

Des lentilles sous haute protection

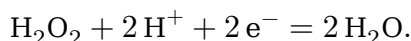
Terminale spécialité Physique-Chimie · Cinétique chimique

1. Décomposition spontanée du peroxyde d'hydrogène

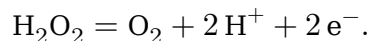
Le peroxyde d'hydrogène est l'**oxydant** du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et le **réducteur** du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. Il peut donc réagir sur lui-même : c'est une réaction de **dismutation**, et elle ne requiert aucun autre réactif.

On écrit les deux demi-équations en milieu acide (fiche **R7**), en équilibrant l'oxygène par H_2O , l'hydrogène par H^+ , puis les charges par les électrons.

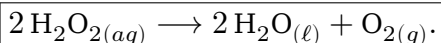
Pour le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, où le peroxyde est réduit :



Pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, écrit dans le sens où le peroxyde est oxydé :



Les deux demi-équations échangent le même nombre d'électrons : on les additionne membre à membre. Les électrons disparaissent, et les 2H^+ présents des deux côtés se simplifient :



Le bilan ne fait intervenir que le peroxyde d'hydrogène comme réactif : celui-ci se décompose donc spontanément, sans qu'aucune autre espèce soit nécessaire. La suite de l'exercice montre que cette décomposition est **lente**, ce qui est une question distincte.

2. Rôle du platine

Sans disque, la teneur en peroxyde d'hydrogène reste voisine de sa valeur initiale ; avec le disque, elle diminue nettement. Le platine accélère donc la transformation. Il ne figure pas dans l'équation bilan et il est récupéré sans perte mesurable : il est régénéré.

Le platine est ainsi un **catalyseur**. Il est solide alors que le réactif est en solution aqueuse : la catalyse est **hétérogène**.

3. Choix d'un suivi physique

L'équation établie à la question 1 montre que la transformation forme du dioxygène gazeux. Dans un récipient rigide fermé, sa quantité croissante entraîne une variation de la pression. Un **capteur de pression** permet donc un suivi continu sans prélèvement. Les espèces de l'équation sont incolores ; rien ne justifie ici un suivi spectrophotométrique. L'équation seule ne fait pas non plus apparaître de variation ionique ou acido-basique exploitable.

4. Temps de demi-réaction

Pour la concentration d'un réactif qui ne disparaît pas tout à fait, la valeur à atteindre est à mi-chemin entre les valeurs initiale et finale :

$$[\text{H}_2\text{O}_2](t_{1/2}) = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 + [\text{H}_2\text{O}_2]_f}{2} = \frac{0,894 + 0,00071}{2} = 0,447 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Sur le zoom de la figure 1, cette valeur tombe entre les mesures de 5 et de 10 min. On la situe par interpolation entre ces deux points :

$$t_{1/2} \simeq 8 \text{ min.}$$

L'interpolation linéaire donne 8,2 min; la dispersion du nuage ne justifie pas davantage de chiffres.

5. Vitesse de disparition et interprétation

À 5 min, la concentration en masse vaut 20,9 g·L⁻¹. Ainsi :

$$[\text{H}_2\text{O}_2](5) = \frac{20,9}{34,0} = 0,615 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

À 10 min, on obtient de même :

$$[\text{H}_2\text{O}_2](10) = \frac{12,1}{34,0} = 0,356 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Le taux de variation associé à $t = 5$ min donne donc :

$$v_{\text{disp}}(5) = \left| \frac{0,356 - 0,615}{(10 - 5) \times 60} \right| = 8,63 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}.$$

Cette vitesse est environ 23 fois supérieure à celle obtenue à 30 min. À température constante, la diminution de la concentration en peroxyde d'hydrogène rend les rencontres avec la surface active du platine moins fréquentes. Le nombre de chocs efficaces par unité de temps diminue, donc la transformation ralentit. La concentration des réactifs est un **facteur cinétique**.

6. Le script, et le test d'une loi de vitesse d'ordre 1

a. Les deux lignes à écrire

La première convertit une concentration en masse en concentration molaire, comme à la question 5. La seconde est le taux de variation de la concentration entre deux mesures voisines, pris en valeur absolue; les dates sont en minutes alors que le résultat est attendu en mol·L⁻¹·s⁻¹ :

```
ci = Cm_i / M
```

```
vi = abs(c[i+1] - c[i]) / ((t[i+1] - t[i]) * 60)
```

Chacune conserve son indentation de quatre espaces, puisqu'elle appartient au bloc de sa boucle. Les deux erreurs à éviter sur la seconde sont l'oubli de la conversion $\times 60$, qui donne une vitesse par minute, et l'oubli de la valeur absolue, qui donne des valeurs négatives : la concentration d'un réactif diminue, mais une vitesse de disparition s'annonce positive.

Le script affiche alors, pour la ligne $t = 5$ min :

$$0,6147 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad 8,63 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1},$$

ce qui confirme le calcul conduit à la main à la question 5.

b. Pourquoi v compte un élément de moins

Un taux de variation se calcule **entre deux mesures** : il en faut donc deux pour produire une vitesse. Avec six concentrations, on ne dispose que de cinq intervalles, d'où cinq vitesses. C'est ce que traduit la borne $\text{range}(\text{len}(t) - 1)$: l'indice i s'arrête à l'avant-dernière mesure, faute de quoi $c[i+1]$ sortirait de la liste.

c. Test de l'ordre 1

Pour tester le modèle, on effectue la régression linéaire de v_{disp} en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Avec les cinq couples du tableau, la calculatrice donne :

$$v_{\text{disp}} = 1,19 \times 10^{-3} [\text{H}_2\text{O}_2] - 6,17 \times 10^{-5}, \quad R^2 = 0,853.$$

Le coefficient de détermination est trop éloigné de 1 pour valider un alignement satisfaisant et l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle. Les points $([\text{H}_2\text{O}_2] ; v_{\text{disp}})$ ne sont donc pas modélisés par une droite passant par l'origine. Sur le domaine étudié, on ne peut pas retenir une loi de vitesse d'ordre 1.

Pourquoi la vitesse ne décroît-elle pas dès le début ? Le contrôle du chapitre demande de vérifier qu'une vitesse de disparition diminue au fil du temps. Ici $v(2)$ est supérieure à $v(0)$, ce qui mérite d'être commenté plutôt qu'écarté.

Deux raisons se conjuguent. D'abord, chaque valeur est un **taux de variation vers le point suivant** : elle est donc la vitesse *moyenne* sur l'intervalle, et non la vitesse à la date écrite dans la première ligne. Les intervalles étant très inégaux (2, 3, 5, 20 puis 30 min), ces moyennes ne portent pas sur des durées comparables. Ensuite, la transformation s'accélère réellement au début : le disque de platine doit être mouillé pour que sa surface devienne active, et la décomposition, exothermique, élève la température du milieu.

Ces deux effets écartent le système du modèle simple d'ordre 1 — ce que la régression traduit par un R^2 médiocre. La conclusion précédente en sort renforcée.

7. Avis sur un cycle ramené à quatre heures

La concentration en masse mesurée à 240 min, $27 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, est inférieure à la borne basse du seuil d'irritation indiqué, $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Du seul point de vue de la teneur résiduelle en peroxyde d'hydrogène, la mesure à 4 h est donc rassurante.

Elle ne suffit cependant pas à valider un cycle plus court : pendant que le peroxyde est neutralisé, il doit aussi rester assez longtemps au contact des lentilles pour assurer leur désinfection. Les données ne démontrent pas que cette seconde fonction est achevée à 4 h, et la notice impose 6 h. L'avis doit donc être de **conserver le cycle de 6 h** et de ne pas modifier une durée de sécurité à partir du seul seuil d'irritation.