Liban 2009 EXERCICE I : DE L'IMPORTANCE DE L'EAU OXYGÉNÉE (7 points)

Synthétisée pour la première fois en 1818 par le Baron Louis Jacques Thénard, l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est d'une très grande utilité et d'une grande importance économique. Elle est utilisée pour le blanchiment de la pâte à papier et des textiles naturels ou synthétiques, le désencrage des vieux papiers et le traitement des eaux usées. C'est également un antiseptique pharmaceutique et un agent de stérilisation en industrie alimentaire.

L'eau oxygénée peut être synthétisée à partir du dihydrogène gazeux et du dioxygène gazeux par une réaction dont l'équation s'écrit : $H_{2(g)} + O_{2(g)} = H_2O_{2(l)}$

Les parties 1 et 2 sont indépendantes

1. Préparation du dihydrogène par électrolyse

Données :

Couples oxydant/réducteur : $Cl_{2(g)}/Cl^-_{(aq)}$; $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}
Charge électrique élémentaire : $e = 1{,}60.10^{-19}$ C
Volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_m = 30{,}0$ $L.mol^{-1}$

Le dihydrogène nécessaire à la synthèse de l'eau oxygénée doit être très pur. Il est obtenu par électrolyse d'une saumure, c'est-à-dire d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium ($Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$). *Le schéma simplifié du dispositif est représenté en* ***annexe à rendre avec la copie****.*

1.1. Identifier l'anode et la cathode sur le schéma de l'**annexe à rendre avec la copie** et indiquer le sens de déplacement des différents porteurs de charge.

1.2. On obtient un dégagement de dichlore à l'anode et de dihydrogène à la cathode. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes.

1.3. Montrer que pour une intensité du courant I et une durée de fonctionnement Δt données, le volume de dihydrogène produit à la cathode s'écrit :

$$V_{H_2} = \frac{1}{2} . \frac{I . \Delta t . V_m}{N_A . e}$$

1.4. L'intensité du courant vaut $I = 5{,}00.10^4$ A, calculer le volume de dihydrogène produit par heure de fonctionnement.

2. Cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée

La solution aqueuse d'eau oxygénée se décompose lentement en dioxygène $O_{2(g)}$ et en eau selon la réaction d'équation : $2\ H_2O_{2(aq)} = O_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$

On veut effectuer le suivi cinétique de cette réaction, supposée totale, à la température de 25°C. La décomposition de l'eau oxygénée étant très lente, celle-ci doit être catalysée par les ions fer III (Fe^{3+}).

À l'instant t = 0, on mélange :

- *V = 24 mL de solution aqueuse d'eau oxygénée de concentration molaire en soluté apporté c = 2,5 mol.L^{-1}*
- *6,0 mL de solution aqueuse de chlorure de fer III ($Fe^{3+}_{(aq)} + 3\ Cl^-_{(aq)}$)*
- *de l'eau distillée jusqu'à obtenir une solution de volume total V_T = 1,0 L*

Un dispositif permet de recueillir et de mesurer le volume de dioxygène V_{O_2} dégagé à la pression atmosphérique P = 1,013.10^5 Pa.

Le volume total de la solution V_T = 1,0 L est supposé rester constant au cours de l'expérience.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
V_{O_2} (mL)	0	160	270	360	440	500	540	590	610	680

On admet que dans les conditions de l'expérience, le dioxygène peut être considéré comme un gaz parfait.
On rappelle la loi des gaz parfaits ; PV = nRT *avec :*

- P *: pression du gaz en* Pa
- V *: volume du gaz en* m^3
- n *: quantité de matière de gaz en* mol
- R *: constante des gaz parfaits ; sa valeur est égale à* 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}
- T *: température absolue exprimée en Kelvin (K) ;* T *est reliée à* θ*, température exprimée en degré Celsius (°C) par la relation :* T = 273,15 + θ

2.1. Avancement de la réaction

2.1.1. Compléter le tableau d'avancement de la réaction représenté **en annexe à rendre avec la copie**.

2.1.2. Calculer la valeur de l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

2.1.3. Établir l'expression de l'avancement x(t) de la réaction en fonction du volume de dioxygène V_{O_2}(t) formé.

2.1.4. Calculer sa valeur à l'instant t = 30 min.

2.2. Analyse du graphe x(t)

2.2.1. Le graphe représentant l'avancement x en fonction du temps t est fourni **en annexe à rendre avec la copie**.
Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur à partir d'une construction graphique.

2.2.2. Quelle information de graphe x(t) donne-t-il sur l'évolution de la vitesse de la réaction au cours du temps ? Justifier la réponse.

2.3. Facteurs cinétiques

2.3.1. Quel facteur cinétique permet d'expliquer l'évolution de la vitesse de la réaction au cours du temps ? Interpréter microscopiquement cette évolution.

2.3.2. Dessiner sur le graphe de l'annexe l'allure de la courbe que l'on aurait obtenue si l'expérience avait été réalisée à une température plus élevée. Justifier.

2.3.3. Dire, en justifiant, si les propositions suivantes sont VRAIES ou FAUSSES dans le cas où le même mélange initial est cette fois complété avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir une solution de volume total $V'_T = 0{,}50$ L :

- Proposition 1 : L'avancement final est divisé par deux.
- Proposition 2 : L'état final est atteint plus rapidement.

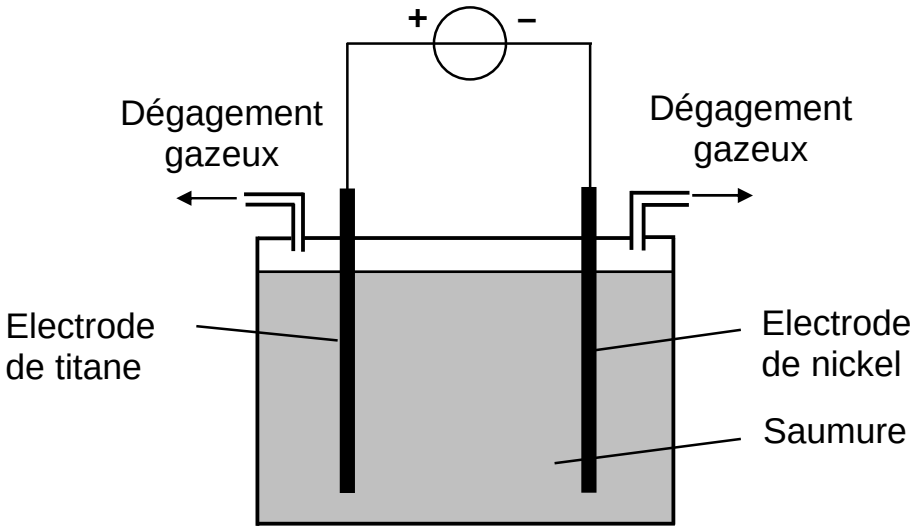
2.4. Importance du catalyseur

2.4.1. Rappeler la définition d'un catalyseur.

2.4.2. Lors de ce suivi cinétique, la catalyse mise en jeu est-elle homogène ou hétérogène ? Justifier.

Annexe à rendre avec la copie

1. Préparation du dihydrogène par électrolyse :



2. Cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée :

Tableau d'avancement :

		$2\ H_2O_{2(aq)}$ =	$O_{2(g)}$ +	$2\ H_2O_{(l)}$
État	Avancement	Quantités de matière en mol		
État initial				Excès
En cours de transformation				Excès
État final				Excès

Avancement x en fonction du temps t

