

Chimie

Classe : SV

L'épreuve est constituée de trois questions indépendantes.

Première Question: Décomposition d'une eau oxygénée (7 points)

L'eau oxygénée ou solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est une espèce oxydante utilisée au laboratoire. Il s'agit aussi d'une espèce chimique utilisée dans la vie courante : décoloration des cheveux, désinfection des plaies.

Sa décomposition qui produit, un dégagement de dioxygène, est accélérée par certains facteurs comme l'exposition à la lumière, l'ion fer (II), l'ion fer (III), le platine...

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène réalisée en présence de l'ion fer (II).

L'équation-bilan de cette réaction est : $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ réaction (1)

On réalise le protocole expérimental suivant : On prépare huit béchers contenant chacun $V_0 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,8 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ On se place dans une enceinte thermostatée qui maintient la température à la valeur $\theta_1 = 20$ ° C.

A la date $t_0 = 0$ s, on ajoute dans chaque bécher quelques gouttes d'une solution contenant des ions fer (II). Il se produit alors la réaction (1).

A la date t , on prend un des huit béchers. On ajoute une grande quantité d'eau glacée dans celui-ci. On acidifie le contenu de ce bécher en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

A l'aide d'une solution aqueuse de permanganate de potassium fraîchement préparée, de concentration $C_{\text{KMnO}_4} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, on dose le peroxyde d'hydrogène restant dans le bécher. On note V le volume versé de solution aqueuse de permanganate de potassium pour obtenir l'équivalence d'oxydoréduction.

L'équation-bilan de la réaction de dosage est :



Données:

Espèce chimique	Couleur de l'espèce chimique en solution
Ion fer (II)	Vert

Ion fer (III)	Brun clair
Ion manganèse	Incolore
Ion permanganate	Violet

1. A propos du protocole

1.1 Donner le rôle des ions fer (II)?

1.2 Indiquer la verrerie à utiliser pour prélever 10,0 mL de la solution de peroxyde d'hydrogène ? Justifier.

1.3 Donner le rôle de l'ajout d'eau glacée?

1.4 Indiquer le changement de teinte observé dans le bécher à l'équivalence?

1.5 Préparation préalable de la solution de permanganate de potassium.

Un élève doit préparer 200,0 mL de solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration : $C_{KmnO_4} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir d'une solution (notée S) de permanganate de potassium de concentration : $C_S = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour réaliser cette opération, il prélève 10,0 mL de solution S contenue dans une éprouvette, à l'aide d'une pipette jaugée. Il verse le prélèvement dans un bécher et complète avec de l'eau distillée jusqu'à la graduation 200 mL.

Cet élève a commis deux erreurs. Lesquelles? Comment les corriger?

2-Étude de la décomposition de l'eau oxygénée à la température $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$.

Sur le graphe ci-dessous, on a représenté la concentration en peroxyde d'hydrogène restant en fonction du temps (Voir la courbe 1).

On mesure la vitesse instantanée aux instants de dates $t_1 = 12 \text{ min}$ et $t_2 = 20 \text{ min}$. On trouve:

$$v(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,1 \text{ mmol. L}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1} \text{ et } v'(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,6 \text{ mmol. L}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$$

2.1. Définir la vitesse instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène à une date t. Comment peut-on la déterminer graphiquement?

2.2. Attribuer à chaque date la vitesse instantanée qui lui correspond. Justifier.

2.3. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction θ_1 .

3-Étude de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée à la température $\theta_2 = 40^\circ\text{C}$.

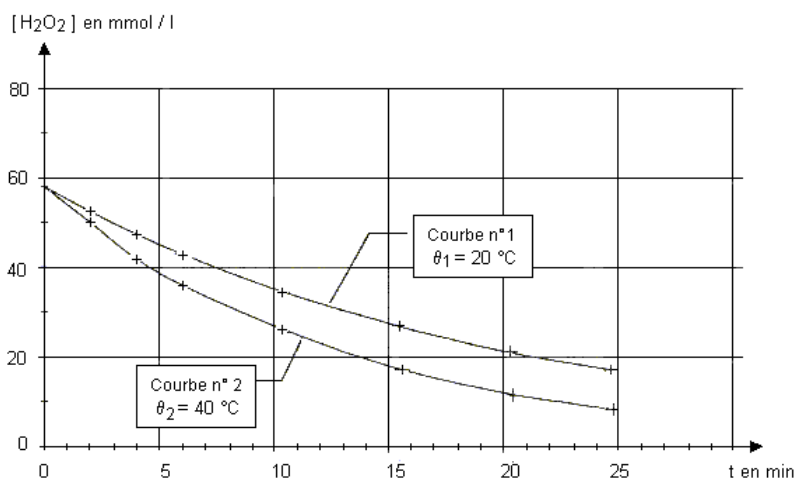
On recommence les mêmes expériences que précédemment mais l'enceinte thermostatée est maintenue à la température $\theta_2 = 40^\circ\text{C}$. On obtient la courbe 2 (voir le graphe ci-dessous).

Déterminer graphiquement le nouveau temps de demi-réaction θ_2 , Comparer les valeurs de θ_1 et θ_2 . Interpréter.

4-Expression de la concentration en H_2O_2 restant en fonction du temps.

Pour tracer les courbes 1 et 2, on a dû calculer la concentration H_2O_2 en peroxyde d'hydrogène

restant à chaque instant t . Établir l'expression de la concentration H_2O_2 en peroxyde d'hydrogène restant à une date t en fonction de C_{KMnO_4} , V et V_0 .



Question II: Dosage acide fort-Base Forte (6.5points)

Pour doser une solution (S') d'hydroxyde de Sodium, on a besoin d'une solution d'acide chlorhydrique (S) de concentration 0.05 mol.L^{-1} .

A- Préparation préalable de la solution d'acide chlorhydrique.

Deux méthodes différentes pour préparer une solution d'acide chlorhydrique

1. Soit à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique

Sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique commercial, on lit les indications suivantes : « Acide chlorhydrique, masse volumique: 1.19 kg.L^{-1} ; pourcentage en masse d'acide pur: 37% masse molaire de chlorure d'hydrogène HCl : $36,5 \text{ g.mol}^{-1}$ ». On extrait de cette bouteille 2,1 mL d'acide, que l'on complète à 500 mL avec de l'eau distillée. La solution obtenue est notée S .

1.1- Calculer la concentration C_0 de la solution commerciale S_0 .

1.2- Déduire que la concentration C_S de la solution S est proche de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Soit à partir de chlorure d'hydrogène gazeux.

On dissout un volume de 30 L de chlorure d'hydrogène gazeux mesuré dans les conditions normales de température et de pression, dans l'eau distillée de telle façon à avoir une solution S_0 de volume 1 L. On dilue 25 fois La solution S_0 . On obtient la solution S d'acide chlorhydrique de concentration C .

2.1- Décrire, en précisant la verrerie utilisée, le mode opératoire pour préparer 500 mL de la

solution S à partir de S_0 .

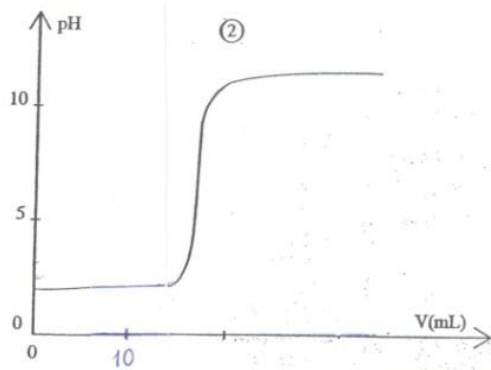
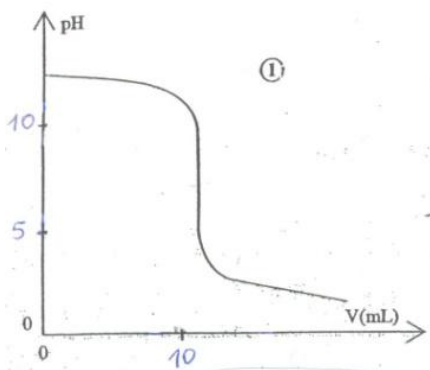
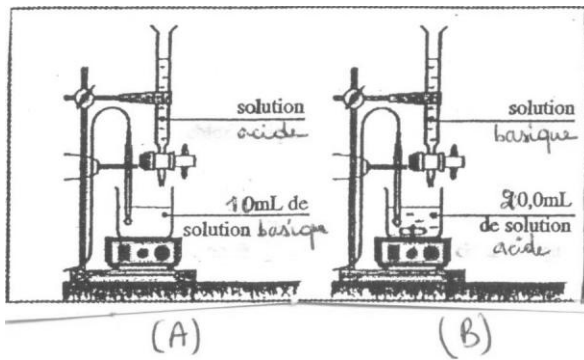
2.2- Déterminer la concentration C_0 de la solution S_0 .

2.3- Déduire que la concentration C , de la solution S, est égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

B- Dosage de la solution (S') de NaOH

On dose $V_b=10 \text{ mL}$ de la solution (S') avec une solution d'acide chlorhydrique (S) de concentration $C= 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$.

On essaie de réaliser le dosage pH-métrique de la solution de deux façons : dispositif A et dispositif B. On obtient les graphes 1 et 2.



1.1) Attribuer à chaque dispositif la courbe obtenue en justifiant la réponse.

1.2) Dans le dispositif A, un volume d'eau est ajouté pour bien immerger l'électrode du pH-mètre. Préciser si l'ajout d'eau affecte le volume versé de la solution acide (V_{aE}) et le pH à l'équivalence.

C- Exploitation des résultats du dosage:

L'équivalence est obtenue lorsque l'on a versé un volume $V_{aE} = 18.3 \text{ mL}$.

1.1-Écrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.

1.2-Déterminer la concentration molaire de la solution (S').

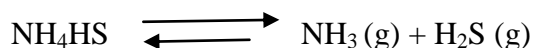
Données: $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Question III: Équilibre chimique (6.5 pts)

Les deux parties (A et B) de la question sont indépendantes.

I. La dissociation de l'Hydrogénosulfure d'ammonium

l'Hydrogénosulfure d'ammonium se dissocie selon l'équation suivante:



Un échantillon de 6,12g de ce solide est placé dans un récipient de 4,0 L à une température de 24°C. Une fois l'équilibre est établi, la pression totale est de 0,709 atm.

Données : $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{S}) = 34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $R = 0.083 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

A) 1- Trouver une relation entre les pressions de NH_3 et de H_2S

2- Déduire leurs valeurs à l'équilibre.

3- Calculer la constante d'équilibre K_p de cette réaction.

4- Calculer le degré de dissociation α de NH_4HS

5- Calculer la masse molaire moyenne du mélange gazeux à l'équilibre.

B-Expliquer la variation du rendement de NH_3 si:

1- On double le volume du récipient à température constante.

2- Du gaz rare Hélium (He) est introduit dans le ballon sans variation de température et de pression

II. La réaction de craquage du méthane

La réaction de craquage thermique du méthane s'écrit :



1) Écrire l'expression de la constante d'équilibre K_p .

2) Montrer que la relation entre K_p , le degré de dissociation α du méthane et la pression totale P

à l'équilibre est: $\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4P}}$

3) A la température de 800K, la constante d'équilibre K_p est égale à 0.4.

Calculer α si $P = 1 \text{ atm}$.

4) Déduire la constante d'équilibre K_c .

5) Déplacement de l'équilibre: Expliquer l'effet sur la valeur de α , s'il y a lieu, lorsque à l'équilibre:

a- On ajoute de dihydrogène à température constante.

b- On chauffe le mélange

Donnée $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

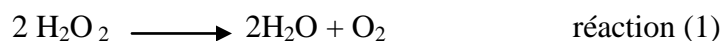
Barème Proposé

Première Question : Décomposition d'une eau oxygénée (7 points)

1. A propos du protocole

1.1 Rôle des ions fer (II).

Rappelons qu'un catalyseur est un facteur cinétique. Les ions ferreux Fe^{2+} (ou ferrique Fe^{3+}) jouent le rôle de catalyseur. Ils accélèrent la réaction de décomposition de l'eau oxygénée :



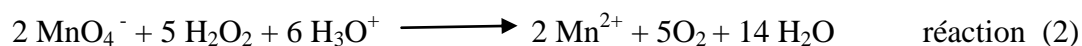
1.2 Verrerie utilisée pour prélever 10,0 mL de solution de peroxyde d'hydrogène.

Les dosages qui suivent exigent que les quantités initiales de H_2O_2 soient connues avec précision. Pour prélever 10,0 mL de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ on utilise donc une pipette jaugée de 10 mL.

1.3 Rôle joué par l'eau glacée ajoutée.

La température est un facteur cinétique. La vitesse d'une réaction est d'autant plus faible que la température est basse. Aussi, la dilution fait diminuer la concentration des réactifs qui est aussi un facteur cinétique. Le double effet de l'eau glacée bloque la réaction (1) de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Ceci est appelé la trempée thermique.

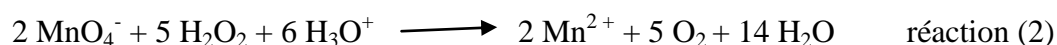
On peut alors réaliser le dosage du peroxyde d'hydrogène restant dans le bécher étudié grâce à la réaction rapide d'équation-bilan:



Ce dosage sera répété dans chacun des huit béchers, à des dates différentes.

1.4 Changement de teinte observé dans le bécher à l'équivalence.

L'équation-bilan de la réaction de dosage est:



Le permanganate de potassium est violet. Au début, ce réactif est en défaut et il disparaît complètement. Le milieu reste pratiquement incolore (légèrement teinté de vert, couleur due à la présence du catalyseur Fe^{2+}). Dès que l'on dépasse très légèrement l'équivalence, la couleur violette des ions permanganate MnO_4^- persiste. L'ion permanganate est à la fois réactif et indicateur de fin de réaction (indicateur coloré).

Remarque:

A l'équivalence de la réaction 2, les quantités de réactifs ont été utilisées dans les proportions

stœchiométriques.

$$n(\text{MnO}_4^-)_{\text{ajouté à l'équivalence}} / 2 = n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initialement présent}} / 5 = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{utilisé}} / 6 \quad \text{réaction (3)}$$

A l'équivalence, les espèces MnO_4^- et H_2O_2 ont disparues totalement et sont absentes du bécher. On a utilisé une partie des ions H_3O^+ mais il en reste encore car on a placé initialement quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, en excès.

- Avant l'équivalence, le réactif limitant est MnO_4^- , il disparaît totalement tandis que le réactif en excès H_2O_2 ne disparaît qu'en partie.

- Après l'équivalence, le réactif limitant est H_2O_2 , il disparaît totalement tandis que le réactif ajouté en excès MnO_4^- ne disparaît pas complètement.

1.5 Erreurs commises par l'élève pour préparer 200,0 mL de solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{KMnO}_4} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ à partir d'une solution (notée S) de permanganate de potassium de concentration $C_S = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$.

La quantité de matière de permanganate présente dans la solution fille a été prise dans la solution mère: $n_{\text{présent dans la solution fille}} = n_{\text{pris dans la solution mère}}$ (en mole), soit :

$$C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}} = C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} ; 0,010 \times 0,200 = 0,10 \times V_{\text{mère}} ; V_{\text{mère}} = 0,020 \text{ L} = 20 \text{ mL}$$

Erreurs commises par l'élève - Correction :

- 1° erreur: L'élève aurait du prélever 20 mL au lieu de 10,0 mL de solution mère S contenue dans le verre à pied, à l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL.

- 2° erreur: Le prélèvement aurait du être mis dans une fiole jaugée de 200 mL, avant de compléter avec de l'eau et non dans un bécher de 200 mL. La précision dans la détermination du volume final et donc dans la concentration aurait été meilleure.

2. Étude de la décomposition de l'eau oxygénée à la température $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$.

2.1 Définition de la vitesse instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène à une date t.

Détermination graphique.

- La vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée H_2O_2) à la date t est:

$$v(\text{disparition H}_2\text{O}_2)_t = - \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

La concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$ diminue au cours du temps. Sa dérivée par rapport au temps est négative. Afin d'obtenir une vitesse positive on doit donc employer le signe (-) devant la dérivée ou prendre la valeur absolue de celle-ci.

Cette vitesse de disparition de l'eau oxygénée H_2O_2 est mesurée graphiquement par la valeur

absolue du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[H_2O_2] = f(t)$ à la date t .

2.2 Attribuer à chaque date la vitesse instantanée qui lui correspond. Justifier.

La concentration est un facteur cinétique. La vitesse instantanée de disparition de H_2O_2 diminue lorsque la concentration $[H_2O_2]$ diminue. A la date $t_2 = 20$ min, la concentration en H_2O_2 est plus faible qu'à la date $t_1 = 12$ min.

D'après ce qui vient d'être dit :

Si $t_1 = 12$ min alors $v'(H_2O_2) = 1,6 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Si $t_2 = 20$ min alors $v(H_2O_2) = 1,1 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Remarque: Sur la courbe 1 associée à $[H_2O_2]=f(t)$ on vérifie ces résultats graphiquement:

En valeur absolue, le coefficient directeur de la tangente diminue lorsque le temps s'écoule.

2.3 Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction ζ_1 , durée nécessaire pour que la moitié du peroxyde d'hydrogène initialement présent ait disparu.

Initialement, la courbe (1) donne $[H_2O_2]_0 = 58 \text{ mmol.L}^{-1}$. A la date ζ_1 (temps de demi-réaction) on doit avoir $[H_2O_2] = 58/2 = 29 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Sur la courbe 2, si $[H_2O_2] = 29 \text{ mmol.L}^{-1}$ alors $\zeta_1 = 13,8$ min. Temps de demi-réaction $\zeta_1 = 13,8$ min

3. Étude de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée à la température $\theta_2 = 40^\circ\text{C} > \theta_1 = 20^\circ\text{C}$.

Initialement, sur la courbe (1), $[H_2O_2]_0 = 58 \text{ mmol.L}^{-1}$. A la date ζ_2 (temps de demi-réaction) on doit avoir $[H_2O_2] = 58/2 = 29 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Sur la courbe 2, si $[H_2O_2] = 29 \text{ mmol.L}^{-1}$ alors $\zeta_2 = 8,8$ min

Comparaison et interprétation :

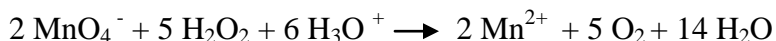
- Si $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$ alors $\tau_1 = 13,8$ min

- Si $\theta_2 = 40^\circ\text{C}$ alors $\tau_2 = 8,8$ min

La température est un facteur cinétique. La vitesse de disparition de H_2O_2 augmente si la température augmente.

4. Expression de la concentration en H_2O_2 restant en fonction du temps.

L'équation-bilan associée à la réaction de dosage de H_2O_2 restant est :



A l'équivalence de la réaction 2, les quantités de réactifs ont été utilisées dans les proportions stœchiométriques.

$n(\text{MnO}_4^-)$ ajouté à l'équivalence / 2 = $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ initialement présent / 5 = $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ utilisé / 6

La première égalité donne:

$$C_{\text{KMnO}_4} \times V / 2 = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restant}} \times V_o / 5$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restant}} = (5 / 2) \times (V / V_o) \times C_{\text{KMnO}_4}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restant}} = 2,5 \times (V / V_o) \times C_{\text{KMnO}_4}$$

Question II : Dosage acide fort-Base Forte (6.5points)

A-1.1-Facteur de dilution= volume final/volume initial, alors volume prélevé= 500/25=20mL.

A l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL munie d'une propipette, on prélève 20mL de la solution S_0 et on le verse dans une fiole jaugée de 500ml. Puis à l'aide d'une pissette d'eau distillée, on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge. On agite plusieurs fois pour homogénéiser la solution. (1point)

1.2- $n_{\text{HCl}}=V/V_m=30/24 = 1.25\text{mol}$ dissous dans un litre d'eau, alors la concentration de (S_0) = 1.25mol.L^{-1} (0.75point)

1.3-Le facteur de dilution = concentration initiale/concentration finale, alors la concentration de la solution (S) = concentration initiale/facteur de dilution= $1.25/25=0.05\text{mol.L}^{-1}$. (0.75point)

B) 1.1-La courbe 1 correspond au dispositif A, car dans le bécher le milieu est basique puis avec l'addition de l'acide par la burette, le PH diminue pour qu'à la fin le milieu devient acide. (1point)

1.2-L'équation à l'équivalence : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

L'addition de l'eau dans le bécher a diminué la concentration de la base et a augmenté le volume, mais le nombre de HO^- n'a pas changé, alors le nombre de H_3O^+ versé pour atteindre l'équivalence n'a pas changé, ($\text{Ca} \cdot V$)= cte, étant donné que Ca est constante, alors le volume de l'acide versé à l'équivalence n'a pas changé. De même, le PH_E reste 7, milieu reste neutre. (1point)

(C) 1.1- $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 point)

1.2- A l'équivalence, $n \text{H}_3\text{O}^+=n \text{HO}^-$, alors $\text{Ca} \cdot V_{aE} = \text{Cb} \cdot V_b$, $\text{Cb}=0.05 \cdot 18.3/10=0.09\text{mol.L}^{-1}$ (0.5 point)

Question III- Équilibre chimique (6.5 points)

A-1	D'après le rapport stœchiométrique, $n(\text{NH}_3)$ formé = $n(\text{H}_2\text{S})$ formé comme $n \propto P$ à T et V ctes, alors $P(\text{NH}_3) = P(\text{H}_2\text{S})$	0.75
2-	$P_t = 0,709$ et $P(\text{NH}_3) + P(\text{H}_2\text{S}) = P_t$ Donc, $P(\text{NH}_3) = P(\text{H}_2\text{S}) = 0,3545$ atm.	0.75
3	$K_p = P(\text{NH}_3) \times P(\text{H}_2\text{S}) = 0,125$	0.75
4-	$n_0(\text{NH}_4\text{HS}) = \frac{m}{M} = \frac{6,12}{51} = 0,12$ mol $\text{NH}_4\text{HS} \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ à l'équilibre $\quad \quad \quad n_0\alpha \quad \quad n_0\alpha \quad \quad n_t = 2n_0\alpha$ $P_t V = n_t R T \rightarrow n_t = \frac{0,709 \times 4}{0,0852 \times 297} = 0,116$ mol $\alpha = \frac{0,116}{2 \times n_0} = \frac{0,116}{2 \times 0,12} = 0,48$	1 0.75
5-	$\bar{M} = \sum X_i M_i = X(\text{NH}_3) \times M(\text{NH}_3) + X(\text{H}_2\text{S}) \times M(\text{H}_2\text{S})$ $X(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n_t} = \frac{n_0\alpha}{2n_0\alpha} = \frac{1}{2} = 0,5 \quad X(\text{H}_2\text{S}) = 0,5$ $\bar{M} = 0,5 \times 17 + 0,5 \times 34 = 25,5$ g.mol ⁻¹	1
B-1	Si le volume augmente, la pression diminue, mais la température reste cte, alors K_p reste cte. $K_p = P(\text{NH}_3) \times P(\text{H}_2\text{S})$, alors $P(\text{NH}_3)$ et le rendement restent constants.	0.75
B-2	Si $n(\text{H}_2\text{S})$ augmente, l'équilibre doit se déplacer dans le sens inverse pour s'opposer à cette variation. La température est constante alors k_p reste cte. Comme $P(\text{H}_2\text{S})$ augmente, $P(\text{NH}_3)$ diminue, Alors le rendement de NH_3 diminue.	0.75