De l'importance de l'eau oxygénée

Bac S 2009 Liban (ancien programme) · Exercice 1 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

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

L'électrode de titane, reliée à la borne $+$ du générateur, est l'**anode** (oxydation). L'électrode de nickel, reliée à la borne $-$, est la **cathode** (réduction).

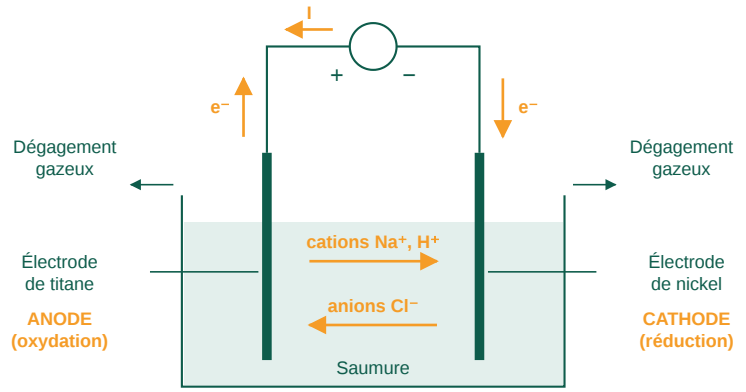
Dans les fils, les électrons sortent de la borne $-$ du générateur, vont vers la cathode, et repartent de l'anode vers la borne $+$ (sens opposé à celui du courant I).

Dans la saumure, les cations (Na^+, H^+) migrent vers la cathode et les anions (Cl^-) vers l'anode.

Anode : électrode de titane (borne $+$) ; cathode : électrode de nickel (borne $-$).

PIÈGE
Dans un électrolyseur, l'anode est reliée à la borne $+$ du générateur : c'est l'inverse d'une pile, où l'anode est le pôle négatif. Seule la définition ne change pas : anode = oxydation.

MÉTHODE
Partir du générateur, qui impose le sens du courant : I sort de la borne $+$. Les électrons vont en sens inverse dans les fils ; en solution, les cations suivent le courant et les anions le remontent.



1.1 · Annexe complétée (en orange, ce que l'élève ajoute)

1.2 Du dichlore se dégage à l'anode et du dihydrogène à la cathode. Écrire les demi-équations des réactions aux électrodes.

Données utiles couples $Cl_2(g)/Cl^-(aq)$ et $H^+(aq)/H_2(g)$

À l'anode, oxydation des ions chlorure : $2\,Cl^-(aq) = Cl_2(g) + 2\,e^-$

À la cathode, réduction des ions hydrogène : $2\,H^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g)$

Anode : $2\,Cl^-(aq) = Cl_2(g) + 2\,e^-$; cathode : $2\,H^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g)$

PIÈGE
Les électrons sont du côté des produits pour une oxydation (anode) et du côté des réactifs pour une réduction (cathode). Vérifier la conservation des éléments et de la charge de chaque côté.

1.3 Montrer que, pour une intensité I et une durée Δt données, le volume de dihydrogène produit à la cathode s'écrit $V_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{I\,\Delta t\,V_m}{N_A\,e}$.

Charge électrique qui a circulé pendant Δt : $Q = I\,\Delta t$.

Cette charge est transportée par $n(e^-)$ moles d'électrons, chacun de charge e en valeur absolue : $Q = n(e^-)\,N_A\,e$, donc $n(e^-) = \dfrac{I\,\Delta t}{N_A\,e}$.

D'après la demi-équation à la cathode, il faut 2 moles d'électrons pour former 1 mole de dihydrogène : $n(H_2) = \dfrac{n(e^-)}{2}$.

Enfin $V_{H_2} = n(H_2)\,V_m$, d'où :

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

COMPRENDRE
Le produit $N_A\,e$ est la charge d'une mole d'électrons, environ $9{,}6 \times 10^4$ C · mol^{-1} : c'est la constante de Faraday, parfois donnée directement dans les sujets.

MÉTHODE
Toute électrolyse se traite par la même chaîne : $I\,\Delta t$ donne Q, puis $n(e^-)$, puis la quantité de produit grâce à la demi-équation, enfin la masse ou le volume.

1.4 L'intensité du courant vaut $I = 5{,}00 \times 10^4$ A. Calculer le volume de dihydrogène produit par heure de fonctionnement.

Données utiles $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1} ; $e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C ; $V_m = 30{,}0$ L · mol^{-1} ; $\Delta t = 1$ h $= 3600$ s

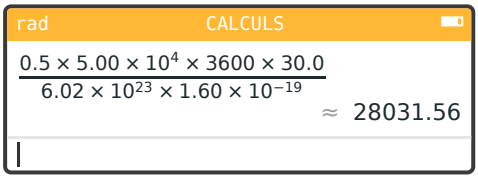
$$V_{H_2} = \frac{1}{2} \times \frac{5{,}00 \times 10^4 \times 3600 \times 30{,}0}{6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}60 \times 10^{-19}} = 2{,}80 \times 10^4 \text{ L}$$

$V_{H_2} = 2{,}80 \times 10^4$ L $= 28{,}0$ m^3 par heure

PIÈGE
Laisser la durée en heures : $Q = I\,\Delta t$ exige des secondes. Le résultat sort en litres, parce que V_m est en L · mol^{-1}.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme toutes les données ; la durée d'une heure est une valeur exacte, elle ne limite pas la précision.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 Compléter le tableau d'avancement de la réaction $2\,H_2O_2\,(aq) = O_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)$ donné en annexe.

Quantité initiale d'eau oxygénée : $n_0 = c\,V$. Pour un avancement x, il disparaît $2x$ mol de H_2O_2 et il se forme x mol de O_2. La réaction étant totale, l'avancement final est x_{max}.

Tableau complété ci-dessous : $n(H_2O_2) = c\,V - 2x$ et $n(O_2) = x$.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant x dans la colonne de H_2O_2, ou prendre le volume total V_T à la place de $V = 24$ mL pour la quantité initiale.

		2 H₂O₂(aq)	=	O₂(g)	+	2 H₂O(ℓ)
État	Avancement (mol)	Quantités de matière en mol				
État initial	0	c·V		0		Excès
En cours de transformation	x	c·V − 2x		x		Excès
État final	x_{max}	c·V − 2x_{max} = 0		x_{max}		Excès

2.1.1 · Tableau d'avancement complété (en orange, ce que l'élève écrit)

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

Données utiles $c = 2{,}5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 24\ \text{mL}$

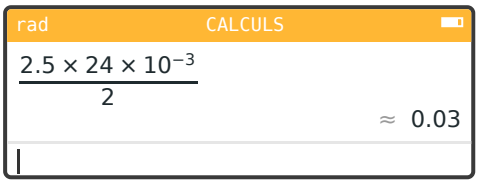
L'eau oxygénée, seul réactif, est entièrement consommée à l'état final : $c\,V - 2\,x_{max} = 0$.

$$x_{max} = \frac{c\,V}{2} = \frac{2{,}5 \times 24 \times 10^{-3}}{2}$$

$x_{max} = 3{,}0 \times 10^{-2}$ mol, soit 30 mmol

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c et V. La valeur de 30 mmol est bien celle vers laquelle tend la courbe de l'annexe.

À LA CALCULATRICE



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.

D'après le tableau d'avancement : $x(t) = n_{O_2}(t)$.

Le dioxygène est assimilé à un gaz parfait : $P\,V_{O_2}(t) = n_{O_2}(t)\,R\,T$.

$$x(t) = \frac{P\,V_{O_2}(t)}{R\,T}$$

PIÈGE
Dans cette relation, V_{O_2} s'exprime en m^3, P en pascals et T en kelvins.

2.1.4 Calculer la valeur de l'avancement à l'instant $t = 30$ min.

Données utiles $V_{O_2}(30\ \text{min}) = 540\ \text{mL}$; $P = 1{,}013 \times 10^5\ \text{Pa}$; $R = 8{,}31\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\theta = 25\ ^\circ\text{C}$

$V_{O_2} = 540\ \text{mL} = 540 \times 10^{-6}\ \text{m}^3$ et $T = 273{,}15 + 25 = 298{,}15\ \text{K}$.

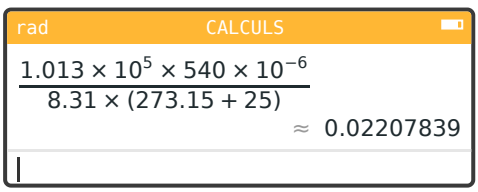
$$x(30\ \text{min}) = \frac{1{,}013 \times 10^5 \times 540 \times 10^{-6}}{8{,}31 \times 298{,}15}$$

$x(30\ \text{min}) = 2{,}21 \times 10^{-2}$ mol, soit 22,1 mmol

PIÈGE
Conversion du volume : $1\ \text{mL} = 10^{-6}\ \text{m}^3$ (et non 10^{-3}). Laisser la température en degrés Celsius donne un résultat douze fois trop grand.

COMPRENDRE
Sur le graphe de l'annexe, on lit environ 23 mmol à 30 min : même ordre de grandeur, l'écart de quelques pour cent vient du tracé. C'est le calcul qui est attendu ici.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et déterminer sa valeur par une construction graphique sur le graphe $x(t)$ de l'annexe.

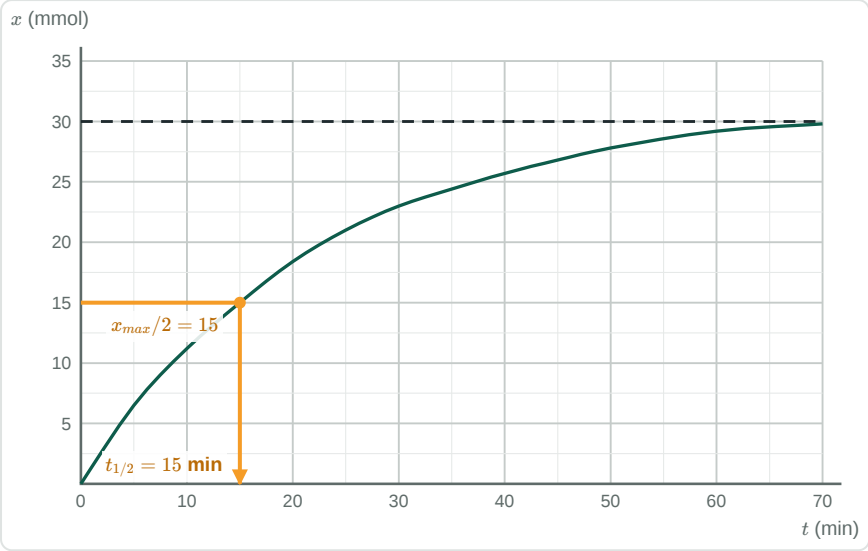
Données utiles $x_{max} = 30$ mmol (2.1.2)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

La réaction est totale : $x_f = x_{max} = 30$ mmol, donc $\frac{x_f}{2} = 15$ mmol. On trace l'horizontale d'ordonnée 15 mmol jusqu'à la courbe, puis la verticale jusqu'à l'axe des temps.

$t_{1/2} \approx 15$ min

PIÈGE
Lire le temps pour lequel $x = x_{max}$ puis le diviser par deux. C'est l'avancement que l'on divise par deux, pas la durée de la réaction.



2.2.1 · Graphe de l'annexe : construction du temps de demi-réaction

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

La vitesse volumique de réaction est $v = \frac{1}{V_T}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, avec V_T constant : à chaque date, elle est proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe $x(t)$.

Or les tangentes à la courbe sont de moins en moins inclinées quand t augmente, jusqu'à devenir presque horizontales.

La vitesse de la réaction diminue au cours du temps (elle tend vers zéro).

COMPRENDRE
Le programme actuel raisonne avec la vitesse volumique de disparition du réactif, $-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$. Elle vaut ici $2v$: la conclusion est la même.

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.

Le facteur cinétique en jeu est la **concentration du réactif** : l'eau oxygénée est consommée, sa concentration diminue au cours du temps, à température constante.

À l'échelle microscopique, les molécules de $\mathrm{H_2O_2}$ sont de moins en moins nombreuses dans un même volume : les chocs efficaces auxquels elles participent deviennent moins fréquents, il se forme moins de dioxygène par unité de temps.

La concentration en $\mathrm{H_2O_2}$ diminue : les chocs efficaces sont moins fréquents, la vitesse diminue.

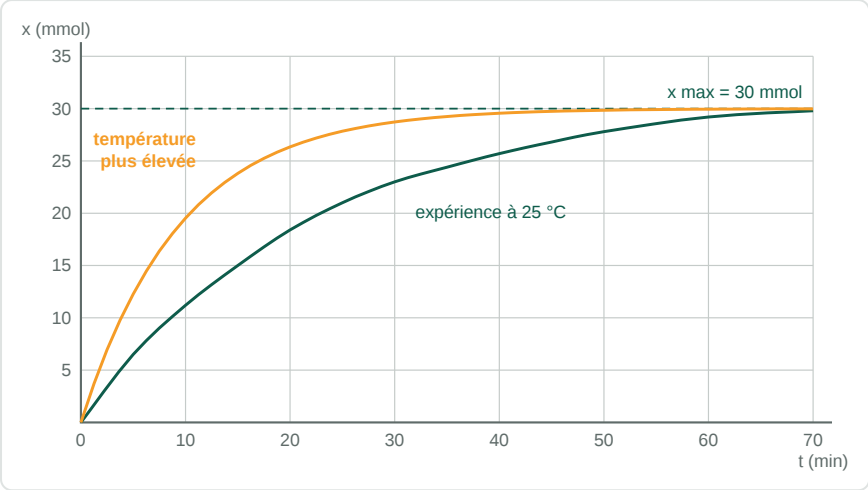
2.3.2 Dessiner sur le graphe de l'annexe l'allure de la courbe obtenue si l'expérience avait été réalisée à une température plus élevée. Justifier.

La température est un facteur cinétique : plus elle est élevée, plus la réaction est rapide. La nouvelle courbe part de l'origine avec une tangente plus inclinée et reste au-dessus de la première.

L'état final ne change pas : la réaction est totale et la quantité initiale d'eau oxygénée est la même, donc la courbe tend vers la même valeur $x_{max} = 30$ mmol, atteinte plus tôt.

Courbe au-dessus de la première, même asymptote $x_{max} = 30$ mmol, $t_{1/2}$ plus petit.

PIÈGE
Tracer une courbe qui dépasse 30 mmol. La température modifie la vitesse d'une transformation totale, pas son avancement final.



2.3.2 · Annexe : en orange, l'allure de la courbe à température plus élevée

2.3.3 Le même mélange initial est complété avec de l'eau distillée jusqu'à un volume total $V'_T = 0{,}50$ L. Dire, en justifiant, si chaque proposition est vraie ou fausse. Proposition 1 : l'avancement final est divisé par deux. Proposition 2 : l'état final est atteint plus rapidement.

Proposition 1 : FAUSSE. L'avancement final vaut $x_{max} = \dfrac{cV}{2}$: il ne dépend que de la quantité d'eau oxygénée introduite, qui est inchangée. Il reste égal à 30 mmol.

Proposition 2 : VRAIE. Le volume total est deux fois plus petit, donc les concentrations initiales de l'eau oxygénée et du catalyseur sont deux fois plus grandes. La concentration étant un facteur cinétique, la réaction est plus rapide.

Proposition 1 fausse ; proposition 2 vraie.

PIÈGE
Confondre quantité de matière et concentration. Ajouter moins d'eau change les concentrations, donc la vitesse, mais pas les quantités de matière, donc pas l'avancement final.

2.4.1 Rappeler la définition d'un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans apparaître dans son équation : consommé puis régénéré, il se retrouve intact en fin de transformation.

COMPRENDRE
Un catalyseur ne modifie pas l'état final du système : il permet seulement de l'atteindre plus vite.

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

Le catalyseur, l'ion $Fe^{3+}(aq)$, et le réactif $H_2O_2(aq)$ sont tous deux dissous dans la solution aqueuse : ils forment une seule phase.

La catalyse est homogène.

COMPRENDRE
La même décomposition catalysée par un fil de platine, solide plongé dans la solution, serait une catalyse hétérogène.