

**Module LC104 « La chimie, l'énergie et le vivant »**

Examen de septembre 2005

(Durée de l'examen : 2 heures.

Seules les calculatrices non graphique et non programmables sont autorisées.

Les documents interdits.)

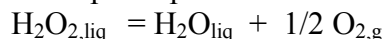
**L'eau oxygénée**

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est un produit de première importance car ses propriétés oxydantes fortes la font utiliser comme antiseptique, stérilisant ou encore dans la dépollution des eaux. On se propose d'étudier certaines caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de ce composé.

**I) Thermodynamique**

1) Définissez l'enthalpie standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}$  et écrivez la réaction correspondante.

2) L'eau oxygénée se décompose spontanément selon la réaction:



Calculez l'enthalpie standard de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}$  connaissant les enthalpies standard de formation de  $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}$  ( $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}) = -188 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et de  $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$  ( $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}) = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

3) Les entropies standard absolues à 300 K, de  $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}$ , de  $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$  et de  $\text{O}_{2,\text{g}}$  sont respectivement 143, 70 et 205  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Calculez la variation d'entropie standard de la réaction de décomposition. Quelle justification donnez vous au signe (+ ou -) de cette variation?

4) Déduisez des résultats des questions 2 et 3 la variation d'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée à 300 K. Le résultat justifie-t-il le terme "spontanément" utilisé à la question 2? Explicitez votre réponse.

5) Exprimez la constante d'équilibre, K, de la réaction de décomposition telle qu'elle est écrite à la question 2. Rappelez la relation liant  $\Delta_r G^\circ$  à K, et calculez K à 300 K. Quelle signification donnez vous à la valeur obtenue?

**II) Oxydo-réduction**

L'eau oxygénée intervient dans deux couples redox:

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ :  $E^\circ_1 = 0,68 \text{ V}$ , et

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ :  $E^\circ_2 = 1,78 \text{ V}$

1) Montrez que dans l'un des couples  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un oxydant et dans l'autre un réducteur.

2) Ecrivez et équilibrez en milieu acide les demi-réactions redox correspondant à chacun des couples.

3) Ecrivez et équilibrez la réaction thermodynamiquement favorisée entre ces deux couples.

4) Calculez le  $\Delta_r G^\circ$  de cette réaction et la constante d'équilibre qui lui est liée.

### III) Acidité

$\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}$  en solution aqueuse est un acide très faible de  $\text{pK}_a = 12$ .

- 1) Ecrire la réaction de dissociation acido-basique de l'eau oxygénée.
- 2) Calculez le pH d'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}$  à 20% en masse ( $\sim 6 \text{ Mol.L}^{-1}$ ). La concentration élevée en eau oxygénée de la solution pourrait-elle amener à contester la validité de ce calcul? Explicitez clairement votre réponse.
- 3) Les potentiels standard des couples redox de l'eau oxygénée sont-ils affectés lorsque le milieu est tamponné à  $\text{pH} = 6$ ? Cela a-t-il une influence sur la constante d'équilibre de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}$ ?

### IV) Cinétique

L'énergie d'activation, qu'on notera ici  $E$ , de la réaction de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}$  dans l'eau est de  $75 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à température ambiante (T.A.).

- 1) Comment peut-on définir l'énergie d'activation d'une réaction?
- 2) Donnez l'expression de la constante de vitesse de la réaction en fonction de  $E$ , de  $T$  et d'une constante que l'on définira.
- 3) En présence de l'enzyme catalase, l'énergie d'activation de la même réaction n'est plus que de  $30 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à température ambiante.  
Quel rôle joue l'enzyme dans la réaction? Par quel facteur est multipliée la vitesse de la réaction lorsqu'on ajoute cette enzyme?
- 4) Si la réaction de décomposition était une réaction élémentaire, quel serait l'ordre de la réaction?

$$R = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad 2,3 \text{ RT/F} = 0,060 \text{ V à T.A.}$$

(on rappelle que l'inclusion du facteur 2,3 permet d'utiliser les logarithmes décimaux au lieu des logarithmes naturels)