Etude cinétique de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée

Bac S 2007 La Réunion (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

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

Couple $H_2O_2\,(aq)$ / $H_2O\,(l)$, où H_2O_2 est l'oxydant :

$$H_2O_2\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = 2\,H_2O\,(l)$$

Couple $O_2\,(g)$ / $H_2O_2\,(aq)$, où H_2O_2 est le réducteur :

$$O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = H_2O_2\,(aq)$$

$H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$ et $O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = H_2O_2$

COMPRENDRE
En ajoutant la première demi-équation à la seconde lue de droite à gauche, on retrouve la réaction 1 : H_2O_2 joue les deux rôles, c'est une dismutation.

MÉTHODE
Équilibrer dans l'ordre : l'élément autre que O et H, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons.

2 Compléter le tableau d'évolution du système donné en annexe.

Le coefficient de H_2O_2 vaut 2 : il en disparaît $2x$ quand l'avancement vaut x. Celui de O_2 vaut 1 : il s'en forme x. L'eau est le solvant, en large excès.

$n_t(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2x(t)$ et $n_t(O_2) = x(t)$; à l'état final, $x(t)$ est remplacé par x_{max}.

PIÈGE
Écrire $n_0(H_2O_2) - x$ en oubliant le coefficient stœchiométrique 2 : toute la suite de l'exercice (concentration attendue, vitesse, demi-réaction) serait alors fausse.

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	$n_0(H_2O_2)$	solvant	$n_0(O_2) = 0$
État en cours de transformation	x(t)	$n_0(H_2O_2) - 2\,x(t)$		x(t)
État final	x_{max}	$n_0(H_2O_2) - 2\,x_{max}$		x_{max}

2 · Annexe complétée (en orange, ce que l'élève écrit)

1.1 D'après la définition du titre, quel volume de dioxygène $V(O_2)$ serait libéré par un volume $V = 1{,}00$ L de la solution commerciale ?

Données utiles eau oxygénée « à 10 volumes »

Le titre est le volume de dioxygène, en litres, que libère un litre de solution. La solution est à 10 volumes et on en considère exactement un litre.

$V(O_2) = 10$ L

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

Données utiles $V(O_2) = 10$ L (Q1.1) ; $V_m \approx 25$ L · mol^{-1}

Pour un gaz : $n(O_2) = \dfrac{V(O_2)}{V_m}$

$$n(O_2) = \frac{10}{25} = \frac{2}{5} = 0{,}40 \text{ mol}$$

$n(O_2) = 0{,}40$ mol

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme V_m et le titre. Sans calculatrice, simplifier la fraction avant de diviser : $\dfrac{10}{25} = \dfrac{2}{5}$.

1.3 La transformation étant considérée comme totale, vérifier que la concentration attendue vaut $[H_2O_2]_{th} = 8{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}.

Données utiles $n(O_2) = 0{,}40$ mol (Q1.2) ; $V = 1{,}00$ L

D'après le tableau d'évolution, $n(O_2)_{final} = x_{max}$, donc $x_{max} = 0{,}40$ mol.

Transformation totale : H_2O_2 est entièrement consommé, $n_0(H_2O_2) - 2x_{max} = 0$, soit $n_0(H_2O_2) = 2x_{max}$.

$$[H_2O_2]_{th} = \frac{n_0(H_2O_2)}{V} = \frac{2\,V(O_2)}{V_m\,V} = \frac{2 \times 0{,}40}{1{,}00} = 0{,}80 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$[H_2O_2]_{th} = 8{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}, c'est bien la valeur attendue.

PIÈGE
Prendre $n_0(H_2O_2) = n(O_2)$: on trouverait $0{,}40$ mol · L^{-1}. Il faut deux moles de H_2O_2 pour former une mole de O_2.

2.1 L'ion permanganate donne une coloration violette aux solutions. Comment l'équivalence est-elle repérée au cours du titrage ?

Avant l'équivalence, les ions MnO_4^- versés sont consommés aussitôt par H_2O_2 : le mélange reste incolore, les autres espèces étant incolores.

Dès que tout le peroxyde d'hydrogène a réagi, les ions MnO_4^- ajoutés ne sont plus consommés et colorent la solution.

L'équivalence est repérée par l'apparition d'une teinte violette (rose pâle) persistante, à la première goutte de permanganate en excès.

COMPRENDRE
Le réactif titrant sert lui-même d'indicateur de fin de titrage : aucun indicateur coloré n'est à ajouter. Avant l'équivalence il est le réactif limitant, après c'est H_2O_2.

2.2 Quelle relation lie la quantité initiale $n_0(H_2O_2)$ dans le bécher et la quantité $n_{eq}(MnO_4^-)$ d'ions permanganate introduits à l'équivalence ?

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction 2 : 5 H_2O_2 pour 2 MnO_4^-.

$$\frac{n_0(H_2O_2)}{5} = \frac{n_{eq}(MnO_4^-)}{2}$$

PIÈGE
Inverser les coefficients. Chaque quantité de matière est divisée par son propre coefficient stœchiométrique : 5 sous H_2O_2, 2 sous MnO_4^-.

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

$n_0(H_2O_2) = [H_2O_2]_{exp}\,V_0$ et $n_{eq}(MnO_4^-) = C_1\,V_{eq}$.

La relation de la question 2.2 devient : $\dfrac{[H_2O_2]_{exp}\,V_0}{5} = \dfrac{C_1\,V_{eq}}{2}$

$$[H_2O_2]_{exp} = \frac{5\,C_1\,V_{eq}}{2\,V_0}$$

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

Données utiles $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_0 = 10{,}0$ mL ; $V_{eq} = 14{,}6$ mL

$$[H_2O_2]_{exp} = \frac{5 \times 2{,}0 \times 10^{-1} \times 14{,}6}{2 \times 10{,}0} = \frac{1{,}0 \times 14{,}6}{20{,}0} = 0{,}73 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$[H_2O_2]_{exp} = 7{,}3 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}, c'est bien la valeur attendue.

MÉTHODE
Les deux volumes figurent dans un rapport : on peut les laisser en mL, les unités se simplifient. Sans calculatrice, regrouper d'abord $5 \times 2{,}0 \times 10^{-1} = 1{,}0$.

2.5 Comparer à la valeur obtenue à la question 1.3. Erreurs de manipulation mises à part, comment expliquer l'écart ?

Données utiles $[H_2O_2]_{th} = 8{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q1.3) ; $[H_2O_2]_{exp} = 7{,}3 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q2.4)

$[H_2O_2]_{exp} < [H_2O_2]_{th}$: l'écart relatif vaut $\dfrac{0{,}80 - 0{,}73}{0{,}80} = \dfrac{0{,}07}{0{,}80} \approx 9\ \%$.

La dismutation (réaction 1) est lente mais elle se produit dans le flacon : depuis la fabrication, une partie du peroxyde d'hydrogène s'est décomposée en eau et en dioxygène.

La solution est moins concentrée qu'annoncé (écart d'environ 9 %) car elle s'est lentement dismutée au cours de sa conservation.

COMPRENDRE
Autre limite : le calcul de la question 1.3 utilise $V_m \approx 25\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ alors que le titre est défini dans les conditions normales, où le volume molaire est plus faible.

1 Donner la définition d'un catalyseur.

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

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

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

Le platine est un solide alors que le réactif H_2O_2 est en solution aqueuse : catalyseur et réactif ne sont pas dans la même phase.

Il s'agit d'une catalyse hétérogène.

COMPRENDRE
Avec les ions Fe^{3+}, dissous comme le réactif, la catalyse est homogène ; avec la catalase, elle est enzymatique.

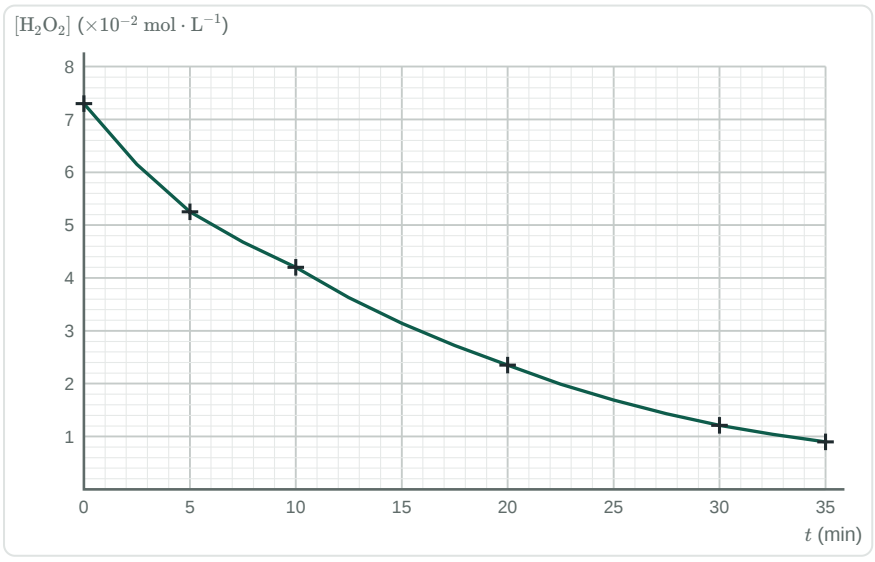
3 Tracer l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps.

Données utiles tableau des mesures ; échelles : 2 cm pour 5 min et 2 cm pour $1 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On place les six points de mesure par des croix, puis on trace à main levée une courbe régulière passant au plus près des points.

Courbe décroissante, de moins en moins pentue, de $7{,}30 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $t = 0$ jusqu'à $0{,}90 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $t = 35$ min.

PIÈGE
Relier les points à la règle par des segments. Graduer les axes, indiquer les grandeurs et leurs unités, et respecter les échelles imposées : le premier point est à 14,6 cm de hauteur.



3 · Concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps

4 À l'aide du tableau d'évolution, exprimer l'avancement $x(t)$ en fonction de $n_t(\mathrm{H_2O_2})$ et de $n_0(\mathrm{H_2O_2})$.

Ligne « en cours de transformation » du tableau : $n_t(\mathrm{H_2O_2}) = n_0(\mathrm{H_2O_2}) - 2x(t)$, donc $2x(t) = n_0(\mathrm{H_2O_2}) - n_t(\mathrm{H_2O_2})$.

$$x(t) = \frac{n_0(\mathrm{H_2O_2}) - n_t(\mathrm{H_2O_2})}{2}$$

5 À partir de $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t}$ et de la relation de la question 4, montrer que $v = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$.

On divise la relation de la question 4 par le volume V du mélange, constant :

$$\frac{x(t)}{V} = \frac{1}{2}\left(\frac{n_0(\mathrm{H_2O_2})}{V} - \frac{n_t(\mathrm{H_2O_2})}{V}\right) = \frac{1}{2}\left([\mathrm{H_2O_2}]_0 - [\mathrm{H_2O_2}]\right)$$

Comme V est constant, $v = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{x}{V}\right)$. La concentration initiale $[\mathrm{H_2O_2}]_0$ est une constante : sa dérivée est nulle.

$$v = \frac{1}{2}\left(0 - \frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}\right) = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$$

PIÈGE
Oublier de justifier les deux points qui rapportent : V constant (il peut entrer dans la dérivée) et $[\mathrm{H_2O_2}]_0$ constante (dérivée nulle).

COMPRENDRE
Le programme actuel ne définit plus la vitesse à partir de l'avancement : on y utilise la vitesse volumique de disparition du réactif, $-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$, ici égale à $2v$.

6 À l'aide de la relation précédente et de la courbe, indiquer comment évolue la vitesse de la transformation au cours du temps. Expliquer.

$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H_2O_2}]}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t. Il est négatif, donc v est positive et vaut la moitié de la valeur absolue de cette pente.

À $t = 0$ la tangente est très inclinée ; ensuite elle se rapproche de plus en plus de l'horizontale.

La vitesse est maximale à $t = 0$ puis diminue au cours du temps.

MÉTHODE
Pour comparer des vitesses sur une courbe, tracer la tangente en deux dates et comparer leurs pentes. Aucun calcul n'est nécessaire quand la question porte seulement sur le sens d'évolution.

7 Comment expliquer que la vitesse évolue de cette manière au cours de la transformation ?

La concentration des réactifs est un facteur cinétique : plus elle est faible, plus la transformation est lente. Or le peroxyde d'hydrogène est consommé, sa concentration baisse au cours du temps.

La vitesse diminue parce que la concentration du réactif $\mathrm{H_2O_2}$ diminue.

COMPRENDRE
À l'échelle microscopique, moins il y a de molécules de $\mathrm{H_2O_2}$ par unité de volume, moins les chocs efficaces sont fréquents.

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

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

PIÈGE
Écrire « la moitié de la durée de la réaction ». La transformation n'est pas à moitié terminée à la moitié du temps, puisque sa vitesse diminue.

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

Données utiles $[H_2O_2]_0 = 7{,}30 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; courbe de la question 3

La transformation est totale : $x_f = x_{max}$ et $n_0(H_2O_2) - 2x_{max} = 0$, donc $x_{max} = \dfrac{n_0(H_2O_2)}{2}$.

À $t_{1/2}$: $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_{max}}{2} = \dfrac{n_0(H_2O_2)}{4}$, d'où

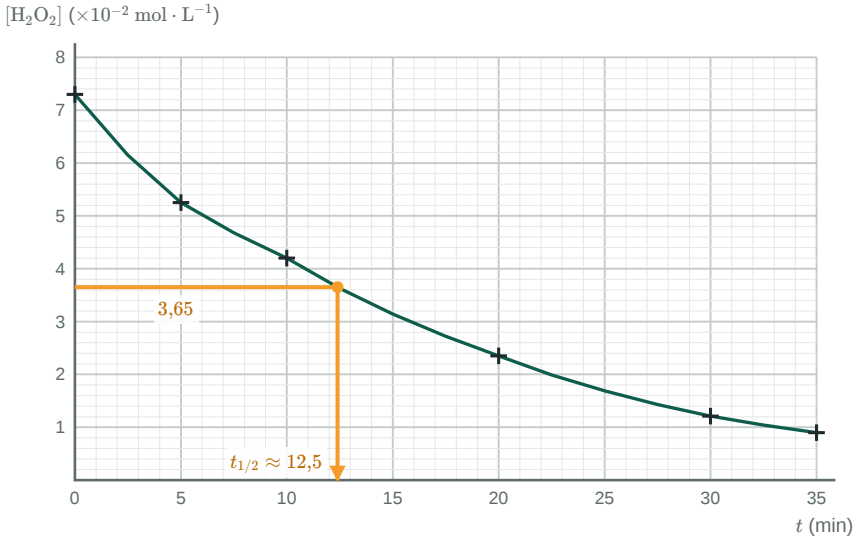
$$n_{t_{1/2}}(H_2O_2) = n_0(H_2O_2) - 2 \times \frac{n_0(H_2O_2)}{4} = \frac{n_0(H_2O_2)}{2}$$

En divisant par le volume V : $[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \dfrac{[H_2O_2]_0}{2} = \dfrac{7{,}30 \times 10^{-2}}{2} = 3{,}65 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Sur la courbe, le point d'ordonnée $3{,}65 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (7,3 cm) a pour abscisse environ 12,5 min.

$[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \dfrac{[H_2O_2]_0}{2}$ et $t_{1/2} \approx 12{,}5$ min (toute valeur entre 12 et 13 min convient).

MÉTHODE
Lecture graphique : partir de l'ordonnée, tracer l'horizontale jusqu'à la courbe, puis la verticale jusqu'à l'axe des temps. Laisser les traits de construction apparents sur la feuille rendue.



9 · Lecture graphique du temps de demi-réaction

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

La température est un facteur cinétique : à température plus élevée, la transformation est plus rapide. Avec la même concentration initiale, la concentration $\dfrac{[H_2O_2]_0}{2}$ est atteinte plus tôt.

Le temps de demi-réaction aurait été plus court.

COMPRENDRE
C'est pour la raison inverse que le prélèvement est versé dans de l'eau glacée avant le titrage : le refroidissement et la dilution ralentissent fortement la dismutation (trempe).