

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

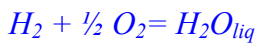
CORRIGE

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène (H_2O_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.

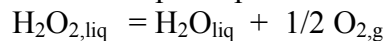
I) Thermodynamique

- 1) Définissez l'enthalpie standard de formation de $H_2O_{2,liq}$ et écrivez la réaction correspondante.

C' est la chaleur libérée ou absorbée à pression constante lors de la formation d 'un corps à partir de ses éléments pris dans leur état standard sous 1 bar à la température T



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



Calculez l'enthalpie standard de décomposition de $H_2O_{2,liq}$ connaissant les enthalpies standard de formation de $H_2O_{2,liq}$ ($\Delta_f H^\circ(H_2O_{2,liq}) = -188 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et de H_2O_{liq} ($\Delta_f H^\circ(H_2O_{liq}) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(H_2O_l) - \Delta_f(H_2O_{2,l}) = -286 - (-188) = -98 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- 3) Les entropies standard absolues à 300 K, de $H_2O_{2,liq}$, de H_2O_{liq} et de $O_{2,g}$ sont respectivement 143, 70 et 205 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Calculez la variation d'entropie standard de la réaction de décomposition. Quelle justification donnez vous au signe (+ ou -) de cette variation?

$$\Delta_r S^\circ = \frac{1}{2} S^\circ(O_2) + S^\circ(H_2O_l) - S^\circ(H_2O_2l) = 205/2 + 70 - 143 = 29,5 \text{ J.mol}^{-1} K^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ > 0$ car le désordre augmente

- 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.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -98000 - 300 \times 29,5 = -106850 \text{ J.mol}^{-1}$$

$\Delta_r G^\circ < 0$ donc la réaction est thermodynamiquement spontanée.

- 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?

$$K = \frac{a_{O_2}^{1/2} \cdot a_{H_2O}}{a_{H_2O_2,l}} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$
$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{42} = 3,9 \cdot 10^{18}$$

K est très élevée donc la réaction est quasi totale.

II) Oxydo-réduction

L'eau oxygénée intervient dans deux couples redox:

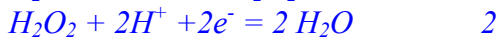
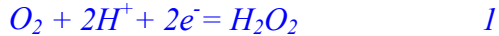
O_2/H_2O_2 : $E^\circ_1 = 0,68$ V, et

H_2O_2/H_2O : $E^\circ_2 = 1,78$ V

- 1) Montrez que dans l'un des couples H_2O_2 est un oxydant et dans l'autre un réducteur.

La convention d'écriture des couples permet de dire que dans le premier couple H_2O_2 est à droite c'est un réducteur dans le second couple H_2O_2 est écrit à gauche c'est l'oxydant

- 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.

L'oxydant le plus fort (E° le plus élevé) réagit avec le réducteur le plus fort (E° le plus faible)



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

$$\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -2 \times 96500 \times 1,1 = -212,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K' = 3 \times 10^{37} = K^2 \text{ ce que le calcul vérifie à peu près.}$$

III) Acidité

$H_2O_{2,liq}$ en solution aqueuse est un acide très faible de $pK_a = 12$.

- 1) Ecrire la réaction de dissociation acido-basique de l'eau oxygénée.



- 2) Calculez le pH d'une solution de $H_2O_{2,liq}$ 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.

L'acide est très faible ($\alpha \ll 10\%$)

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c = 6 - \frac{1}{2} \log 6 = 5,61$$

Mais ici il n'est pas correct de confondre activité et concentration car c est très élevé et $a = \gamma c$.

- 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 $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{liq}}$?

$$\text{Couple 1 : } E_1 = E^\circ_1 + 0,03 \log \frac{p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}} = E'^\circ_1 + 0,03 \log \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$\text{avec } E'^\circ_1 = E^\circ_1 - 0,06 \text{pH}$$

$$\text{Couple 2 : } E_2 = E^\circ_2 + 0,03 \log \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E'^\circ_2 + 0,03 \log \frac{a_{\text{H}_2\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$\text{Avec } E'^\circ_2 = E^\circ_2 - 0,06 \text{pH}$$

Donc les potentiels standards apparents dépendent du pH.

$$E'^\circ_2 - E'^\circ_1 = E^\circ_2 - E^\circ_1 \text{ donc } \Delta E^\circ \text{ ne change pas donc } K \text{ ne change pas}$$

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 $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante (T.A.).

- 1) Comment peut-on définir l'énergie d'activation d'une réaction ?

L'énergie d'activation est l'énergie à laquelle il faut porter le ou les réactifs pour qu'ils puissent se transformer ou pour obtenir un complexe activé

- 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.

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

- 3) En présence de l'enzyme catalase, l'énergie d'activation de la même réaction n'est plus que de $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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 ?

L'enzyme abaisse l'énergie d'activation, joue le rôle d'un catalyseur

$$k_1 = A e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

$$k_2 = A e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{(E_2 - E_1)}{RT}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 6,75 \cdot 10^7$$

la vitesse est multipliée par environ 10^8

- 4) Si la réaction de décomposition était une réaction élémentaire, quel serait l'ordre de la réaction ?

Dans une réaction élémentaire l'ordre est égal à la moléularité donc ordre 1 mais c'est impossible car à l'échelle de la molécule $\frac{1}{2} O_2$ n'existe pas.

Cette réaction traduit donc un bilan global et si l'expérience conduit à un ordre par rapport à H_2O_2 égal à 1 cela implique un processus en plusieurs étapes où l'étape lente est moléculaire.

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

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