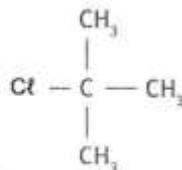


Exercice n°1 :

Le chlorure de tertiobutyle est un composé organique utilisé comme solvant pour les peintures ou comme intermédiaire dans la synthèse de certains parfums. Instable en solution aqueuse, celui-ci se décompose par hydrolyse en formant un alcool.



La molécule de chlorure de tertiobutyle

L'objectif de cet exercice est de suivre l'évolution temporelle de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

Suivi conductimétrique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

Lorsqu'une transformation chimique lente met en jeu une espèce ionique, la conductimétrie permet d'étudier sa cinétique.

Suivi conductimétrique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

Lorsqu'une transformation chimique lente met en jeu une espèce ionique, la conductimétrie permet d'étudier sa cinétique.

Données :

- Le chlorure de tertiobutyle a pour formule $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$. Pour simplifier, il sera noté par la suite RCl où le groupe alkyle R représente $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$;
- L'équation de la réaction modélisant l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle est :



- La valeur de la masse volumique ρ du chlorure de tertiobutyle : $\rho = 0,850 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
- Tableau regroupant les masses molaires atomiques des atomes de carbone, d'hydrogène et de chlore :

| Atomes | Carbone C | Hydrogène H | Chlore Cl |
|---|-----------|-------------|-----------|
| Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 12,0 | 1,00 | 35,5 |

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.



Pour réaliser l'étude cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle, on met en œuvre le protocole suivant :

- Verser un volume $V_e = 200 \text{ mL}$ d'un mélange d'eau et de propanone dans un bécher ;
- Placer le bécher dans un cristalliseur rempli d'eau ;
- Installer une sonde conductimétrique et un dispositif d'agitation ;
- À l'aide d'une pipette jaugée, verser un volume $V = 1,0 \text{ mL}$ de chlorure de tertiobutyle dans le volume V_e et déclencher l'enregistrement à cet instant ;
- Mesurer la conductivité σ toutes les 5 minutes pendant environ 100 minutes en prenant soin de stopper l'agitation pendant les mesures.

Donnée :

- Loi de Kohlrausch donne, pour une solution diluée, l'expression de la conductivité σ :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

avec λ_i la conductivité molaire ionique de l'ion X_i et $[X_i]$ la concentration en quantité de matière de l'ion X_i .

La courbe représentant la variation de la conductivité σ en fonction du temps t est donnée figure 1.

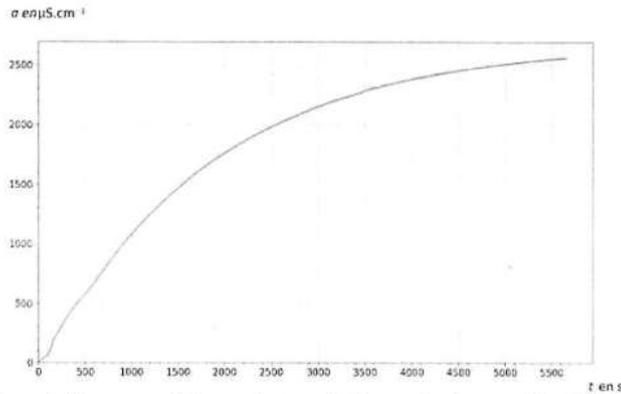


Figure 1. Représentation graphique des variations de la conductivité σ de la solution en fonction du temps t .

Q2. À partir de la loi de Kohlrausch, exprimer la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations en quantité de matière en ions oxonium H_3O^+ et en ions chlorure Cl^- respectivement notées $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ et des conductivités molaires ioniques de chaque ion notées $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et λ_{Cl^-} .

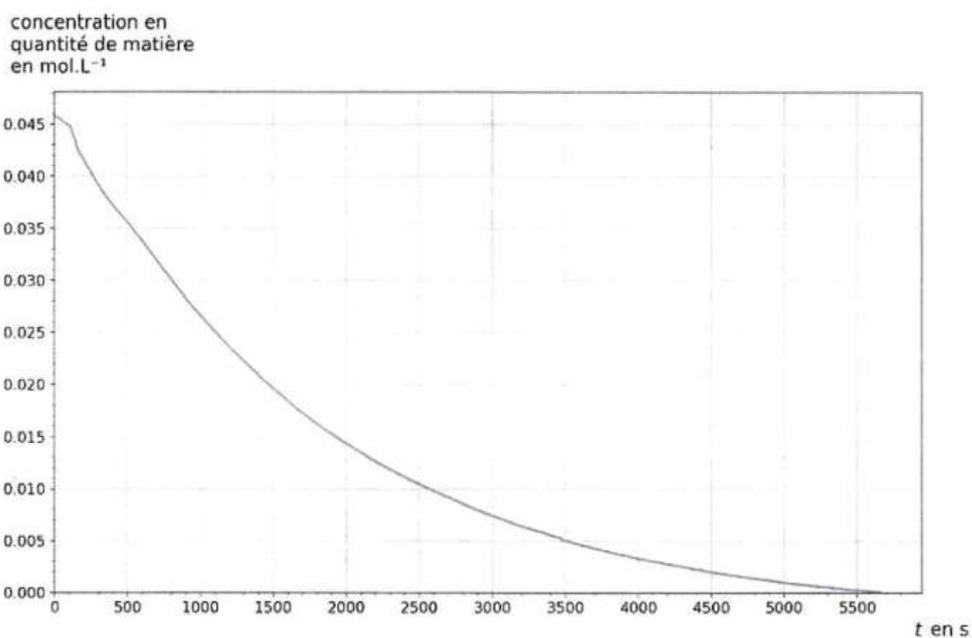
Q3. En déduire une expression de σ en fonction de la concentration en quantité de matière en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et des conductivités molaires ioniques $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et λ_{Cl^-} .

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

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

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

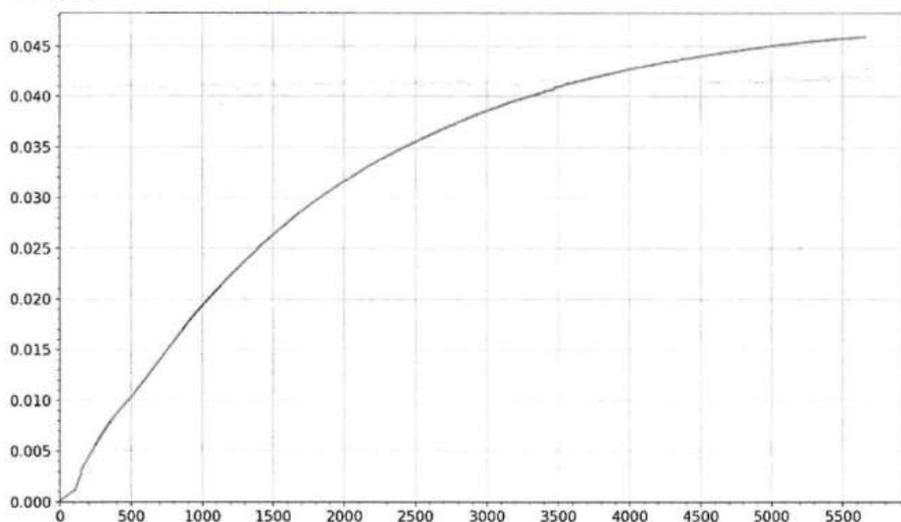
Les courbes représentant la concentration en quantité de matière en chlorure de tertiobutyle $[\text{RC}\ell]$ et la concentration en quantité de matière en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en fonction du temps t sont données figure 2.



Courbe 1

| |
|----|
| ** |
| ** |
| ** |
| ** |
| ** |
| ** |

concentration en
quantité de matière
en mol.L⁻¹



t en s

Courbe 2

Q7. Associer, en justifiant votre choix, chaque courbe 1 et 2 à chacune des espèces chimiques $\text{RC}l$ et H_3O^+ .

**

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

**

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

**

**

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

**

Loi de vitesse.

Q11. Donner l'expression de la vitesse volumique de disparition $v_{\text{RC}l}$ du chlorure de tertiobutyle.

**

**

Q12. Indiquer qualitativement comment évolue la vitesse volumique de disparition du chlorure de tertiobutyle $v_{\text{RC}l}$ au cours du temps en justifiant votre réponse.

**

**

Si la cinétique de la transformation est d'ordre 1 alors la vitesse volumique de disparition du chlorure de tertiobutyle peut également s'écrire : $v_{\text{RC}l}(t) = k \cdot [\text{RC}l]_{(t)}$ où k est une constante positive.

Q13. Donner l'allure de la courbe représentant la vitesse volumique de disparition du chlorure de tertiobutyle $v_{\text{RC}l}$ en fonction de la concentration en chlorure de tertiobutyle $[\text{RC}l]$ en sachant que la réaction suit une loi d'ordre 1.

**

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

**

**

La solution de l'équation différentielle est de la forme $[\text{RC}l]_{(t)} = A \cdot e^{-k \cdot t}$.

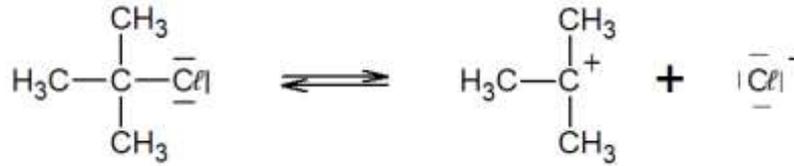
Q15. Déterminer la valeur de A à partir des conditions initiales de la transformation d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

**

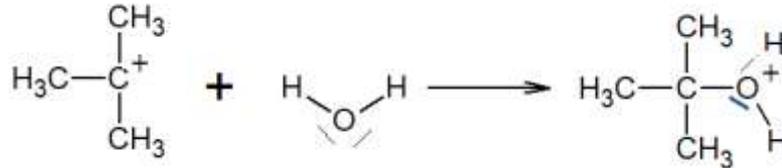
**

C. Mécanisme réactionnel de la synthèse du 2-méthylpropan-2-ol à partir d'un halogénoalcane: le 2-chloro-2-méthylpropane. :

Etape 1 :



Etape 2 :



Etape 3 :



Données :

| Atome | C | N | O | Cl | Br | I |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Électronégativité (Échelle de Pauling) | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 3,2 | 3,0 | 2,7 |

Q16. Comment appelle-t-on les 3 étapes de ce mécanisme ?

**

Q17. Dans la première étape, il y a rupture de la liaison C-Cl. Proposer une explication en utilisant le vocabulaire scientifique adapté et par un calcul.

**

Q18. Pour la deuxième et troisième étape, déterminer les sites accepteurs d'électrons et les sites donateurs d'électrons.

**

Q19. Représenter par une flèche courbe le mouvement des doublets d'électrons pour chaque étape.

**

**

Q20. Quels sont les intermédiaires réactionnels de ce mécanisme ?

**

Total /30

Exercice 2 : Évolution de la température dans une bouteille isotherme

Une bouteille isotherme est bien utile en milieu froid, en montagne par exemple. Cela permet de se réchauffer, de conserver de l'eau chaude pour un repas ultérieur. Le matin par exemple, il peut être inutile de rallumer le réchaud, si la veille, on a fait chauffer l'eau pour le lendemain". ».

On modélise l'évolution de la température à l'intérieur d'une bouteille isotherme en fonction du temps, sachant qu'on verse de l'eau à $T_{\text{ini}} = 92^\circ\text{C}$ dans la bouteille isotherme, puis qu'on place la bouteille dans une pièce de température constante à $T_{\text{ext}} = 12^\circ\text{C}$.

On mesure au cours du temps avec une sonde thermométrique la température de l'eau sans ouvrir la bouteille.

1. Citer les trois modes de transfert thermique.

**

*

2. Indiquer le mode du transfert thermique à travers la paroi de la bouteille et son sens.

**

*

L'origine du temps $t = 0$ est choisie au moment où l'eau à la température $T_{\text{ini}} = 92^\circ\text{C}$ est versée.

La température extérieure T_{ext} est supposée constante et égale à 12°C .

Le flux thermique Φ_{th} associé au transfert thermique entre le système de dissipation à la température $T(t)$ et l'air à la température T_{ext} est donné par la loi de Newton :

$$\Phi_{th}(t) = h \times S (T_{ext} - T(t))$$

avec h le coefficient de transfert thermique surfacique et S la surface d'échange.

3. Montrer, en appliquant le premier principe de la thermodynamique, que la température $T(t)$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} (T(t) - T_{ext}) \quad \text{avec } \tau = \frac{C}{hS}$$

avec C (majuscule) étant la capacité thermique de la bouteille.

La solution de cette équation différentielle est de la forme $T(t) = A \times e^{-\frac{t}{\tau}} + B$.

A et B étant des constantes.

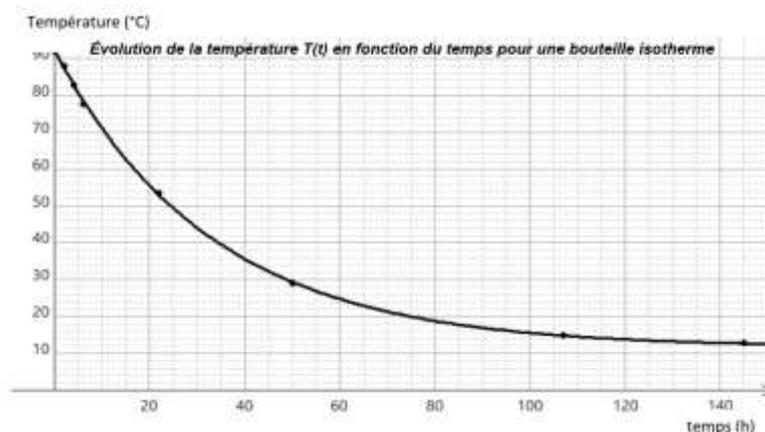
4. Exprimer les constantes A et B en fonction de T_{ext} et T_{ini}

5. En déduire l'expression de $T(t)$ en fonction de T_{ext} , T_{ini} et τ

**

**

La modélisation de l'évolution de la température $T(t)$ de l'eau en fonction du temps dans la bouteille isotherme est représentée ci-dessous :



6. Positionner T_{ext} , T_{ini} sur le graphique ci-dessus

7. Montrer, par une méthode graphique, que la valeur de τ est d'environ 35 heures.

8. Lors d'une randonnée en montagne, une bouteille isotherme différente est utilisée. Elle est caractérisée par une valeur de τ égale à 51,2 heures. De l'eau à haute température est versée dans la bouteille le soir à 21 h.

La loi $T(t) = A \times e^{-\frac{t}{\tau}} + B$ reste ici valable mais les nouvelles conditions de température donnent ici $A = 78$ °C et $B = 10$ °C.

Sachant que pour faire infuser un thé, la température de l'eau doit être supérieure à 70°C, calculer jusqu'à quelle heure le lendemain matin, il est possible de faire infuser un thé au petit déjeuner.

Conclure.

Les candidats sont invités à prendre des initiatives, notamment sur les valeurs numériques éventuellement manquantes, et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti.

**

**

Total / 13