

## Autour de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution liquide oxydante fréquemment utilisée comme désinfectant ou décolorant. Mais son utilisation pose des problèmes de pollution. L'eau de Javel contient du chlore qui, libéré tout au long de sa production, de son utilisation puis de son rejet avec les eaux domestiques, peut être très préjudiciable à l'environnement. Une fois dans l'air, le chlore peut réagir avec d'autres molécules organiques et se convertir en organochlorés, particulièrement toxiques et persistants dans notre environnement. Nous verrons dans ce sujet quelles alternatives ont été trouvées.

Toutes les parties sont indépendantes.

### I. Préparation de l'eau de Javel

On donne en annexe 1 le diagramme E-pH du chlore pour une concentration de tracé égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les seules espèces à considérer sont  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Cl}_2$  en solution aqueuse.

**Données à 298 K et à pH = 0 :**

$$E^\circ_1(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,4 \text{ V} ; E^\circ_2(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}) = 1,6 \text{ V}.$$

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

**Q1.** Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces du chlore.

**Q2.** On considère une solution de dichlore. Que se passe-t-il si on augmente le pH jusqu'à une valeur comprise entre  $\text{pH}_A$  et  $\text{pH}_B$  ? Ecrire une équation pour la réaction correspondante.

**Q3.** Donner la pente de la droite (AB).

**Q4.** Déterminer le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ .

**Q5.** Déterminer le potentiel standard  $E^\circ_3$  du couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ .

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium  $\text{NaClO}$  et de chlorure de sodium ; elle est préparée par la réaction directe entre du dichlore et de l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ).

**Q6.** Ecrire une réaction de formation de l'eau de Javel.

**Q7.** Que se passe-t-il si on mélange de l'eau de Javel avec un détergent acide ? Quel est le gaz toxique qui se dégage ? Que pouvez-vous en conclure ?

Le chlorure de sodium solide NaCl est un produit secondaire de la synthèse de l'eau de Javel. Dans ces cristaux ioniques, les anions chlorure forment un arrangement cubique à faces centrées et les cations sodium occupent les sites octaédriques.

**Données :**

Le paramètre de la maille  $a = 600 \text{ pm}$ .

Masses molaires :  $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{Cl}} = 35 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

**Q8.** Représenter en perspective la maille de NaCl en différenciant les ions. Vous indiquerez précisément la localisation des sites octaédriques.

**Q9.** Déterminer le nombre de motif par maille puis la coordinence du sodium et du chlore.

**Q10.** Donner un ordre de grandeur de la masse volumique de NaCl.

**Q11.** Ecrire la relation de tangence des anions et des cations.

**Q12.** En considérant que les anions ne doivent pas être tangents, donner l'inégalité vérifiée par le rayon des anions chlorure.

**Q13.** Dédurre des deux questions précédentes la valeur limite de  $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}}$ .

## **2. Dosage indirect de l'eau de Javel**

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litres et mesuré à 0°C et sous  $1,0.10^5 \text{ Pa}$ , de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite dans cette partie vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel présentée dans l'annexe 2.

On part de la solution commerciale que l'on dilue 10 fois. Soit  $S_0$  la solution obtenue.

### **Principe du dosage :**

Lors du dosage indirect, on ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel.

Le diiode, obtenu par réaction entre les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et iodure  $\text{I}^-$ , est ensuite dosé par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

### **Données à 298 K et à pH = 0 :**

$$E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,4 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{aq})}) = 2,0 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,5 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 0,1 \text{ V}$$

$$R = 8, \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

### **Protocole expérimental du dosage**

Pour effectuer ce dosage, on introduit, dans cet ordre, dans un erlenmeyer  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$ ,  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de la solution d'iodure de potassium de concentration  $c_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2 \text{ mL}$  de solution d'acide chlorhydrique à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ . On dose ensuite le diiode formé à l'aide de la solution de thiosulfate de

sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de concentration  $c_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent  $V_E = 20 \text{ mL}$ .

**Q14.** Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est très important ?

**Q15.** Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  et  $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ .

**Q16.** En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage.

Justifier le fait qu'elle est quasi-totale.

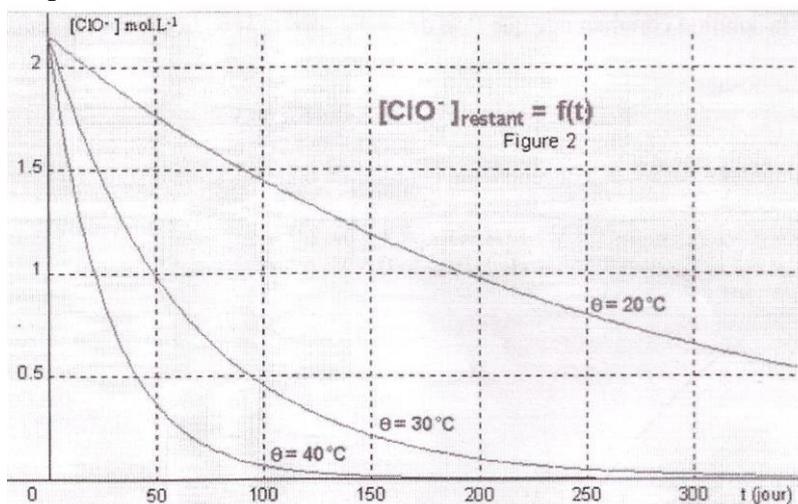
**Q17.** En déduire une relation entre la quantité de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.

**Q18.** Ecrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.

**Q19.** Calculer la quantité de matière de diiode présent dans 10 mL de la solution  $S_0$  puis celle des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ .

**Q20.** En déduire la concentration des ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette (annexe 2).

**Q21.** La figure ci-dessous représente l'évolution en fonction du temps de la concentration en ions hypochlorite pour trois températures  $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ . Justifier à l'aide des graphes la recommandation faite par le fabricant (annexe 2).



### **3. Le percarbonate de sodium : une alternative à l'eau de Javel**

Le percarbonate de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$  est un agent blanchissant oxygéné. Il se décompose dans l'eau pour donner de l'eau oxygénée et du carbonate de sodium. Le carbonate de sodium augmente le pH ce qui améliore l'efficacité des agents détergents. L'eau oxygénée est un agent blanchissant efficace grâce à ses propriétés oxydantes. Contrairement à l'eau de Javel, le percarbonate de sodium n'est pas nocif pour l'environnement et il possède également des propriétés désinfectantes et désodorisantes.

L'eau oxygénée présente dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples oxydant-réducteur :  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ . Dans certaines conditions, le peroxyde d'hydrogène est capable de réagir sur lui-même (réaction de dismutation) selon l'équation bilan :



Nous allons dans la suite de cette partie étudier cette réaction tout d'abord d'un point de vue thermodynamique puis cinétique.

### Aspect thermodynamique

Données à 298 K :

espèces	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$
$\Delta_f\text{H}^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-190	?	-290

**Q22.** Que vaut l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux ? Justifier.

**Q23.** Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Que peut-on en déduire ?

**Q24.** Quelle est l'influence d'une augmentation isobare de température sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.

**Q25.** Quelle est l'influence d'une augmentation isotherme de pression sur l'équilibre (1) ? Une justification rigoureuse est attendue.

**Q26.** Donner les conditions expérimentales permettant de minimiser la décomposition de l'eau oxygénée.

### Aspect cinétique

A température ordinaire, la réaction (1) est une réaction lente. Elle peut cependant être accélérée en utilisant des ions ferriques, un fil de platine ou de la catalase, enzyme présente dans le sang.

**Q27.** Donner la définition d'un catalyseur.

La transformation étudiée dans ce qui suit est catalysée par les ions ferriques. On mélange 10 mL de solution commerciale d'eau oxygénée avec 85 mL d'eau. A l'instant  $t = 0$  s, on introduit dans le système 5 mL de solution de chlorure de fer III.

Au bout d'un temps déterminé, on prélève 10 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher d'eau glacée. On titre alors le contenu du bécher par une solution de permanganate de potassium afin de déterminer la concentration en eau oxygénée se trouvant dans le milieu réactionnel. La température est maintenue constante.

On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	5	10	20	30	35
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mol.L <sup>-1</sup>	7,30×10 <sup>-2</sup>	5,3×10 <sup>-2</sup>	4,20×10 <sup>-2</sup>	2,4×10 <sup>-2</sup>	1,2×10 <sup>-2</sup>	0,90×10 <sup>-2</sup>
ln([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ])	-2,6	-2,9	-3,2	-3,7	-4,4	-4,7
1/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mol <sup>-1</sup> L	13,7	18,9	23,8	41,6	83,3	111,1

**Q28.** On suppose que la réaction admet un ordre et que la concentration en peroxyde d'oxygène est la seule qui intervienne dans la loi de vitesse. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en eau oxygénée.

**Q29.** Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 1, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

**Q30.** Dans l'hypothèse où l'ordre global de la réaction est égal à 2, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en eau oxygénée et donner sa solution.

**Q31.** Expliciter la méthode utilisée pour établir l'ordre de la réaction. La mettre en œuvre et en déduire une valeur approchée de la constante de vitesse k. Vous pourrez utiliser du papier millimétré fourni en annexe.

**Q32.** Donner la définition du temps de demi-réaction. Quelle est son expression en fonction de k ? Faire l'application numérique.

**Q33.** Expliciter la méthode permettant de déterminer graphiquement ce temps de demi-réaction.

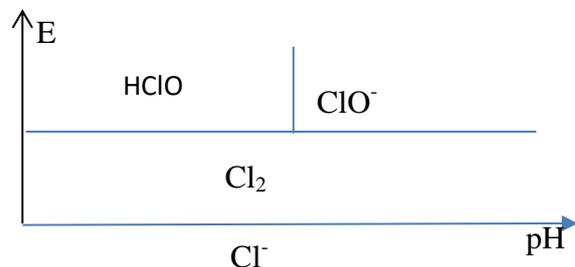
**Q34.** Si la réaction avait été réalisée à température plus élevée, comment auraient évolué la constante de vitesse et le temps de demi-réaction ?

## 1. Préparation de l'eau de Javel

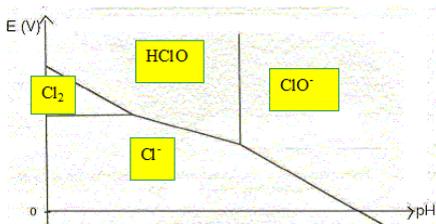
### Q1. Placement des espèces sur le diagramme E-pH

- Principe : **le nombre d'oxydation augmente avec le potentiel et le caractère basique avec le pH.**
- On commence par déterminer les nombres d'oxydation de Cl dans les différentes espèces : la somme des n.o. est égale à la charge de l'édifice et n.o.(H) = +I et n.o.(O) = -II.
  - ⇒ **Le no(Cl) vaut 0 dans  $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ , -I dans  $\text{Cl}^-$  et +I  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  et HClO.**
  - ⇒ Pour les deux espèces au même n.o., on écrit la réaction acide-base afin d'identifier l'acide et la base du couple :  $\text{ClO}^- + \text{H}^+ = \text{HClO}$  donc **ClO est plus basique que HClO.**

On en déduit le diagramme primitif :



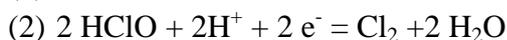
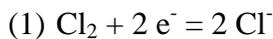
On peut alors placer les espèces sur le diagramme fourni :



### Q2. Dismutation de $\text{Cl}_2$

En A, le domaine de prédominance de  $\text{Cl}_2$  disparaît car  $\text{Cl}_2$  se dismute en  $\text{Cl}^-$  et HClO pour  $\text{pH} < \text{pH}_B$ .

On écrit les deux demi-équations redox et on élimine  $\text{Cl}_2$  :



### Q3. Pente de AB

AB sépare les D.P. de  $\text{Cl}^-$  et HClO.

La demi équation redox de ce couple est :  $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

On utilise la formule de Nernst :

$$E = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} + \frac{0,06}{2} \log \left[ \frac{a(\text{H}^+) a(\text{HClO})}{a(\text{H}_2\text{O}) a(\text{Cl}^-)} \right] = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} + \frac{0,06}{2} \log \left[ \frac{[\text{H}^+][\text{HClO}]}{1 * [\text{Cl}^-]} \right]$$

A la frontière, les deux espèces dissoutes ont la même concentration :  $[\text{HClO}] = [\text{Cl}^-]$  et  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  d'où :

$$\boxed{E = E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} - 0,03\text{pH}}$$

**La pente de la droite AB est de 0,03V/unité pH.**

**Q4. pK<sub>A</sub> de HClO/ClO<sup>-</sup>**

La constante d'acidité K<sub>A</sub> est la constante de la réaction acide/base :  $\text{HClO} = \text{ClO}^- + \text{H}^+$

$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

A la frontière verticale au-dessus de A, les deux espèces dissoutes ont la même concentration :

$$[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] \text{ et } \text{pH} = -\log[\text{H}^+] \text{ d'où } K_A = 10^{-7,5} \text{ donc } \boxed{\text{pK}_A = -\log K_A = 7,5}$$

**Q5. Potentiel standard de HClO/Cl<sup>-</sup>**

La demi équation redox de ce couple est :  $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

On utilise la formule de Nernst :

$$E = E^\circ_{\text{HClO/Cl}^-} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+][\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]}$$

Au point A,  $E = 1,43 \text{ V}$ ,  $[\text{HClO}] = [\text{Cl}^-]$  et  $[\text{H}^+] = 10^{-2,2} \text{ mol/L}$

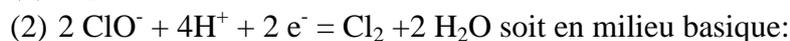
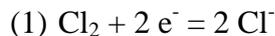
On en déduit :  $E^\circ_{\text{HClO/Cl}^-} = 1,43 + 0,03 * 2,2 = 1,5 \text{ V}$ .

**Le potentiel standard du couple HClO/Cl<sup>-</sup> vaut 1,5 V.**

*Remarque* : c'est bien l'ordonnée à l'origine de la droite AB.

**Q6. Réaction de formation de l'eau de Javel**

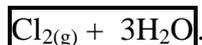
C'est la réaction de dismutation de Cl<sub>2</sub> en milieu basique où Cl<sub>2</sub> n'est pas stable :



On peut aussi répondre je pense :  $\boxed{2 (\text{Na}^+, \text{OH}^-) + \text{Cl}_2 = \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Na}^+}$  qui montre la présence de sel de la partie cristallo.

**Q7. Mélange de l'eau de Javel avec un acide**

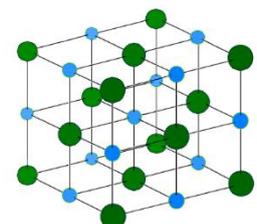
La réaction est la réaction inverse (retrodismutation) de celle de la Q2 :  $\boxed{\text{Cl}^- + \text{ClO}^- + 2\text{H}_3\text{O}^{+} =}$



Pour  $\text{pH} < \text{pH}_A$ , on forme Cl<sub>2(g)</sub> (utilisé par exemple comme gaz de combat pendant la première guerre mondiale – le gaz « moutarde »). Il faut donc **éviter** de le faire !

**Q8. Maille cristalline du chlorure de sodium**

Les ions chlorure sont aux sommets du cube, au milieu des faces (gros ronds sur la figure).



Les ions sodium occupent les sites octaédriques : au milieu des arêtes et au centre du cube (petits ronds sur la figure) d'où le schéma ci-contre.

**Q9. Nombre de motifs et coordinence**

Les atomes aux sommets appartiennent à 8 mailles différentes, ceux au milieu des faces à 2, ceux au milieu des arêtes à 4, celui au centre à 1.

Il y a donc  $1 + 12 * \frac{1}{4} = 4$  ions sodium et  $8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} = 4$  ions chlorure.

La coordinence est le **nombre de plus proches voisins**. Ici, c'est **6** pour chaque ion (par ex., les 6 ions chlorure au milieu des faces pour le sodium au centre, dans le site octaédrique).

**Q10. Masse volumique de NaCl**

La masse volumique  $\rho$  vaut :  $\rho = \frac{\text{masse de la maille}}{\text{volume de la maille}} = \frac{4 * m_{\text{NaCl}}}{a^3} = \frac{4 * M_{\text{NaCl}}}{N_A a^3}$  soit :

$$\rho = \frac{4 * M_{\text{NaCl}}}{N_A a^3}$$

A.N. :  $\rho = \frac{4 * (35 + 23) * 10^{-3}}{6.10^{23} * (600.10^{-9})^3} \approx 2000 \text{ kg.m}^{-3}$

**Q11. Relation de tangence des anions et cations**

Le contact entre les ions de signe opposé se fait sur l'arête du cube  $a$  ; il faut pour qu'il y ait tangence donc que :

$$r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = \frac{a}{2}$$

**Q12. Rayon maximal des anions**

Le contact éventuel entre deux anions se fait sur la demi-diagonale d'une face. Pour que deux anions ne se

touchent pas, il faut que  $r_{\text{Cl}^-} < \frac{a\sqrt{2}}{4}$ .

**Q13. Valeur limite de  $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-}$**

$\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} + 1 = \frac{a}{2r_{\text{Cl}^-}}$  avec  $r_{\text{Cl}^-} < \frac{a\sqrt{2}}{4}$  donc  $\frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} > \sqrt{2} - 1$ .

## 2. Dosage indirect de l'eau de Javel

**Q14. Ordre d'introduction**

Si introduit d'abord le thiosulfate, celui-ci peut réagir avec les ions  $\text{ClO}^-$  comme on le voit sur les valeurs des  $E^\circ$  fournis. Cela dégage du dichlore dangereux (et fausse le dosage).

Si on introduit d'abord l'acide, d'après Q7, il y aura aussi dégagement de dichlore.

Il faut donc bien commencer par réduire les ions hypochlorites.

**Q15. Demi-redox**



**Q16. Demi-redox**

On les combine en éliminant les électrons:  $\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- = 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_{2(\text{aq})}$

Ou encore:



**L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort** donc cette réaction est favorisée thermodynamiquement. La différence des potentiels standard est telle ( $> 0,04 \text{ V}$ ) que cette réaction peut être considérée comme totale.

On peut aussi dessiner une échelle de  $E^\circ$  et appliquer la « règle du gamma ».

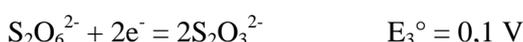
Ou encore dire que  $\text{I}^-$  et  $\text{ClO}^-$  n'ont pas de D.P. commun.

**Q17. Bilan de matière**

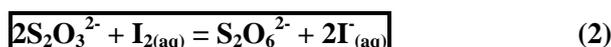
La réaction (1) a lieu lors du mélange. Cette réaction consomme tous les ions hypochlorites car elle est totale et les ions iodure sont en excès ( $\text{ClO}^-$  limitant). **Le nombre de moles de  $\text{I}_2$  obtenu est le même que le nombre  $n_0$  de moles de  $\text{ClO}^-$  initial :  $n_{\text{I}_2} = V_0 c_0$  où  $c_0 = c/10$  est la concentration de  $\text{S}_0$  en  $\text{ClO}^-$ .**

**Q18. Réaction de dosage du diiode par la thiosulfate**

On rajoute la demi équation redox pour le thiosulfate :



La réaction demandée est donc :



**Q19. Bilan de matière du dosage**

	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	=	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	+	$2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	(2)
t=0	$C_2V$		$n_0$				0	
t	$C_2V - 2\xi$		$n_0 - \xi$					
équilibre	0		$n_0 - C_2V/2$					

**A l'équivalence, tous les  $\text{I}_2$  ont disparu :  $C_2V_E/2 = n_0$ .**

**Q20. Concentration et degré chlorométrique de la solution commerciale**

$n_0 = c_0V_0 = C_2V_E/2$  donc  $c_0 = 0,15 * 20/20 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On en déduit la concentration de la solution commerciale :  $\boxed{c = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}}$ .

On assimile le dichlore à un GP et note V le volume de dichlorée dégagé par acidification totale :  $V = \frac{nRT}{P}$ .

$$\text{AN : } V = \frac{1,5 * 8,314 * 273}{10^5} = \underline{34 \text{ L}}.$$

**Le degré chlorométrique est donc 34° soit un peu moins (5%) que ce qui est annoncé sur l'étiquette.**  
Peut-être l'eau de Javel a-t-elle commencé à se transformer à cause d'un stockage trop long ou dans de mauvaises conditions.

#### Q21. Influence de la température sur la décomposition

On voit que l'ion hypochlorite se décompose d'autant plus vite que la température est élevée : il est donc préférable de conserver l'eau Javel dans un endroit frais comme le dit l'étiquette.

### 3. Le percarbonate de sodium : une alternative à l'eau de Javel

#### Q22. Enthalpie de formation de $O_{2(g)}$

$O_{2(g)}$  est un corps **simple dans leur état le plus stable thermodynamiquement à T et  $p^\circ$**  (état standard de référence) donc son enthalpie standard de formation est **nulle**.

On peut aussi dire que  $O_{2(g)}$  est l'états standard de référence de l'élément oxygène à T et  $p^\circ$ .

#### Q23. Enthalpie standard de réaction

On utilise la i de Hess :  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ .

$$\Delta_r H^\circ = -290 + 1/2 * (0) - 1 * (-190)$$

$$\underline{\Delta_r H^\circ = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Cette réaction est **exothermique** ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ).

#### Q24. Selon le principe de modération de Van't Hoff :

Une augmentation isobare de température favorise la réaction dans le sens **endothermique** donc le **indirect** ici.

#### Q25. Influence de la pression

D'après le principe de modération de Le Chatelier : une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz donc le sens indirect ici ( $\Delta \nu_g = +1/2$ ).

#### Q26. Conditions optimales de conservation de l'eau oxygénée

D'un point de vue thermo, il vaut mieux conserver l'eau oxygénée à forte pression et forte température.

#### Q27. Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est un corps **qui augmente la vitesse** à température, pression et composition constantes.

#### Q28. Expression de la vitesse

$$\boxed{V = k[H_2O_2]^\alpha}$$
 où  $\alpha$  est l'ordre de la réaction.

#### Q29. Réaction d'ordre 1

On remplace  $\alpha$  par 1 :  $v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}_2]$  que l'on intègre entre 0 et t :  $\ln\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}\right) = -k t$ .

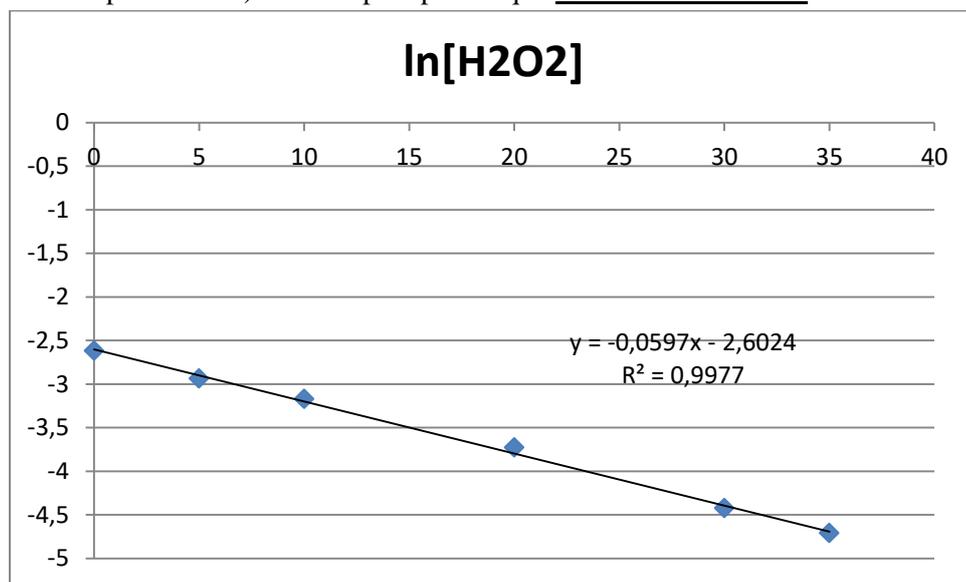
**Q30. Réaction d'ordre 2**

On remplace  $\alpha$  par 2 :  $v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}_2]^2$  que l'on intègre entre 0 et t :

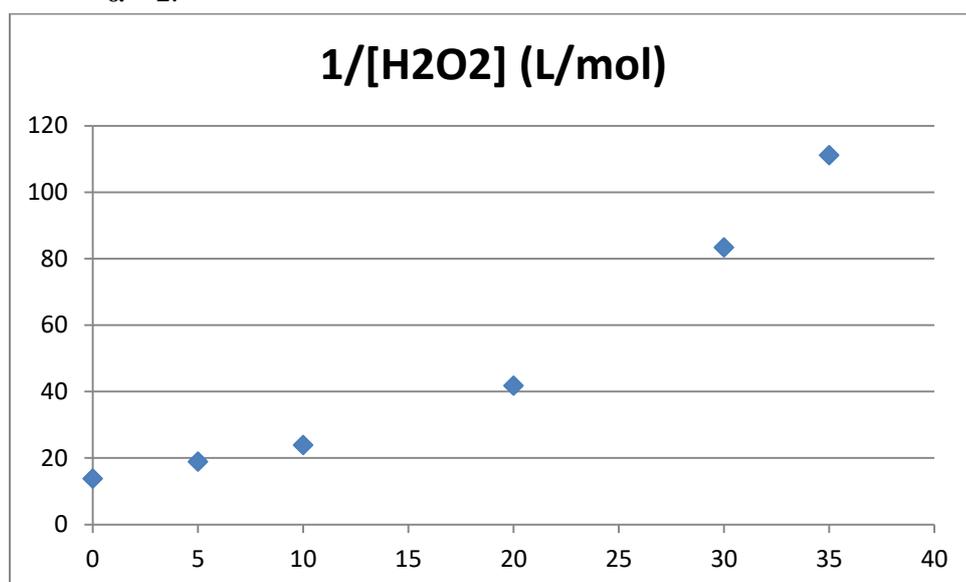
$$\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} - \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -k t.$$

**Q31. Détermination expérimentale de l'ordre**

⇒ Si  $\alpha = 1$ ,  $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]) = f(t)$  est une droite de pente  $-k$  ce qui est le cas (points bien alignés et  $R^2$  très proche de 1) donc on peut penser que  **$\alpha = 1$  et  $k = 6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$** .



⇒ Si  $\alpha = 2$ ,  $\frac{1}{[\text{E172}]} = f(t)$  est une droite. Ici les points ne sont pas alignés. On élimine donc le cas  $\alpha = 2$ .



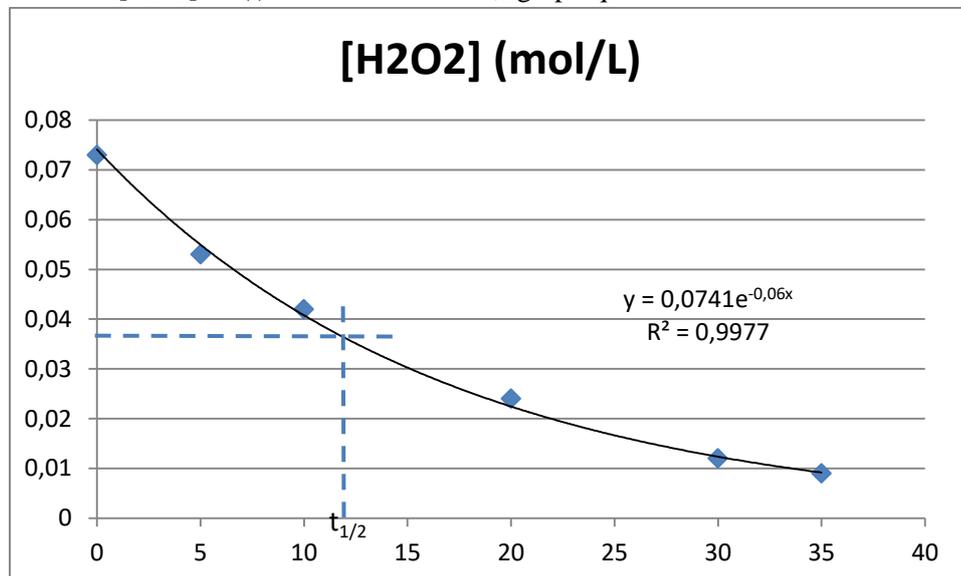
**Q32. Définition du temps de demi-réaction**

C'est l'instant où la concentration en eau oxygénée atteint la moitié de sa valeur initiale.

Pour  $\alpha = 1$ , cela donne  $\ln\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}\right) = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -kt_{1/2}$  d'où  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ .

**Q33. Détermination expérimentale de  $t_{1/2}$**

On trace  $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$  et on détermine  $t_{1/2}$  graphiquement.



On trouve  $t_{1/2} = 12$  min ce qui redonne la même valeur pour  $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,7}{12} = 0,06 \text{ min}^{-1}$

**Q34. Influence de la température sur la cinétique**

D'après la loi d'Arrhenius, la constante de vitesse  $k$  augmente quand  $T$  augmente donc  $t_{1/2}$  diminue.

Vu que la réaction de décomposition de l'eau oxygénée est sous contrôle cinétique, il vaut mieux la conserver dans un endroit frais.