

Problème I-1 – Etude cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée
Énoncé

En présence de perchlorure de fer jouant le rôle de catalyseur, l'eau oxygénée H_2O_2 en solution aqueuse se décompose suivant la réaction de dismutation :



On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction à 300 K. Pour cela, on effectue sur le mélange réactionnel des prélèvements échelonnés dans le temps et on dose immédiatement H_2O_2 restant à l'aide d'une solution de permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-). On opère en milieu acide (pH voisin de 0) : MnO_4^- est réduit en Mn^{2+} .

A chaque essai, on opère sur 10 cm^3 de prélèvement et on utilise $v \text{ cm}^3$ de la solution de permanganate pour doser l'eau oxygénée restante. On désigne par C_0 la concentration initiale en H_2O_2 et par C_1 la concentration de la solution de permanganate. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de v obtenues à différents instants :

t (en s)	0	180	360	540	720	900
v (en cm^3)	12,3	8,4	6,1	4,1	2,9	2,0

I-1 Nombre d'oxydation

- a-** Quels sont les nombres d'oxydation du manganèse Mn dans MnO_4^- ; Mn^{2+} . Justifier.
- b-** Préciser le nombre d'oxydation de O dans H_2O_2 . Pourquoi parle-t-on de dismutation de H_2O_2 ?

I-2 Réaction du dosage

- a-** Donner l'équation-bilan de la réaction de dosage de H_2O_2 par MnO_4^- en **indiquant clairement** la variation des nombres d'oxydation pour les éléments concernés.



- b-** Pourquoi peut-on dire qu'il s'agit d'une réaction de dosage ? Justifier.
- c-** Montrer que la concentration molaire volumique C en H_2O_2 est proportionnelle au volume v de solution de permanganate versé.

I-3 Etude cinétique de la décomposition de H_2O_2

- a-** On postule un ordre 1 par rapport à H_2O_2 ; établir la relation existant entre le volume v à t , le volume v_0 à $t=0$, la constante de vitesse k et le temps t .
- b-** Vérifier *graphiquement* l'ordre de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.
- c-** En déduire la valeur de la constante de vitesse k , à la température T et le temps de demi-réaction.
- d-** On mesure à 400 K une constante de vitesse de l'ordre de 10^{-2} (unité à préciser). Déterminer l'énergie d'activation.

Correction :
1 Nombre d'oxydation

$$\sum \text{nbre d'éléments} \times \text{n.o.} = \text{charge globale}$$

avec n.o. (O) = - II et n.o. (H) = + I en général

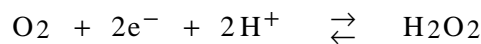
On en déduit : n.o. (Mn) = + II dans Mn^{2+} ; n.o. (Mn) = + VII dans MnO_4^-

n.o. (O) = -I dans H_2O_2 (exception pour O)

On parle de dismutation de H_2O_2 car l'élément O voit son nombre d'oxydation augmenter de - I à 0 et simultanément diminuer de -I à -II.

2 Réaction de dosage

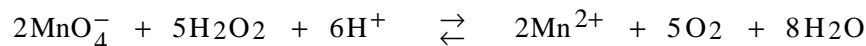
On a les demi-équations rédox :



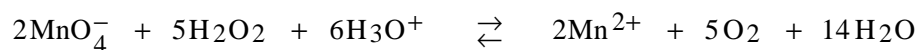
et



d'où l'équation- bilan :



ou



Pour qu'il s'agisse d'une réaction, il faut que cette réaction soit rapide et totale. On ne peut rien dire sur la cinétique de cette réaction mais sa constante d'équilibre vaut :

$$\log K^\circ(T) = \frac{1,51 - 0,68}{0,06} \times 10 = 138 !!!$$

Cette expression se déduit de l'égalité des potentiels d'oxydoréduction à l'équilibre pour chacun des couples en présence :

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{p_{\text{O}_2} / p^\circ}{[\text{H}_2\text{O}_2] / c^\circ}$$

et

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,06}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

en regroupant le terme $\frac{0,06}{5} \cdot \log$ qui fait apparaître $K^\circ(T)$.

A l'équivalence on a :

$$2 n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5 n_{\text{MnO}_4^-}$$

$$\text{soit } 2 \cdot C \cdot V = 5 \cdot C_1 \cdot v$$

$$\text{soit } C = \frac{5 \cdot C_1 \cdot v}{2 \cdot V} \text{ avec } V = 10 \text{ mL.}$$

On suppose un ordre de 1 :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\text{soit } -\frac{dC}{C} = k \cdot dt \text{ et après intégration :}$$

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k \cdot t \text{ ou } -\ln\left(\frac{v}{v_0}\right) = k \cdot t$$

3- On trace alors $\ln v$ qui doit être d'après ce qui précède une droite de pente $-k$.

Tableau de mesure :

t (s)	180	360	540	720	900
$\ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$	- 0,381	- 0,701	- 1,099	- 1,445	- 1,816

4- On détermine graphiquement : $k = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 300 K ;

Le temps de demi-réaction obtenu pour $C = \frac{C_0}{2}$ soit $v = \frac{v_0}{2}$ ou pour un ordre 1 :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 342 \text{ s.}$$

5- D'après la loi d'Arrhénius :

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right),$$

$$\text{on a : } \ln\left[\frac{k(400)}{k(300)}\right] = -\frac{E_a}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{300}\right)$$

$$\text{soit : } E_a = 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$