

Problème I-2 : L'eau oxygénée

Le peroxyde d'hydrogène a pour formule H_2O_2 . Il se décompose avec dégagement d'un gaz pouvant être caractérisée par une manipulation simple : une allumette venant d'être éteinte se rallume.

- 1- Proposer une formule de Lewis du peroxyde d'hydrogène. Que prévoit la théorie VSEPR pour sa structure spatiale.
- 2- Ecrire l'équation-bilan de décomposition du peroxyde d'hydrogène.
- 3- L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. Une eau oxygénée dite "à v volumes" est telle que 1 litre de cette eau oxygénée dégage par décomposition v litres de gaz, ce volume v étant mesuré à $0^\circ C$ et sous $P = 1 \text{ atm}$.

Calculer la concentration en peroxyde d'hydrogène (en mol.L^{-1}) d'une eau oxygénée à 110 volumes.

- 4- On se propose d'interpréter cette réaction de décomposition comme une réaction d'oxydoréduction. Quel est l'élément qui voit son nombre d'oxydation varier ? Justifier. Pourquoi parle-t-on de dismutation ?
- 5- L'eau oxygénée en solution aqueuse est un monoacide, dont le pK_a vaut 12.
Ecrire la réaction acido-basique qui a lieu dans l'eau.
Estimer qualitativement le pH d'une solution d'eau oxygénée (n'effectuer aucun calcul).
- 6- L'eau oxygénée peut se doser de la manière suivante :

Mode opératoire : dans un bêcher, on introduit 20 mL d'eau, $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution diluée d'eau oxygénée et 20 mL de solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ainsi que 20 mL de solution d'iodure de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution devient rapidement colorée. Puis, on verse une solution de thiosulfate de sodium $C_2 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à disparition de la coloration. Soit V_2 le volume versé : $V_2 = 15,6 \text{ mL}$.

- 6a- Ecrire les équations-bilans des réactions mises en jeu. Comment peut-on améliorer le changement de couleur ?
- 6b- Justifier succinctement que ces réactions permettent d'effectuer le dosage de la solution d'eau oxygénée.
- 6c- Pourquoi ajoute-t-on de l'acide ?
- 6d- Calculer C_1 la concentration de la solution d'eau oxygénée.

7- La décomposition de l'eau oxygénée est très lente en l'absence de catalyseur. On l'étudie ici en présence de catalase, enzyme extraite du foie de porc, analogue à celle contenue dans le sang humain. La réaction est effectuée à pH 6,8 (pH optimum de fonctionnement de l'enzyme) et suivie en mesurant le volume V de gaz dégagé.

7a- Justifier que V est proportionnel à la quantité de matière de H_2O_2 décomposée.

7b- Montrer que, dans l'hypothèse d'un ordre cinétique égal à 1 par rapport à H_2O_2 , le volume V

est relié à la date t par la relation, $\ln\left(\frac{V_f}{V_f - V}\right) = k \cdot t$ où k est une constante dépendant de la concentration en enzyme, V_f un volume dont on donnera le sens chimique.

8- On réalise l'expérience suivante :

A 10 mL d'eau oxygénée de molarité $0,096 \text{ mol.L}^{-1}$, on rajoute 10 mL de tampon pH = 6,8 et 10 mL de la solution d'enzyme. On suit V , volume de gaz dégagé au cours du temps. On obtient les valeurs ci-dessous :

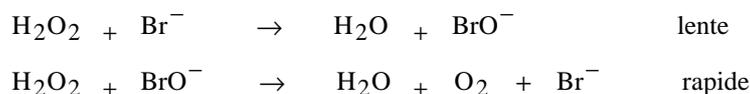
t (s)	9	18	33	38	47	62	79	99	113	125	179
V (mL)	0,7	2,2	4,2	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,2	9,7	10,7

8a- Calculer la valeur de V_f (la température du laboratoire est 20°C et la pression 755 mmHg).

Comparer au dernier volume mesuré.

8b- Vérifier graphiquement si ces valeurs sont compatibles avec un ordre 1. En déduire la valeur de k , avec son unité.

9- On a montré que la réaction de décomposition de H_2O_2 catalysée par des ions bromures Br^- suit le mécanisme suivant :



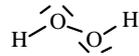
S'agit-il d'une réaction d'ordre 1 ? Justifier.

Données numériques supplémentaires :

- Potentiels standard : H_2O_2/H_2O 1,76 V ; O_2/H_2O 1,23 V ; O_2/H_2O_2 0,69 V ; I_2/I^- 0,62 V ; $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 0,09 V
- Unités de pression : 760 mmHg = 1 atm = 1013 mbar = 1013 hPa
- On rappelle les numéros atomiques de l'azote ($Z = 7$) et de l'oxygène ($Z = 8$).

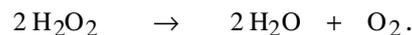
Correction

- 1- La formule de Lewis du peroxyde d'hydrogène est :



Autour de chacun des atomes d'oxygène, la structure est coudée.

- 2- L'équation-bilan de décomposition du peroxyde d'hydrogène est :



Cette décomposition est lente !

- 3- Une eau oxygénée dite "à v volumes" est telle que 1 litre de cette eau oxygénée dégage par décomposition v litres de gaz, ce volume v étant mesuré à 0°C et sous P = 1 atm. Le nombre de moles de dioxygène dégagé est donc :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 110 \cdot 10^{-3}}{8,32 \cdot 273} = 4,9$$

Le nombre de moles de peroxyde est donc de 9,8 (le double!) pour un litre d'eau oxygénée à 110 volumes ; la concentration vaut donc : 9,8 mol · L⁻¹.

- 4- L'oxygène a son nombre d'oxydation qui varie : il vaut (-I) dans le peroxyde d'hydrogène, 0 dans le dioxygène et (-II) dans l'eau. Il y a donc dismutation puisque l'eau oxygénée est à la fois oxydant dans le couple H₂O₂/H₂O et réducteur dans le couple O₂/H₂O₂.
- 5- La réaction acido-basique ayant lieu dans l'eau est :



Il s'agit d'un acide très faible (pK_a = 12), le pH est voisin de celui de l'eau : pH ≈ 7.

- 6a- Equations-bilans des réactions mises en jeu :



Lors de la formation de diiode, la solution prend une teinte brune. Le diiode est dosé par colorimétrie par le thiosulfate. La solution se redécouore lorsque le diiode est totalement consommé à l'équivalence. Le changement de couleur peut être amélioré en par l'addition de quelques gouttes d'empois d'amidon.

- 6b- Il y a oxydation des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène puis dosage du diiode formé lors de (1) par le thiosulfate. Il s'agit de réaction quantitative et rapide. Elles permettent donc un dosage du peroxyde d'hydrogène.

6c- L'acide est nécessaire au couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:



et donc au bon déroulement de la réaction (1)

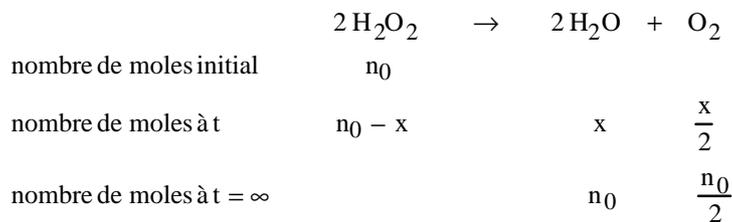
6d- Un bilan de matière très simple permet d'établir que la quantité de diiode formé est égale à celle en peroxyde d'hydrogène initiale. Lors du dosage du diiode, on a alors à l'équivalence :

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2n_{\text{I}_2}$$

$$\text{d'où } n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \text{ soit :}$$

$$C_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} = 0,5 \cdot \frac{0,02 \cdot 15,6}{20} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7a- D'après l'équation-bilan de décomposition du peroxyde d'hydrogène :



avec x , le nombre de mole de peroxyde d'hydrogène décomposé, $n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{décomposé}}$.

Donc $n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{décomposé}}$, or V étant proportionnel à n_{O_2} (loi des gaz parfaits), on en déduit que

V est proportionnel à $n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{décomposé}}$.

7b- Dans l'hypothèse d'un ordre cinétique égal à 1 par rapport à H_2O_2 , on obtient :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\text{qui s'intègre en : } \ln\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]}\right) = k \cdot t \text{ soit } \ln\left(\frac{n_0}{n_0 - x}\right) = k \cdot t$$

$$\text{avec } n_{\text{O}_2} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{x}{2} \text{ soit } x = 2 \cdot \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

et $n_0 = 2 \cdot \frac{P \cdot V_f}{R \cdot T}$ avec V_f volume maximal de dioxygène obtenu à l'instant infini

$$\text{d'où en simplifiant } \ln\left(\frac{V_f}{V_f - V}\right) = k \cdot t \text{ CQFD.}$$

8- A une eau oxygénée de molarité $0,096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, correspond $9,6 \cdot 10^{-4}$ mole dans 10 mL.

8a- Comme $n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{décomposé}}$, on a alors : $V_f = \frac{1}{2} \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot R \cdot T}{P}$

$$\text{soit } V_f = \frac{1}{2} \cdot \frac{9,6 \cdot 10^{-4} \cdot 8,32 \cdot 293}{\frac{755}{760} \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-3} = 11,6 \text{ mL}$$

Ce volume est peu différent du volume mesurer de 10,7 mL à 179 s.

8b- On suit V, volume de gaz dégagé au cours du temps. On obtient les valeurs ci-dessous :

t (s)	9	18	33	38	47	62	79	99	113	125	179
V (mL)	0,7	2,2	4,2	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,2	9,7	10,7
$\ln\left(\frac{V_f}{V_f - V}\right)$	0,0621	0,2097	0,4482	0,5187	0,6738	0,8585	1,0854	1,3792	1,5665	1,7971	2,5286

Graphiquement, ces valeurs sont compatibles avec un ordre 1 puisqu'on obtient une droite (sauf en ce qui concerne les deux premiers points qui s'alignent mal : une partie du dioxygène qui se forme reste soluble dans l'eau et le volume mesuré est ainsi plus faible que celui obtenu théoriquement si la solubilité était nulle).

La valeur de $k = 1,42 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

9- Il s'agit d'un mécanisme par stade. La vitesse de la réaction dépend de l'étape la plus lente, soit la première :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k \cdot [\text{Br}^-] [\text{H}_2\text{O}_2] = k_{\text{app}} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

avec $k_{\text{app}} = k \cdot [\text{Br}^-]$

En effet, la concentration en ion bromure est constante (il s'agit d'un catalyseur, il est régénéré au cours de la réaction, ce qu'on constate bien avec le mécanisme puisqu'il est consommé dans une étape lente et régénéré dans une étape rapide : on pourrait presque lui appliquer l'AEQS s'il s'agissait d'un intermédiaire de réaction !). Il s'agit-il donc d'une réaction d'ordre 1.