

EXERCICE B. SYNTHÈSE DU 2-MÉTHYLPROPAN-2-OL

Mots-clés : titrage avec suivi conductimétrique ; cinétique chimique, loi de vitesse d'ordre 1.

B1. Suivi temporel de la transformation par conductimétrie**1. Justifier qu'un suivi temporel de la transformation peut se faire à l'aide de mesures conductimétriques.**

Au cours de cette transformation, des ions sont produits ce qui fait varier la conductivité σ du milieu réactionnel et permet de réaliser le suivi temporel.

Lorsque la conductivité sera constante alors la transformation sera terminée.

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

$$\sigma = \lambda(H_3O^+) \cdot [H_3O^+] + \lambda(Cl^-) \cdot [Cl^-]$$

3. Déterminer la valeur de la vitesse volumique de disparition du réactif RCl à la date $t = 1$ min et à 25 °C. Justifier la réponse par un tracé graphique sur l'annexe 2 à rendre avec la copie.

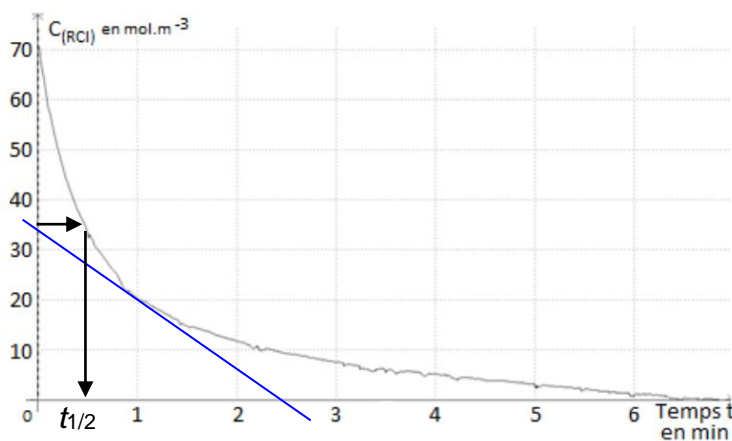
$$v = - \left(\frac{dC_{(RCl)}}{dt} \right)_{t=1 \text{ min}}$$

On trace la tangente à la courbe à la date $t = 1$ min.

On calcule son coefficient directeur.

$$\left(\frac{dC_{(RCl)}}{dt} \right)_{t=1 \text{ min}} = \frac{34 - 0}{0 - 2,4} = -14 \text{ mol.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$$

Donc $v = 14 \text{ mol.m}^{-3}.\text{min}^{-1}$.

Graphique 1. Concentration en RCl en mol.m^{-3} en fonction du temps en min à 25 °C**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.**

Pour $t = t_{1/2}$, l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale. La quantité de réactif limitant RCL (et donc sa concentration) est alors divisée par deux.

On lit l'abscisse du point d'ordonnée $C_{(RCl)0}/2 = 35 \text{ mol.m}^{-3}$.

Pour une température de 25°C : $t_{1/2} = 0,5 \text{ min}$

Pour une température de 30°C : $t_{1/2} = 0,25 \text{ min}$

On constate que lorsque la température augmente alors $t_{1/2}$ diminue. La hausse de la température est un facteur cinétique qui réduit la durée de la transformation.

B2. Hypothèse sur l'ordre de la réaction par rapport à l'espèce chimique RCl.**5.1. Donner la définition de la vitesse volumique v de disparition de RCl.**

$$v = - \left(\frac{dC_{(RCl)}}{dt} \right) = - \left(\frac{d[RCl](t)}{dt} \right)$$

Remarque : il est préférable de noter $[RCl]$ plutôt que C_{RCl} . En effet on suit la concentration effective en RCl, la concentration apportée C_{RCl} est en réalité constante et égale à $[RCl](t = 0)$. L'axe des ordonnées en annexes est mal légendé.

5.2. Déduire l'expression de l'équation différentielle du premier ordre vérifiée par $[RCI](t)$.

$$v = -\left(\frac{d[RCI](t)}{dt}\right) = k.[RCI](t)$$

$$\left(\frac{d[RCI](t)}{dt}\right) + k.[RCI](t) = 0$$

La solution de cette équation s'écrit $[RCI](t) = [RCI]_0 \cdot \exp(-k.t)$ où $[RCI]_0$ est la concentration du composé RCI à la date $t = 0$.

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

$$[RCI](t_{1/2}) = [RCI]_0/2 = [RCI]_0 \cdot \exp(-k.t_{1/2})$$

$$\frac{1}{2} = \exp(-k.t_{1/2})$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k.t_{1/2}$$

$$\ln(1) - \ln(2) = -k.t_{1/2}$$

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

6. On souhaite comparer, à 30   C, le temps de demi-réaction expérimental déterminé graphiquement à la question 4 et le temps de demi-réaction calculé dans le cadre du modèle de la question précédente.

6.1. La vitesse initiale de disparition de RCI    30   C, déterminée sur le graphique 2, étant égale à 3,9 mol.m⁻³.s⁻¹, déterminer la valeur de k dans l'hypothèse d'une loi de vitesse d'ordre 1.

D'après l'équation différentielle dans l'hypothèse d'une loi de vitesse d'ordre 1,

$$\left(\frac{d[RCI](t)}{dt}\right) + k.[RCI](t) = 0$$

$$\text{à la date } t = 0 \text{ s, } \left(\frac{d[RCI](t)}{dt}\right)_{t=0} + k.[RCI]_0 = 0, \text{ soit } k = \frac{-\left(\frac{d[RCI](t)}{dt}\right)_{t=0}}{[RCI]_0} = \frac{v_{disp0}}{[RCI]_0}.$$

On lit sur le graphique 2 $[RCI]_0 = 70 \text{ mol.m}^{-3}$

$$k = \frac{3,9}{70} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

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

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

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

   la question 4, on avait obtenu $t_{1/2} = 0,25 \text{ min.}$

La différence est relativement élevée $\frac{0,25 - 0,20}{0,20} = 0,25 = 25\% \text{ d'écart relatif.}$

On peut attribuer cette différence aux erreurs de lecture graphique de la vitesse volumique et du temps de demi-réaction.

Mais on peut aussi s'interroger sur la loi de vitesse choisie.

$$5.571428571 \times 10^{-2} \times \ln(2) = 1.244110324$$