

DS N°3 de Chimie (3h)

Exercice n°1 : Oxydation du monoxyde de cobalt

Le tétraoxyde de tricobalt solide $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$ est un intermédiaire important dans la synthèse de cobalt métallique. On l'obtient par réaction entre le monoxyde de cobalt solide $\text{CoO}_{(s)}$ et le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(g)}$ (chauffage à l'air libre).

On peut approximer la composition de l'air à 20% en O_2 et 80% en N_2 (Les pourcentages sont des fractions molaires).

On se place à $T_0 = 850\text{ }^\circ\text{C}$, la constante d'équilibre à cette température vaut $K^\circ = 0,75$.

Dans un récipient fermé de volume $V_0 = 10,0\text{ L}$ initialement vide, on introduit une masse $m_1 = 75\text{ g}$ de $\text{CoO}_{(s)}$ puis on branche un tuyau d'air comprimé (considéré comme un gaz parfait) jusqu'à équilibrer la pression à $P_0 = 14\text{ bar}$.

Partie 1 : Etude de la réaction dans un récipient de volume V_0

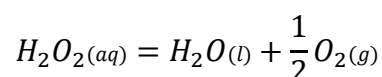
1. Ecrire et équilibrer l'équation de réaction permettant d'obtenir le tétraoxyde de tricobalt $\text{Co}_3\text{O}_{4(s)}$.
2. Calculer la masse molaire monoxyde de cobalt.
3. Exprimer puis calculer la quantité de matière n_1 de monoxyde de cobalt initiale.
4. Exprimer puis calculer la quantité de matière n_{air} introduite dans le récipient. En déduire la quantité de dioxygène n_2 .
5. Etablir le tableau d'avancement (en quantité de matière) de la réaction.
6. Exprimer puis calculer le quotient réactionnel à l'état initial.
7. En déduire dans quel sens évolue le système chimique.
8. Montrer que l'avancement à l'équilibre vaut $\xi_f = 0,16\text{ mol}$.
9. Déterminer la masse m_3 de tétraoxyde de tricobalt solide produite.

Partie 2 : Influence du volume du récipient sur l'avancement final

- 10.** Partant des mêmes quantités de matière initiales $n_1 = 1,0$ mol et $n_2 = 0,30$ mol à la même température T_0 , montrer que la réaction n'a pas lieu pour un volume de récipient $V > V_2$. Exprimer puis calculer V_2 .
- 11.** Partant des mêmes quantités de matière initiales $n_1 = 1,0$ mol et $n_2 = 0,30$ mol à la même température T_0 , montrer qu'il est possible d'aboutir à une rupture d'équilibre (le réactif solide est entièrement consommé avant que la réaction n'atteigne l'état d'équilibre) pour un volume de récipient $V < V_1$. Exprimer puis calculer V_1 .
- 12.** Représenter graphiquement l'avancement final en fonction du volume V de l'enceinte, toujours pour les mêmes quantités de matière et à la même température. Indiquer les domaines correspondant à l'absence de réaction, à une réaction équilibrée, ou à une rupture d'équilibre.

Données :Masses molaires : $M(\text{Co}) = 59 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ **Exercice n°2 : Dismutation de l'eau oxygénée**

Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (plus communément appelé eau oxygénée) est capable de réagir sur lui-même selon une réaction de dismutation, selon l'équation bilan :



On réalise la réaction précédente à $T_1 = 25^\circ\text{C}$ en titrant des micro-prélèvements (*cf. Partie 2*) à intervalle de temps régulier pour déterminer la concentration en $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ au cours du temps. Le tableau suivant donne les résultats de mesures effectués.

t(min)	0	5	10	20	30	35
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol.L^{-1}	$7,30 \times 10^{-2}$	$5,3 \times 10^{-2}$	$4,20 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$0,90 \times 10^{-2}$
$\ln([\text{H}_2\text{O}_2])$	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
$1/[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol^{-1}L	13,7	18,9	23,8	41,6	83,3	111,1

Partie 1 : Suivi cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée

1. On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration de peroxyde d'hydrogène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée.
2. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et la résoudre avec la condition initiale $[\text{H}_2\text{O}_2](t=0) = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$.
3. Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et la résoudre avec la condition initiale $[\text{H}_2\text{O}_2](t=0) = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$.
4. Déterminer si l'ordre global de la réaction est 1 ou 2 par une méthode graphique (2 courbes à tracer sur le papier millimétré fourni en annexe). Montrer que la valeur approchée de la constante de vitesse est $k = 6,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.
5. Donner la définition du temps de demi-réaction. Déterminer son expression en fonction de k puis faire l'application numérique. (*En cas d'échec à Q4, supposer un ordre 1 pour la réaction*).
6. Déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction et vérifier la cohérence avec la question 5.

Pour ralentir la cinétique de dismutation, on place la bouteille d'eau oxygénée au réfrigérateur à la température $T_2 = 8^\circ\text{C}$, l'énergie d'activation de la réaction vaut $E_a = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

7. Donner la loi d'Arrhenius en explicitant les noms et les unités de chacun des termes de l'équation.
8. Déterminer la constante de vitesse k' de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée à $T_2 = 8^\circ\text{C}$. En déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}'$ et conclure.

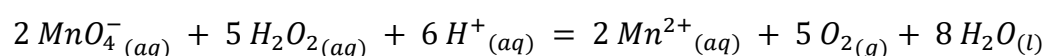
Partie 2 : Titrage des micro-prélèvements pour le suivi cinétique

Pour réaliser le suivi cinétique (*cf. Partie 1*) de la concentration en eau oxygénée C_1 dans la bouteille. On titre une série de micro-prélèvements à intervalle régulier de volume $V_1 = 1,0$ mL.

La solution titrante est une solution de permanganate de potassium (violette en solution) à la concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les ions manganèse Mn^{2+} sont incolores en solution.

Par ailleurs, avant de réaliser un titrage, on ajoute au micro-prélèvement un volume d'eau distillée d'environ 20 mL et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

L'équation de réaction support du titrage est la suivante :



9. Pourquoi ajoute t'on de l'eau distillée et quelques gouttes d'acide sulfurique au micro-prélèvement avant le titrage ?
10. Faire un schéma du dispositif de titrage.
11. De quel type de titrage s'agit-il ? Comment repérer l'équivalence dans ce titrage ?
12. Définir les proportions stœchiométriques. Donner la relation à l'équivalence entre la concentration en eau oxygénée dans le miro-prélèvement C_1 , le volume du miro-prélèvement V_1 , la concentration de la solution titrante de permanganate de potassium C_2 , le volume équivalent V_{eq} et certains coefficients stœchiométriques de l'équation de réaction support du titrage.

On réalise le titrage précédent, on trouve expérimentalement un volume équivalent $V_{eq} = 16,8$ mL.

13. Déterminer la concentration en eau oxygénée dans le micro-prélèvement.
14. Citer une difficulté expérimentale pour la réalisation de ce titrage.

NOM Prénom :

