

## Dismutation de l'eau oxygénée

### Question simple

- 1) Exprimer, en fonction notamment de l'enthalpie standard de réaction, le transfert thermique associé à une transformation chimique en réacteur monobare isotherme
- 2) Etablir, en fonction notamment de l'enthalpie standard de réaction, l'expression de la variation de température en réacteur adiabatique monobare

### Question ouverte

- 1) Estimer, en absence de dismutation, puis déterminer la concentration réelle initiale de la solution d'eau oxygénée 10 volumes. On attribuera les domaines du diagramme E-pH du manganèse avec les espèces suivantes :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_2(\text{s})$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{MnOH}_2(\text{s})$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ .
- 2) Déterminer à partir des résultats expérimentaux de calorimétrie, la valeur de l'enthalpie standard de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée à 10 volumes (ou peroxyde d'hydrogène) en milieu aqueux. Discuter.

### Données

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires atomiques (g/mol) :

H = 1                  C = 12                  O = 16

Potentiels standard d'oxydo-réduction :

$E^\circ(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$

$E^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_2(\text{g})) = 0,0 \text{ V}$

$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,77 \text{ V}$

$E^\circ(\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})) = 1,77 \text{ V}$

$E^\circ(\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})) = 1,51 \text{ V}$

$E^\circ(\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{MnO}_2(\text{s})) = 0,59 \text{ V}$

Enthalpie standard de formation :

$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})) = -187 \text{ kJ/mol}$

Capacité thermique massique :

$c(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

$c(\text{MnO}_2(\text{s})) = 0,75 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

$c_p(\text{O}_2(\text{l})) = 0,92 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Couleur des ions dans solution aqueuse :

$\text{MnO}_4^-(\text{aq})$  : violet

$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$  : incolore

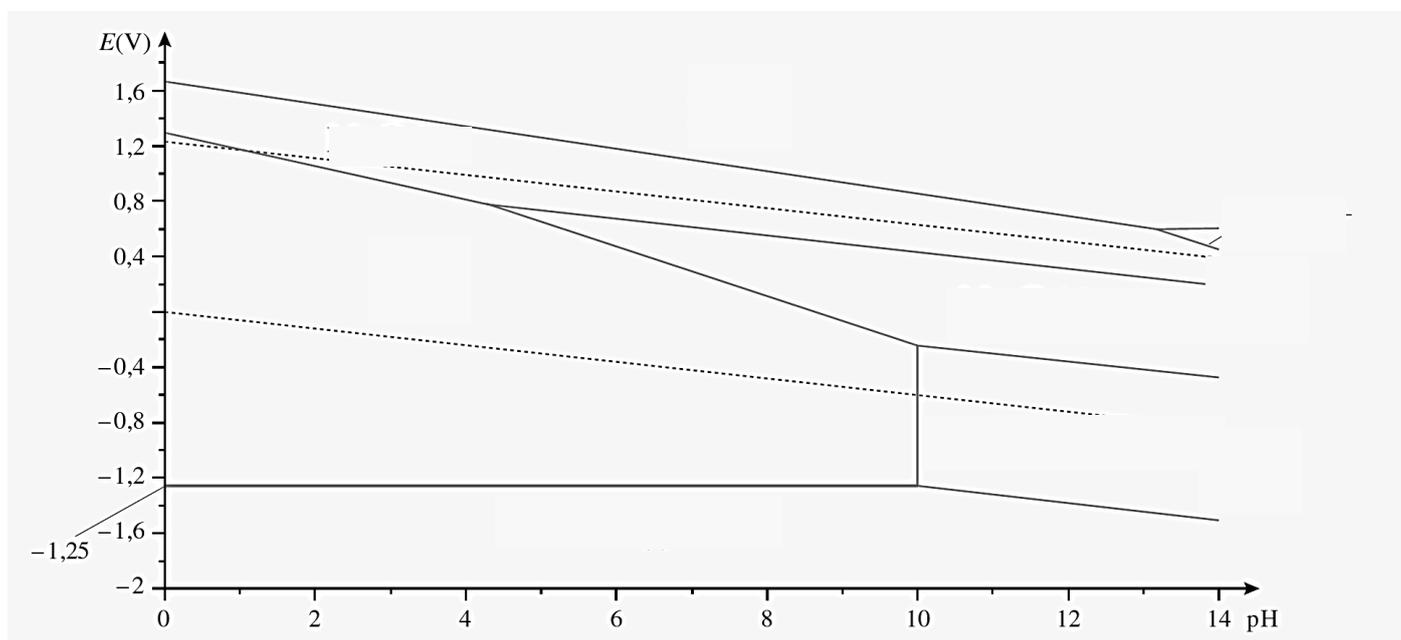
## Document 1 : Titre en volume de l'eau oxygénée et titrage manganométrique

Le titre en volume correspond au volume de dioxygène que peut libérer un litre de solution de peroxyde d'hydrogène dans les conditions normales de température et de pression, soient 0 °C (273,15 K) et la pression normale à 1 atm (1,01325 bar).

Les solutions d'eau oxygénée sont peu stables dans le temps. Il est donc nécessaire de déterminer leur concentration réelle initiale. Le protocole est le suivant :

*On dilue 10 fois la solution d'eau oxygénée à 10 volumes, puis on titre une prise d'essai de  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution diluée par une solution de permanganate de potassium acidifiée de concentration en soluté  $C_1 = 2,4 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La solution devient limpide pour un volume de permanganate de potassium versé de  $V_1 = 14,8 \text{ mL}$ .*

### Diagramme E-pH du manganèse ( $C_{\text{tracé}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )



## Document 2 : Calorimétrie

### Expérience n°1 :

Une masse  $m_1 = 300 \text{ g}$  d'eau est placée dans le calorimètre, et après équilibre thermique, on mesure une température  $\theta_1 = 20,8 \text{ °C}$  ; on ajoute alors une masse  $m_2 = 200 \text{ g}$  d'eau à  $\theta_2 = 28,9 \text{ °C}$  et on mesure, après agitation une température finale  $\theta_3 = 23,8 \text{ °C}$ .

### Expérience n°2 :

On verse dans le calorimètre, un volume  $V = 500 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à la concentration préalablement titrée par manganométrie, diluée 10 fois (doc 1). Après équilibre thermique on relève une température  $T_i = 22,7 \text{ °C}$ .

On ajoute alors une masse  $m = 20,0 \text{ g}$  de dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  (pris à la même température) à la date  $t = 0$ . Le dioxyde de manganèse joue le rôle de catalyseur.

On relève la température toutes les minutes : celle-ci atteint une valeur maximale  $T_f = 24,8 \text{ °C}$  avant de décroître lentement.

Des études préliminaires ont montré que l'on peut supposer avec une très bonne approximation, d'une part que la solution aqueuse d'eau oxygénée a une masse volumique et une capacité thermique massique égales à celles de l'eau, et d'autre part, que les échanges thermiques dus au dégagement gazeux de dioxygène sont négligeables.

## Dismutation de l'eau oxygénée

### Question simple

1) Système : réacteur siège de la réaction chimique

$$\text{Transformation monobare } \Delta H = Q \quad \text{avec } \Delta H = \int_0^{\xi_f} dH$$

$$\text{à T (isotherme) et P csts : } dH = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r H d\xi \approx \Delta_r H^0 d\xi$$

$$\Rightarrow \Delta H = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H^0 d\xi = \Delta_r H^0 \times \xi_f \text{ dans le cadre de l'approximation d'Ellingham}$$

$$\Rightarrow Q = \Delta_r H^0 \times \xi_f$$

2) Système : réacteur siège de la réaction chimique

$$\text{Transformation monobare : } \Delta H = Q \quad \text{Transformation adiabatique : } Q = 0 \quad \Rightarrow \Delta H = 0$$

$$H : \text{fonction d'état extensive} \quad \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

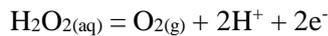
$$\Delta H_1 : \text{variation d'enthalpie associée à la réaction chimique à } T_{\text{initial}} \text{ et P cste} \quad \Delta H_1 = \Delta_r H^0 \times \xi_f$$

$$\Delta H_2 : \text{variation d'enthalpie associée à l'échauffement (si la réaction est exothermique) du réacteur et de son contenu à l'issue de la réaction chimique} \quad \Delta H_2 = \left( \sum_i n_i C_{pmi} \right) \Delta T$$

$$\text{Bilan : } \Delta_r H^0 \times \xi_f + \left( \sum_i n_i C_{pmi} \right) \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta T = \frac{-\Delta_r H^0 \times \xi_f}{\sum_i n_i C_{pmi}}$$

### Question ouverte

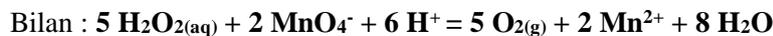
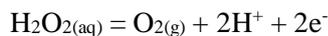
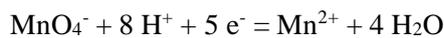
1) **Dismutation de l'eau oxygénée :**



$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = n_{\text{O}_2} = \frac{PV(\text{O}_2)}{RT} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2PV(\text{O}_2)}{RT} \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{2PV(\text{O}_2)}{RTV_0} \quad \text{où } V_0 = 1,0 \text{ L}$$

$$\text{AN : } [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,92 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Titration manganométrique :** les ions  $\text{MnO}_4^-$  (violet en solution) sont transformés en ions  $\text{Mn}^{2+}$  (incolore en solution) – remarque sur la nécessité de se placer en milieu pour l'existence des ions  $\text{MnO}_4^-$  (E-pH)



$$\text{A l'équivalence : } \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{C_1 V_1}{2} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5C_1 V_1}{2} \Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5C_1 V_1}{2V_0} \quad \text{où } V_0 = 10 \text{ mL}$$

$$\text{AN : } [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,89 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{très proche de la valeur précédente (donc la solution d'eau oxygénée s'est très peu dismutée)}$$

2) **Expérience n°1**  $\Rightarrow C_{\text{calo}}$

Hypothèse : Transformation monobare et adiabatique  $\Rightarrow \Delta H = 0$

$$\text{Or } \Delta H = (m_1 c(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) + C_{\text{calo}}) \times (\theta_3 - \theta_1) + m_2 c(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) \times (\theta_3 - \theta_2)$$

$$\Rightarrow (m_1 c(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) + C_{\text{calo}}) \times (\theta_3 - \theta_1) + m_2 c(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) \times (\theta_3 - \theta_2) = 0$$

$$\Rightarrow C_{\text{calo}} = \frac{m_2 c(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) \times (\theta_2 - \theta_3)}{\theta_3 - \theta_1} - m_1 c(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})$$

$$\text{AN : } C_{\text{calo}} = 167 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

## Expérience n°2

Dismutation de l'eau oxygénée :  $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Hypothèse : réacteur monobare adiabatique et transformation totale, d'après la question simple :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^0 \times \xi_f}{\sum_i n_i C_{pmi}} \Rightarrow \Delta_r H^0 = -\frac{(\sum_i n_i C_{pmi}) \times \Delta T}{\xi_f}$$

$$\text{Avec } \xi_f = \xi_{max} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2,0}}{2} = \frac{1}{10} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \times V}{2} \quad \text{AN : } \xi_{max} = 0,022 \text{ mol}$$

$$\text{Et } \sum_i n_i C_{pmi} = \sum_i m_i c_{mi} = m_{sol} c(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + C_{calo} + m_{\text{MnO}_2} c(\text{MnO}_2(\text{s}))$$

$$\text{On en déduit : } \Delta_r H^0_{\text{expérimentale}} = -\frac{(m_{sol} c(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + C_{calo} + m_{\text{MnO}_2} c(\text{MnO}_2(\text{s}))) \times \Delta T}{\xi_{max}}$$

$$\text{AN : } \Delta_r H^0_{\text{expérimentale}} = -217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Valeur théorique : } \Delta_r H^0_{\text{théorique}} = 2$$

$$\Delta_f H^0(\text{O}_2(\text{g})) - 2$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) +$$

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) = -196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'accord est satisfaisant entre la valeur mesurée et la valeur théorique compte tenues des approximations réalisées.