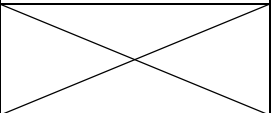
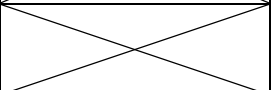


Réunion 2007 Exercice 1 Étude cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée (6,5pts)

Calculatrice interdite

Correction <http://labolycee.org> ©**Partie 1 : Étude de réaction de dismutation**

2.

Équation chimique		$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$		
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)		
État initial	$x = 0$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$		$n_0(\text{O}_2) = 0$
État en cours de transformation	$x(t)$	$n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x(t)$		$n(\text{O}_2) = x = \frac{V(\text{O}_2)}{V_m}$
État final	x_{max}	$n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}} = \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m}$

Partie 2 : Détermination de la concentration initiale de la solution de peroxyde d'hydrogène**1. Calcul de la valeur attendue de la concentration en peroxyde d'hydrogène.**1.1. Par définition, $V(\text{O}_2) = 10 \text{ L}$ puisque le flacon porte la mention « 10 volumes ».1.2. Si la transformation est totale, $n(\text{O}_2) = x_{\text{max}} = \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m}$

$$n(\text{O}_2) = \frac{10}{25} = \frac{2 \times 5}{5 \times 5} = \mathbf{0,40 \text{ mol}}$$

1.3. D'après le tableau d'avancement, si la transformation est totale alors le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé, soit $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_{\text{max}} = 0$ ou $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} \cdot V - 2x_{\text{max}} = 0$ avec $x_{\text{max}} = \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m}$.

$$\text{Alors } [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} \cdot V - 2 \cdot \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m} = 0$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 2 \cdot \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m} \cdot V$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 2 \times \frac{10}{25} \times 1,00 = \mathbf{0,80 \text{ mol.L}^{-1}}$$

2. Détermination de la valeur réelle de la concentration en peroxyde d'hydrogène.2.1. Avant l'équivalence, MnO_4^- est réactif limitant, la solution est incolore. À l'équivalence, il y a changement de réactif limitant. Juste au-delà de l'équivalence, les ions permanganate constituent le réactif en excès. Ils donnent une coloration violette au milieu réactionnel, ce qui permet de repérer l'équivalence.

2.2. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit d'après

$$\text{l'équation chimique : } \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

$$2.3. \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} \cdot V_0}{5} = \frac{C_1 \cdot V_{\text{eq}}}{2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{5 \cdot C_1 \cdot V_{\text{eq}}}{2 \cdot V_0}$$

$$2.4. [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{5 \times 2,0 \times 10^{-1} \times 14,6}{2 \times 10,0} = \frac{10 \times 10^{-1} \times 14,6}{20,0} = \frac{1 \times 10^{-1} \times 14,6}{2} = \mathbf{7,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$2.5. [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} > [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}}$$

On peut penser qu'une partie du peroxyde d'hydrogène a réagi sur lui-même avant que l'on procède au titrage. Cette réaction est lente à température ordinaire, mais elle peut expliquer que l'on obtienne une concentration expérimentale inférieure à la concentration théorique.

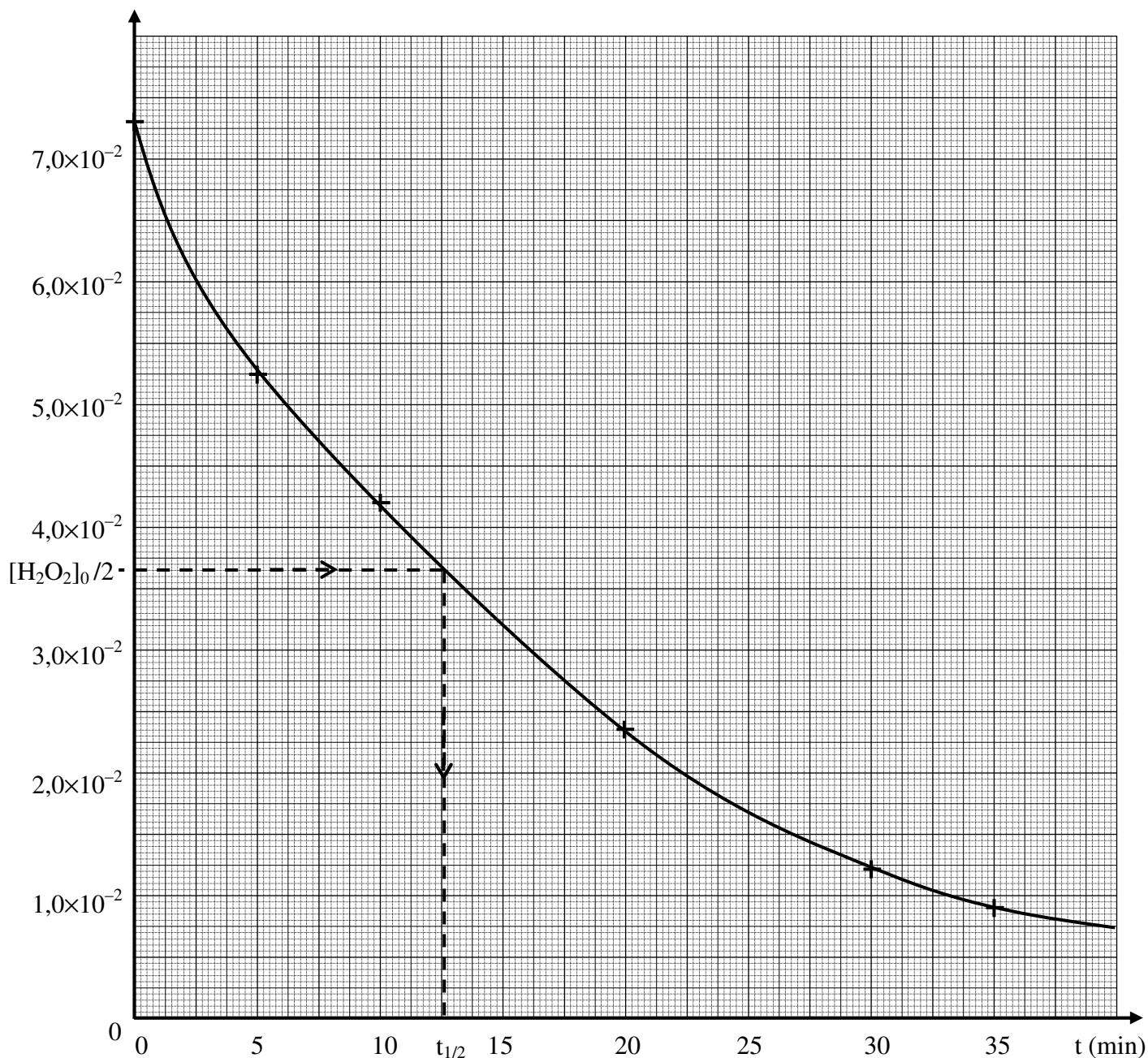
Partie 3 : Étude cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène

1. Un catalyseur est une espèce chimique qui, par sa présence dans le milieu réactionnel, augmente la vitesse d'une transformation chimique spontanée et se retrouve inaltérée, du point de vue chimique, à la fin de la transformation.

2. Le fil de platine est un solide, et le peroxyde d'hydrogène est en solution aqueuse, il s'agit d'une catalyse hétérogène.

3.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol.L⁻¹)



4. $n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x(t)$ donc $x(t) = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$.

5. $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$ soit $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\left(\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}\right)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2])}{dt}$

comme $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ est constante, on obtient $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$

6. $\frac{d[H_2O_2]}{dt}$ représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de $[H_2O_2]$ en fonction du temps.

À la date $t = 0$ min, ce coefficient directeur est très négatif, la courbe décroît rapidement. Alors la vitesse volumique de la transformation est la plus élevée.

Puis au cours du temps, la tangente à la courbe est de moins en moins inclinée, la vitesse diminue.

7. La concentration en réactifs est un facteur cinétique. Au début, la concentration en peroxyde d'hydrogène est élevée, la vitesse volumique de la transformation est grande. Au fur et à mesure de la consommation du peroxyde d'hydrogène, sa concentration diminue et donc la vitesse diminue.

8. Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur

finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

9. En considérant la transformation totale, $x_f = x_{\max}$ et le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé

donc $n_0(H_2O_2) - 2 x_{\max} = 0$, alors $x_{\max} = \frac{n_0(H_2O_2)}{2}$

D'après la question 4., on a $n_t(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2 x(t)$

soit $n_{t_{1/2}}(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2 x(t_{1/2}) = n_0(H_2O_2) - 2 \frac{x_{\max}}{2} = n_0(H_2O_2) - \frac{n_0(H_2O_2)}{2} = \frac{n_0(H_2O_2)}{2}$

finalement
$$\boxed{[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}}$$

Graphiquement, on détermine l'abscisse du point d'ordonnée $[H_2O_2] = \frac{7,30 \times 10^{-2}}{2} = 3,65 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

(soit 7,30 cm). On trouve $t_{1/2}$ compris entre 12 et 13 minutes.

10. La température est un facteur cinétique, une température plus élevée aurait augmenté la vitesse volumique de la transformation. La concentration initiale étant restée la même, $[H_2O_2]$ aurait diminué plus rapidement et le **temps de demi-réaction serait plus court**.