\,(Br_2)\,(Br^-) + k_4\,(Br_3^-) - k_5\,(Br_2)\,(Br_3^-) + k_6\,(Br_5^-) - k_9\,(Br_2)\,(Br^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(Br_3^-)}{dt} = k_3\,(Br_2)\,(Br^-) - k_4\,(Br_3^-) - k_5\,(Br_2)\,(Br_3^-) + k_6\,(Br_5^-)$$

$$\frac{d\,(Br_5^-)}{dt} = k_5\,(Br_2)\,(Br_3^-) - k_6\,(Br_5^-)$$

$$\frac{d\,(Br^-)}{dt} = -\,k_3\,(Br_2)\,(Br^-) + k_4\,(Br_3^-) + k_7\,(Ac\,Br) - k_8\,(Br^-)\,(Ac^+) - k_9\,(Br_2)\,(Br^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(Ac^+)}{dt} = k_7\,(Ac\,Br) - k_8\,(Br^-)\,(Ac^+) - k_9\,(Br_2)\,(Br^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(Ac\,Br)}{dt} = k_1\,(H\,Br) - k_2\,(Ac\,Br)\,(H_2O) - k_7\,(Ac\,Br) + k_8\,(Ac^+)\,(Br^-) + k_9\,(Br_2)\,(Br^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(H\,Br)}{dt} = -\,k_1\,(H\,Br) + k_2\,(Ac\,Br)\,(H_2O) + k_9\,(Br_2)\,(Br^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(Br\,CH_2\,COOH)}{dt} = k_9\,(Br_2)\,(Br^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(H_2O)}{dt} = k_1\,(H\,Br) - k_2\,(Ac\,Br)\,(H_2O)$$

Modèle B :

$$\frac{d\,(Br_2)}{dt} = -\,k_3\,(Br_2)\,(Br^-) + k_4\,(Br_3^-) - k_5\,(Br_2)(Br_3^-) + k_6\,(Br_5^-)$$

$$\frac{d\,(Br_3^-)}{dt} = k_3\,(Br_2)\,(Br^-) - k_4\,(Br_3^-) - k_5\,(Br_2)\,(Br_3^-) + k_6\,(Br_5^-) - k_9\,(Br_3^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(Br_5^-)}{dt} = k_5\,(Br_2)\,(Br_3^-) - k_6\,(Br_5^-)$$

$$\frac{d\,(Br^-)}{dt} = -\,k_3\,(Br_2)\,(Br^-) + k_4\,(Br_3^-) + k_7\,(Ac\,Br) - k_8\,(Br^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(Ac^+)}{dt} = k_7\,(Ac\,Br) - k_8\,(Br^-)\,(Ac^+) - k_9\,(Br_3^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(Ac\,Br)}{dt} = k_1\,(H\,Br) - k_2\,(Ac\,Br)\,(H_2O) - k_7\,(Ac\,Br) + k_8\,(Ac^+)\,(Br^-) + k_9\,(Ac^+)\,(Br_3^-)$$

$$\frac{d\,(H\,Br)}{dt} = -\,k_1\,(H\,Br) + k_2\,(Ac\,Br)\,(H_2O) + k_9\,(Ac^+)\,(Br_3^-)$$

$$\frac{d\,(Br\,CH_2\,COOH)}{dt} = k_9\,(Br_3^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(H_2O)}{dt} = k_1\,(H\,Br) - k_2\,(Ac\,Br)\,(H_2O)$$

Modèle C :

$$\frac{d\,(Br_2)}{dt} = -\,k_3\,(Br_2)\,(Br^-) + k_4\,(Br_3^-) - k_5\,(Br_2)\,(Br_3^-) + k_6\,(Br_5^-) + k_9\,(Ac^+)\,(Br_5^-)$$

$$\frac{d\,(Br_3^-)}{dt} = k_3\,(Br_2)\,(Br^-) - k_4\,(Br_3^-) - k_5\,(Br_2)\,(Br_3^-) + k_6\,(Br_5^-)$$

$$\frac{d\,(Br_5^-)}{dt} = k_5\,(Br_2)\,(Br_3^-) - k_6\,(Br_5^-) - k_9\,(Ac^+)\,(Br_5^-)$$

$$\frac{d\,(Br^-)}{dt} = -\,k_3\,(Br_2)\,(Br^-) + k_4\,(Br_3^-) + k_7\,(Ac\,Br) - k_8\,(Br^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(Ac^+)}{dt} = k_7\,(Ac\,Br) - k_8\,(Br^-)\,(Ac^+) - k_9\,(Br_5^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(Ac\,Br)}{dt} = k_1\,(H\,Br) - k_2\,(Ac\,Br)\,(H_2O) - k_7\,(Ac\,Br) + k_8\,(Ac^+)(Br^-)$$
$$+\ k_9\,(Ac^+)\,(Br_5^-)$$

$$\frac{d\,(H\,Br)}{dt} = -\,k_1\,(H\,Br) + k_2\,(Ac\,Br)\,(H_2O) + k_9\,(Ac^+)\,(Br_3^-)$$

$$\frac{d\,(Br\,CH_2\,COOH)}{dt} = k_9\,(Br_5^-)\,(Ac^+)$$

$$\frac{d\,(H_2O)}{dt} = k_1\,(H\,Br) - k_2\,(Ac\,Br)\,(H_2O)$$

Résoudre les systèmes revient à calculer à chaque instant les concentrations de chaque espèce.

On attribue à chaque concentration une variable et on intègre le système différentiel.

Le calcul "à la main" ne permet que la résolution de systèmes très simples ou particuliers. Pour un nombre d'inconnues égal à 9, comme dans notre cas, deux méthodes principales peuvent être employées, si on ne veut faire aucune approximation.

La résolution par le calcul analogique ou hybride présente l'avantage de visualiser les résultats et de modifier les paramètres uniquement en ajustant des potentiomètres. Sans nous baser sur des considérations théoriques, nous l'avons éliminée car elle nécessite un matériel abondant et onéreux. Nous avons donc choisi de résoudre le problème par le calcul numérique.

La méthode de RUNGE-KUTTA à quatre approximations ($R.K._4$) que nous avons employée est une méthode à pas séparés. Elle est moins rapide qu'une méthode à pas liés mais elle est plus précise. De toute manière, il semble (15) que les méthodes soient suffisamment proches les unes des autres pour que le choix de l'une d'entre elles soit plutôt une question d'opportunité tenant compte, par exemple, de la particularité du problème et de la facilité de programmation. Le programme utilisé est en Algol 60 (16). Plusieurs essais nous ont conduits à choisir un pas de 10^{-2}, un contrôle de la stabilité étant effectué régulièrement.

Ce problème a été traité sur un ordinateur HONEYWELL BULL M 40 au Laboratoire de Calcul Numérique de l'Université des

Sciences et Techniques de LILLE, dont nous remercions le Directeur, Monsieur le Professeur BACCHUS et Madame REMY, Ingénieur au CNRS.

Les concentrations initiales qui sont introduites en initialisant les variables correspondantes sont :

$$(Br_2) = 1 \text{ mole/l}$$

$$(Br_3^-) = (Br_5^-) = (Br^-) = (Ac^+) = (Ac\ Br) = (Br\ CH_2\ COOH) = (H_2O) = 0$$

La valeur initiale de H Br doit être suffisante pour initier la réaction mais cette valeur ne doit pas excéder 0,05 afin de ne pas perturber l'évolution ultérieure des systèmes.

IV - RESULTATS

Les figures L et M présentent les courbes expérimentales et calculées pour les trois modèles d'évolution en fonction du temps, respectivement du brome total, du brome moléculaire et de l'acide monobromacétique.

La première chose que l'on peut observer c'est le bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes des modèles A et B. Il semble donc que cinétiquement le modèle C, attaque de l'ion acétylium par Br_5^-, puisse être éliminé. Ce résultat nous paraît tout à fait positif car il était chimiquement impossible de prévoir la non réactivité de Br_5^- de même qu'on ne pouvait imaginer l'évolution des concentrations dans cette hypothèse. Par contre, les trois courbes d'évolution des produits initiaux et finaux des modèles A et B ne permettent pas de distinguer entre l'attaque par Br_3^- et l'attaque par $Br^- + Br_2$. Si les courbes d'évolution des produits initiaux et finaux sont cohérentes, il fallait encore vérifier que les courbes des produits intermédiaires l'étaient aussi. La figure N représente l'évolution de Br_3^- et Br_5^- pour les modèles A et B (le modèle C étant éliminé). Nous constatons d'abord une allure globale des courbes cohérente avec des maxima sensiblement au même temps que la courbe expérimentale. Toutefois deux différences sont à noter. D'une part, la valeur des concentrations simulées des maxima est inférieure à la valeur expérimentale dans les deux modèles ; d'autre part, on peut observer une accumulation de produits au départ, fait qui n'est pas expérimental. Nous pouvons expliquer les deux phénomènes par

la simplification de la non dissociation de l'acide bromhydrique. Au départ on assimile H Br à Br^- pour la réaction d'initiation soit un excès d'entité réactive, après un certain temps ce n'est plus la réaction d'initiation qui intervient d'une manière prépondérante, d'où une allure normale des courbes, mais à ce moment le fait de négliger l'apport en ion Br^- d'H Br entraîne une diminution du maximum des concentrations en brome associé.

Ces réserves exprimées nous pensons que retrouver une telle cohérence des évolutions à partir de conditions fixées suivant des critères uniquement chimiques ne constitue certes pas une preuve de la validité des mécanismes mais permet d'affirmer que les hypothèses sont plausibles et de décrire la réaction de bromuration de l'acide acétique.

Pour essayer de différencier l'attaque de Br_3^- de celle de $Br^- + Br_2$, nous allons étudier l'effet de catalyse du bromure d'acétyle.

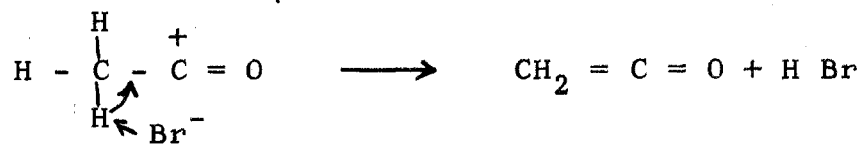
Pour "simuler" la catalyse, il suffit de donner une valeur initiale à la variable correspondant au bromure d'acétyle ((Ac Br) = 1). Mais il fallait nous affranchir de l'établissement des équilibres puisque, expérimentalement le mélange était réalisé à température ordinaire puis porté à IOO°C. Pour ce faire, nous avons réalisé une première résolution en annulant dans le système la valeur de k_9. Il n'y avait plus apparition des produits finaux et le système se stabilisait assez rapidement. Ensuite nous avons rétabli la valeur de k_9 dans le système en prenant comme valeurs initiales les valeurs des concentrations à l'équilibre trouvées précédemment.

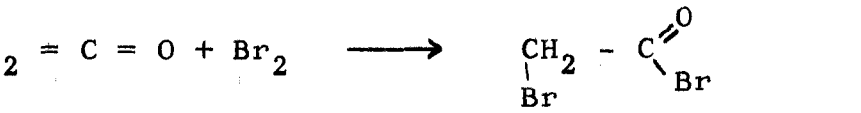
La figure O présente les évolutions de Br_3^- et de Br_5^- dans chacun des deux modèles. On constate que le modèle B présente une évolution plus rapide de la réaction et s'approche ainsi des courbes expérimentales.

Ceci signifie que l'attaque par Br_3^- est plus efficace ou plus probable que l'attaque par $Br^- + Br_2$.

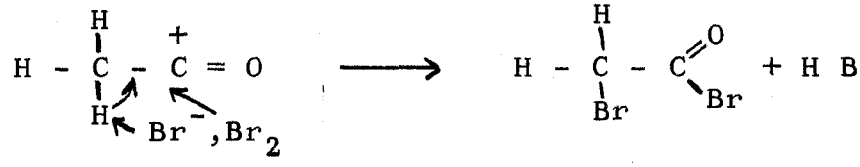
Du point de vue chimique, il était à priori difficile de distinguer entre les deux hypothèses :

- arrachement d'un proton par Br^- puis fixation du brome sur la forme ~~énolique~~ cétenique crée :





- action concertée de Br^- et Br_2 associés dans une même entité :



La simulation nous permet de considérer comme plus probable la seconde hypothèse.

Le mécanisme avancé après les études qualitatives n'est pas démenti et contrairement aux travaux précédemment réalisés par les différents auteurs, les deux intermédiaires réactionnels principaux, de la bromuration de l'acide acétique, seraient l'ion acétylium et l'ion Br_3^-.

D'autre part, l'emploi de la simulation semble intéressant dans la détermination des mécanismes réactionnels en chimie organique. Elle permet la représentation du déroulement d'une réaction en fonction de son mécanisme éliminant ainsi certaines hypothèses (attaque par Br_5^-). Sans apporter de preuves absolues la simulation fournit des arguments cinétiques spécifiques. Enfin cette méthode, qui n'a aucune signification sans étude expérimentale préalable, complète les techniques physico-chimiques.

- o O o -

C O N C L U S I O N

Si WATSON et les différents auteurs qui ont travaillé sur la bromuration des acides carboxyliques ont observé l'effet catalytique du bromure d'acétyle et de l'acide bromhydrique, nous avons établi que l'association du brome et des ions Br^- jouait un rôle capital dans la réaction étudiée.

Les concentrations importantes en formes dissociées qui sont la conséquence de l'association $Br^- + n\ Br_2$ ont paru fondamentales dans toutes les étapes de la réaction. Tout d'abord dans la formation du bromure d'acétyle où une importante contribution des ions H^+ et Br^-, $(Br_2)_n$ a été mis en évidence, mais surtout dans la réaction d'apparition des produits finaux qui semble être le résultat de l'attaque d'une forme Br_3^- sur l'ion acétylium par un mécanisme concerté.

Ce travail ayant essentiellement porté sur la réaction de formation des produits finaux, nous envisageons d'étudier plus précisément le mécanisme de l'initiation. Enfin, nous rechercherons des relations entre la structure et la réactivité en considérant la bromuration des autres acides carboxyliques.

- o O o -

B I B L I O G R A P H I E

(1) C.HELL, B.URECH.-Ber., 1880, 13, 531.
J.VOLHARD.- Annalen, 1888, 242, 141.
N.ZELINSKY.- Ber., 1887, 20, 2026.

(2) A.LAPWORTH.- J. Chem. Soc., 1904, 85, 41.

(3) H.B.WATSON.- J. Chem. Soc., 1925, 127, 2067.

(4) C.CIECRO, D.MATHEWS.- J. of Phys. Chem., 68, 469, (1964).

(5) H.KWART, F.V.SCALZI.- J. of Chem. Soc., 86, 5496, (1964).

(6) J.C.EVANS, G.Y.S.LO.- J. of Inorg. Chem., 6, p.1483, (1967).

(7) L.SAJUS.- Bull. Soc. Chim., p.2263, (1964).

(8) J.C.MERLIN, F.WALLART.- C.R.A.S., 272 B, 1971, (1003).

(9) J.SEVCIK, J.ZYKA.- Microchem. J. , 12, 491, (1967).

(10) G.A.GRAY, G.E.MACIEL, P.O.ELLIS.- J. Of Magn. Res., 1,407,(1969).
G.A.OLAH, A.M.WHITE.- J.A.C.S., 89, 7072, (1967).
K.F.PURCELL.- J.A.C.S., 91, 3487, (1969).

(11) J.M.LE CARPENTIER, B.CHEVRIER, R.WEISS.- Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 91, 544, (1968).
G.A.OLAH, S.J.KUHN, W.S.TOLGYESI.- J.A.C.S., 84, 2733, (1963).
G.OLAH et coll.- J.A.C.S., 85, 1328, (1963).

(12) D.CASSIMATIS, J.P.BONNIN, T.THEOPHANIDES.- Can. J. of Chem., 48, 3860, (1970).

(13) J.W.JONES, K.BAECKSTROM.- J.A.C.S., 56, 1577, (1934).

(14) D.B.SCAIFE, H.J.V.TYRELL.- J. of Chem. Soc., 386, (1968).

(15) F.CESCHINO, J.KUNTZMANN.- Problèmes différentiels et Conditions initiales, Dunod, PARIS, 1963.

(16) J.M.VILAIN.- Procédures Algol en Analyse Numérique, C.N.R.S., 1967, 178.

(17) A.GERMAIN, A.COMMEYRAS et A.CASADEVALL.- Bull. Soc. Chim., p.3181, (1972).

- o O o -