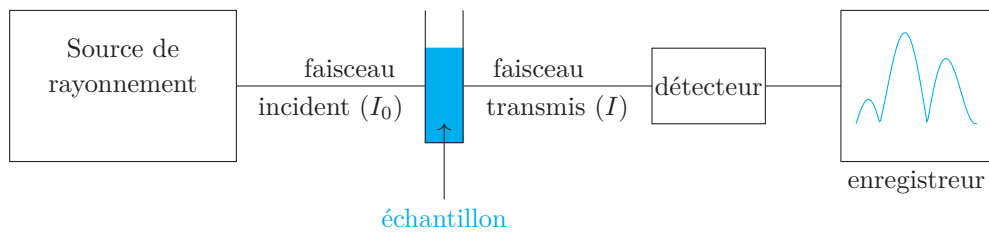


Problème n° 3 : Étude de la cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'acide acétylsalicylique – ENV B 2020

1.



Les appareils ne délivrent pas un rayonnement rigoureusement monochromatique. Dans la loi de Beer-Lambert ($A = \varepsilon \times \ell \times C$), le coefficient d'absorption molaire ε dépend de λ . Or, au maximum d'absorption, la variation de ε par rapport à λ est faible : il en résulte une bien meilleure précision de la mesure de l'absorbance et par ricochet, de la concentration.

Lorsqu'un composé absorbe à une longueur d'onde donnée, il laisse passer la couleur complémentaire. D'après le cercle chromatique donné en annexe, le complexe ASH-FeCl_3 est de couleur magenta/pourpre.

2. Soit la réaction d'hydrolyse (1) étudiée dans ce problème. Notons x son avancement :

(mol · L ⁻¹)	AASH	+	H ₂ O	=	ASH	+	AAH
$t = 0$	C_0		excès		0		0
t	$C_0 - x$		excès		x		x

En notant α et β les ordres partiels respectivement par rapport à AASH et à H₂O, on peut écrire :

$$v = k[\text{AASH}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta$$

L'eau est ici le solvant, en large excès par rapport à AASH : il y a donc dégénérescence de l'ordre par rapport à H₂O en excès et on peut poser :

$$k_{\text{app}} = k[\text{H}_2\text{O}]^\beta \quad (7.1)$$

La vitesse se limite donc à l'expression ci-dessous :

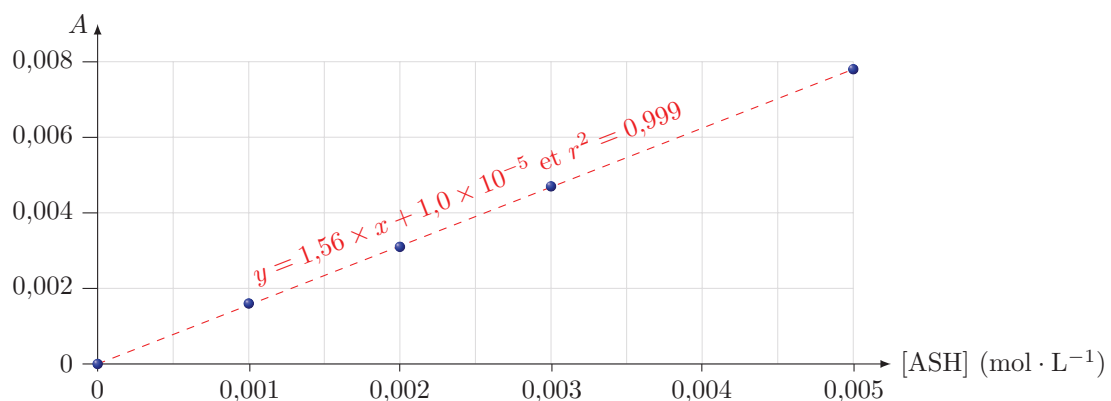
$$v = k_{\text{app}}[\text{AASH}]^\alpha \quad (7.2)$$

Remarque

Comme le montrera la question ??, le proton H⁺ intervient également dans le mécanisme. L'expression générale est donc plutôt :

$$v = k[\text{AASH}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta [\text{H}^+]^\gamma$$

Compte tenu de ce qui a déjà été dit et du fait que le pH est fixé, on retrouve la même expression plus simple (7.2) mais avec $k_{\text{app}} = k[\text{H}_2\text{O}]^\beta [\text{H}^+]^\gamma$.

3. L'expérience n° 1 permet de s'assurer que la loi de Beer-Lambert s'applique et le cas échéant, de déterminer le produit $\varepsilon \times \ell$:

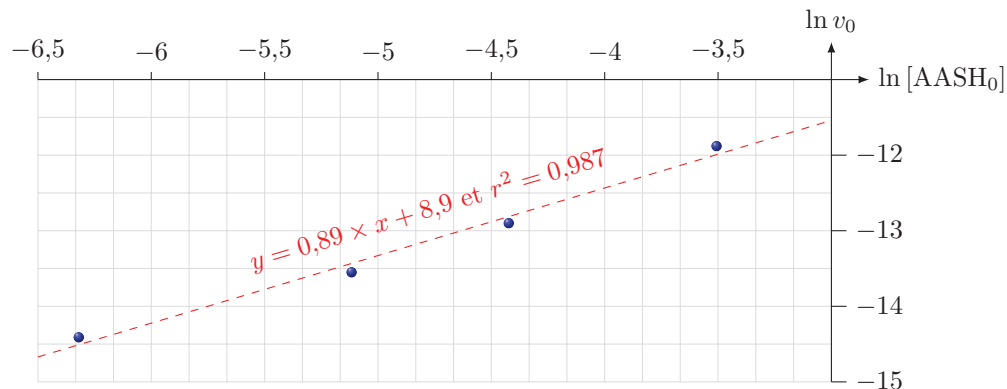
En effet, la réaction (2) : $\text{ASH} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{ASH-FeCl}_3$ est quantitative donc la concentration en complexe ASH-FeCl_3 est égale à la concentration en ASH produit par (1), soit l'avancement x . Ainsi, mesurer A , c'est mesurer l'avancement x de (1) à $\varepsilon \times \ell$ près. Cet étalonnage permet donc d'en déterminer la valeur :

$$\varepsilon \times \ell = 1,56 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Dans l'expérience n° 2, une méthode différentielle des vitesses initiales est mise en œuvre. En effet, si l'on suppose que la réaction admet un ordre (relation (7.2) vraie à $t = 0$), alors :

$$(7.2) \Rightarrow v_0 = k_{\text{app}}[\text{AASH}]_0^\alpha \Leftrightarrow \ln v_0 = \ln k_{\text{app}} + \alpha \times \ln [\text{AASH}]_0$$

Ainsi, si l'on trace $\ln v_0 = f(\ln [\text{AASH}]_0)$ on doit obtenir une droite de pente α :



Le coefficient de corrélation n'est pas très bon mais cela n'a rien de surprenant compte tenu du nombre de chiffres significatifs (trop faibles).

La pente de la « droite » peut laisser penser que l'ordre partiel α est proche de 1.

5. L'expérience n° 3 met en œuvre une méthode intégrale, il nous faut donc au préalable déterminer $[\text{AASH}]$:

- ▶ D'après la loi de Beer-Lambert : $[\text{ASH}-\text{FeCl}_3] = \frac{A}{\varepsilon \times \ell}$;
- ▶ La réaction (2) étant quantitative : $[\text{ASH}-\text{FeCl}_3] = x = \frac{A}{\varepsilon \times \ell}$;
- ▶ D'après le tableau d'avancement de (1) : $[\text{AASH}] = C_0 - x = C_0 - \frac{A}{\varepsilon \times \ell}$.

On peut alors rassembler les valeurs dans un même tableau sur la base des résultats de l'expérience n° 3 :

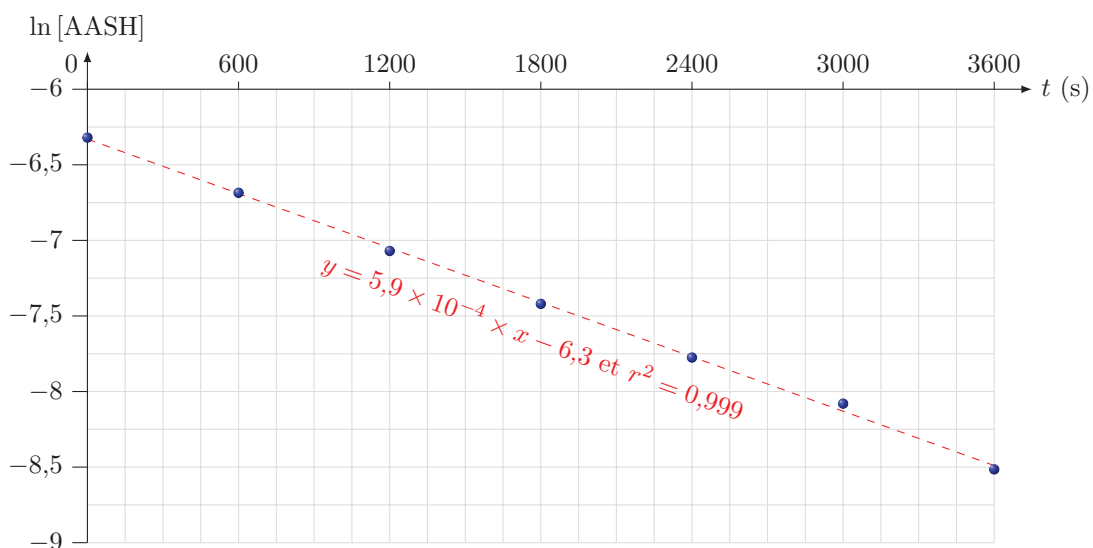
t (s)	0	600	1200	1800	2400	3000	3600
$[\text{AASH}] \times 10^4$ (mol · L ⁻¹)	18	12,5	8,5	6,0	4,2	3,1	2,0

Passons à la méthode intégrale : supposons que $\alpha = 1$. Alors,

$$v = k_{\text{app}}[\text{AASH}] = -\frac{d[\text{AASH}]}{dt} \Leftrightarrow \frac{d[\text{AASH}]}{[\text{AASH}]} = -k_{\text{app}}dt$$

$$\int_{[\text{AASH}]_0}^{[\text{AASH}]} \frac{d[\text{AASH}]}{[\text{AASH}]} = -k_{\text{app}} \int_0^t dt \Leftrightarrow \ln [\text{AASH}] - \ln [\text{AASH}]_0 = -k_{\text{app}}t \quad (7.3)$$

Ainsi, si l'hypothèse est correcte, $\ln [\text{AASH}] = f(t)$ est une droite de pente $-k_{\text{app}}$:



Nous validons ainsi l'hypothèse : $\alpha = 1$. On déduit également que $k_{\text{app}} = 5,92 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

6. En reprenant la relation (7.3) pour le temps de demi-réaction, on déduit que :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 1,17 \times 10^3 \text{ s} = 19,5 \text{ min}$$

La réaction est donc complète (à 95 %) en 1 h environ.

7. En reprenant la relation (7.1) écrite à la question 2 avec l'hypothèse $\beta = 1$:

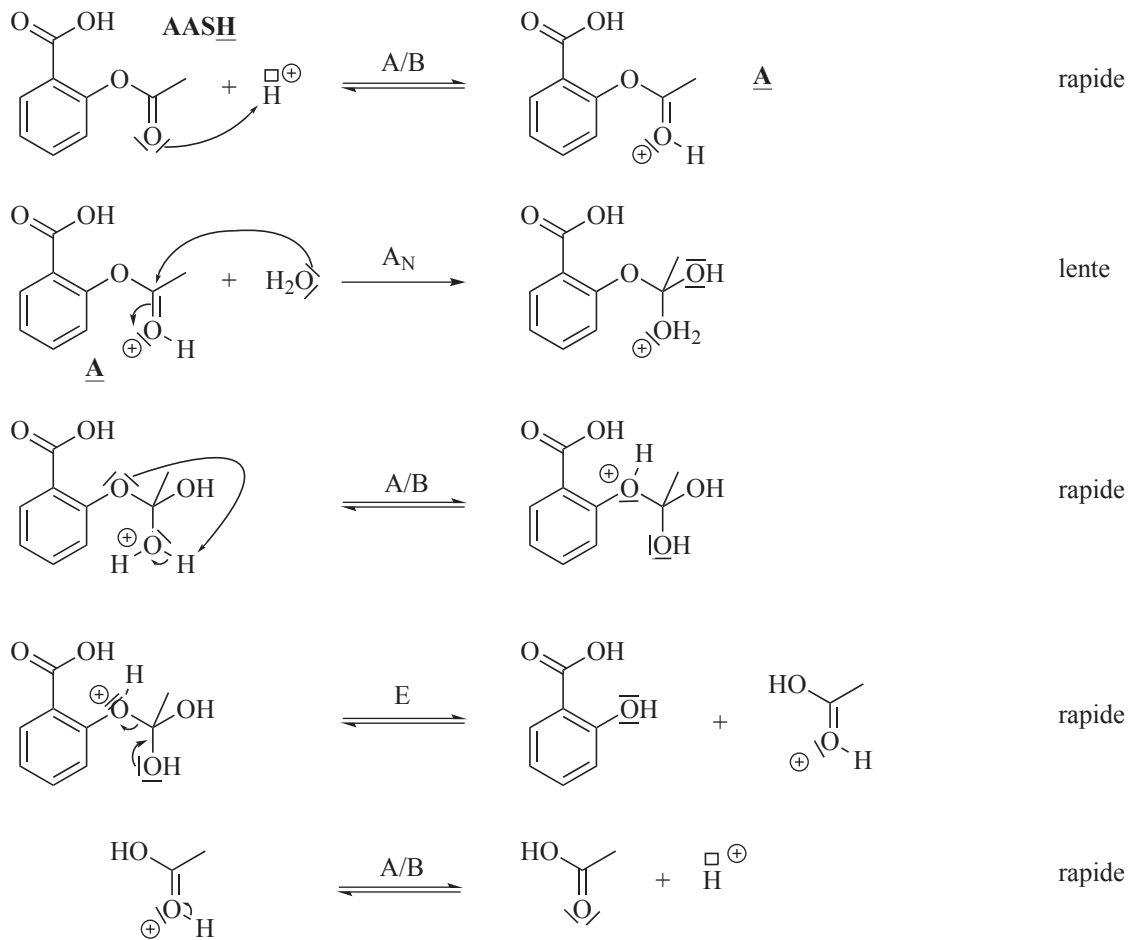
$$k_{\text{app}} = k[\text{H}_2\text{O}] \Leftrightarrow k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{H}_2\text{O}]} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 1,07 \times 10^{-5} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 6,39 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

En effet, un litre d'eau (soit 1 kg) contient 55,6 mol.

8. Appliquons la loi d'Arrhenius : $k(T) = Ae^{-E_a/RT}$ aux deux températures $T = \theta + 273 \text{ K}$ et $T' = \theta' + 273 \text{ K}$.

$$\frac{k(T')}{k(T)} = \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \right] \Leftrightarrow \ln \left[\frac{k(T')}{k(T)} \right] = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) \Leftrightarrow E_a = -\frac{R \ln \left[\frac{k(T')}{k(T)} \right]}{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9. Ci-dessous le mécanisme complété :



10. Les intermédiaires réactionnels une fois consommés ne sont jamais régénérés : il s'agit d'un mécanisme par stades.

11. La vitesse de la réaction est imposée par l'étape cinétiquement déterminante :

$$v = v_2 = k_2[\text{A}][\text{H}_2\text{O}] \text{ d'après la loi de Van't Hoff}$$

La première étape est un équilibre qui s'établit rapidement. On peut donc écrire :

$$v_1 = v_{-1} \Leftrightarrow k_1[\text{AASH}][\text{H}^+] = k_{-1}[\text{A}] \Leftrightarrow [\text{A}] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{AASH}][\text{H}^+]$$

Donc finalement :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{AASH}][\text{H}_2\text{O}][\text{H}^+]$$

Le mécanisme et ses hypothèses sont conformes aux résultats de l'expérience n° 3 (pH fixé et large excès d'eau). Il conviendrait de refaire l'expérience à différents pH pour montrer que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en H^+ .