Contrôle de l'ordre d'une réaction

Bac 2023 Asie Jour 1 · Exercice 2 **4,5 points** **Durée conseillée 48 min**

1 En analysant les étapes ① et ②, justifier que l'ion fer Fe^{3+} joue un rôle de catalyseur.

L'ion Fe^{3+} est consommé lors de l'étape ① (2 ions), puis régénéré en même quantité lors de l'étape ② : il n'apparaît pas dans l'équation 1, somme des deux étapes.

De plus, sa présence accélère la dismutation, lente sans lui.

Fe^{3+} accélère la réaction sans être consommé au bilan : c'est un **catalyseur**.

MÉTHODE
Deux arguments sont attendus : la réaction est plus rapide, et l'espèce est restituée en fin de transformation (absente de l'équation bilan).

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

Le prélèvement est versé dans 40 mL d'eau distillée glacée et 10 mL d'acide, l'erlenmeyer étant placé dans un bain d'eau et de glace.

- La **température** : le milieu est brutalement refroidi, ce qui ralentit fortement la réaction.
- La **concentration** : la dilution abaisse les concentrations du réactif et du catalyseur, ce qui ralentit aussi la réaction.

Facteurs cinétiques : la température (refroidissement) et la concentration (dilution).

COMPRENDRE
Cette opération s'appelle une trempe. La dilution ne modifie pas la quantité de H_2O_2 prélevée : le titrage donne bien la concentration du milieu réactionnel à la date t.

3 Indiquer le changement de couleur observé à l'équivalence.

Avant l'équivalence, les ions MnO_4^- versés sont entièrement consommés : le mélange reste incolore. Dès l'équivalence dépassée, ils ne réagissent plus et colorent le mélange.

À l'équivalence, le mélange passe de l'**incolore au rose pâle persistant**.

PIÈGE
Inverser le sens du changement. L'espèce colorée est dans la burette : la couleur apparaît à l'équivalence, elle ne disparaît pas.

4 À partir de l'équation 2 et de la définition de l'équivalence, établir la relation $[H_2O_2] = \dfrac{5 \times C_P \times V_E}{2 \times V_R}$.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation 2 :

$$\frac{n(H_2O_2)}{5} = \frac{n_E(MnO_4^-)}{2}$$

Or $n(H_2O_2) = [H_2O_2] \times V_R$ et $n_E(MnO_4^-) = C_P \times V_E$, donc

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

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

PIÈGE
Inverser les coefficients. Chaque quantité de matière se divise par son propre nombre stœchiométrique : 5 pour H_2O_2, 2 pour MnO_4^-.

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

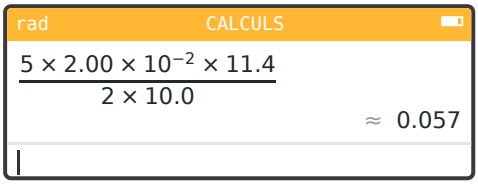
Données utiles $C_P = 2{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_R = 10{,}0$ mL ; à $t = 12$ min, $V_E = 11{,}4$ mL

D'après la question 4 : $[H_2O_2] = \dfrac{5 \times C_P \times V_E}{2 \times V_R}$

$$[H_2O_2] = \frac{5 \times 2{,}00 \times 10^{-2} \times 11{,}4}{2 \times 10{,}0} = 5{,}70 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[H_2O_2] = 57{,}0\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $t = 12$ min

À LA CALCULATRICE



COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_P, V_E et V_R et comme les autres valeurs du tableau. Les deux volumes peuvent rester en mL : leur rapport n'a pas d'unité.

MÉTHODE
Contrôle rapide : la valeur doit se placer entre 64,5 (à 8 min) et 43,0 (à 20 min), et elle se trouve bien sur la courbe de la figure 1.

6 À partir de la définition de la vitesse de disparition de l'eau oxygénée, et en supposant une loi cinétique d'ordre 1, retrouver la relation $\dfrac{\text{d}[H_2O_2]}{\text{d}t} = -k \times [H_2O_2]$.

Par définition, la vitesse volumique de disparition de H_2O_2 est

$$v_{\text{disp}}(t) = -\frac{\text{d}[H_2O_2]}{\text{d}t}$$

Pour une loi d'ordre 1, cette vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif : $v_{\text{disp}}(t) = k \times [H_2O_2]$.

En égalant les deux expressions : $-\dfrac{\text{d}[H_2O_2]}{\text{d}t} = k \times [H_2O_2]$, soit

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

PIÈGE
Oublier le signe « $-$ » dans la définition. La concentration d'un réactif diminue, sa dérivée est négative, alors qu'une vitesse est positive.

7 Donner la signification physique de B dans la relation $[H_2O_2](t) = B \times \text{e}^{-k \times t}$.

À la date $t = 0$: $[H_2O_2](0) = B \times \text{e}^0 = B$.

B est la **concentration initiale** en peroxyde d'hydrogène dans le milieu réactionnel : $B = [H_2O_2]_0$.

COMPRENDRE
B s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. C'est la concentration du mélange à l'instant du déclenchement du chronomètre, après l'ajout des 5 mL de solution de chlorure de fer (III).

8 En s'appuyant sur la relation 2 et la figure 2, montrer que l'hypothèse d'une loi cinétique d'ordre 1 est valide. En déduire la valeur de la constante k.

Données utiles relation 2 : $\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{c^\circ}\right) = \ln\left(\frac{B}{c^\circ}\right) - k \times t$; figure 2

Si la loi est d'ordre 1, la relation 2 montre que $\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{c^\circ}\right)$ est une fonction affine du temps, de coefficient directeur $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\ln\left(\frac{B}{c^\circ}\right)$.

Sur la figure 2, les points expérimentaux sont alignés sur une droite décroissante qui ne passe pas par l'origine : le modèle est en accord avec l'expérience, l'hypothèse d'ordre 1 est validée.

Coefficient directeur, avec deux points éloignés de la droite, $(10\ \text{min}\ ;\ -2{,}8)$ et $(70\ \text{min}\ ;\ -4{,}8)$:

$$a = \frac{-4{,}8 - (-2{,}8)}{70 - 10} = -3{,}3 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

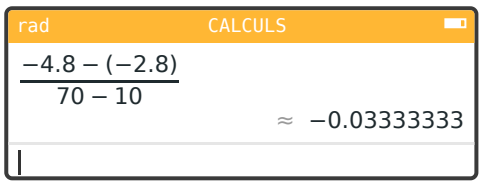
Par identification, $k = -a$.

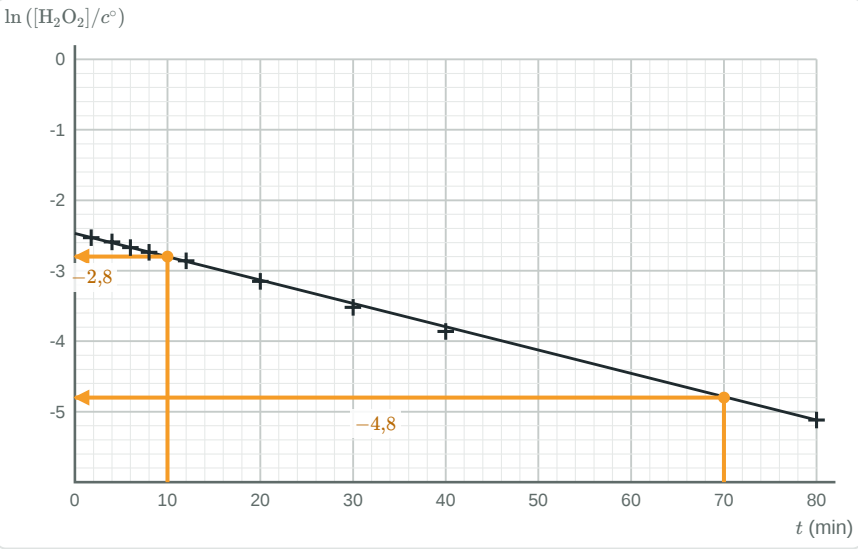
Ordre 1 validé ; $k = 3{,}3 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

PIÈGE
Donner k négatif ou sans unité. k est l'opposé du coefficient directeur et s'exprime en min^{-1}, l'inverse de l'unité de l'axe des abscisses.

MÉTHODE
Choisir deux points de la droite tracée, éloignés l'un de l'autre et placés sur le quadrillage, plutôt que deux points expérimentaux. La lecture limite le résultat à deux chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE





8 · Figure 2 du sujet, avec les deux points choisis sur la droite

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

Données utiles figure 1 : la courbe coupe l'axe des ordonnées à $[H_2O_2]_0 \approx 84\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale.

La transformation est totale et H_2O_2 est le seul réactif : à $t_{1/2}$, la moitié du peroxyde d'hydrogène initial a disparu.

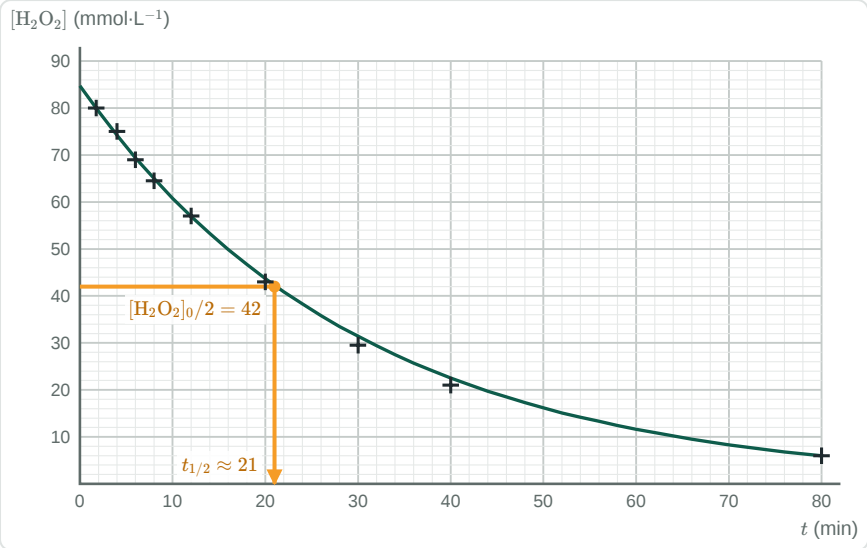
$$[H_2O_2](t_{1/2}) = \frac{[H_2O_2]_0}{2} = \frac{84}{2} = 42\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On lit sur la figure 1 l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $42\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$t_{1/2} \approx 21$ min

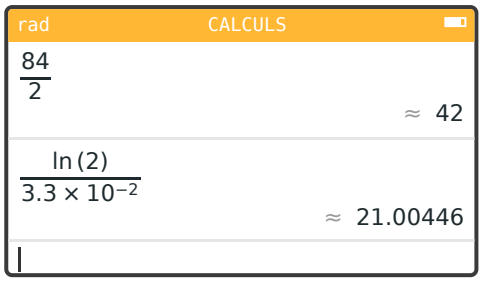
PIÈGE
Prendre la moitié de la première mesure (80,0 à 1,75 min) au lieu de la valeur à $t = 0$, ou lire le temps où la concentration devient nulle puis le diviser par deux.

COMPRENDRE
Contrôle avec la relation donnée ensuite : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{3{,}3 \times 10^{-2}} = 21$ min. Les deux déterminations concordent ; une lecture entre 20 et 21 min est acceptable.



9 · Figure 1 du sujet, avec la lecture de $t_{1/2}$

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles pour une cinétique d'ordre 1 : $k \times t_{1/2} = \ln(2)$, avec $t_{1/2}$ indépendant de la concentration initiale

D'après la relation fournie, $k = \dfrac{\ln(2)}{t_{1/2}}$.

Or, pour une réaction d'ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale : k n'en dépend donc pas non plus.

Si $[H_2O_2]_0$ diminue, la valeur de k **ne varie pas**.

COMPRENDRE

k dépend en revanche de la température et du catalyseur. Avec une concentration initiale plus faible, la vitesse $k \times [H_2O_2]$ diminue, mais pas k.