

# I. Étude cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée

- L'eau oxygénée commerciale 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 :  $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$  et  $O_2(g) / H_2O_2(aq)$ .
- 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 :  $2 H_2O_2(aq) = 2 H_2O(l) + O_2(g)$  **Réaction 1**
- 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 :  $V_m \approx 25 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- La partie 3 est indépendante des parties 1 et 2.

## A. Partie 1 : Étude de la réaction de dismutation

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

## B. Partie 2 : Détermination de la concentration initiale de la solution de peroxyde d'hydrogène

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

- a) Par définition du titre de l'eau oxygénée, quel volume de dioxygène  $V(O_2)$  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 ?
- b) Calculer la quantité de dioxygène formé au cours de cette transformation.
- c) La transformation précédente étant considérée comme totale, calculer la concentration en peroxyde d'hydrogène notée  $[H_2O_2]_{th}$  de cette solution commerciale (valeur théoriquement attendue).

### 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  $C_1 = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les couples oxydant-réducteur intervenant au cours du titrage sont  $MnO_4^-(aq) / Mn^{2+}(aq)$  et  $O_2(g) / H_2O_2(aq)$ . Le volume de permanganate de potassium versé pour obtenir l'équivalence est  $V_{eq} = 14,6 \text{ mL}$ .

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



- a) La réaction doit avoir lieu en milieu acide. Pourquoi ?
- b) L'ion permanganate  $MnO_4^-(aq)$  donne une coloration violette aux solutions aqueuses qui le contiennent. Comment l'équivalence est-elle repérée au cours du titrage ?
- c) Quelle relation peut-on écrire entre la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène se trouvant dans le bécher  $n_0(H_2O_2)$  et la quantité d'ions permanganate introduits dans le bécher à l'équivalence  $n_{eq}(MnO_4^-)$  ?
- d) Donner l'expression de la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution commerciale  $[H_2O_2]_{exp}$  en fonction de  $C_1$ ,  $V_0$  et  $V_{eq}$ .
- e) Calculer la concentration expérimentale  $[H_2O_2]_{exp}$ .
- f) Comparer à la valeur obtenue à la question 1.c). Les erreurs de manipulation mises à part, comment peut-on expliquer l'écart de concentration obtenu ?

## C. Partie 3 : 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 ( $Fe^{3+}(aq)$ ) présents dans une solution de chlorure de fer III, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang.

- L'équation de la réaction associée à cette transformation est donnée dans l'introduction (réaction 1).
  - a) Donner la définition d'un catalyseur.
- 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 l'instant  $t = 0$  s, on introduit dans le système 5,0 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
$[H_2O_2]$ mol.L <sup>-1</sup>	$7,30 \times 10^{-2}$	$5,25 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$2,35 \times 10^{-2}$	$1,21 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$

- b) Tracer sur la feuille de papier millimétré à remettre avec la copie l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps.  
Échelles : en abscisses 2 cm pour 5 min ; en ordonnées 2 cm pour  $1 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>
  - c) En utilisant le tableau d'évolution du système proposé en annexe, exprimer l'avancement de la transformation  $x(t)$  en fonction de  $n_t(H_2O_2)$  quantité de peroxyde d'hydrogène présent à l'instant  $t$  et de  $n_0(H_2O_2)$  quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.
- Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est définie ainsi : c'est la durée au bout de laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale :  $x(t_{1/2}) = \frac{x_F}{2}$ .
- d) Montrer que lorsque  $t = t_{1/2}$  alors  $[H_2O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[H_2O_2]_0}{2}$  et en déduire graphiquement la valeur de  $t_{1/2}$ .
  - e) Si la transformation chimique étudiée avait été réalisée à une température plus élevée, tracer sur le graphe l'allure de la courbe. Justifier.

### FEUILLE ANNEXE

équation-bilan		$2 H_2O_{2(aq)} = O_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)}$		
Etat initial	$x = 0$	$n_0 (H_2O_2)$		
en cours	$x$			
Etat final	$x = x_{max}$			



<b>A.1.a</b>	<p>Couple <math>\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})</math>      <math>\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})</math></p> <p>Couple <math>\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})</math>      <math>\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})</math></p>
<b>A.1.b</b>	Voir Tableau 1 page 2
<b>B.1.a)</b>	Par définition, $V(\text{O}_2) = 10 \text{ L}$ puisque le flacon porte la mention « 10 volumes ».
<b>B.1.b)</b>	Si la transformation est totale, $n(\text{O}_2) = x_{\text{max}} = \frac{V(\text{O}_2)}{V_M}$ ; $n(\text{O}_2) = \frac{10}{25} = \mathbf{0,40 \text{ mol}}$
<b>B.1.c)</b>	<p>D'après le tableau d'avancement, si la transformation est totale alors le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé,</p> <p>soit <math>n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_{\text{max}} = 0</math> ou <math>[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} \cdot V - 2x_{\text{max}} = 0</math> avec <math>x_{\text{max}} = \frac{V(\text{O}_2)}{V_M}</math>.</p> <p>Alors <math>[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 2 \times \frac{V(\text{O}_2)}{V_M \times V}</math> ; <math>[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 2 \times \frac{10}{25 \times 1,00} = \mathbf{0,80 \text{ mol.L}^{-1}}</math></p>
<b>B.2.a)</b>	La réaction doit avoir lieu en milieu acide car il y a présence d'ions $\text{H}^+$ lors de la réaction qui se trouvent prépondérant en milieu acide
<b>B.2.b)</b>	<p>Avant l'équivalence, <math>\text{MnO}_4^-</math> est réactif limitant, la solution est incolore.</p> <p>A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant. Juste au-delà de l'équivalence, les ions permanganate constituent le réactif en excès. Ils donnent une coloration violette au milieu réactionnel, ce qui permet de repérer l'équivalence.</p>
<b>B.2.c)</b>	À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit d'après l'équation chimique : $\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-)}{2}$
<b>B.2.d)</b>	$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} V_0}{5} = \frac{C_1 V_{\text{eq}}}{2}$ soit $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} = \frac{5 C_1 V_{\text{eq}}}{2 V_0}$
<b>B.2.e)</b>	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{5 \times 2,0 \cdot 10^{-1} \times 14,6}{2 \times 10,0} = \mathbf{7,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$
<b>B.2.f)</b>	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} > [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}}$ . On peut penser qu'une partie du peroxyde d'hydrogène a réagi sur lui-même avant que l'on procède au titrage. Cette réaction est lente à température ordinaire, mais elle peut expliquer que l'on obtienne une concentration expérimentale inférieure à la concentration théorique.
<b>C.3.a)</b>	Un catalyseur est une espèce chimique qui, par sa présence dans le milieu réactionnel, augmente la vitesse d'une transformation chimique spontanée et se retrouve inaltérée, du point de vue chimique, à la fin de la transformation.
<b>C.3.b)</b>	Voir Graphe 1 page 3
<b>C.3.c)</b>	$n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x(t)$ donc $x(t) = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$ .

<b>C.3.d)</b>	<p>En considérant la transformation totale, <math>x_f = x_{\max}</math> et le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé donc <math>n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x_{\max} = 0</math>, alors <math>x_{\max} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}</math> ;</p> <p>D'après la question <b>B.3.c)</b>, on a <math>n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x(t)</math></p> <p>soit <math>n_{t_{1/2}}(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x(t_{1/2}) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 \frac{x_{\max}}{2} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}</math> ; finalement <math>[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2}</math>.</p> <p>Graphiquement, on détermine l'abscisse du point d'ordonnée <math>[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{7,30 \cdot 10^{-2}}{2} = 3,65 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p> <p><b><math>t_{1/2} \approx 12 \text{ min}</math></b></p>
<b>C.3.e)</b>	<p>La température est un facteur cinétique, une température plus élevée aurait augmenté la vitesse de la transformation. La décroissance de la courbe est plus rapide</p>

équation-bilan		$2 \text{ H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} = \text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{l})}$		
Etat initial	$x = 0$	$n_0 (\text{H}_2\text{O}_2)$	0	solvant
en cours	$x$	$n_0 (\text{H}_2\text{O}_2) - x$	$x = n(\text{O}_2)$	solvant
Etat final	$x = x_{\max}$	$n_0 (\text{H}_2\text{O}_2) - 2 x_{\max}$	$x_{\max} = n(\text{O}_2)$	solvant



