

Classe : SV

Chimie

Durée : 1h

### Problème 1 : Décomposition d'une eau oxygénée (10points)

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 :  $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$  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  $[H_2O_2]_0 = 5,8 \cdot 10^{-2}$  mol/L.  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 concentrée.

A l'aide d'une solution aqueuse de permanganate de potassium fraîchement préparée, de concentration  $C_{KMnO_4} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L, 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 :  $C_{KMnO_4} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol /L à partir d'une solution (notée S) de permanganate de

potassium de concentration :  $C_S = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol / L}$ .

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

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 :  $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,1 \text{ mmol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  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  $\theta_1$ , durée nécessaire pour que la moitié du peroxyde d'hydrogène initialement présent ait disparu.

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

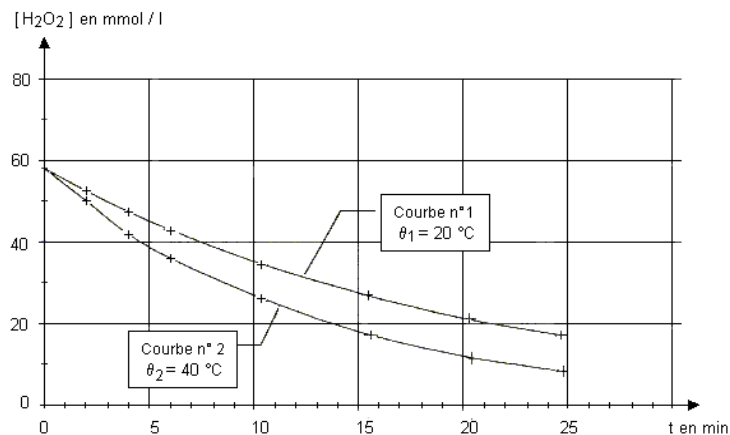
### Influence de la température.

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

Déterminer graphiquement le nouveau temps de demi-réaction  $\theta_2$ , Comparer les valeurs de  $\theta_1$  et  $\theta_2$ . Interpréter.

## 4. Expression de la concentration en $\text{H}_2\text{O}_2$ restant en fonction du temps.

Pour tracer les courbes 1 et 2, on a dû calculer la concentration  $\text{H}_2\text{O}_2$  en peroxyde d'hydrogène restant à chaque instant  $t$ . Etablir l'expression de la concentration  $\text{H}_2\text{O}_2$  en peroxyde d'hydrogène restant à une date  $t$  en fonction de  $C_{\text{KMnO}_4}$ ,  $V$  et  $V_o$ .



## Barème proposé

### Problème I : Décomposition d'une eau oxygénée (10 points)

#### 1. A propos du protocole

##### 1.1 Rôle des ions fer (II).

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



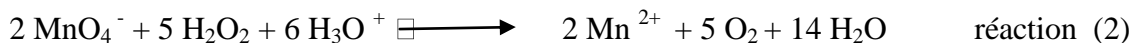
##### 1.2 Verrerie utilisée pour prélever 10,0 mL de solution de peroxyde d'hydrogène.

Les dosages qui suivent exigent que les quantités initiales de  $\text{H}_2\text{O}_2$  soient connues avec précision. Pour prélever 10,0 mL de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  on utilise donc une pipette jaugée de 10 mL. (0.5 point)

##### 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 trempe 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. (0.5x2=1 point)

##### 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  $\text{Fe}^{++}$ ). Dès que l'on dépasse très légèrement l'équivalence, la couleur violette des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  persiste. L'ion permanganate est à la fois réactif et indicateur de fin de réaction (indicateur coloré). (0.5x2=1 point)

Remarque :

A l'équivalence de la réaction 2, les quantités de réactifs ont été utilisées dans les proportions stœchiométriques. Ce qui s'écrit (les coefficients des réactifs sont 2,5 et 6):



A l'équivalence, les espèces  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont disparues totalement et sont absentes du bécher. On a utilisé une partie des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  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  $\text{MnO}_4^-$ , il disparaît totalement tandis que le réactif en excès  $\text{H}_2\text{O}_2$  ne disparaît qu'en partie.

- Après l'équivalence, le réactif limitant est  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il disparaît totalement tandis que le réactif ajouté en excès  $\text{MnO}_4^-$  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 :

$n$  présent dans la solution fille =  $n$  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 dû 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 dû 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. **(1x2=2 points)**

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

**2.1** Définissons la vitesse instantanée volumique de disparition du peroxyde d'hydrogène à une date t. Détermination graphique.

- La vitesse de disparition du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 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  $\text{H}_2\text{O}_2$  est mesurée graphiquement par la valeur absolue du coefficient directeur de la tangente à la courbe  $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$  à la date t.

**(0.5x2=1 point)**

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

La concentration est un facteur cinétique. La vitesse instantanée de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminue lorsque la concentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  diminue. A la date  $t_2 = 20 \text{ min}$ , la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus faible qu'à la date  $t_1 = 12 \text{ min}$ .

D'après ce qui vient d'être dit :

$$\text{Si } t_1 = 12 \text{ min alors } v'(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,6 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Si } t_2 = 20 \text{ min alors } v(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,1 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Remarque :

Sur la courbe 1 associée à  $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$  on vérifie ces résultats graphiquement : En valeur absolue, le coefficient directeur de la tangente diminue lorsque le temps s'écoule. **(0.5x2=1 point)**

**2.3** Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $\zeta_1$ , durée nécessaire pour que la moitié du peroxyde d'hydrogène initialement présent ait disparu.

Initialement, la courbe (1) donne  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 58 \text{ mmol/L}$ . A la date  $\zeta_1$  (temps de demi-réaction) on doit avoir  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 58 / 2 = 29 \text{ mmol/L}$ .

Sur la courbe 2, si  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 29 \text{ mmol/L}$  alors  $\zeta_1 = 13,8 \text{ min}$ . Temps de demi-réaction  $\zeta_1 = 13,8 \text{ min}$   
(0,5x2=1point)

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

Initialement, sur la courbe 1  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 58 \text{ mmol/L}$ . A la date  $\zeta_2$  (temps de demi-réaction) on doit avoir  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 58/2 = 29 \text{ mmol/L}$ .

Sur la courbe 2, si  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 29 \text{ mmol/L}$  alors  $\zeta_2 = 8,8 \text{ min}$

Comparaison et interprétation :

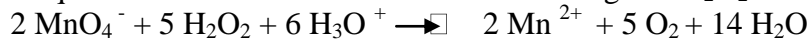
- Si  $\theta_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  alors  $\tau_1 = 13,8 \text{ min}$

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

La température est un facteur cinétique. La vitesse de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente si la température augmente.  
(0,5x2=1 point)

4. Expression de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant en fonction du temps.

L'équation-bilan associée à la réaction de dosage de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant est :



A l'équivalence de la réaction 2, les quantités de réactifs ont été utilisées dans les proportions stœchiométriques. Ce qui s'écrit (les coefficients des réactifs sont 2,5 et 6) :

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

La première égalité donne :

$$C_{\text{KMnO}_4} \times V / 2 = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restant}} \times V_0 / 5;$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restant}} = (5 / 2) \times (V / V_0) \times C_{\text{KMnO}_4}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{restant}} = 2,5 \times (V / V_0) \times C_{\text{KMnO}_4}$$

(1 point)