

BACCALAURÉAT GÉNÉRAL**Épreuve pratique de l'enseignement de spécialité physique-chimie
Évaluation des Compétences Expérimentales**

Cette situation d'évaluation fait partie de la banque nationale.

ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

NOM :	Prénom :
Centre d'examen :	n° d'inscription :

Cette situation d'évaluation comporte **quatre** feuilles individuelles sur lesquelles le candidat doit consigner ses réponses.

Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve.

En cas de difficulté, le candidat peut solliciter l'examineur afin de lui permettre de continuer la tâche.

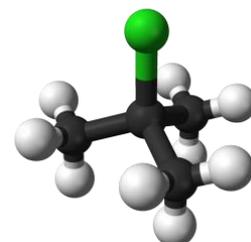
L'examineur peut intervenir à tout moment, s'il le juge utile.

L'usage de calculatrice avec mode examen actif est autorisé. L'usage de calculatrice sans mémoire « type collègue » est autorisé.

CONTEXTE DE LA SITUATION D'ÉVALUATION

Le chlorure de tertiobutyle est l'halogénoalcane de formule $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$. C'est un liquide incolore et inflammable. Il est peu soluble dans l'eau, dans laquelle il peut subir une hydrolyse pour former du 2-méthylpropan-2-ol.

Il est utilisé industriellement comme solvant pour les peintures, comme précurseur d'autres composés organiques (antioxydant, parfum...).

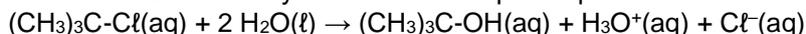


Le but de cette épreuve est de déterminer le temps de demi-réaction et l'ordre de la réaction de disparition du chlorure de tertiobutyle lors de l'hydrolyse.

INFORMATIONS MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT

Réaction d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

La réaction d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle est modélisée par l'équation de réaction suivante :



Cette hydrolyse est réalisée dans un mélange eau/éthanol (50/50 en volume).

Concentration en quantité de matière et conductivité σ

La conductivité s'exprime par la formule : $\sigma = k \cdot \frac{x}{V}$

- avec σ la conductivité en $mS \cdot cm^{-1}$
- x l'avancement de la réaction en mol
- V le volume en litres
- k une constante en $L \cdot mS \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

La concentration en quantité de matière en chlorure de tertiobutyle s'exprime par la relation :

$$c(t) = c_0 - \frac{x}{V} = c_0 - \frac{\sigma}{k}$$

- avec c concentration en $mol \cdot L^{-1}$
- c_0 la concentration initiale en $mol \cdot L^{-1}$

Vitesse volumique

En première approximation, la vitesse volumique de disparition s'exprime par la relation : $v_R(t) = \left| \frac{dc}{dt} \right| = \left| \frac{c(t_{j+1}) - c(t_j)}{t_{j+1} - t_j} \right|$

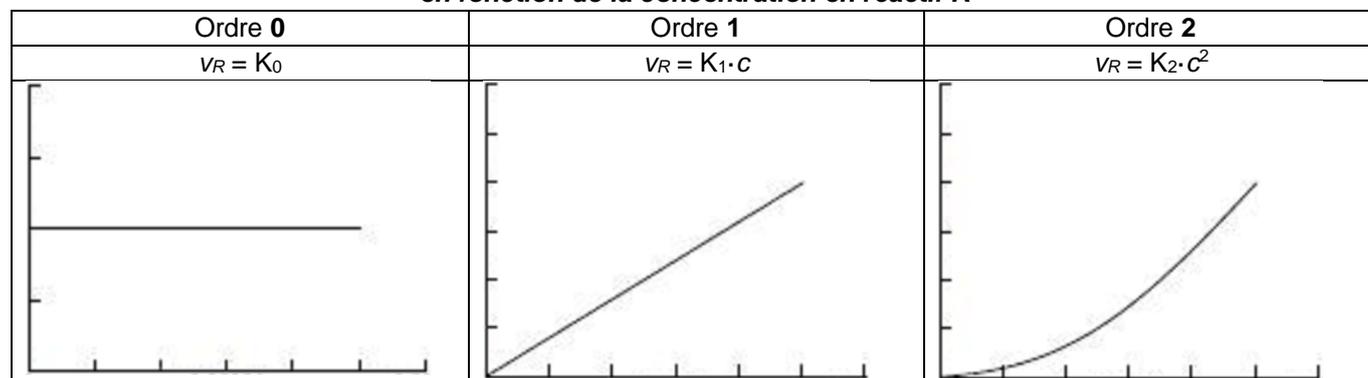
- Avec $v_R(t)$ vitesse volumique de disparition d'un réactif R en $mol \cdot L^{-1}$ par minute
- c concentration de R ($mol \cdot L^{-1}$)
- t temps en minutes

Loi de vitesse

La vitesse volumique de disparition v_R est liée à la concentration c du réactif R.

Déterminer l'ordre d'une réaction par rapport au réactif R revient à trouver le lien entre la vitesse volumique de disparition du réactif et sa concentration lorsque les autres réactifs sont en large excès.

Graphiques représentant l'allure de l'évolution de la vitesse volumique de disparition en fonction de la concentration en réactif R



Dans ces trois graphiques, la vitesse volumique de disparition v_R est portée en ordonnée, et la concentration c en réactif R est portée en abscisse. K_0 , K_1 , K_2 sont des constantes.

TRAVAIL À EFFECTUER

1. Mise en œuvre du protocole (30 minutes conseillées)

Mettre en œuvre le protocole expérimental suivant, permettant le suivi cinétique de la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle par mesure de la conductivité :

- Dans un bécher de 200 mL, introduire 100 mL de mélange eau/éthanol.
- Placer le bécher sur un agitateur magnétique et introduire un barreau aimanté dans la solution.
- Placer la sonde du conductimètre dans la solution.
- Noter la valeur de la conductivité initiale.
- Introduire 1,0 mL de chlorure de tertiobutyle et déclencher le chronomètre.
- Agiter la solution pendant 30 secondes ; **ne plus agiter ensuite.**
- Noter la valeur de la conductivité toutes les minutes pendant 5 minutes.

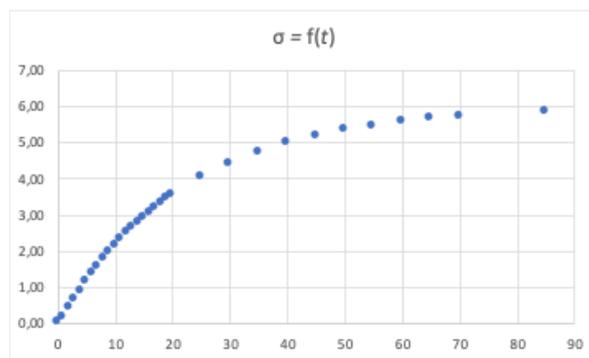
Reporter les mesures de conductivité du mélange dans le tableau suivant :

A faire expérimentalement. Les valeurs à partir de la 6^{ème} minute sont données lors de l'épreuve.
Les valeurs trouvées sont des valeurs expérimentales qui seront légèrement différentes lors de votre manipulation.

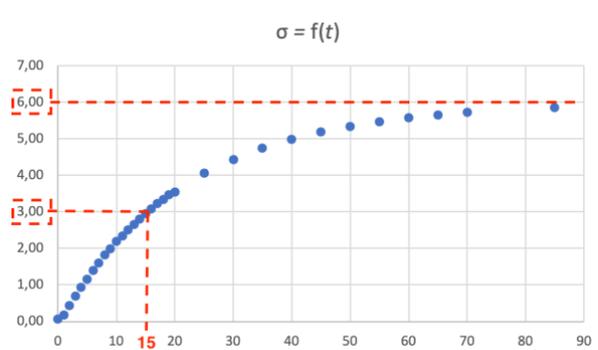
t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
σ (mS/cm)	0,06	0,18	0,44	0,69	0,93	1,16	1,39	1,60	1,82	2,00
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2,19	2,35	2,52	2,66	2,81	2,95	3,08	3,22	3,34	3,46	3,55
25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	85
4,06	4,44	4,75	4,99	5,19	5,34	5,47	5,58	5,66	5,73	5,86

À l'aide du tableur-grapheur, tracer la courbe $\sigma = f(t)$, puis déterminer la conductivité maximale σ_{max} .

On obtient la courbe expérimentale :
Graphiquement : $\sigma_{max}=6,0$ mS/cm



Déterminer le temps de demi-réaction.
Pour trouver $t_{1/2}$, on lit la valeur du temps pour laquelle
 $\sigma = \sigma_{max}/2=6,0/2=3,0$ mS/cm
 $t_{1/2}=15$ min



Déterminer la valeur de la constante k sachant que la concentration initiale c_0 en chlorure de tertiobutyle est de $9,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et que la réaction d'hydrolyse est totale dans les conditions de l'expérience.

D'après l'énoncé : $c(t) = c_0 - \frac{\sigma}{k}$

$$c(t_{\text{final}}) = c_0 - \frac{\sigma_{\text{max}}}{k}$$

Or $c(t_{\text{final}}) = 0$

$$c_0 \times k = \sigma_{\text{max}}$$

$$k = \frac{\sigma_{\text{max}}}{c_0}$$

$$k = \frac{6,0}{9,1 \times 10^{-2}} = 66 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

À l'aide du tableur-grapheur, déterminer les valeurs de la concentration en chlorure de tertiobutyle et compléter le tableau suivant. Ces valeurs serviront dans le paragraphe 2.

On entre sur le tableur les valeurs de la conductivité du tableau de la question 1 pour les temps indiqués.

$$c(t) = c_0 - \frac{\sigma}{k}$$

On entre la formule dans la case B3 « =0,091-B2/66 » et on étire la case.

On obtient les valeurs :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60
c (mol·L ⁻¹)	9,01E-02	5,79E-02	3,71E-02	2,38E-02	1,54E-02	1,01E-02	6,40E-03

APPEL n°1		
	Appeler le professeur pour lui présenter les résultats expérimentaux ou en cas de difficulté	

2. Vitesse volumique de disparition (20 minutes conseillées)

Le programme **vitesse_a_completer.py** permet de tracer la courbe de la vitesse volumique de disparition en fonction de la concentration.

- Compléter la ligne 7 du programme **vitesse_a_completer.py**.

On complète avec les valeurs trouvées à la question précédente.

c (mmol·L ⁻¹)	90,1	57,9	37,1	23,8	15,4	10,1	6,4
-----------------------------	------	------	------	------	------	------	-----

Ligne 7 : $c = [90.1,57.9,37.1,23.8,15.4,10.1,6.4]$ # compléter avec les valeurs expérimentales en mmol/L

- Compléter le programme ligne 13 pour calculer la vitesse volumique de disparition.
La concentration y est notée $c[i]$ et le temps $t[i]$.

D'après l'énoncé : la vitesse volumique de disparition s'exprime par la relation : $v_R(t_i) = \left| \frac{dc}{dt} \right| = \left| \frac{c(t_{i+1}) - c(t_i)}{t_{i+1} - t_i} \right|$

Ligne 13 : $v.append(abs((c[i+1]-c[i])/(t[i+1]-t[i])))$

La commande **plt.axis** permet de définir les abscisses et ordonnées minimales et maximales du graphique (x_{min} , x_{max} , y_{min} , y_{max}).

- Compléter le programme ligne 24 pour indiquer ces valeurs.

Ligne 24 : $plt.axis([0,100,0,1.15*vmax])$

- Compléter le programme lignes 25 et 26 pour indiquer les noms et unités des valeurs sur les axes.

Lignes 25 : `plt.ylabel("Vitesse de disparition du chlorure de tertiobutyle en mol/L/min")`

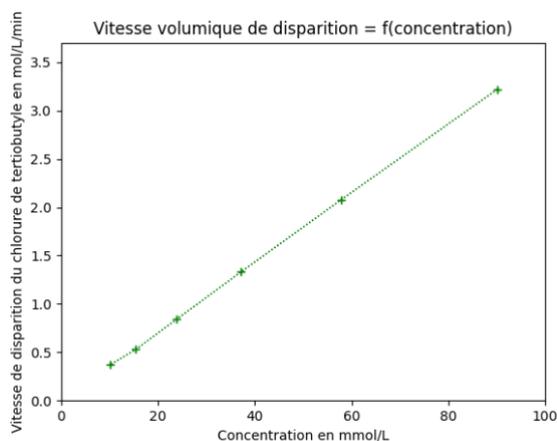
Lignes 26 : `plt.xlabel("Concentration en mmol/L")`

APPEL n°2		
	<p>Appeler le professeur pour lui présenter les résultats expérimentaux ou en cas de difficulté</p>	

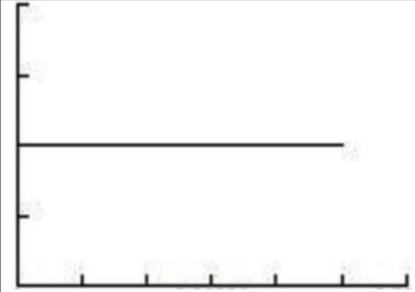
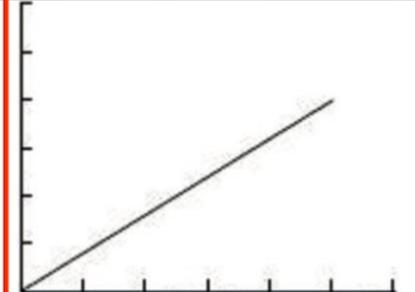
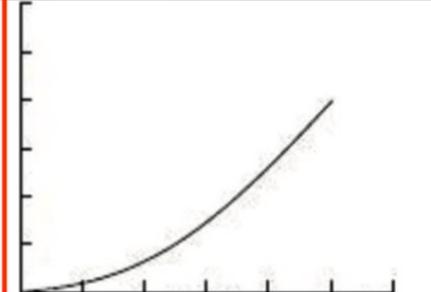
3. Ordre de la réaction (10 minutes conseillées)

Exécuter le programme et déterminer l'ordre de la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle.

On exécute le programme et on obtient la courbe :



La vitesse volumique de disparition v_R est liée à la concentration c du réactif R est une droite passant par l'origine : c'est une vitesse d'ordre 1.

Ordre 0 $v_R = K_0$	Ordre 1 $v_R = K_1 \cdot c$	Ordre 2 $v_R = K_2 \cdot c^2$
		

À l'aide des informations mises à disposition expliquer pourquoi le deuxième réactif, l'eau, n'intervient pas dans la détermination de l'ordre de la vitesse volumique de disparition.

L'eau est le solvant : elle est en excès. C'est pourquoi elle n'intervient pas dans la vitesse de réaction.

Défaire le montage et ranger la pailleasse avant de quitter la salle.