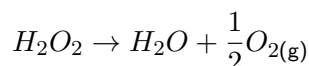


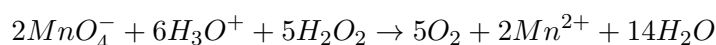
## ★ ER ★ Décomposition de l'eau oxygénée

On se propose d'étudier **la cinétique de la réaction** de décomposition de l'eau oxygénée à une température  $T$  fixée. 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 :



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 travaille en milieu acide (pH voisin de zéro) :  $MnO_4^-$  est réduit en  $Mn^{2+}$  par  $H_2O_2$  suivant la réaction :



À chaque essai, on opère sur  $v_0 = 10 \text{ cm}^3$  de prélèvement et on utilise  $v_{1,\text{éq}} \text{ cm}^3$  de la solution de permanganate **pour doser l'eau oxygénée restante**.

On désigne par  $C$  la concentration à un instant  $t$  en  $H_2O_2$  et par  $C_1$  la concentration de la solution de permanganate.

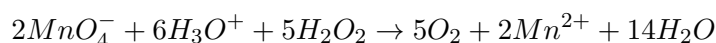
Le tableau ci-dessous donne les valeurs de  $v_{1,\text{éq}}$  obtenues à différents instants :

$t \text{ (s)}$	0	180	360	540	720	900
$v_{1,\text{éq}} \text{ (cm}^3\text{)}$	12,3	8,4	6,1	4,1	2,9	2,0

- 1) Montrer que la concentration  $C$  en  $H_2O_2$  est proportionnelle au volume  $v_{1,\text{éq}}$  de solution de permanganate versé.
- 2) On postule un ordre 1 par rapport à  $H_2O_2$  ; établir la relation existant entre le volume  $v_{1,\text{éq}}$  à  $t$ , le volume  $v_0$  à  $t = 0$ , la constante de vitesse  $k$  et le temps  $t$ .
- 3) Vérifier par régression linéaire l'ordre de dismutation de l'eau oxygénée.
- 4) En déduire la valeur de la constante  $k$  à la température  $T$  et le temps de demi-réaction.

### Solution

- 1) La réaction de dosage est :



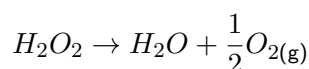
À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportion stoechiométriques :

$$\frac{n_{\text{éq}}(MnO_4^-)}{2} = \frac{n_0(H_2O_2)}{5} \Leftrightarrow \frac{C_1 \cdot v_{1,\text{éq}}}{2} = \frac{C \cdot v_0}{5}$$

On a donc :  $C = \frac{5}{2} \cdot \frac{C_1}{v_0} \cdot v_{1,\text{éq}} = K \cdot v_{1,\text{éq}}$

→ la concentration molaire volumique en  $H_2O_2$  est proportionnelle au volume  $v_{1,\text{éq}}$  de solution de permanganate versé.

- 2) On postule une cinétique d'ordre 1 par rapport à  $H_2O_2$  pour la réaction de décomposition de l'eau oxygénée :



La vitesse de cette réaction de dismutation s'écrit donc de deux manières possibles :

$$\left. \begin{aligned} v &= -\frac{d[H_2O_2]}{dt} \\ v &= k \cdot [H_2O_2] \end{aligned} \right\} \Rightarrow -\frac{dC}{dt} = k \cdot C \Leftrightarrow \frac{dC}{C} = -k \cdot dt$$

Puisque d'après **1)** on a  $C = K \cdot v_{1, \text{éq}}$ , on en déduit :

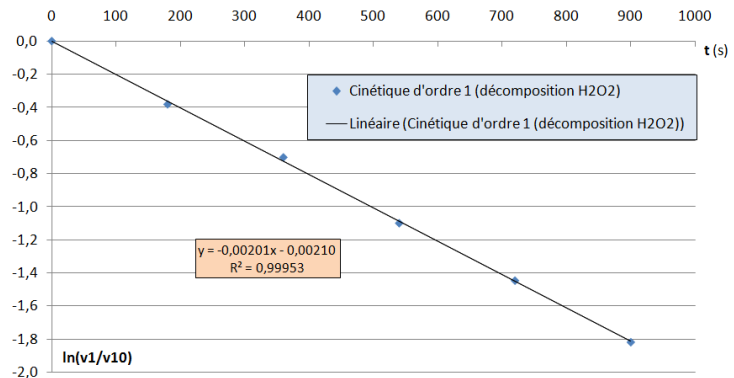
$$\frac{dv_{1, \text{éq}}}{v_{1, \text{éq}}} = -k \cdot dt$$

En intégrant entre  $t = 0$  et l'instant  $t$  :

$$\int_{v_{1, \text{éq}}(0)}^{v_{1, \text{éq}}(t)} \frac{dv_{1, \text{éq}}}{v_{1, \text{éq}}} = \int_0^t -k \cdot dt$$

on obtient :  $\ln \left( \frac{v_{1, \text{éq}}(t)}{v_{1, \text{éq}}(0)} \right) = -k \cdot t$  (\*)

**3)** Par régression linéaire, avec Excel (ou Regressi ou une calculatrice bien utilisée), on obtient le coefficient de corrélation vaut :  
 $R = r^2 = 0,9995$   
**La cinétique d'ordre 1 est bien vérifiée.**



**4)** On a :  $\begin{cases} a = -2,01 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ b = -2,1 \cdot 10^{-3} \simeq 0 \end{cases}$

Le coefficient directeur de la droite  $a = -k$  donne la constante de vitesse :

$$k = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié du réactif a disparu.  
 Donc, lorsque  $t = t_{1/2}$  :

$$C(t_{1/2}) = \frac{C(0)}{2} \xrightarrow{\mathbf{1)}} v_{1, \text{éq}}(t_{1/2}) = \frac{v_{1, \text{éq}}(0)}{2} \xrightarrow{(*)} \ln \left( \frac{v_{1, \text{éq}}(t_{1/2})}{v_{1, \text{éq}}(0)} \right) = \ln \left( \frac{1}{2} \right) = -k \cdot t_{1/2}$$

Soit :  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \simeq 345 \text{ s}$