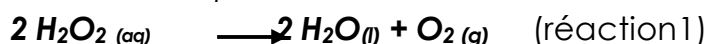


EXERCICE N°1 : « étude cinétique de la dismutation de l'eau »

L'eau oxygénée 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 : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$.

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 :



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

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

Partie A : Étude de la réaction de dismutation

- Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des deux couples auxquels le peroxyde d'hydrogène appartient.
- Compléter le tableau d'évolution du système (**à remettre avec la copie**) :

Équation chimique		$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$		
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière(en mol)		
Initial	$x = 0$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$		$n_0(\text{O}_2) = 0$
Intermédiaire	$x(t)$			
Final	x_{max}			

Partie B : Détermination de la concentration initiale en H_2O_2

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 (réaction 1) dans les conditions normales de température et de pression. 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.

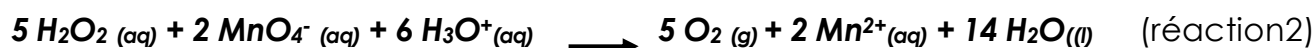
1. Calcul de la valeur attendue de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

- 1.1. Par définition du titre de l'eau oxygénée, quel volume de dioxygène $V(\text{O}_2)$ serait libéré par un volume $V = 1,00 \text{ L}$ 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 $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}}$ de cette solution commerciale (valeur théoriquement attendue) a pour valeur : $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 8,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

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 $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration en soluté $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Les couples oxydant-réducteur intervenant au cours du titrage sont $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ et $\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$. Le volume de permanganate de potassium versé pour obtenir l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 14,6 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction de titrage est la suivante :



- 2.1. L'ion permanganate $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ 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 $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ et la quantité d'ions

permanganate introduits dans le bécher à l'équivalence $n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-)$?

- 2.3. Donner l'expression de la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution commerciale $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}}$ en fonction de C_1 , V_0 et V_{eq} .
- 2.4. Montrer que l'on a : $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} = 7,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 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 C : 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 ($\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$) présents dans une solution de chlorure de fer III, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

1. Donner la définition d'un catalyseur.
2. À quel type de catalyse correspond la catalyse réalisée par un fil de platine ?
3. Expliquer le mécanisme de la dismutation catalysée par les ions fer III sachant que l'ion fer III appartient au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (on fera apparaître les différentes étapes du mécanisme).

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 $t = 0 \text{ s}$, 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
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol.L ⁻¹	$7,30 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-2}$	$4,20 \cdot 10^{-2}$	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$0,90 \cdot 10^{-2}$

4. Pourquoi verse-t-on le prélèvement dans un bécher d'eau glacée ?
Comment appelle-t-on cette opération ?
5. Exprimer l'avancement de la transformation $x(t)$ en fonction de $n_t(\text{H}_2\text{O}_2)$ quantité de peroxyde d'hydrogène présent à l'instant t et de $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.
6. Tracer sur la feuille de papier millimétré (**à remettre avec la copie**) l'évolution de

$x(t)$ en fonction du temps.

7. Comment défini-t-on la vitesse volumique v de la réaction ?
Indiquer comment évolue cette vitesse au cours du temps (expliquer le raisonnement)
8. Comment peut-on expliquer que la vitesse évolue de cette manière au cours de la transformation ?

EXERCICE N°2 : « suivi spectrophotométrique » (8pts)

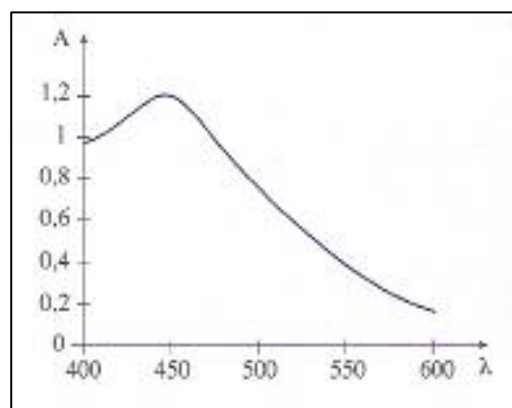
On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par spectrophotométrie, avec un spectrophotomètre relié à un ordinateur.

Lors de cette réaction, la seule espèce chimique colorée est l'ion dichromate.

Partie A : Réglages du spectrophotomètre.

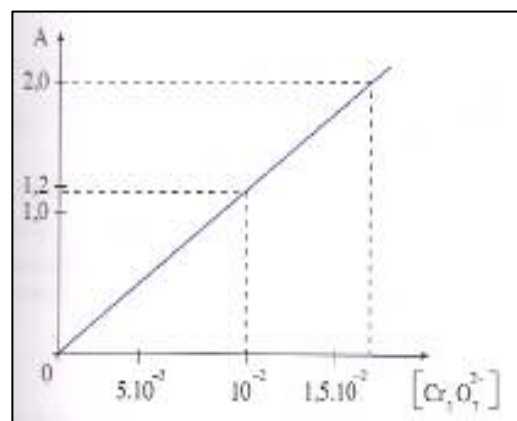
Pour un maximum de précision dans les mesures, on doit régler le spectrophotomètre avec la longueur d'onde pour laquelle la solution absorbe le plus. Pour choisir cette longueur d'onde, on réalise le spectre d'absorption d'une solution diluée de dichromate de potassium (2K^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). On obtient le graphe $A = f(\lambda)$ suivant :

1. Avec quelle longueur d'onde doit-on régler le spectro - photomètre ?
2. Quelle est la couleur des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$? (justifier)



Avec le spectrophotomètre correctement réglé, on réalise des mesures d'absorbance sur des solutions de dichromate de potassium de diverses concentrations. On obtient le graphe $A = f([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])$ ci-contre :

3. Quelle nom donne-t-on à cette droite ?
4. En déduire la relation entre A et $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$.



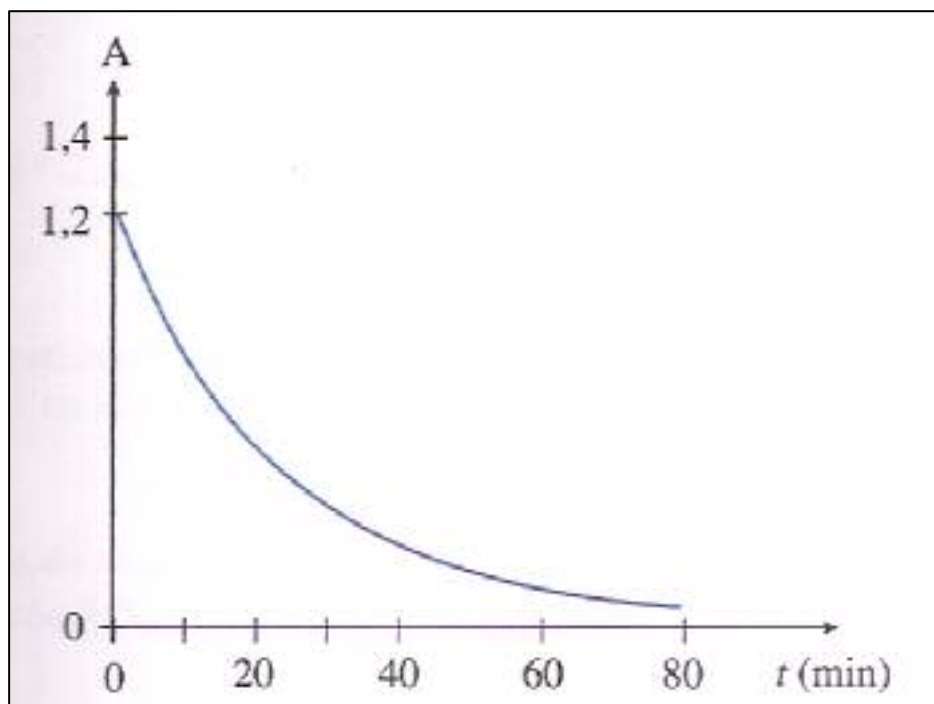
Partie B : Suivi cinétique

Dans un bécher de 50 mL, on mélange $V_1 = 10,0$ mL d'une solution de dichromate de potassium acidifiée de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'instant $t = 0$, on ajoute $V_2 = 10,0$ mL d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration $C_2 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

On homogénéise le mélange et on verse immédiatement une partie du mélange dans la cuve du spectrophotomètre.

On obtient alors le graphe suivant :



1. La réaction étudiée est une réaction d'oxydoréduction faisant intervenir les couples oxydant/réducteur suivants :



Écrire l'équation de la réaction.

2. Montrer que l'acide oxalique est en excès.
3. Dresser le tableau d'avancement de la réaction et en déduire l'expression de A en fonction des données et de l'avancement x .
4. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction l'absorbance A .
5. Calculer la vitesse volumique de réaction à $t = 0$ et à $t = 40$ minutes.
6. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

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