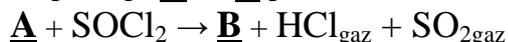


CCP PC1 2007 partie 6 : corrigé

6 Étude de la cinétique d'une réaction d'hydrolyse.

6.1 Le passage $\underline{\mathbf{A}} \rightarrow \underline{\mathbf{B}}$ peut se faire à l'aide d'un agent chlorurant comme SOCl_2 .



La réaction est totale car elle forme des composés gazeux. C'est donc une méthode plus astucieuse que l'utilisation de HCl ou de PCl_5 .

Il faut introduire 1 équivalent de SOCl_2 pour éviter de former le dérivé dichloré (mais çà reste à vérifier).

On peut utiliser la pyridine comme solvant. Ce dernier capte alors HCl par réaction acido-basique.

6.2 La cyclisation fait intervenir une substitution nucléophile du groupe OH qui ne peut pas se faire en milieu basique car HO^- est un mauvais groupe partant.

6.3 La réaction du dosage est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

Un indicateur coloré permettant de détecter l'équivalence est le BBT dont le pK_i est égal à 7.

6.4 Le prélèvement doit être versé dans de l'eau glacée pour réaliser une trempe thermique c'est-à-dire ralentir suffisamment la réaction (3) pendant le dosage. La dilution ralentit aussi la réaction.

6.5 À $t = 0$, dans le prélèvement il y a une quantité d'ions hydroxyde égale à $c_0 V_p$. À l'équivalence du dosage : $c_0 V_p = c_a V_a$.

$$\text{AN : } c_0 = c_a V_a / V_p = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} = c'_0$$

La réaction (3) se fait donc sur un mélange équimolaire de $\underline{\mathbf{B}}$ et d'ions hydroxyde.

On en déduit qu'à chaque instant t : $[\underline{\mathbf{B}}] = [\text{HO}^-]$ donc $v = k \cdot [\underline{\mathbf{B}}]^p \cdot [\text{OH}^-]^q = v = k \cdot [\text{OH}^-]^{p+q}$

6.6 À chaque prélèvement il reste $[\underline{\mathbf{B}}] = [\text{HO}^-] = c_a V_a / V_p$

Les concentrations de $\underline{\mathbf{B}}$ et de OH^- sont donc bien proportionnelles à V_a .

6.7 1^{er} cas : $p + q = 0$ alors $v = d[\text{OH}^-]/dt = k \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0 - kt$ donc le graphe V_a en fonction de t doit être une droite.

Ce n'est pas vérifié !

2^{ème} cas : $p + q = 1$ alors $v = d[\text{OH}^-]/dt = k \cdot [\text{OH}^-] \Leftrightarrow \text{Ln}[\text{OH}^-]/[\text{OH}^-]_0 = -kt \Leftrightarrow$

$\text{Ln}(V_{a(t)} / V_{a(t=0)}) = -kt$ donc le graphe $\text{Ln} V_a$ en fonction de t doit être une droite.

Ce n'est pas vérifié !

3^{ème} cas : $p+q = 2$ alors $v = d[\text{OH}^-]/dt = k \cdot [\text{OH}^-]^2 \Leftrightarrow 1/[\text{OH}^-] - 1/[\text{OH}^-]_0 = kt \Leftrightarrow$

$V_p/c_a [1/V_{a(t)} - 1/V_{a(t=0)}] = kt$ donc le graphe $1/V_a$ en fonction de t doit être une droite.

C'est vérifié !

L'ordre global de la réaction est égal à 2.

6.8 D'après ce qui précède le graphe $1/V_a$ est une droite affine de pente $k \cdot c_a / V_p$.

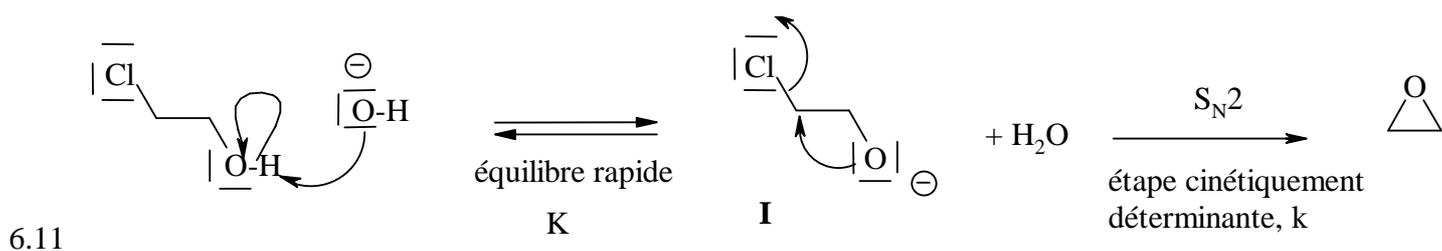
La pente $p = (0,5 - 0,08) / 9000 = k \cdot c_a / V_p$.

$$\mathbf{k = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}}$$

6.9 On travaille dans des conditions de dégénérescence d'ordre.

$[\underline{\mathbf{B}}] \neq \text{Cte}$ donc $v = k \cdot [\underline{\mathbf{B}}]^p \cdot [\text{OH}^-]^q = k_{\text{app}} \cdot [\text{OH}^-]^q$

6.10 Sachant que la fonction $\ln([\text{OH}^-])$ est une fonction affine du temps, on en déduit que $q = 1$ et donc que $p = 1$.



6.12 Par définition en appliquant l'Approximation de l'Etape Cinétiquement Déterminante (AECD) :

$$V = k [\mathbf{I}]$$

Les réactions acido-basiques sont rapides et équilibrées, on peut donc leur appliquer l'AER (approximation de l'Equilibre Rapide) donc $K = [\mathbf{I}] / [\mathbf{B}] \cdot [\text{OH}^-]$

On conclut avec $V = k \cdot K \cdot [\mathbf{B}] \cdot [\text{OH}^-]$.

Cette loi est compatible avec la loi de vitesse expérimentale établie à la question 6.10.