

Série 2 : Suivi temporel d'une transformation - vitesse de réaction

EXERCICE 1 : Dissociation lente de l'eau oxygénée - Dosage d'une eau oxygénée

L'eau oxygénée est une solution aqueuse contenant des molécules H_2O_2 . Une telle solution est instable : les molécules H_2O_2 se dissocient lentement et spontanément en molécules H_2O et $O_2(g)$ si bien qu'au terme de cette dissociation, cette solution s'est transformée en eau (le gaz dioxygène formé s'évacuant dans l'atmosphère).

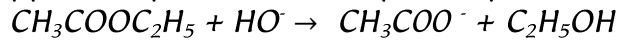
Sur un flacon d'eau oxygénée, on lit « eau oxygénée à 130 volumes ». Cela signifie qu'un volume donné de cette solution, est capable, au terme de sa lente dissociation, de libérer 130 volumes de gaz dioxygène dans les conditions « normales de température et de pression ».

1- Quelle est la concentration en molécules H_2O_2 dans une « eau oxygénée à 130 volumes » ?

2- On dispose d'un flacon étiqueté « eau oxygénée à 130 volumes » et on veut vérifier que cette solution ne s'est pratiquement pas dissociée. Pour cela on en prélève 10,0 mL et on dose avec une solution titrante de permanganate de potassium (acidifiée par l'acide sulfurique) telle que $[MnO_4^-] \approx 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Quel volume de cette solution titrante devrait-on verser pour doser l'eau oxygénée supposée « neuve » ? Est-il réaliste de procéder ainsi ? proposer une modification du protocole.

EXERCICE 2 : RÉACTION DE SAPONIFICATION

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de l'éthanoate d'éthyle avec l'hydroxyde de sodium. Cette réaction lente, appelée saponification, a pour équation bilan :



À l'instant de date choisi pour $t = 0$, on introduit de l'éthanoate d'éthyle dans la solution d'hydroxyde de sodium de manière à obtenir un volume V de mélange où les concentrations des deux espèces sont égales à $C(0) = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Soit $x(t)$ l'avancement de la réaction à un instant t quelconque.

1. Compléter le tableau d'avancement suivant, en exprimant les différentes concentrations en fonction de V , $C(0)$ et $x(t)$

	$CH_3COOC_2H_5$	+	HO^-	\rightarrow	CH_3COO^-	+	C_2H_5OH
à $t = 0$	$C(0)$		$C(0)$		0		0
à $t > 0$							
à $t \rightarrow \infty$							

2. On suit cette réaction en relevant toutes les minutes la conductance $G(t)$ fournie par un conductimètre.

Exprimer la conductance $G(t)$ de la solution en fonction de la constante de la cellule k du conductimètre, du volume V , de $x(t)$ l'avancement de la réaction et des conductivités ioniques molaires λ_{Na^+} , $\lambda_{CH_3CO_2^-}$ et λ_{HO^-} .

3. On détermine à différentes dates t la valeur du quotient $y(t) = \frac{G(t)}{G(0) - G(\infty)}$. On trouve

t (min)	0	5	9	13	20	∞
$y(t)$	1,56	1,315	1,193	1,107	0,923	0,560

Exprimer la différence $[G(0) - G(\infty)]$. Montrer que l'on peut déduire du tableau l'expression de $x(t)$. Calculer $x(t)$ pour les différentes dates du tableau. Tracer la courbe correspondante.

4. Déterminer, sur le graphique, la durée nécessaire pour que la moitié de l'ester initialement présent soit saponifiée.

CORRECTION :

EXERCICE 1 :

1- Le bilan de la dissociation de l'eau oxygénée s'écrit : $2 H_2O_2(aq) \rightarrow 2 H_2O + O_2(g)$

Par ailleurs, 1 L d'« eau oxygénée à 130 volumes » peut, par dissociation, libérer 130 L = 0,13 m³ de gaz dioxygène dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273$ K et $P = 1013$ hPa).

On a : $\frac{n(H_2O_2)}{2} = n(O_2)$ soit donc $n(H_2O_2) = 2 n(O_2) = 2 P V(O_2) / R T$

$n(H_2O_2) = 2 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,13 / 8,31 \cdot 273 = 11,6$ mol dans un litre d'eau oxygénée.

Une solution d'« eau oxygénée à 130 volumes » contient donc 11,6 mol.L⁻¹ en molécules H_2O_2 avant dissociation.

2- Dans 10 mL de cette eau oxygénée, il y a environ 11,6 mol.L⁻¹ . 1,0.10⁻² L soit 0,116 mol de molécules H_2O_2 .

Pour vérifier que l'eau oxygénée utilisée ne s'est pratiquement pas encore dissociée, on réalise un dosage par une solution titrante de permanganate de potassium (acidifiée par l'acide sulfurique).

Le bilan détaillé puis global de cette réaction d'oxydo-réduction s'écrit :

Oxydation : $H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$

Réduction : $MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O$

Bilan global : $2 MnO_4^-(aq) + 5 H_2O_2(aq) + 6 H^+(aq) \rightarrow 2 Mn^{2+}(aq) + 5 O_2(g) + 8 H_2O$

D'après le bilan global, à l'équivalence du dosage :
$$\frac{[MnO_4^-] \cdot V}{2} = \frac{[H_2O_2] \cdot V(H_2O_2)}{5}$$

$$V = 2 \cdot 11,6 \cdot 10 / 5 \cdot 0,1 = 464 \text{ mL}$$

. Si le volume de solution titrante versé est moindre cela signifierait que l'eau oxygénée s'est déjà dissociée notablement.

Remarque : un tel volume n'est non seulement pas mesurable en un seul versement avec une burette standard de 25 mL mais conduit à « gâcher » beaucoup de solution titrante inutilement. On pourra avantageusement (meilleures précision et économie !) diluer par exemple 100 fois l'échantillon (en plaçant, les 10 mL d'eau oxygénée concentrée dans une fiole de 1000 mL, en complétant avec de l'eau ; on prélève, par exemple 20 mL de cette solution diluée ; on dose cet échantillon qui contient donc 50 fois moins de molécules H_2O_2 . Si l'eau oxygénée est « neuve », on aura besoin de 9,3 mL de solution titrante ce qui est à la fois plus raisonnable en quantité et mesurable avec précision à la burette.

EXERCICE 2 :

1. On part d'un mélange équimolaire d'espèces réactives :

	$CH_3COOC_2H_5 + HO^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$			
à $t = 0$	$C(0)$	$C(0)$	0	0
à $t > 0$	$C(0) - x(t)/V$	$C(0) - x(t)/V$	$x(t)/V$	$x(t)/V$
à $t \rightarrow \infty$	0	0	$C(0)$	$C(0)$

2. La conductance G est proportionnelle au rapport S / L des électrodes utilisées (ce qu'on appelle la constante k de la cellule) ; le coefficient de proportionnalité (la conductivité σ de la solution) est elle-même une somme de termes proportionnels aux diverse concentrations ioniques :

$$G(t) = k \cdot \sigma(t) = k \cdot [\lambda_{Na^+} \cdot C(0) + \lambda_{CH_3CO_2^-} \cdot x(t)/V + \lambda_{HO^-} \cdot (C(0) - x(t)/V)]$$

En regroupant les termes constants d'une part et variable d'autre part, on obtient :

$$G(t) = k \cdot [\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}] \cdot C(0) - k \cdot [\lambda_{HO^-} - \lambda_{CH_3CO_2^-}] \cdot x(t) / V$$

Autrement dit, $G(t)$ est une fonction affine de $x(t)$.

3. L'expression de $G(t)$ obtenue à la question précédente permet d'exprimer $G(\infty)$: c'est la limite de G pour $x(t)/V$ tendant vers $C(0)$:

$$G(\infty) = k \cdot [\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3CO_2^-}] \cdot C(0)$$

De même $G(0) = k \cdot [\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}] \cdot C(0)$ puisqu'à $t=0$, l'avancement x est nul.

On en déduit que $G(0) - G(\infty) = k \cdot [\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}] \cdot C(0)$

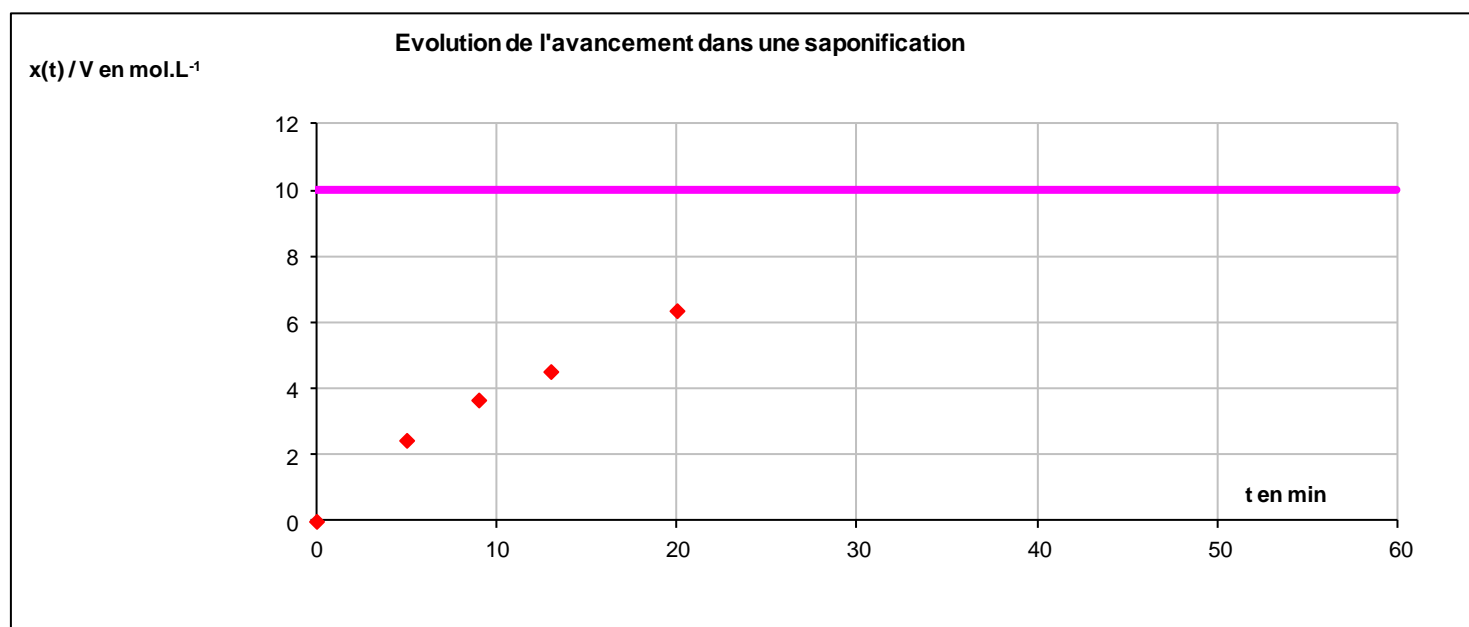
Ce qui permet d'exprimer $G(t)$ sous une forme assez simple :

$$G(t) = G(0) - ([G(0) - G(\infty)]/C(0)) \cdot x(t)/V$$

Ou encore : $y(t) = y(0) - x(t) / V \cdot C(0)$

Ce qui permet de calculer explicitement $x(t)$ par la relation : $x(t) / V = C(0) \cdot [y(0) - y(t)]$ sans avoir à utiliser les valeurs numériques de conductivités molaires ioniques λ :

t (min)	0	5	9	13	20	∞
y(t)	1,56	1,315	1,193	1,107	0,923	0,560
x(t) / V en mmol.L ⁻¹	0	2,45	3,67	4,53	6,37	10



4. $x(t)$ atteint la moitié de sa valeur finale (5 mmol.L⁻¹ pour $x(t_{1/2}) / V$) au bout de 17 min environ.