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

Enoncé

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 :

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2$$

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 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.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

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.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

Etude cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée

Problème I-1

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 :

$$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftarrows H_2O_2$$

et

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

d'où l'équation- bilan :

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightleftarrows 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

ou

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H_3O^+ \rightleftarrows 2Mn^{2+} + 5O_2 + 14H_2O$$

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 :

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

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

$$E_{O_2/H_2O_2} = E°_{O_2/H_2O_2} + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{pO_2/p°}{[H_2O_2]/c°}$$

et

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E°_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,06}{5}\cdot log\frac{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

en regroupant le terme $\frac{0,06}{10}\cdot log$ qui fait apparaître K°(T).

A l'équivalence on a :

$$2\,n_{H_2O_2} = 5n_{MnO_4^-}$$

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

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

On suppose un ordre de 1 :

$$v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k\cdot[H_2O_2]$$

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

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

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 = 2,02.10^{-3} s^{-1} à 300 K ;

Le temps de demi-réaction obtenu pour $C = \frac{C_0}{2}$ soit $v = \frac{v0}{2}$ ou pour un ordre 1 :

$$\tau_{1/2} = \frac{ln2}{k} = 342 \text{ s.}$$

5- D'après la loi d'Arrhénius :

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

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

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

Claude ANIES
© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Fichier généré pour Visiteur (), le 31/05/2021