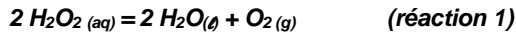


Exercice n°1: Étude cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée (12 points)

• 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 :



Cette réaction est lente à température ordinaire mais sa vitesse peut être augmentée en présence d'un catalyseur.

Données : Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m \approx 25 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

I. Détermination de la concentration initiale de la solution de peroxyde d'hydrogène

1) Écrire et équilibrer les demi-équations d'oxydoréduction des deux couples auxquels le peroxyde d'hydrogène appartient.

2) Compléter littéralement le tableau d'évolution du système :

Équation chimique		$2 H_2O_2(aq) = 2 H_2O(l) + O_2(g)$		
État initial	x = 0	$n_0(H_2O_2)$		
État en cours	x(t)			
État final	x_{max}			

• 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.

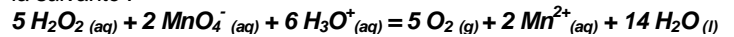
3) Par définition du titre de l'eau oxygénée, déterminer **sans calcul** le volume de dioxygène $V(O_2)$ qui serait libéré par **1,00 L** de la solution commerciale à **10 volumes** au cours de la **réaction 1** ?

4) Calculer la quantité de dioxygène formée correspondante au cours de cette transformation.

5) La transformation précédente étant considérée comme totale, vérifier que la concentration en peroxyde d'hydrogène notée $[H_2O_2]_{th}$ de cette solution commerciale (valeur théoriquement attendue) a pour valeur : $[H_2O_2]_{th} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

• 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 :



L'ion permanganate $MnO_4^-(aq)$ donne une coloration violette aux solutions aqueuses qui le contiennent.

6) Comment l'équivalence est-elle repérée au cours du titrage ?

7) Définir l'équivalence du titrage.

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 $n_{eq}(MnO_4^-)$?

8) Exprimer puis calculer la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution commerciale $[H_2O_2]_{exp}$.

9) Comparer à la valeur obtenue à la question 5) Les erreurs de manipulation mises à part, comment peut-on expliquer l'écart de concentration obtenu ?

II. Étude cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène

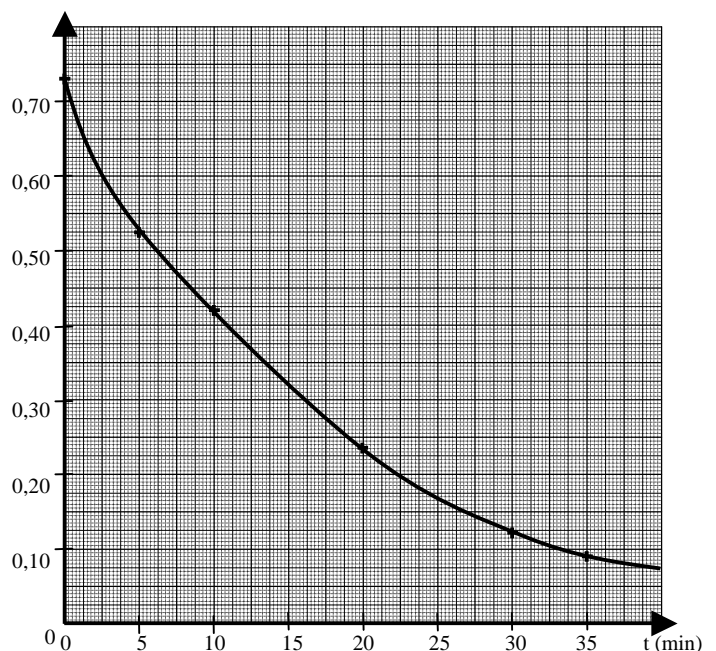
• La dismutation du peroxyde d'hydrogène est une réaction lente mais qui peut être accélérée en utilisant par exemple des ions fer III ($Fe^{3+}(aq)$) présents dans une solution de chlorure de fer III, un fil de platine ou de la catalase, enzyme se trouvant dans le sang. L'équation de la réaction associée à cette transformation est donnée dans l'introduction (réaction 1).

1) 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 $t = 0 \text{ s}$, on introduit dans le système **5 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 :

$[H_2O_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)



2) En utilisant le tableau d'évolution du système exprimer l'avancement de la transformation $x(t)$ en fonction de $n_t(\text{H}_2\text{O}_2)$ quantité de peroxyde d'hydrogène présent à l'instant t et de $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ quantité initiale de peroxyde d'hydrogène.

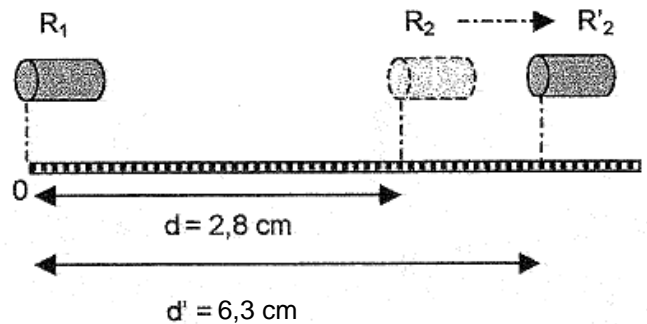
3) Définir la vitesse volumique v de la transformation chimique. Montrer que cette vitesse v peut être exprimée par la relation suivante : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$.

4) En s'aidant de la relation précédente et de la courbe d'évolution de la concentration en eau oxygénée en fonction du temps, indiquer comment évolue la vitesse de la transformation chimique au cours du temps. Expliquer le raisonnement.

5) Comment peut-on expliquer que la vitesse évolue de cette manière au cours de la transformation ?

6) Après avoir défini le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, montrer que lorsque $t = t_{1/2}$ alors $[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2}$ et en déduire graphiquement la valeur de $t_{1/2}$.

on compte 4 autres mises en phase consécutives Soit R'_2 la nouvelle position occupée alors par R_2 . On relève la distance d'



2) Définir en une phrase la longueur d'onde λ .

3) Calculer la longueur d'onde λ .

4) Calculer la célérité v des ultrasons dans l'air.

Application des ultrasons à l'échographie du cerveau.

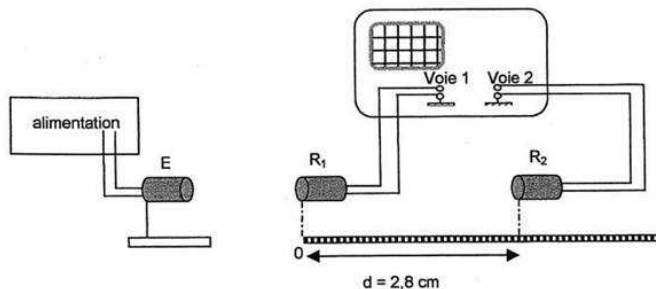
• Une sonde, jouant le rôle d'émetteur et de récepteur, envoie une impulsion ultrasonore de faible durée et de faible puissance en direction du crâne d'un patient. L'onde sonore pénètre dans le crâne, s'y propage et s'y réfléchit chaque fois qu'elle change de milieu. Les signaux réfléchis génèrent des échos qui, au retour sur la sonde, y engendrent une tension électrique très brève. Un oscilloscope relié à la sonde permet la détection à la fois de l'impulsion émettrice et des divers échos.

Exercice n2: Deux applications des ondes ultrasonores (8 points)

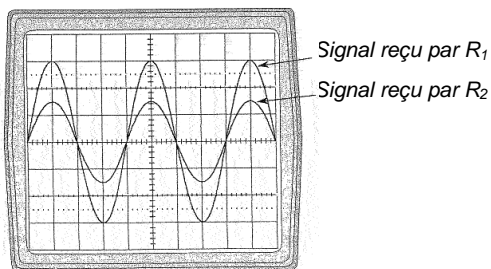
• Au cours d'une séance de travaux pratiques, un élève dispose du matériel suivant :

- un émetteur d'ultrasons E et son alimentation électrique ;
- deux récepteurs d'ultrasons R_1 et R_2 ;
- un oscilloscope ;
- une règle graduée.

Il réalise le montage suivant :



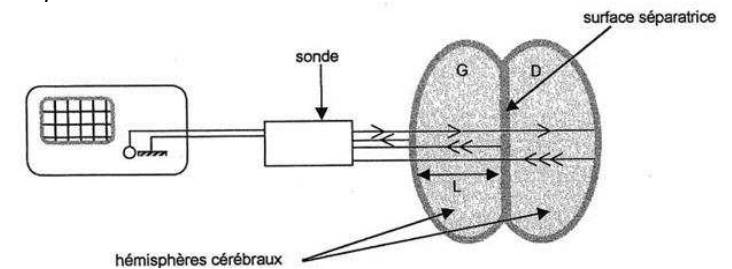
• L'émetteur E génère une onde ultrasonore progressive sinusoïdale qui se propage dans l'air jusqu'aux récepteurs R_1 et R_2 . L'émetteur et les deux récepteurs sont alignés. Le récepteur R_1 est placé au zéro de la règle graduée. Les signaux captés par les récepteurs R_1 et R_2 sont appliqués respectivement sur les voies 1 et 2 d'un oscilloscope pour être visualisés sur l'écran de celui-ci. Lorsque le récepteur R_2 est situé à $d = 2,8 \text{ cm}$ du récepteur R_1 , les signaux reçus par les deux récepteurs sont en phase. On observe l'oscillogramme ci-dessous sur l'écran.



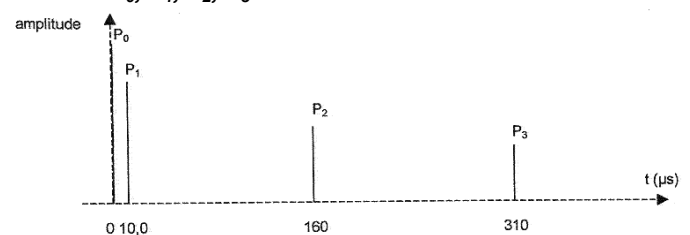
Balayage horizontal : $5 \mu\text{s}/\text{div}$

1) Déterminer la fréquence f des ultrasons émis.

• On éloigne lentement R_2 le long de la règle ; on constate que le signal reçu par R_2 se décale vers la droite ; on continue à éloigner R_2 jusqu'à ce que les signaux reçus par R_1 et R_2 soient à nouveau en phase (1^{ère} mise en phase). A partir de cette position



• L'oscillogramme obtenu sur un patient permet de tracer l'échogramme ci-dessous : les tensions électriques étant redressées, seule la partie positive de celles-ci est envoyée sur l'oscilloscope ; la durée d'émission de l'impulsion étant très brève ainsi que celle des échos, on observe sur l'écran des pics verticaux : P_0, P_1, P_2, P_3 .



• P_0 correspond à l'émission à l'instant de date $t = 0 \text{ s}$ de l'impulsion ; P_1 à l'écho dû à la réflexion sur la surface externe de l'hémisphère gauche (G sur le schéma) ; P_2 à l'écho sur la surface de séparation des deux hémisphères ; P_3 à l'écho sur la surface interne de l'hémisphère droit (D sur le schéma). La célérité des ultrasons dans les hémisphères est $v = 1500 \text{ m.s}^{-1}$.

5) Quelle est la durée Δt du parcours de l'onde ultrasonore dans l'hémisphère gauche.

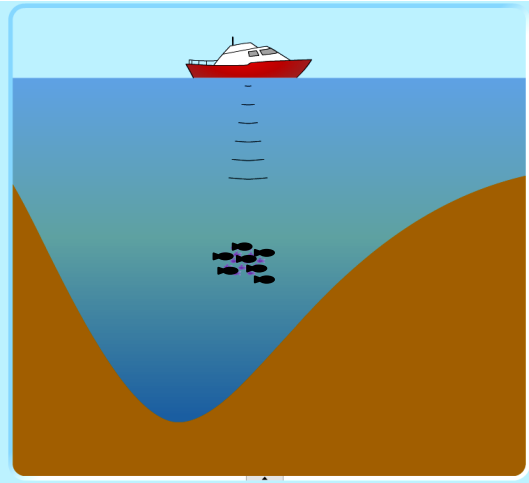
6) Que peut-on dire de la taille des hémisphères droits et gauche ? Justifier.

7) En déduire la largeur L d'un hémisphère.

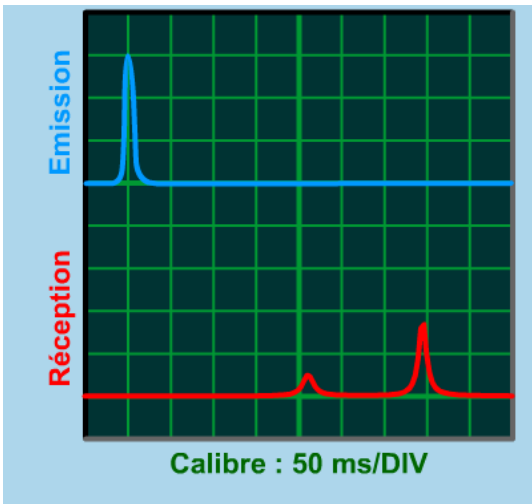
Application des ultrasons à l'étude des fonds marins.

• Un sonar classique est composé d'une sonde comportant un émetteur et un récepteur d'onde ultrasonore et d'un boîtier de contrôle ayant un écran qui visualise le relief des fonds sous-marins. La sonde envoie des salves d'ultrasons verticalement en direction du fond à des intervalles de temps réguliers ; cette onde ultrasonore se déplace dans l'eau à une vitesse constante v_{eau} . Quand elle rencontre un obstacle, une partie de l'onde est réfléchiée et renvoyée vers la source. La détermination du retard entre l'émission et la réception du signal permet de calculer la profondeur p .

• Cette technique permet par ailleurs de détecter la présence de bancs de poissons et de connaître leur profondeur.



• Le bateau ci-dessus, équipé du sonar, émet et reçoit les signaux suivants :



8) Justifier la présence des deux « pics » de réception.

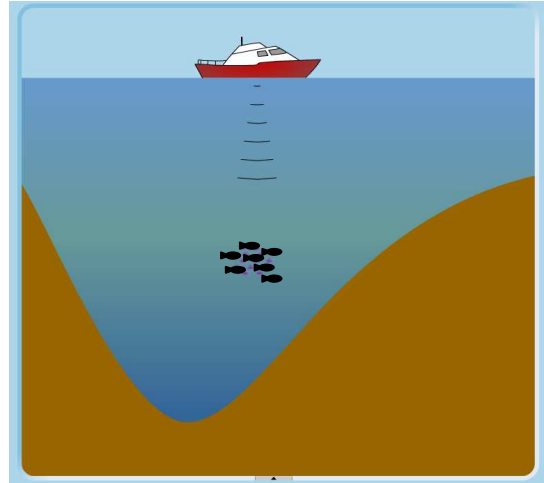
9) Sachant que la profondeur du fond marin, pour la situation étudiée est, $p = 263 \text{ m}$ déterminer la valeur de v_{eau} en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

10) Déterminer la profondeur p' du banc de poisson (par rapport au bateau).

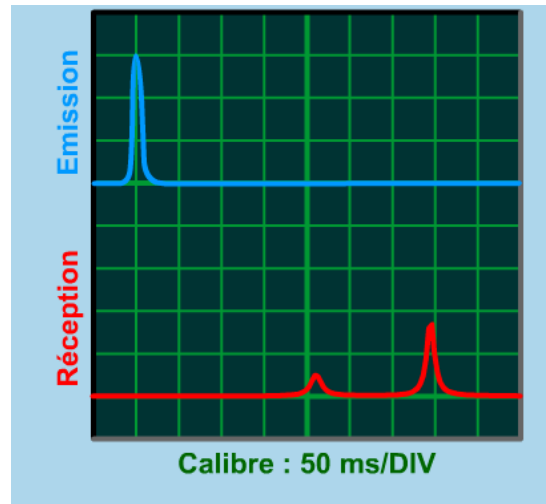
Application des ultrasons à l'étude des fonds marins.

• Un sonar classique est composé d'une sonde comportant un émetteur et un récepteur d'onde ultrasonore et d'un boîtier de contrôle ayant un écran qui visualise le relief des fonds sous-marins. La sonde envoie des salves d'ultrasons verticalement en direction du fond à des intervalles de temps réguliers ; cette onde ultrasonore se déplace dans l'eau à une vitesse constante v_{eau} . Quand elle rencontre un obstacle, une partie de l'onde est réfléchiée et renvoyée vers la source. La détermination du retard entre l'émission et la réception du signal permet de calculer la profondeur p .

• Cette technique permet par ailleurs de détecter la présence de bancs de poissons et de connaître leur profondeur.



• Le bateau ci-dessus, équipé du sonar, émet et reçoit les signaux suivants :



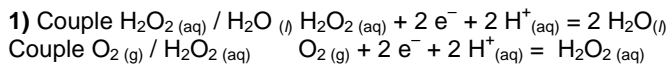
8) Justifier la présence des deux « pics » de réception.

9) Sachant que la profondeur du fond marin, pour la situation étudiée est, $p = 263 \text{ m}$ déterminer la valeur de v_{eau} en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

10) Déterminer la profondeur p' du banc de poisson (par rapport au bateau).

Correction DS n°2 TS11 19 octobre 2009

I. Détermination de la concentration initiale de la solution de peroxyde d'hydrogène



2)

Équation chimique		$2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$		
État initial	$x = 0$	$n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$	Excès	0
État en cours	$x(t)$	$n_0 - 2x$	Excès	x
État final	x_{max}	$n_0 - 2x_{\text{max}}$	Excès	x_{max}

3) Par définition, $V(\text{O}_2) = 10 \text{ L}$ puisque le flacon porte la mention « 10 volumes ».

4) Si la transformation est totale :

$$n(\text{O}_2) = x_{\text{max}} = \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m} = \frac{10}{25} = \mathbf{0,40 \text{ mol}}$$

5) D'après le tableau d'avancement, si la transformation est totale alors le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé, soit

$$n_0 - 2x_{\text{max}} = 0 \text{ ou } [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} \cdot V - 2x_{\text{max}} = 0 \text{ avec } x_{\text{max}} = \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m}$$

$$\text{Alors } [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} \cdot V - 2 \cdot \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m} = 0 \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 2 \cdot \frac{V(\text{O}_2)_{\text{max}}}{V_m} \cdot V$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 2 \times \frac{10}{25} \times 1,00 = \mathbf{0,80 \text{ mol.L}^{-1}}$$

6) Avant l'équivalence, MnO_4^- est réactif limitant, la solution est incolore. À 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.

7) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit d'après l'équation chimique :

$$\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

$$8) \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} \cdot V_0}{5} = \frac{C_1 \cdot V_{\text{eq}}}{2} \quad \boxed{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} = \frac{5 \cdot C_1 \cdot V_{\text{eq}}}{2 \cdot V_0}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{exp}} = \frac{5 \times 2,0 \times 10^{-1} \times 14,6}{2 \times 10,0} = \frac{10 \times 10^{-1} \times 14,6}{20,0} = \mathbf{7,3 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$9) [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{th}} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} > [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eq}}$$

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.

II. Étude cinétique de la dismutation du peroxyde d'hydrogène

1) 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.

$$2) n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x(t) \text{ donc } x(t) = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$$

$$3) v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$$

$$\text{soit } v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\left(\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n_t(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}\right)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2])}{dt}$$

comme $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ est constante, on obtient $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$

4) $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$ représente le **coefficient directeur de la tangente à la courbe représentative de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps**.

Ce coefficient directeur est « de moins en moins négatif » au cours du temps, donc il **augmente** (voir graphe).

Par contre $v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$ **diminue** au cours du temps à du signe « négatif ». Ainsi la vitesse volumique **la vitesse diminue**.

5) La concentration en réactifs est un **facteur cinétique**. Au début, la concentration en peroxyde d'hydrogène est élevée, la vitesse volumique de la transformation est grande. Au fur et à mesure de la consommation du peroxyde d'hydrogène, sa concentration diminue et donc la vitesse diminue.

6) Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle

l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

En considérant la transformation totale, $x_f = x_{\text{max}}$ le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé donc $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_{\text{max}} = 0$, alors $x_{\text{max}} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$

D'après la question 2., on a $n_t(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x(t)$

$$\text{soit } n_{t_{1/2}}(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x(t_{1/2}) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - 2 \cdot \frac{x_{\text{max}}}{2} = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2}$$

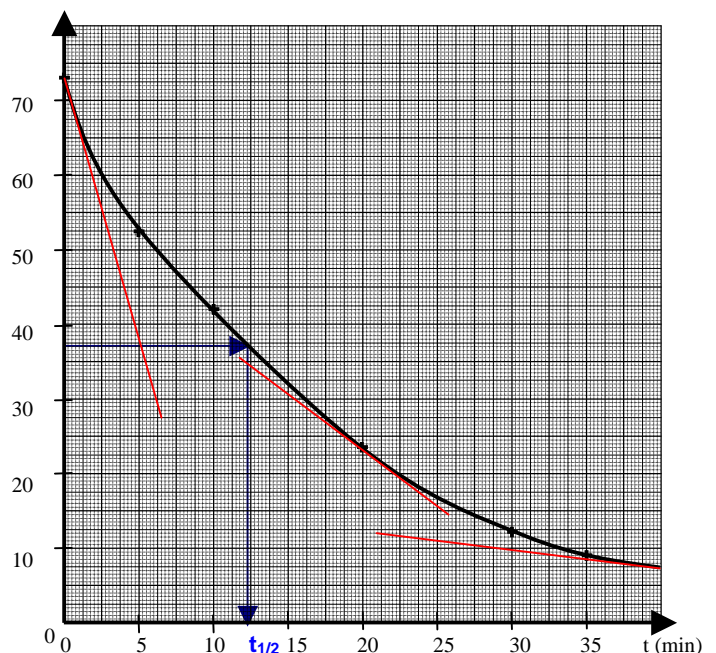
$$\text{finalement } \boxed{[\text{H}_2\text{O}_2]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2}}$$

Graphiquement, on détermine l'abscisse du point d'ordonnée

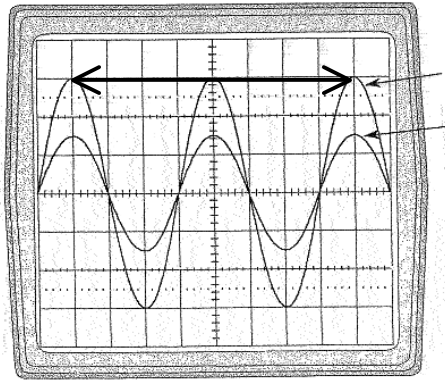
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{7,30 \times 10^{-2}}{2} = 3,65 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ . On trouve } t_{1/2} \text{ compris}$$

entre 12 et 13 minutes.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol.L⁻¹)



Exercice n°2: Deux applications des ondes ultrasonores (8 points)



1) fréquence des ultrasons émis sur l'oscillogramme, on mesure $2T = 8,0 \times 5 \mu\text{s}$ **$T = 20 \mu\text{s} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ s}$**

$$f = \frac{1}{T} \quad \text{avec } f \text{ en Hz et } T \text{ en s.}$$

$$f = \frac{1}{2,0 \times 10^{-5}} = 5,0 \times 10^4 \text{ Hz} = 5,0 \times 10^1 \text{ kHz.}$$

Remarque : $f > 20 \text{ kHz}$, il s'agit bien d'ondes ultrasonores.

2) La longueur d'onde λ appelée aussi **période spatiale de l'onde**, est la distance parcourue par l'onde à la célérité v pendant la durée T . ($\lambda = v \times T$)

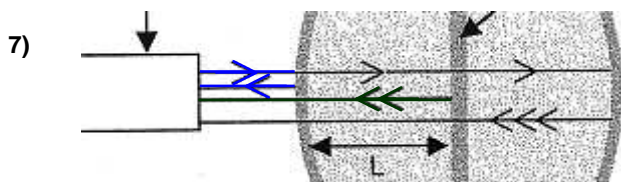
3) Les positions R_2 et R'_2 entre les 5 mises en phase consécutives sont séparées de 5 longueurs d'onde. Ainsi :
 $d' - d = 5 \lambda$ soit $5 \lambda = 6,3 - 2,8 = 3,5 \text{ cm}$
 $\lambda = 3,5 / 5 = 0,70 \text{ cm} = 7,0 \times 10^{-3} \text{ m.}$

4) Célérité des ultrasons dans l'air : $v = \frac{\lambda}{T} = \lambda \cdot f$
 $v = 7,0 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^4 = 3,5 \times 10^2 \text{ m.s}^{-1}$

Application des ultrasons à l'échographie du cerveau.

5) La durée Δt du parcours de l'onde dans l'hémisphère gauche est la différence des instants correspondant aux pics P_1 et P_2 :
 $\Delta t = 160 - 10,0 = 150 \mu\text{s.}$

6) Pour l'hémisphère droit on a de même, entre les pics P_2 et P_3 :
 $\Delta t = 310 - 160 = 150 \mu\text{s.}$
 Ainsi les deux hémisphères ont la même taille.



- À la date $t_1 = 10,0 \mu\text{s}$, le 1^{er} écho (pic P_1) est perçu, l'onde a parcouru une distance égale à $2d$.
- À la date $t_2 = 160 \mu\text{s}$, le 2nd écho (pic P_2) est perçu, l'onde a parcouru une distance égale à $2D = 2(d + L)$.
- Entre les dates t_1 et t_2 , donc pendant la durée $\Delta t = t_2 - t_1$, l'onde a parcouru la distance $2d + 2L - 2d = 2L$ dans le cerveau à la célérité $v = 1500 \text{ m.s}^{-1}$.

$$\text{Alors } v = \frac{2L}{\Delta t} \quad \text{ou} \quad L = \frac{v \cdot \Delta t}{2}$$

$$L = \frac{1500 \times 150 \times 10^{-6}}{2} = 1,13 \times 10^{-1} \text{ m} = 11,3 \text{ cm.}$$

8) Le premier pic de réception correspondant à la réflexion des ondes US due au banc de poisson. Le second pic de réception correspondant à la réflexion des ondes US due au fond marin.

9) On a ici : $v_{\text{eau}} = \frac{2p}{\Delta t}$

avec $p = 263 \text{ m}$

Δt est la durée séparant le pic d'émission et le second pic de réception:

$$\Delta t = 50 \times 7 = 3,5 \times 10^2 \text{ ms} = 3,5 \times 10^{-1} \text{ s}$$

$$v_{\text{eau}} = \frac{2 \times 263}{3,5 \times 10^{-1}} = 1,5 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

10) On a : $p' = v_{\text{eau}} \times \Delta t / 2$

avec Δt qui est la durée séparant le pic d'émission et le premier pic de réception : $\Delta t = 50 \times 4,2 = 2,1 \times 10^2 \text{ ms} = 2,1 \times 10^{-1} \text{ s}$

$$p' = 1,5 \times 10^3 \times 2,1 \times 10^{-1} / 2 = 1,6 \times 10^2 \text{ m.}$$