

Corrigé exercice 8

DÉCOMPOSITION DE L'EAU OXYGÉNÉE

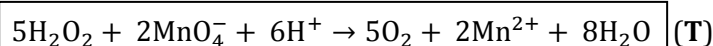
1) On constate que H_2O_2 apparaît dans deux couples d'oxydoréduction : c'est l'oxydant du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et le réducteur du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

L'eau oxygénée peut donc réagir sur elle-même, c'est-à-dire se décomposer, pour donner H_2O et O_2 . On notera **(R)** cette réaction dont on étudie la cinétique :

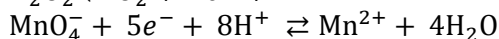
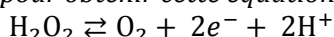
(R)	$2\text{H}_2\text{O}_2$	\rightarrow	$2\text{H}_2\text{O}$	+	O_2
À $t = 0$	C_0		solvant		0
À t	$C_0 - 2x$		solvant		gaz dégagé

Vocabulaire : il s'agit d'une réaction de **dismutation** de H_2O_2 .

2) L'eau oxygénée peut être dosée par l'ion permanganate en milieu acide selon la réaction de titrage (réaction **T**) d'équation chimique :



Rappel : pour obtenir cette équation, écrire d'abord les demi-équations électroniques :



... puis multiplier la première par 5 et la deuxième par 2 et les ajouter, dans le but de faire disparaître les électrons (particules échangées).

3) On note V_p le volume de chacun des prélèvements que l'on dose. La quantité de matière de H_2O_2 dans un prélèvement réalisé à l'instant t est alors :

$$n_p = (C_0 - 2x)V_p$$

Si on note C_t la concentration de la solution de permanganate titrante, la quantité apportée à l'équivalence vaut $n_t = C_t V$, où V est le volume reporté dans le tableau de valeurs fourni. Cette quantité est la quantité juste nécessaire pour doser l'eau oxygénée du prélèvement et correspond donc aux proportions stœchiométriques de la réaction **(T)**, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{n_p}{5} = \frac{n_t}{2}$$

On en déduit :

$$C_0 - 2x = \frac{5 C_t}{2 V_p} \times V \quad (1)$$

On veut vérifier que la réaction **(R)** est du premier ordre. On **intègre** donc de manière habituelle l'équation différentielle $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$, ce qui donne :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = C_0 - 2x = C_0 \exp(-2kt)$$

Remarquez le facteur 2 dans l'exponentielle, qui est dû au nombre stœchiométrique -2 de l'eau oxygénée dans la réaction de décomposition ; le temps de demi-réaction serait dans ce cas : $\tau = \frac{\ln 2}{2k}$.

Comme l'équation chimique de la réaction de décomposition n'était pas inscrite dans l'énoncé, on aurait pu très bien choisir d'écrire $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$, ce qui aurait évité ce facteur 2...

On **convertit** cette relation grâce à l'équation (1), de manière à faire apparaître le volume V qui figure dans le tableau de valeurs.

$$\frac{5 C_t}{2 V_p} \times V = C_0 \exp(-2kt)$$

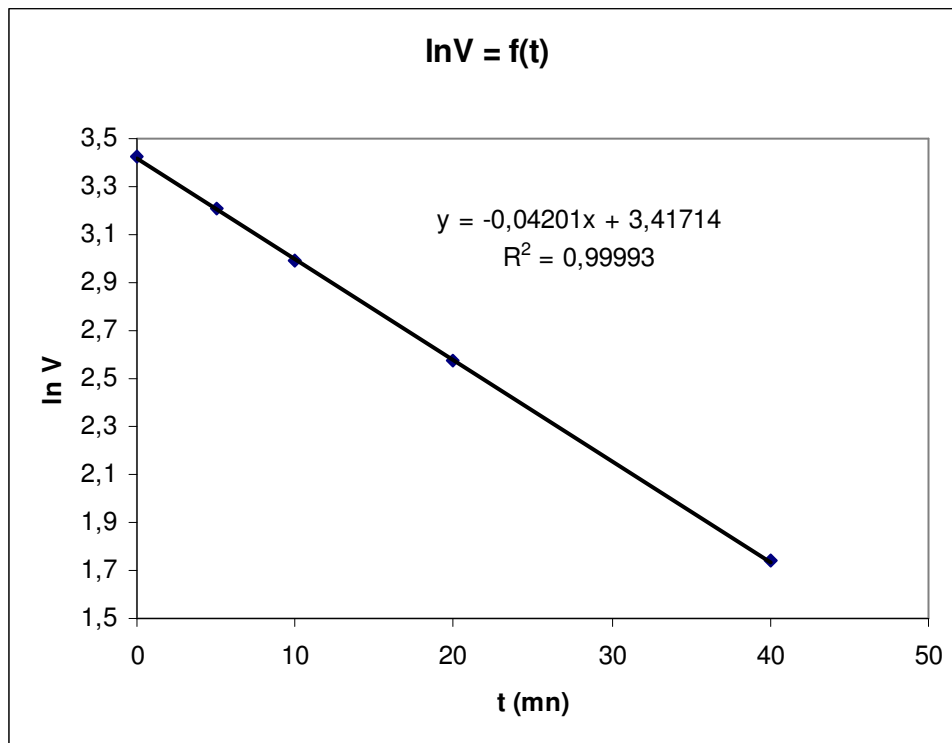
...soit :

$$V = \frac{2C_0V_p}{5C_t} \exp(-2kt)$$

Cette expression se **linéarise** (on divise par $V^0 = 1 \text{ mL}$ avant de prendre le logarithme afin qu'il n'y ait pas de dimension) en :

$$\ln V = \lambda - 2kt$$

Il faut donc porter $\ln V$ en fonction du temps et vérifier si les points sont alignés :



L'alignement est très bon : il n'y a pas de courbure apparente, les points sont tous très proches de la droite de régression, et le coefficient de corrélation est excellent : $R^2 = 0,99993$.

Ceci valide l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1.

De plus, la pente donne :

$$-2k = -0,042 \text{ mn}^{-1}$$

D'où :

$$k = 0,021 \text{ mn}^{-1}$$

La vitesse initiale vaut :

$$v_0 = kC_0 = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$$