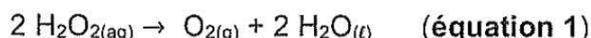


EXERCICE II – CONTRÔLE DE L'ORDRE D'UNE REACTION (4,5 points)

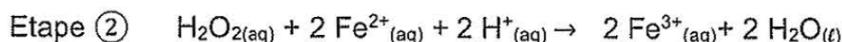
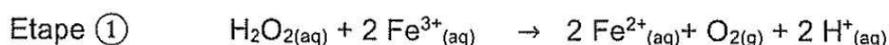
Le peroxyde d'hydrogène a pour formule chimique H_2O_2 . Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est appelée communément « eau oxygénée » et est utilisée comme désinfectant et détachant. En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène peut se décomposer en eau et en dioxygène.

L'équation de la réaction de cette décomposition, appelée aussi dismutation, s'écrit :



L'objectif de cet exercice est de vérifier que la dismutation du peroxyde d'hydrogène suit une loi de vitesse d'ordre 1.

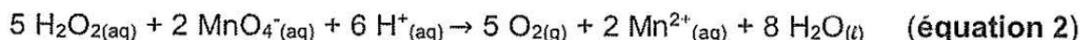
La dismutation de l'eau oxygénée est lente mais elle peut être accélérée en utilisant des ions fer(III), Fe^{3+} . Dans ce cas, la réaction peut être décomposée en deux étapes rapides :



1. En analysant les étapes ① et ② de la dismutation du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions fer, justifier que l'ion fer, Fe^{3+} , joue un rôle de catalyseur.

Pour suivre l'évolution temporelle de la concentration en H_2O_2 en présence d'ions Fe^{3+} , on réalise le dosage par titrage, à différentes dates t , d'un échantillon du milieu réactionnel par des ions permanganate MnO_4^- d'une solution de permanganate de potassium acidifiée. Chaque dosage par titrage permet de déterminer la concentration $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en peroxyde d'hydrogène restant à la date t .

L'équation de réaction support du dosage est :



La seule espèce chimique colorée est l'ion permanganate, MnO_4^- , rose-violet en solution aqueuse. L'équivalence est donc repérée par un changement de couleur du mélange réactionnel.

Protocole de suivi cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée

On dispose :

- d'une solution S_0 d'eau oxygénée de concentration en peroxyde d'hydrogène $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ inconnue ;
- d'une solution de chlorure de fer (III) (Fe^{3+} , 3 Cl⁻) de concentration $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- d'une solution S_P de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-) dont la concentration est $C_P = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- d'une solution d'acide sulfurique.

Préparation du dispositif de dosage par titrage

- Remplir la burette graduée de la solution S_P de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-).
- Préparer sept erlenmeyers contenant chacun 40 mL d'eau distillée glacée et 10 mL de solution d'acide sulfurique.
- Placer ces sept erlenmeyers dans un cristalliseur contenant un mélange d'eau et de glace.

Préparation du mélange réactionnel

- Dans un erlenmeyer de 150 mL, verser 95,0 mL de la solution S_0 d'eau oxygénée.
- Introduire un barreau aimanté. Placer l'ensemble sur agitateur. Mettre en route l'agitation.
- Verser rapidement 5 mL de solution de chlorure de fer(III) (Fe^{3+} , 3 Cl^-) et déclencher immédiatement le chronomètre.

Dosage : détermination de la concentration en H_2O_2 à différentes dates t

- Le plus rapidement possible, prélever un volume $V_R = 10,0$ mL du milieu réactionnel.
- Verser rapidement ce prélèvement dans l'un des sept erlenmeyers.
- Introduire un barreau aimanté et doser par titrage le peroxyde d'hydrogène présent dans le volume V_R à cette date t par la solution de permanganate S_P .
- Noter V_E le volume équivalent alors versé.
- Procéder de la même façon aux dates 4 min, 6 min, 8 min, 12 min, 20 min, 30 min, 40 min et 80 min.

Résultats expérimentaux

t (min)	1,75	4	6	8	12	20	30	40	80
V_E (mL)	16,0	15,0	13,8	12,9	11,4	8,6	5,9	4,2	1,2
$[H_2O_2]$ (mmol·L ⁻¹)	80,0	75,0	69,0	64,5		43,0	29,5	21,0	6,0

2. Identifier les deux facteurs cinétiques mis en œuvre pour stopper la réaction de dismutation (**équation 1**) le temps du dosage.
3. Indiquer le changement de couleur observé à l'équivalence (**équation 2**).
4. À partir de l'équation de la réaction support du dosage, **équation 2**, et de la définition de l'équivalence, établir que la concentration en quantité de matière du peroxyde d'hydrogène est donnée par la relation suivante :

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

5. Calculer la valeur de $[H_2O_2]$ manquante à la date $t = 12$ min dans le tableau des résultats expérimentaux.
6. À partir de la définition de la vitesse de disparition de l'eau oxygénée, et en supposant que la dismutation du peroxyde d'hydrogène suit une loi cinétique d'ordre 1, retrouver la relation suivante :

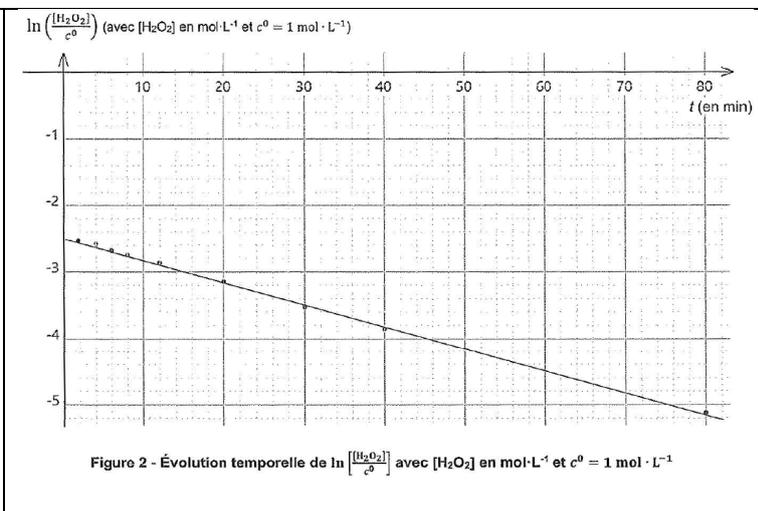
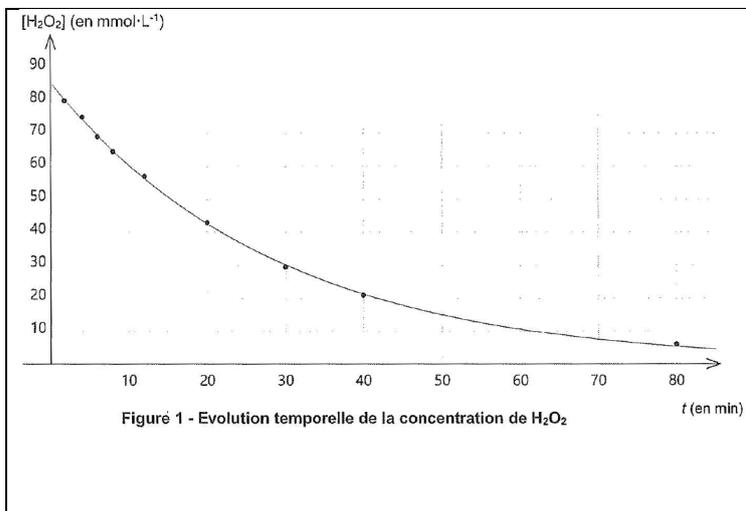
$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k \times [H_2O_2]$$

La relation ci-dessus, **question 6**, est une équation différentielle qui admet des solutions de la forme :

$$[H_2O_2](t) = B \times e^{-k \times t} \quad (\text{relation 1})$$

7. Donner la signification physique de B .

À partir des résultats expérimentaux obtenus, on a tracé les deux graphiques ci-après (**figure 1** et **figure 2**).



Compte tenu des propriétés de la fonction logarithme népérien, il est possible d'écrire à partir de la relation 1 :

$$\ln \left[\frac{[H_2O_2]}{c^0} \right] = \ln \left[\frac{B}{c^0} \right] - k \times t \quad (\text{relation 2})$$

8. En s'appuyant sur la relation 2 et le graphique de la figure 2, montrer que l'hypothèse selon laquelle la dismutation du peroxyde d'hydrogène suit une loi cinétique d'ordre 1 est bien valide. En déduire la valeur de la constante k .

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

Pour une réaction qui suit une cinétique d'ordre 1, on peut montrer que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale et est relié à la grandeur k par la relation suivante :

$$k \times t_{1/2} = \ln 2$$

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

EXERCICE 2 - L'ACIDE BUTANOÏQUE (5 points)

L'acide butanoïque de formule $C_3H_7CO_2H$ est présent dans le beurre rance, le fromage et dans le contenu gastrique. Il dégage une odeur forte et désagréable. Divers esters qui possèdent d'ailleurs des arômes plaisants sont obtenus à partir de l'acide butanoïque et sont utilisés dans l'industrie cosmétique pour des réactions d'estérification.

L'objectif de cet exercice est d'étudier l'influence de la concentration en quantité de matière d'acide butanoïque sur le quotient de réaction et de déterminer le taux d'avancement de la réaction.

D onnées :

- Couple acide-base de l'eau : $H_3O^+(aq) / H_2O(l)$
- pK_a du couple acide butanoïque / ion butanoate à 25 °C : $pK_a = 4,82$
- La conductivité σ d'une solution ionique peut s'exprimer en fonction de la concentration en quantité de matière $[X_i]$ en ions dans la solution et des

conductivités molaires ioniques λ_i de chaque ion X_i . (Loi de Kohlrausch)

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

Avec σ en $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$, λ en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $[X_i]$ en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

- $\lambda(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-) = 3,58 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$
- $1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3} = 1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Concentration en quantité de matière standard: $C^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Étude de l'influence de la concentration en acide butanoïque sur le quotient de réaction.

L'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'acide butanoïque et l'eau est la suivante : $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Q1. Identifier les couples acide/base mis en jeu dans cette transformation chimique.

Q2. Compléter à l'aide d'expressions littérales le tableau d'avancement sur le document réponse à rendre obligatoirement avec la copie.

Q3. En déduire la relation à l'état final entre $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ et $[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f$.

On réalise trois solutions aqueuses d'acide butanoïque de concentration en quantité de matière en soluté apporté $10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5,00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1,00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. La valeur du volume V de chacune des solutions est égale à $1,00 \text{ L}$.

On mesure les conductivités σ_f de chaque mélange à l'état final. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-après :

Échantillon	1	2	3
$c \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	10,0	5,00	1,00
$\sigma_f \text{ (mS}\cdot\text{m}^{-1})$	14,70	10,31	4,45

Q4. En utilisant la loi de Kohlrausch, exprimer la conductivité σ_f à l'état final du mélange 1 en fonction des concentrations en quantité de matière des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ et $[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f$.

Q5. Pour le mélange 1, vérifier que la valeur de la concentration en quantité de matière des ions $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ et $[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f$ présents à l'état final est égale à $0,381 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des concentrations en quantité de matière des espèces chimiques présentes dans les différents mélanges.

Mélange	1	2	3
$[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,381	0,267	0,115
$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-]_f$ en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0,381	0,267	0,115
$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]_f$ en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	9,619	4,73	0,885
$Q_{r,f}$?	$1,51 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-5}$

Q6. Donner l'expression littérale du quotient de réaction $Q_{r,f}$ à l'état final en fonction des concentrations en quantité de matière $[C_3H_7COOH]_f$, $[H_3O^+]_f$, $[C_3H_7COO^-]_f$ et C^0 pour le mélange 1 puis calculer sa valeur. Commenter.

Calcul du taux d'avancement de la réaction mettant en jeu la transformation de l'acide butanoïque avec l'eau dans le cas général.

On considère un volume V de valeur égale à 1,00 L d'une solution d'acide butanoïque de concentration en quantité de matière C de valeur égale à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25 °C.

Q7. Établir que la constante d'équilibre K_a de la réaction mettant en jeu la transformation de l'acide butanoïque avec l'eau a pour expression :

$$K_a = \frac{\left(\frac{x_f}{V}\right)^2}{\left(C - \frac{x_f}{V}\right) \times C^0}$$

On pourra s'aider du tableau d'avancement complété à la question Q2.

Q8. En déduire que, dans ce cas, le taux d'avancement de la réaction de l'acide butanoïque avec l'eau est proche de 12%.

DOCUMENT RÉPONSE À RENDRE OBLIGATOIREMENT AVEC LA COPIE

EXERCICE 2 - L'ACIDE BUTANOÏQUE

Q2. Compléter le tableau d'avancement

		$C_3H_7COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_3H_7COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
	Avancement	Quantités de matière			
État initial	$x = 0$	n_i	excès		
État intermédiaire	x		excès		
État final si réaction totale	$x = x_{\max}$		excès		
État final observé	$x = x_f$		excès		

EXERCICE 3 - ÉTUDE D'UN TRAITEMENT CONTRE LES VERRUES

Q3. Annoter le schéma du dispositif utilisé pour le dosage pH-métrique réalisé.

EXERCICE 3 - ÉTUDE D'UN TRAITEMENT CONTRE LES VERRUES

Q3. Annoter le schéma du dispositif utilisé pour le dosage pH-métrique réalisé.

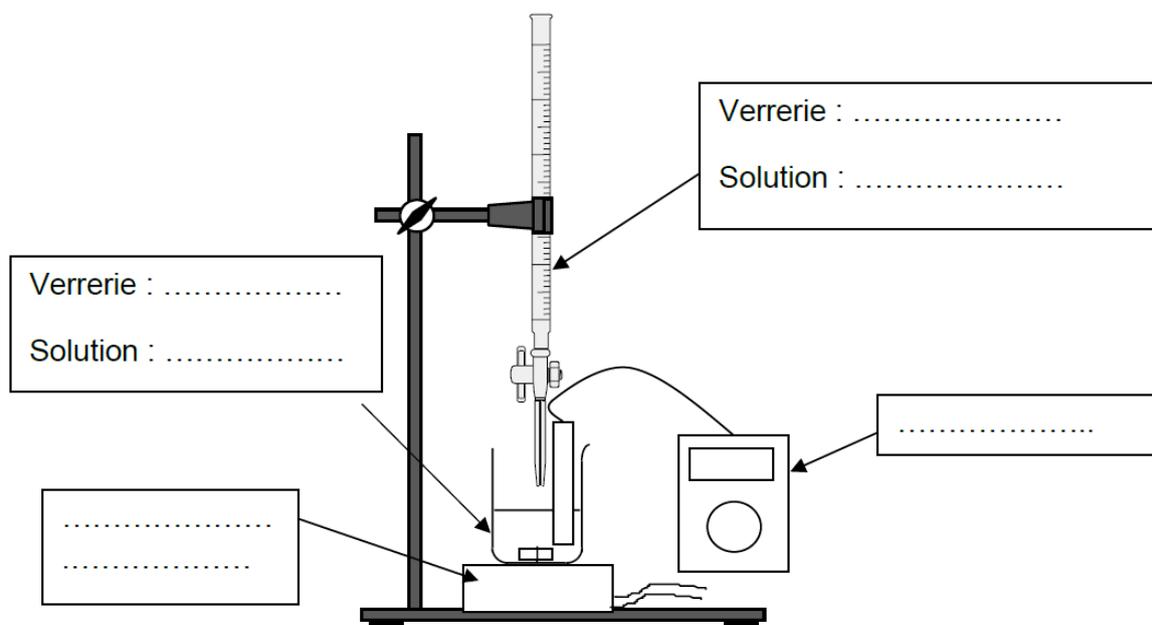


Schéma du dispositif de dosage par titrage pH-métrique

Exercice III : pH D'UN MÉLANGE (4 points)

Dans cet exercice, on se propose de calculer la valeur du pH d'un mélange de deux solutions de pH connus.

Données : $pK_{a1}(\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 3,3$
 $pK_{a2}(\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,8$
 $pK_e = 14,0$

I – ÉTUDE DE DEUX SOLUTIONS

Le pH d'une solution aqueuse d'acide nitreux $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$, de concentration en soluté apporté $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ a pour valeur $\text{pH}_1 = 2,0$; celui d'une solution aqueuse de méthanoate de sodium ($\text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $C_2 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ a pour valeur $\text{pH}_2 = 8,7$.

- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.
 - Écrire l'équation de la réaction entre l'ion méthanoate et l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre.
- Sur l'axe des pH, donné **en annexe à rendre avec la copie**, placer les domaines de prédominance des deux couples acide/base mis en jeu.
 - Préciser l'espèce prédominante dans chacune des deux solutions précédentes.

II – ÉTUDE D'UN MÉLANGE DE CES SOLUTIONS

1. On mélange un même volume $v = 200 \text{ mL}$ de chacune des deux solutions précédentes. La quantité de matière d'acide nitreux introduite dans le mélange est $n_1 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et celle de méthanoate de sodium est $n_2 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

- Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate.
- Exprimer, puis calculer, le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à cette équation, dans l'état initial du système chimique.
- Exprimer le quotient de réaction dans l'état d'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ en fonction des constantes d'acidité des couples puis le calculer.
- Conclure sur le sens d'évolution de la réaction écrite en 1.a).

2. a) Compléter le tableau d'avancement, donné en **annexe à rendre avec la copie**.
 b) La valeur de l'avancement final, dans cet état d'équilibre est : $x_{\text{éq}} = 3,3 \times 10^{-2}$ mol.
 Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre.
 c) En déduire la valeur de $Q_r, \text{éq}$ et la comparer à la valeur obtenue à la question 1. c).
3. À l'aide de l'un des couples intervenant dans le mélange, vérifier que la valeur du pH du mélange est proche de la valeur $\text{pH}_3 = 4$.

EXERCICE III ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

Axe des pH

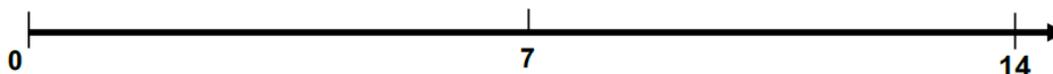


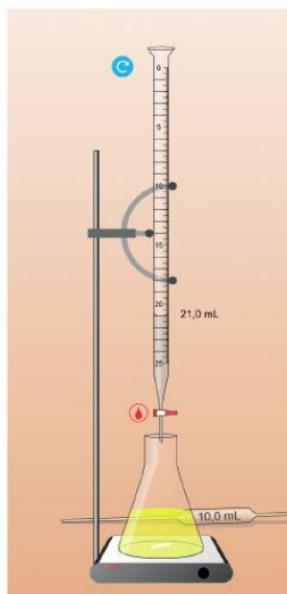
Tableau d'avancement de la transformation
entre l'acide nitreux et le méthanoate de sodium

Équation + = +				
État du système chimique	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
		$n(\text{HNO}_{2(\text{aq})})$	$n(\text{HCOO}^-_{(\text{aq})})$
État initial	$x = 0$	n_1	n_2		
État intermédiaire	x				
État d'équilibre	$x = x_{\text{éq}}$				

55 Ammoniac dans un détachant

Établir une loi • Confronter modèle et résultats

Certains détachants pour tapis contiennent 18 % en masse d'ammoniac $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$.
 Pour vérifier cette indication, on prépare 100 mL d'une solution diluée 100 fois, notée S, de la solution commerciale, notée S_0 puis on titre un volume $V_B = 10,0$ mL de cette solution S par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) à $c_A = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en présence de quelques gouttes de BBT.
 Le changement de teinte de la solution a lieu pour un volume $V_{\text{AE}} = 18,7$ mL de solution titrante.



Données

- $\text{p}K_A$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: $\text{p}K_A = 9,23$
- Masse molaire de l'ammoniac : $M = 17,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse volumique de la solution S_0 : $\rho_0 = 920 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

1. a. À 25 °C, la solution S a un pH de 11,1. Justifier que cette solution soit qualifiée de « basique ».

b. Écrire le couple acide-base auquel appartient l'ammoniac.

c. Donner le diagramme de prédominance de ce couple et en déduire l'espèce prédominante dans la solution S.

2. On se propose de vérifier de deux manières que la réaction support du titrage est bien totale.

a. Après avoir écrit l'équation de cette réaction, établir l'expression de sa constante d'équilibre K en fonction de la constante d'acidité K_A du couple de l'ammoniac. Calculer sa valeur et conclure.

b. Lors du titrage, le pH de la solution vaut 10,9 après l'ajout d'un volume $V_A = 6,0$ mL d'acide chlorhydrique. Quel est le réactif limitant à ce stade du titrage ? À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer l'avancement final x_f et maximal x_{\max} . En déduire le taux d'avancement final τ_f et conclure.

3. a. Retrouver la valeur du volume équivalent grâce au simulateur. Indiquer quel est le changement de couleur qui permet de détecter l'équivalence.

b. Que peut-on dire du pH de la solution à l'équivalence si on suppose que le choix d'indicateur était justifié ?

c. Déterminer la concentration molaire c de la solution S puis la concentration c_0 de la solution commerciale.

d. Exprimer, puis calculer le pourcentage massique p_{exp} de la solution commerciale en fonction de c_0 , M et ρ_0 .

e. L'incertitude-type sur la valeur du pourcentage massique

est estimée à $u(p) = 0,5$ %. Calculer le quotient $\frac{|p_{\text{exp}} - p_{\text{réf}}|}{u(p)}$,

où $p_{\text{réf}}$ est le pourcentage massique indiqué sur l'étiquette. Commenter.

Adapté du sujet de Concours kiné AP-HP, 2006.

Add...

Solution tampon

Une solution tampon est une solution chimique qui résiste aux changements de pH lorsqu'on y ajoute des acides ou des bases. Elle est capable de maintenir le pH relativement stable malgré l'ajout de substances acides ou basiques.

En chimie, les tampons sont souvent utilisés dans les laboratoires et les procédures expérimentales pour maintenir un environnement chimique constant, ce qui est important dans de nombreuses réactions. Les solutions tampons sont généralement composées d'un acide faible et de son sel, ou d'une base faible et de son sel. Ces systèmes peuvent résister aux variations de pH en neutralisant les acides ou les bases ajoutés.

Par exemple, une solution tampon acide pourrait être constituée d'acide acétique (CH_3COOH) et de son sel, l'acétate de sodium (CH_3COONa). Si vous ajoutez un acide à cette solution, l'acide acétique neutralisera une partie de cet acide, limitant ainsi la diminution du pH. De même, si vous ajoutez une base, l'acétate de sodium réagira avec la base pour éviter une augmentation significative du pH.

Les solutions tampons sont importantes dans de nombreux domaines, notamment en biochimie, en biologie moléculaire et en chimie analytique.

Vitesse de réaction du 1er ordre

La vitesse de réaction du premier ordre est une expression mathématique qui décrit comment la vitesse d'une réaction chimique dépend de la concentration d'un réactif. Pour une réaction du premier ordre, la vitesse de réaction est directement proportionnelle à la concentration du réactif.

L'équation générale pour une réaction chimique du premier ordre est la suivante :

$$\text{Vitesse de réaction} = k \times [\text{Réactif}]$$

Où :

- k est la constante de vitesse spécifique à la réaction.
- $[\text{Réactif}]$ est la concentration du réactif.

Cette équation indique que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du réactif élevée à la puissance 1. Cela signifie que si la concentration du réactif est doublée, la vitesse de réaction sera également doublée, et ainsi de suite.

L'intégration de cette équation différentielle conduit à l'expression suivante pour la concentration du réactif ($[\text{Réactif}]$) en fonction du temps (t) :

$$[\text{Réactif}]_t = [\text{Réactif}]_0 \times e^{-kt}$$

Où :

- $[\text{Réactif}]_t$ est la concentration du réactif au temps t .
- $[\text{Réactif}]_0$ est la concentration initiale du réactif.
- k est la constante de vitesse spécifique à la réaction.

Cette équation montre une décroissance exponentielle de la concentration du réactif avec le temps dans une réaction du premier ordre.