Asie 2023 Jour 1

EXERCICE II – CONTRÔLE DE L'ORDRE D'UNE REACTION (4,5 points)

Le peroxyde d'hydrogène a pour formule H_2O_2. Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est appelée communément « eau oxygénée » et est utilisée comme désinfectant et détachant. En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène peut se décomposer en eau et en dioxygène.

L'équation de la réaction de cette décomposition, appelée dismutation, s'écrit :

$$2\ H_2O_{2\,(aq)} \rightarrow O_{2\,(g)} + 2\ H_2O_{(\ell)} \qquad \textbf{(équation 1)}$$

L'objectif de cet exercice est de vérifier que la dismutation du peroxyde d'hydrogène suit une loi de vitesse d'ordre 1.

La dismutation de l'eau oxygénée est lente mais peut être accélérée en utilisant des ions fer (III), Fe^{3+}. Dans ce cas, la réaction peut être décomposée en deux étapes rapides :

Étape ① $\quad H_2O_{2\,(aq)} + 2\ Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow 2\ Fe^{2+}_{(aq)} + O_{2\,(g)} + 2\ H^+_{(aq)}$

Étape ② $\quad H_2O_{2\,(aq)} + 2\ Fe^{2+}_{(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} \rightarrow 2\ Fe^{3+}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(\ell)}$

1. En analysant les étapes ① et ② de la dismutation du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions fer, justifier que l'ion fer Fe^{3+} joue un rôle de catalyseur.

Pour suivre l'évolution temporelle de la concentration en H_2O_2 en présence de Fe^{3+}, on réalise le dosage par titrage, à différentes dates *t*, d'un échantillon du milieu réactionnel par des ions permanganate MnO_4^- d'une solution de permanganate de potassium acidifiée. Chaque dosage par titrage permet de déterminer la concentration $[H_2O_2]$ en peroxyde d'hydrogène restant à la date *t*.

L'équation de la réaction support du dosage est :

$$5\ H_2O_{2\,(aq)} + 2\ MnO_4^-{}_{(aq)} + 6\ H^+_{(aq)} \rightarrow 5\ O_{2(g)} + 2\ Mn^{2+}_{(aq)} + 8\ H_2O_{(\ell)} \quad \textbf{(équation 2)}$$

La seule espèce chimique colorée est l'ion permanganate MnO_4^-, rose-violet en solution aqueuse. L'équivalence est donc repérée par un changement de couleur du milieu réactionnel.

<u>Protocole de suivi cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée</u> :

On dispose :
- d'une solution S_0 d'eau oxygénée de concentration en peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2]_0$ inconnue ;
- d'une solution de chlorure de fer (III) (Fe^{3+} ; 3 $C\ell^-$) de concentration 0,10 mol·L^{-1} ;
- d'une solution S_P de permanganate de potassium (K^+ ; MnO_4^-) dont la concentration est $C_P = 2{,}00 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} ;
- d'une solution d'acide sulfurique.

Préparation du dispositif de dosage par titrage
- Remplir la burette graduée de la solution S_p de permanganate de potassium (K^+ ; MnO_4^-),
- Préparer sept erlenmeyers contenant chacun 40 mL d'eau distillée glacée et 10 mL de solution d'acide sulfurique.
- Placer ces sept erlenmeyers dans un cristallisoir contenant un mélange d'eau et de glace.

Préparation du mélange réactionnel

- Dans un erlenmeyer de 150 mL, verser 95,0 mL de la solution S_0 d'eau oxygénée.
- Introduire un barreau aimanté. Placer l'ensemble sur un agitateur. Mettre en route l'agitation.
- Verser rapidement 5 mL de solution de chlorure de fer (III) (Fe^{3+} ; 3 $C\ell^-$) et déclencher immédiatement le chronomètre.

Dosage : détermination de la concentration en H_2O_2 à différentes dates *t*

- Le plus rapidement possible, prélever un volume V_R = 10,0 mL du milieu réactionnel.
- Verser rapidement ce prélèvement dans l'un des sept erlenmeyers.
- Introduire un barreau aimanté et doser par titrage le peroxyde d'hydrogène présent dans le volume V_R à cette date *t* par la solution de permanganate S_P.
- Noter V_E le volume équivalent alors versé.
- Procéder de la même façon aux dates 4 min, 6 min, 8 min, 12 min, 20 min, 30 min, 40 min et 80 min.

Résultats expérimentaux

t (min)	1,75	4,0	6,0	8,0	12,0	20,0	30,0	40,0	80,0
V_E (mL)	16,0	15,0	13,8	12,9	11,4	8,6	5,9	4,2	1,2
$[H_2O_2]$ (mmol·L^{-1})	80,0	75,0	69,0	64,5		43,0	29,5	21,0	6,0

2. Identifier les deux facteurs cinétiques mis en œuvre pour stopper la réaction de dismutation (**équation 1**) le temps du dosage.

3. Indiquer le changement de couleur observé à l'équivalence (**équation 2**).

4. À partir de l'équation de la réaction support du dosage, **équation 2**, et de la définition de l'équivalence, établir que la concentration en quantité de matière du peroxyde d'hydrogène est donnée par la relation suivante :

$$[H_2O_2] = \frac{5 \times C_P \times V_E}{2 \times V_R}$$

5. Calculer la valeur de $[H_2O_2]$ manquante à la date t = 12 min dans le tableau des résultats expérimentaux.

6. A partir de la définition de la vitesse de disparition de l'eau oxygénée, et en supposant que la dismutation du peroxyde d'hydrogène suit une loi cinétique d'ordre 1, retrouver la relation suivante :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k \times [H_2O_2]$$

La relation ci-dessus, **question 6**, est une équation différentielle qui admet des solutions de la forme :

$$[H_2O_2](t) = B \times e^{-k \times t} \qquad \textbf{(relation 1)}$$

7. Donner la signification physique de *B*.

À partir des résultats expérimentaux obtenus, on a tracé les deux graphiques ci-après (**figure 1** et **figure 2**).

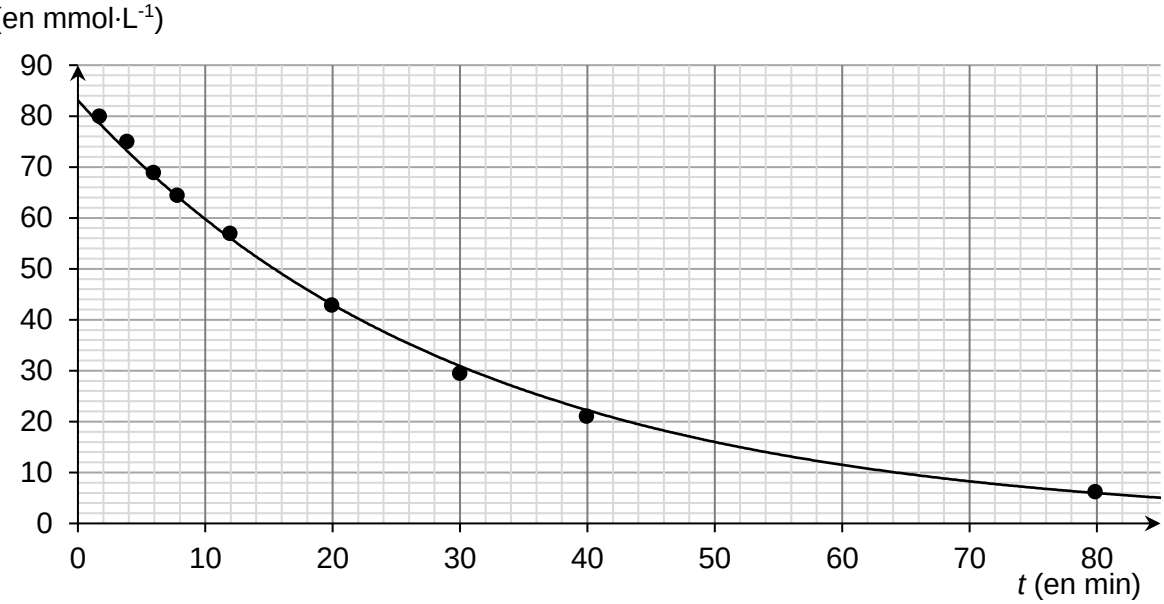


Figure 1 – Évolution temporelle de la concentration de H_2O_2

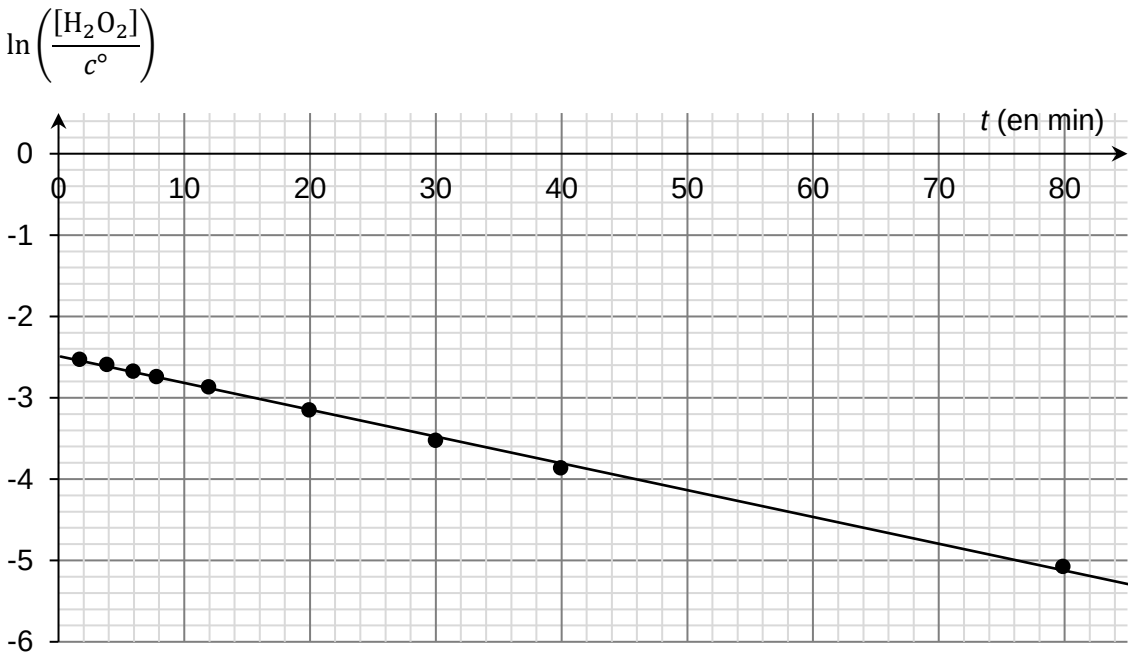


Figure 2 – Évolution temporelle de $\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{c^\circ}\right)$ avec $[H_2O_2]$ en mol·L^{-1} et c° = 1 mol·L^{-1}

Compte tenu des propriétés de la fonction logarithme népérien, il est possible d'écrire à partir de la **relation 1** :

$$\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{c^\circ}\right) = \ln\left(\frac{B}{c^\circ}\right) - k \times t \qquad \textbf{(relation 2)}$$

8. En s'appuyant sur la **relation 2** et le graphique de la **figure 2**, montrer que l'hypothèse selon laquelle la dismutation du peroxyde d'hydrogène suit une loi cinétique d'ordre 1 est bien valide. En déduire la valeur de la constante *k*.

9. Définir puis déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de cette réaction de dismutation à l'aide de la **figure 1**.

Pour une réaction qui suit une cinétique d'ordre 1, on peut montrer que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale et est relié à la grandeur k par la relation suivante :

$$k \times t_{1/2} = \ln(2)$$

10. Préciser si la valeur de la grandeur k varie si la concentration initiale $[H_2O_2]_0$ diminue.