Suivi cinétique par conductimétrie de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

Bac 2024 Polynésie Jour 2 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

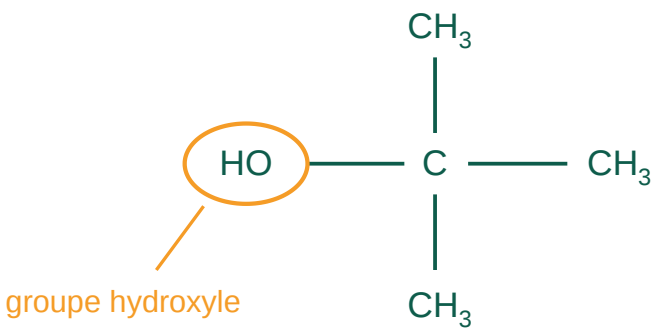
Q1 Représenter la formule semi-développée de l'alcool ROH produit lors de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle. Entourer et nommer le groupe caractéristique présent.

Dans ROH, le groupe R est $(CH_3)_3C-$: l'atome de chlore de la molécule de départ est remplacé par le groupe $-OH$.

Formule semi-développée : voir la figure.

Alcool $(CH_3)_3C-OH$; le groupe entouré $-OH$ est le groupe **hydroxyle**.

PIÈGE
Écrire « groupe alcool » : alcool est le nom de la famille, le groupe caractéristique s'appelle hydroxyle. Dans une formule semi-développée, les liaisons $C-H$ et $O-H$ ne sont pas représentées.



Q1 · Formule semi-développée de l'alcool ROH (2-méthylpropan-2-ol), groupe hydroxyle entouré

Q2 À partir de la loi de Kohlrausch, exprimer la conductivité σ de la solution en fonction de $[H_3O^+]$, $[Cl^-]$ et des conductivités molaires ioniques $\lambda_{H_3O^+}$ et λ_{Cl^-}.

Les seuls ions présents dans la solution sont les ions oxonium H_3O^+ et les ions chlorure Cl^-.

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$$

COMPRENDRE
Seuls les ions conduisent le courant : RCl, ROH, l'eau et la propanone sont des molécules et n'apparaissent pas dans la somme.

Q3 En déduire une expression de σ en fonction de $[H_3O^+]$ et des conductivités molaires ioniques $\lambda_{H_3O^+}$ et λ_{Cl^-}.

D'après l'équation de la réaction, les ions H_3O^+ et Cl^- sont formés en même quantité (nombres stœchiométriques égaux à 1) et il n'y en a pas à l'état initial. À chaque instant :

$$[Cl^-] = [H_3O^+]$$

$$\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot [H_3O^+]$$

Q4 À partir de l'expression précédente, justifier qu'il est possible de réaliser un suivi cinétique par conductimétrie de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

Les conductivités molaires ioniques sont des constantes (à température fixée) : la conductivité σ est proportionnelle à $[H_3O^+]$.

Les ions H_3O^+ sont un produit de la transformation, qui est lente : leur concentration augmente au cours du temps, donc σ aussi (figure 1).

Mesurer σ à chaque instant donne $[H_3O^+](t) = \dfrac{\sigma(t)}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}$: on suit ainsi l'évolution temporelle du système.

COMPRENDRE
Le cristallisoir rempli d'eau sert à garder une température constante : les λ_i dépendent de la température, qui est aussi un facteur cinétique.

Q5 Calculer la valeur de la quantité de matière initiale n_0 de chlorure de tertiobutyle introduit.

Données utiles $\rho = 0{,}850\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $V = 1{,}0$ mL ; $M(\text{C}) = 12{,}0$, $M(\text{H}) = 1{,}00$, $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Formule brute de $(CH_3)_3C{-}Cl$: C_4H_9Cl.

$M = 4\times 12{,}0 + 9\times 1{,}00 + 35{,}5 = 92{,}5\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse introduite : $m = \rho\cdot V$, donc

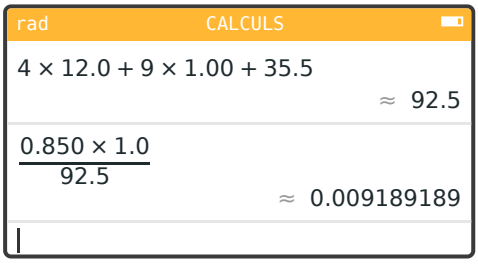
$$n_0 = \frac{\rho\cdot V}{M} = \frac{0{,}850\times 1{,}0}{92{,}5} = 9{,}19\times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$n_0 = 9{,}2\times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Le chlorure de tertiobutyle est un liquide pur : on passe par la masse $m = \rho\cdot V$, avec ρ en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et V en mL.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($V = 1{,}0$ mL).

À LA CALCULATRICE



Q6 En déduire la valeur de la concentration en quantité de matière initiale c_0 en chlorure de tertiobutyle dans le mélange réalisé conformément au protocole.

Données utiles $n_0 = 9{,}19\times 10^{-3}$ mol (Q5) ; $V_e = 200$ mL ; $V = 1{,}0$ mL

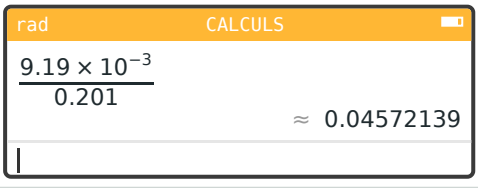
Volume du mélange : $V_{tot} = V_e + V = 200 + 1{,}0 = 201\ \text{mL} = 0{,}201\ \text{L}$.

$$c_0 = \frac{n_0}{V_e + V} = \frac{9{,}19\times 10^{-3}}{0{,}201} = 4{,}57\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$c_0 = 4{,}6\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Cette valeur se retrouve sur la figure 2 : la courbe 1 part d'environ $0{,}046\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Prendre V_e seul (200 mL) donne le même résultat à deux chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE



Q7 Associer, en justifiant, chaque courbe 1 et 2 de la figure 2 à chacune des espèces chimiques RCl et $\mathrm{H_3O^+}$.

RCl est un réactif : sa concentration vaut c_0 à $t = 0$ puis diminue au cours du temps.

$\mathrm{H_3O^+}$ est un produit : sa concentration est nulle à $t = 0$ puis augmente.

Courbe 1 (décroissante) : $[\mathrm{RCl}]$; courbe 2 (croissante à partir de 0) : $[\mathrm{H_3O^+}]$.

Q8 À l'aide d'une des deux courbes de la figure 2, montrer que l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle est totale.

L'eau est en large excès : le réactif limitant est RCl.

Sur la courbe 1, la concentration $[\mathrm{RCl}]$ devient nulle à la fin de l'enregistrement (vers $t = 5{,}6 \times 10^3$ s).

Le réactif limitant est entièrement consommé : la transformation est **totale**.

COMPRENDRE
Avec la courbe 2 : $[\mathrm{H_3O^+}]$ atteint environ $0{,}046\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, c'est-à-dire c_0. L'avancement final est égal à l'avancement maximal.

Q9 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ d'une transformation chimique.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

PIÈGE
Ce n'est pas la moitié de la durée de la transformation : la définition porte sur l'avancement.

Q10 Estimer graphiquement la valeur de $t_{1/2}$ à l'aide d'une des deux courbes de la figure 2.

Données utiles $c_0 = 0{,}046\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (Q6, figure 2)

La transformation est totale (Q8) : à $t_{1/2}$, la moitié du chlorure de tertiobutyle a été consommée.

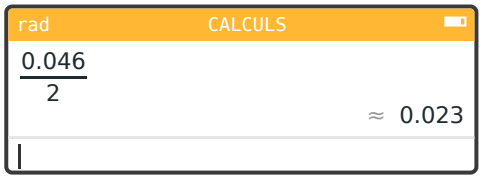
$$[\mathrm{RCl}](t_{1/2}) = \frac{c_0}{2} = \frac{0{,}046}{2} = 0{,}023\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

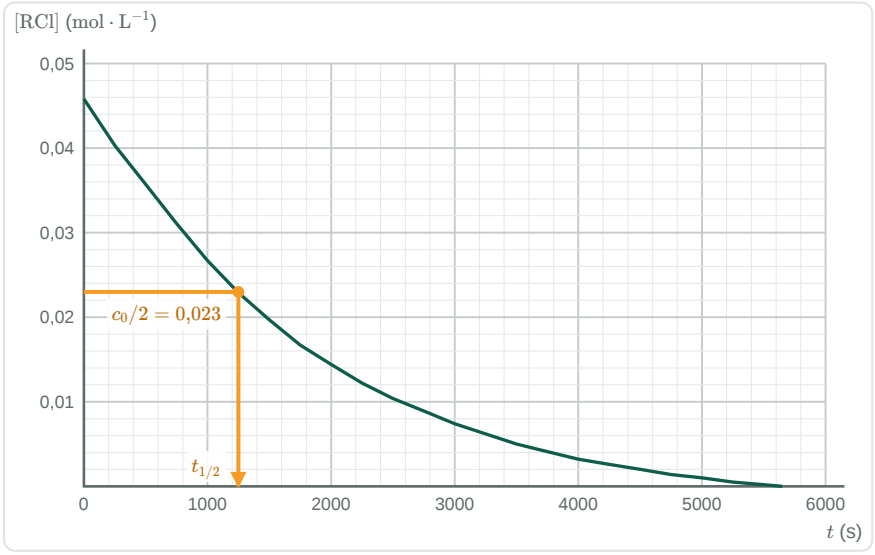
Sur la courbe 1, on lit l'abscisse du point d'ordonnée $0{,}023\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$t_{1/2} \approx 1{,}25 \times 10^3$ s (environ 21 min)

MÉTHODE
Tracer l'horizontale d'ordonnée $c_0/2$ jusqu'à la courbe, puis descendre verticalement sur l'axe des temps, et laisser ces traits de construction apparents. Avec la courbe 2, même ordonnée : $[\mathrm{H_3O^+}]_f/2$.

À LA CALCULATRICE





Q10 · Courbe 1 de la figure 2, avec la lecture de $t_{1/2}$

Q11 Donner l'expression de la vitesse volumique de disparition v_{RCl} du chlorure de tertiobutyle.

La vitesse volumique de disparition d'un réactif est l'opposé de la dérivée de sa concentration par rapport au temps.

$$v_{\mathrm{RCl}}(t) = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{RCl}]}{\mathrm{d}t}$$

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ » : $[\mathrm{RCl}]$ diminue, sa dérivée est négative, et une vitesse de disparition est positive.

Q12 Indiquer qualitativement comment évolue la vitesse volumique de disparition v_{RCl} au cours du temps, en justifiant.

$v_{\mathrm{RCl}}(t)$ est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe 1 à la date t.

Cette tangente est de moins en moins inclinée au cours du temps, puis devient horizontale en fin de transformation.

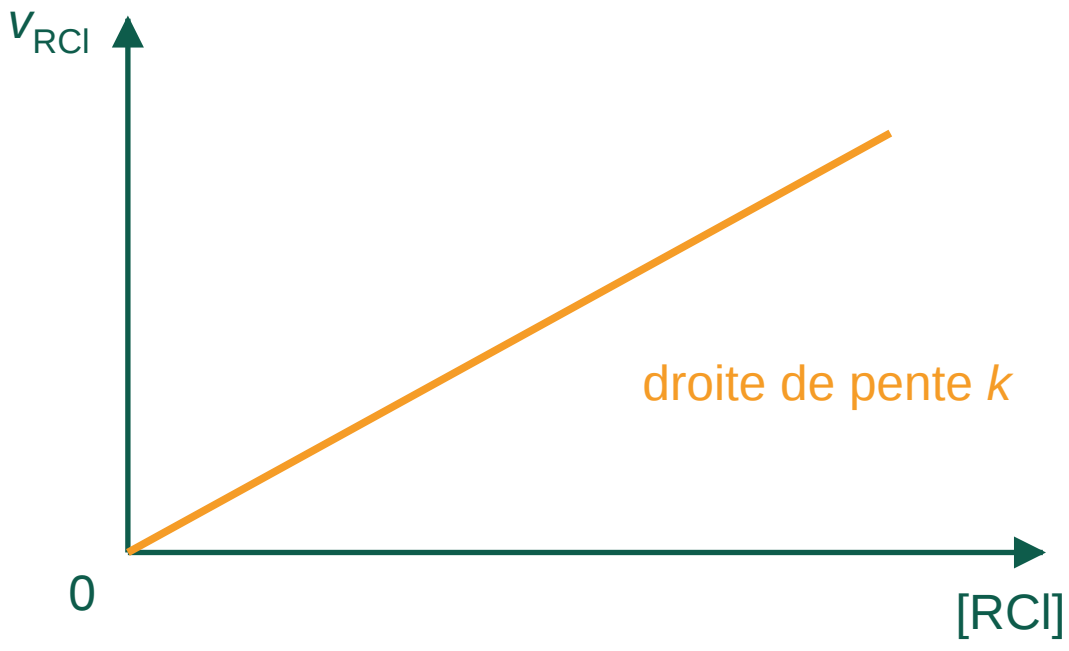
La vitesse volumique de disparition de RCl **diminue** au cours du temps et tend vers zéro.

COMPRENDRE
La concentration d'un réactif est un facteur cinétique : $[\mathrm{RCl}]$ diminue, donc la transformation ralentit.

Q13 Donner l'allure de la courbe représentant v_{RCl} en fonction de la concentration $[\mathrm{RCl}]$, sachant que la réaction suit une loi d'ordre 1.

Pour un ordre 1, $v_{\mathrm{RCl}} = k \cdot [\mathrm{RCl}]$ avec k constante : la vitesse est proportionnelle à la concentration.

La courbe est une **droite passant par l'origine**, de coefficient directeur k (voir la figure).



Q13 · Allure de la vitesse volumique de disparition en fonction de la concentration (ordre 1)

Q14 Établir l'expression de l'équation différentielle du premier ordre vérifiée par $[\mathrm{RCl}](t)$.

Deux expressions de la même vitesse :

- par définition (Q11) : $v_{\mathrm{RCl}}(t) = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{RCl}]}{\mathrm{d}t}$;
- loi d'ordre 1 : $v_{\mathrm{RCl}}(t) = k \cdot [\mathrm{RCl}](t)$.

En les égalant : $-\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{RCl}]}{\mathrm{d}t} = k \cdot [\mathrm{RCl}]$.

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{RCl}]}{\mathrm{d}t} + k \cdot [\mathrm{RCl}] = 0$$

MÉTHODE
Pour toute loi d'ordre 1 : égaler la définition de la vitesse et la loi de vitesse. On obtient une équation du type $y' + k\,y = 0$, dont les solutions sont $y = A\,\mathrm{e}^{-kt}$.

Q15 Déterminer la valeur de A dans la solution $[\mathrm{RCl}](t) = A \cdot \mathrm{e}^{-k \cdot t}$ à partir des conditions initiales de la transformation.

Données utiles $c_0 = 4{,}6 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (Q6)

À $t = 0$: $[\mathrm{RCl}](0) = A \cdot \mathrm{e}^{0} = A$.

Or, à l'instant initial, la concentration en chlorure de tertiobutyle est c_0.

$$A = c_0 = 4{,}6 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

PIÈGE
A n'est pas un nombre sans unité : c'est une concentration, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Q16 Calculer la valeur du coefficient directeur a de la droite de la figure 3.

Données utiles figure 3 : points lus sur la droite, A $(0\ \mathrm{s}\ ;\ -3{,}08)$ et B $(2000\ \mathrm{s}\ ;\ -4{,}25)$

On choisit deux points de la droite éloignés l'un de l'autre, A $(0\ \mathrm{s}\ ;\ -3{,}08)$ et B $(2000\ \mathrm{s}\ ;\ -4{,}25)$.

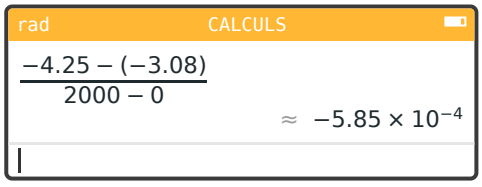
$$a = \frac{y_B - y_A}{t_B - t_A} = \frac{-4{,}25 - (-3{,}08)}{2000 - 0} = -5{,}85 \times 10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$$

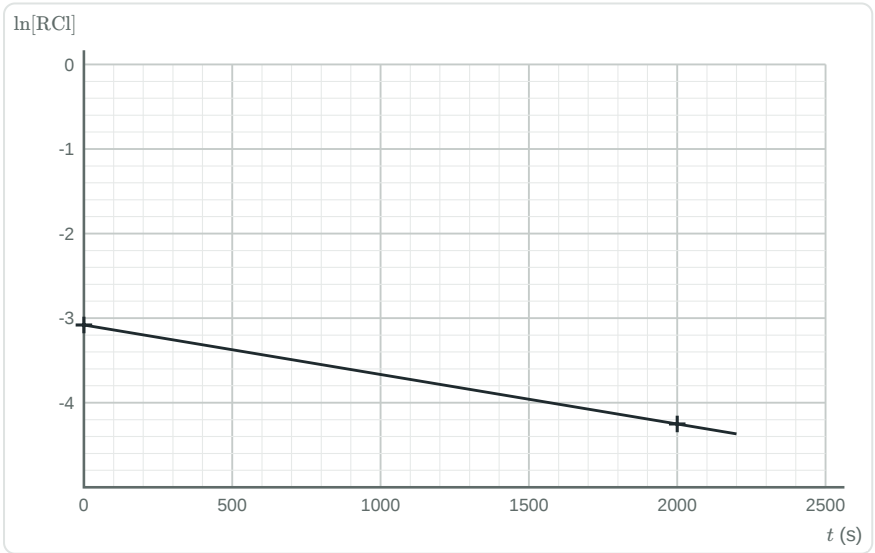
$$a \approx -5{,}9 \times 10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$$

PIÈGE
Oublier le signe (la droite descend, a est négatif) ou l'unité : $\ln[\mathrm{RCl}]$ est sans unité et t en secondes, donc a est en $\mathrm{s^{-1}}$.

COMPRENDRE
$\ln[\mathrm{RCl}] = \ln A - k\,t$: une droite prouve l'ordre 1. Son ordonnée à l'origine, $-3{,}08$, est bien $\ln(c_0) = \ln(0{,}046)$.

À LA CALCULATRICE





Q16 · Figure 3 du sujet : les deux points A ($t = 0$) et B ($t = 2000$ s) utilisés sont marqués d'une croix

Q17 À l'aide de l'expression $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$, calculer la valeur du temps de demi-réaction et la comparer à la valeur obtenue à la question Q10.

Données utiles $k = -a = 5{,}85 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ (Q16) ; $t_{1/2} \approx 1{,}25 \times 10^{3}\ \text{s}$ (Q10)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{5{,}85 \times 10^{-4}} = 1{,}18 \times 10^{3}\ \text{s}$$

Comparaison avec la lecture graphique de Q10 ($1{,}25 \times 10^{3}$ s) :

$$\frac{1{,}25 \times 10^{3} - 1{,}18 \times 10^{3}}{1{,}25 \times 10^{3}} \approx 5\ \%$$

$t_{1/2} \approx 1{,}2 \times 10^{3}$ s : les deux valeurs sont en accord, à environ 5 % près (incertitudes de lecture graphique).

COMPRENDRE

Pour un ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale. L'accord des deux méthodes confirme que l'hydrolyse suit bien une loi d'ordre 1.

À LA CALCULATRICE

