Réunion 2007 Exercice 1 : Étude cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée (6,5 points)
Calculatrice interdite

L'eau oxygénée commerciale est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène utilisée comme désinfectant pour des plaies, pour l'entretien des lentilles de contact ou comme agent de blanchiment.
Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) intervient dans deux couples oxydant-réducteur : $H_2O_{2\,(aq)}$ / $H_2O_{(l)}$ et $O_{2\,(g)}$ / $H_2O_{2\,(aq)}$.
Le peroxyde d'hydrogène est capable dans certaines conditions de réagir sur lui-même c'est à dire de se dismuter selon l'équation de réaction suivante :

$$2\,H_2O_{2\,(aq)} = 2\,H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)}$$ Réaction 1

Cette réaction est lente à température ordinaire mais sa vitesse peut être augmentée en présence d'un catalyseur.

Données :
Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m \approx 25$ L.mol^{-1}.

La partie 3 est indépendante des parties 1 et 2.

Partie 1 : Étude de la réaction de dismutation

1. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des deux couples auxquels le peroxyde d'hydrogène appartient.

2. Compléter le tableau d'évolution du système en **annexe à remettre avec la copie.**

Partie 2 : Détermination de la concentration initiale de la solution de peroxyde d'hydrogène

L'eau oxygénée du commerce se présente en flacons opaques afin d'éviter que la lumière favorise la transformation chimique précédente. Le flacon utilisé dans cette étude porte la mention suivante : eau oxygénée à 10 volumes. Cette indication est appelée le titre de l'eau oxygénée.
Par définition, le titre est le volume de dioxygène (exprimé en litres) libéré par un litre de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène suivant la réaction de dismutation dans les conditions normales de température et de pression (réaction 1). On considérera, en première approximation, que les conditions de l'expérience sont assimilables aux conditions normales.
Avant de réaliser le suivi cinétique de la réaction de dismutation, on désire vérifier l'indication donnée sur le flacon concernant le titre de l'eau oxygénée de la solution commerciale utilisée.

1. Calcul de la valeur attendue de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

1.1. Par définition du titre de l'eau oxygénée, quel volume de dioxygène $V(O_2)$ serait libéré par un volume V = 1,00 L de la solution commerciale au cours de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène ?

1.2. Calculer la quantité de dioxygène formé au cours de cette transformation.

1.3. La transformation précédente étant considérée comme totale, vérifier que la concentration en peroxyde d'hydrogène notée $[H_2O_2]_{th}$ de cette solution commerciale (valeur théoriquement attendue) a pour valeur :
$[H_2O_2]_{th} = 8{,}0 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}.

2. Détermination de la valeur réelle de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

Pour vérifier la valeur de la concentration précédente, on réalise le titrage d'un volume V_0 = 10,0 mL de cette solution par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration en soluté $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}. Les couples oxydant-réducteur intervenant au cours du titrage sont $MnO_4^-{}_{(aq)}$ / $Mn^{2+}{}_{(aq)}$ et $O_{2\,(g)}$ / $H_2O_{2\,(aq)}$. Le volume de permanganate de potassium versé pour obtenir l'équivalence est V_{eq} =14,6 mL.
L'équation de la réaction de titrage est la suivante :

$$5\ H_2O_{2\,(aq)} + 2\ MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\ H_3O^+{}_{(aq)} = 5\ O_{2\,(g)} + 2\ Mn^{2+}{}_{(aq)} + 14\ H_2O_{(l)}$$

Réaction 2

2.1. L'ion permanganate $MnO_4^-{}_{(aq)}$ donne une coloration violette aux solutions aqueuses qui le contiennent.
Comment l'équivalence est-elle repérée au cours du titrage ?

2.2. Quelle relation peut-on écrire entre la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le bécher $n_0(H_2O_2)$ et la quantité d'ions permanganate introduits dans le bécher à l'équivalence $n_{eq}(MnO_4^-)$?

2.3. Donner l'expression de la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution commerciale $[H_2O_2]_{exp}$ en fonction de C_1, V_0 et V_{eq}.

2.4. Montrer que l'on a : $[H_2O_2]_{exp} = 7{,}3 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}.

2.5. Comparer à la valeur obtenue à la question *1.3.* Les erreurs de manipulation mises à part, comment peut-on expliquer l'écart de concentration obtenu ?

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

La dismutation du peroxyde d'hydrogène est une réaction lente mais qui peut être accélérée en utilisant par exemple des ions fer III ($Fe^{3+}{}_{(aq)}$) présents dans une solution de chlorure de fer III, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.
L'équation de la réaction associée à cette transformation est donnée dans l'introduction (réaction 1).

1. Donner la définition d'un catalyseur.

2. À quel type de catalyse correspond la catalyse réalisée par un fil de platine ?

La transformation étudiée est catalysée par les ions fer III. On mélange 10,0 mL de la solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. À l'instant t = 0 s, on introduit dans le système 5 mL d'une solution de chlorure de fer III.
Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le milieu réactionnel.

On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	20	30	35
$[H_2O_2]$ mol.L^{-1}	$7{,}30\times10^{-2}$	$5{,}25\times10^{-2}$	$4{,}20\times10^{-2}$	$2{,}35\times10^{-2}$	$1{,}21\times10^{-2}$	$0{,}90\times10^{-2}$

3. Tracer sur la feuille de papier millimétré **à remettre avec la copie** l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps.

Échelles : en abscisses 2 cm pour 5 min
en ordonnées 2 cm pour 1 × 10^{-2} mol.L^{-1}

4. En utilisant le tableau d'évolution du système proposé en **annexe,** exprimer l'avancement de la transformation $x(t)$ en fonction de $n_t(H_2O_2)$ quantité de peroxyde d'hydrogène présent à l'instant t et de $n_0(H_2O_2)$ quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.

5. La vitesse volumique v de la transformation chimique est définie comme étant le rapport de la dérivée de l'avancement x(t) en fonction du temps par le volume V du système :

$$v = \frac{1}{V}.\frac{dx(t)}{dt}$$

En utilisant la relation obtenue à la question 4., montrer que cette vitesse v peut être exprimée par la relation suivante :

$$v = -\frac{1}{2}.\frac{d[H_2O_2]}{dt}.$$

6. En s'aidant de la relation précédente et de la courbe d'évolution de la concentration en eau oxygénée en fonction du temps, indiquer comment évolue la vitesse de la transformation chimique au cours du temps. Expliquer le raisonnement.

7. Comment peut-on expliquer que la vitesse évolue de cette manière au cours de la transformation ?

8. Donner la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

9. Montrer que lorsque $t = t_{1/2}$ alors $[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}$ et en déduire graphiquement la valeur de $t_{1/2}$.

10. Si la transformation chimique étudiée avait été réalisée à une température plus élevée, comment aurait évolué le temps de demi-réaction ? Justifier.

ANNEXE DE L'EXERCICE 1

Question 1.2 (tableau d'évolution du système).

Équation chimique		$2\ H_2O_{2(aq)}$ = $2\ H_2O_{(l)}$ + $O_{2(g)}$		
État du système	***Avancement (en mol)***	***Quantités de matière (en mol)***		
État initial	$x = 0$	$n_0\ (H_2O_2)$		$n_0\ (O_2) = 0$
État en cours de transformation	$x(t)$			
État final	x_{max}			