

23. Décomposition de l'eau oxygénée

(a) À pression constante, entre deux états d'équilibre mécanique,

$$\Delta H = Q + W' = 0 + 0 .$$

Dressons un tableau d'avancement :

| | H ₂ O ₂ | $\frac{1}{2}$ O ₂ | H ₂ O |
|---------|-------------------------------|------------------------------|------------------|
| $t = 0$ | n_0 | 0 | 0 |
| t | $n = n_0 - \xi$ | $\frac{1}{2}\xi = 0$ | ξ |

Décomposons la transformation en une suite de deux transformations fictives (possible car H fonction d'état).

Première étape : réaction supposée à température initiale T_0 . On trouve

$$\Delta H_1 = \Delta_r H^\circ \xi = \Delta_r H^\circ (n_0 - n) = \Delta_r H^\circ V(C_0 - C) .$$

Seconde étape : échauffement de la solution assimilée à de l'eau pure

$$\Delta H_2 = C_P \Delta T = V \rho_e c_e \Delta T .$$

De $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, on tire

$$\Delta T = -\frac{\Delta_r H^\circ (C_0 - C)V}{V \rho_e c_e} = \frac{\Delta_r H^\circ (C - C_0)}{\rho_e c_e} .$$

En fin de réaction,

$$\Delta T = -\frac{\Delta_r H^\circ C_0}{\rho_e c_e} .$$

Echauffement directement proportionnel à C_0 ; avec la loi de Hess, on trouve $\Delta_r H^\circ = -76$ kJ/mol, puis $\Delta T = 3,6$ K.

- (b) Résolution de l'équation différentielle, $C = C_0 \exp(-k_1 t)$, donc $\tau = 1/k_0$.
- (c) Pour trouver k_0 , on utilise le fait que

$$k_1 = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R T_{ref}}\right) ,$$

d'où

$$k(T) = k_1 \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] .$$

Par ailleurs, $v(t) = k(T)C(t)$, $dC = -v(t) dt$ et en différentiant l'expression trouvée à la première question

$$dT = \frac{\Delta_r H^\circ}{\rho_e c_e} dC .$$

- (e) On trouve $T_f = 301,6$ K, soit l'échauffement obtenu à la première question. La durée de la réaction est environ $\Delta t = 1,1 \cdot 10^4$ s (mais $\Delta t = 1,4 \cdot 10^4$ s si on néglige l'influence de la température sur la cinétique). La réaction est donc plus rapide, car l'élévation de T accélère la réaction.
- (f) L'augmentation de C_0 se traduit par une augmentation de ΔT et, si elle suffisamment importante, une hausse de k et une réduction de la durée de la réaction.