# Synthèse du 2-méthylpropan-2-ol

Bac 2022 Centres étrangers 2 Jour 2 · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

**1** Justifier qu'un suivi temporel de la transformation peut se faire à l'aide de mesures conductimétriques.

Les réactifs ($\mathrm{RCl}$ et l'eau) sont des molécules, alors que la transformation forme des ions : $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$.

La concentration de ces ions augmente avec l'avancement, donc la conductivité $\sigma$ de la solution augmente au cours du temps, puis se stabilise quand la transformation est terminée.

Des ions apparaissent au cours de la transformation : la mesure de $\sigma(t)$ permet de suivre son avancement.

**COMPRENDRE**
Un suivi conductimétrique exige que la quantité d'ions (ou leur nature) change pendant la transformation. Ici le milieu de départ ne conduit presque pas : toute la conductivité vient des produits.

**2** Donner l'expression littérale reliant la conductivité $\sigma(t)$ de la solution et les concentrations en quantité de matière des espèces chimiques concernées.

**Données utiles** loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$

Les seuls ions présents en solution sont $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$. D'après la loi de Kohlrausch :

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

**PIÈGE**
Faire figurer $\mathrm{RCl}$, $\mathrm{ROH}$, l'eau ou l'acétone dans la somme : ce sont des molécules, elles ne transportent pas de charge et ne contribuent pas à $\sigma$.

**COMPRENDRE**
Les deux ions se forment en même quantité, donc $\sigma(t)$ est proportionnelle à l'avancement. C'est ce qui justifie la relation $[\mathrm{RCl}](t) = C_0 \left(1 - \dfrac{\sigma(t)}{\sigma_{\text{finale}}}\right)$ fournie par le sujet.

**3** Déterminer la valeur de la vitesse volumique de disparition du réactif $\mathrm{RCl}$ à la date $t = 1$ min et à 25 °C. Justifier par un tracé graphique sur l'annexe 2.

**Données utiles** annexe 2, graphique 1 (25 °C)

La vitesse volumique de disparition de $\mathrm{RCl}$ est $v = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{RCl}]}{\mathrm{d}t}$ : c'est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date considérée.

On trace la tangente à la courbe du graphique 1 au point d'abscisse $t = 1$ min. Elle passe par les points A $(0\ ;\ 34)$ et B $(2{,}4\ ;\ 0)$.

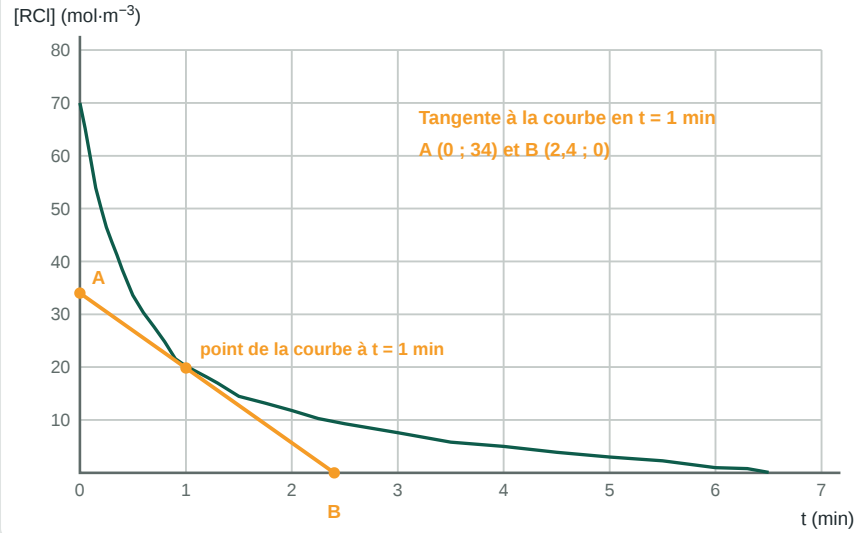
$$v = -\frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = -\frac{0 - 34}{2{,}4 - 0}$$

$v(1\ \text{min}) \approx 14\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ à 25 °C

**PIÈGE**
Calculer $\dfrac{[\mathrm{RCl}]}{t}$ avec le seul point de la courbe ( $20 \div 1$) : ce n'est pas une pente. Oublier le signe moins donne une vitesse négative, ce qui n'a pas de sens.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs au plus : la précision est celle d'une lecture graphique. L'unité de temps est la minute, comme sur l'axe ; en secondes, $v \approx 0{,}24\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

**MÉTHODE**
Prendre deux points de la tangente très éloignés, de préférence sur les axes : la lecture est plus précise. Selon le tracé, une valeur entre 12 et 16 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ reste acceptable.




**À LA CALCULATRICE**

rad CALCULS

$$\frac{0-34}{2.4-0} \approx -14.16667$$

**3** · Annexe 2, graphique 1 (25 °C) : tangente tracée à la date $t = 1$ min

**4** Déterminer la valeur du temps de demi-réaction à 30 °C, en explicitant la démarche suivie, et la comparer à celle de l'expérience à 25 °C. Proposer une interprétation.

**Données utiles** annexe 2, graphiques 1 et 2 ; $[\mathrm{RCl}]_0 = 70\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ dans les deux cas

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale. La transformation est totale et $\mathrm{RCl}$ est le réactif limitant : à $t_{1/2}$, sa concentration est divisée par deux.

$$[\mathrm{RCl}](t_{1/2}) = \frac{[\mathrm{RCl}]_0}{2} = \frac{70}{2} = 35\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

On lit l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $35\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ :

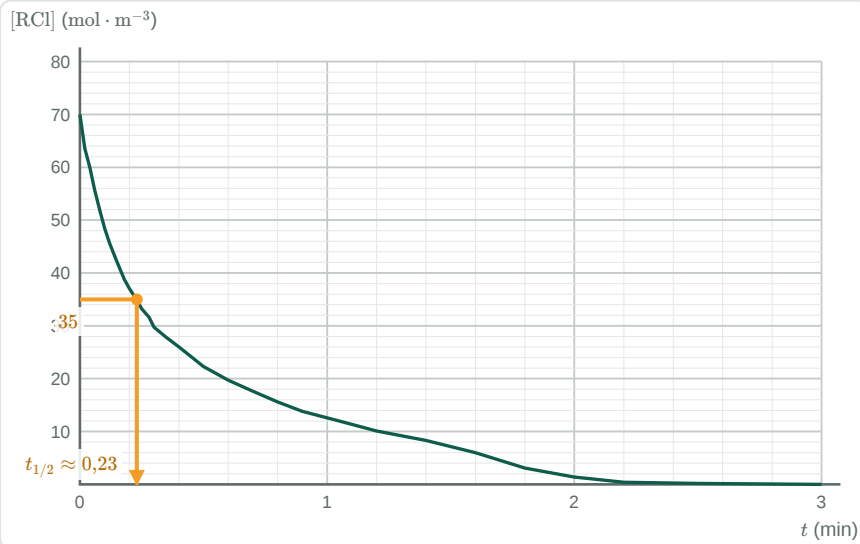
- à 30 °C (graphique 2) : $t_{1/2} \approx 0{,}23$ min, soit environ 14 s ;
- à 25 °C (graphique 1) : $t_{1/2} \approx 0{,}5$ min, soit environ 30 s.

Le temps de demi-réaction est environ deux fois plus court à 30 °C : la transformation est plus rapide quand la température est plus élevée.

$t_{1/2}(30\ ^\circ\mathrm{C}) \approx 0{,}23\ \mathrm{min} < t_{1/2}(25\ ^\circ\mathrm{C}) \approx 0{,}5\ \mathrm{min}$ : la température est un facteur cinétique.

**PIÈGE**
Les deux graphiques n'ont pas la même échelle de temps (0 à 6 min pour l'un, 0 à 3 min pour l'autre). Comparer l'allure des courbes sans lire les valeurs conduit à une conclusion fausse.

**COMPRENDRE**
À 30 °C, la lecture est délicate (une graduation par minute) : toute valeur entre 0,20 et 0,25 min convient. L'état final est le même aux deux températures : seule la durée pour l'atteindre change.




**4** · Annexe 2, graphique 2 (30 °C) : lecture du temps de demi-réaction

**5.1** Donner la définition de la vitesse volumique $v$ de disparition de $\mathrm{RCl}$.

La vitesse volumique de disparition de $\mathrm{RCl}$ est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration :

$$v = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{RCl}]}{\mathrm{d}t}$$

**COMPRENDRE**
$[\mathrm{RCl}]$ diminue, sa dérivée est négative : le signe moins rend la vitesse positive. Pour un produit, la vitesse d'apparition s'écrit sans ce signe.

**5.2** En déduire l'expression de l'équation différentielle du premier ordre vérifiée par $[\mathrm{RCl}](t)$.

**Données utiles** $v = k \times [\mathrm{RCl}](t)$

On égale la définition de $v$ (question 5.1) et la loi de vitesse du sujet :

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

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{RCl}]}{\mathrm{d}t} + k\,[\mathrm{RCl}](t) = 0$$

**COMPRENDRE**
C'est une équation de la forme $y' + k\,y = 0$, dont les solutions sont $y = A\,\mathrm{e}^{-kt}$. Avec $y(0) = [\mathrm{RCl}]_0$, on retrouve la solution donnée par le sujet.

**5.3** En déduire l'expression du temps de demi-réaction en fonction de la constante de vitesse $k$.

**Données utiles** $[\mathrm{RCl}](t) = [\mathrm{RCl}]_0\,\exp(-k\,t)$

À $t = t_{1/2}$, la concentration de $\mathrm{RCl}$ vaut la moitié de sa valeur initiale :

$$[\mathrm{RCl}]_0\,\exp(-k\,t_{1/2}) = \frac{[\mathrm{RCl}]_0}{2} \quad \text{donc} \quad \exp(-k\,t_{1/2}) = \frac{1}{2}$$

En prenant le logarithme népérien : $-k\,t_{1/2} = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln 2$.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

**COMPRENDRE**
Pour une loi d'ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale : c'est une signature de cet ordre, utile pour tester le modèle.

**6.1** La vitesse initiale de disparition de $\mathrm{RCl}$ à 30 °C étant égale à $3{,}9\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}$, déterminer la valeur de $k$ dans l'hypothèse d'une loi de vitesse d'ordre 1.

**Données utiles** $v_0 = 3{,}9\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}$ ; $[\mathrm{RCl}]_0 = 70\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$ (graphique 2)

La loi de vitesse $v = k\,[\mathrm{RCl}](t)$ s'écrit, à la date $t = 0$ : $v_0 = k\,[\mathrm{RCl}]_0$.

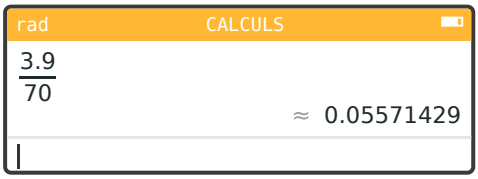
$$k = \frac{v_0}{[\mathrm{RCl}]_0} = \frac{3{,}9}{70}$$

$$k = 5{,}6 \times 10^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}$$

**PIÈGE**
La vitesse est donnée par seconde alors que les graphiques sont gradués en minutes : $k$ sort en $\mathrm{s^{-1}}$, et le temps de demi-réaction qui en découle sera en secondes.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme $v_0$ et $[\mathrm{RCl}]_0$. Les $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$ se simplifient : pour un ordre 1, $k$ est l'inverse d'un temps.

**À LA CALCULATRICE**



**6.2** En déduire la valeur du temps de demi-réaction calculée dans le cadre du modèle de la question 5. Commenter.

**Données utiles** $k = 5{,}6 \times 10^{-2}\ \text{s}^{-1}$ (6.1) ; $t_{1/2} \approx 0{,}23$ min lu sur le graphique 2 (4)

D'après la question 5.3 :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{5{,}6 \times 10^{-2}} = 12\ \text{s}, \quad \text{soit} \quad \frac{12}{60} = 0{,}20\ \text{min}$$

La lecture graphique de la question 4 donnait $t_{1/2} \approx 0{,}23$ min (environ 14 s). L'écart relatif est de l'ordre de 10 à 15 %.

Les deux valeurs sont du même ordre : compte tenu de l'imprécision des lectures graphiques (tangente à l'origine, abscisse du point d'ordonnée 35), ce résultat est compatible avec une loi d'ordre 1, sans suffire à la valider.

$t_{1/2} = 12\ \text{s} \approx 0{,}20\ \text{min}$, proche de la valeur expérimentale ($\approx 0{,}23$ min).

**PIÈGE**

Comparer 12 et 0,23 sans convertir : l'un est en secondes, l'autre en minutes. Un commentaire sans comparaison chiffrée ne rapporte pas les points.

**COMPRENDRE**

Test plus exigeant : pour un ordre 1, passer de 35 à 17,5 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ prendrait encore $t_{1/2}$. Sur le graphique 2, il faut environ 0,5 min : le modèle ne décrit pas bien toute la courbe.

**À LA CALCULATRICE**

