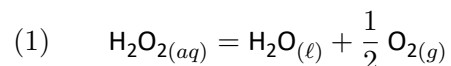


Percarbonate de sodium

Le percarbonate de sodium de formule $2(\text{Na}_2\text{CO}_3),3(\text{H}_2\text{O}_2)$ 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 utilisée dans le percarbonate de sodium intervient dans deux couples redox : $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$. 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 du point de vue thermodynamique.

Données : à 298 K

- Enthalpie standard de formation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Entropie molaire standard $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Entité	$\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ$	-190	?	-290
S_m°	140	200	70

- 1) Calculer l'entropie standard de réaction de la réaction (1). Justifier son signe.
- 2) Que vaut l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux ? Justifier.
- 3) Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1). Que peut-on en déduire ?
- 4) Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K en fonction des constantes thermodynamiques calculées dans les questions précédentes. En déduire si l'eau oxygénée est stable du point de vue thermodynamique.
- 5) Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre (1) ?
- 6) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre (1) ?
- 7) Donner les conditions expérimentales permettant de minimiser la décomposition de l'eau oxygénée.



Correction

1) Par définition,

$$\Delta_r S^\circ = S_{m,\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{1}{2} S_{m,\text{O}_2}^\circ - S_{m,\text{H}_2\text{O}_2}^\circ = 30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On trouve $\Delta_r S^\circ > 0$, ce qui est cohérent avec la formation de gaz.

2) L'enthalpie standard de formation de $\text{O}_{2(g)}$ est nulle car il s'agit d'un corps pur simple pris dans son état standard de référence.

3) D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{1}{2} \Delta_f H_{\text{O}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}_2}^\circ = -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On trouve $\Delta_r H^\circ > 0$, signe que la réaction est exothermique.

4) Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de la température, donc :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Rightarrow K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \simeq e^{44} \simeq 10^{19}$$

Comme $K^\circ \gg 1$, la réaction est très favorable aux produits et l'eau oxygénée est thermodynamiquement instable.

5) D'après la loi de van't Hoff,

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

Ainsi, augmenter la température diminue la constante d'équilibre sans changer le quotient réactionnel : ce dernier doit diminuer pour retrouver l'état d'équilibre, le système évolue donc en sens inverse.

6) Le quotient réactionnel s'écrit :

$$Q_r = \frac{(P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}_2]/C^\circ} = \frac{\sqrt{x_{\text{O}_2}}}{[\text{H}_2\text{O}_2]/C^\circ} \sqrt{\frac{P_{tot}}{P^\circ}}$$

avec x_{O_2} la fraction molaire de dioxygène et P_{tot} la pression totale. Ainsi, augmenter la pression augmente le quotient réactionnel sans modifier la constante d'équilibre, le quotient de réaction doit diminuer pour retrouver l'état d'équilibre, le système évolue là aussi en sens inverse.

7) En conclusion des réponses précédentes, il faut se placer à haute température et haute pression pour minimiser la décomposition.