

Nom:..... Prénom:..... Classe:..... Date:

Titration de l'eau oxygénée par les ions permanganate

✔ Objectifs	👤 Classe
☐ Titration avec suivi colorimétrique. Réaction d'oxydoréduction support du titrage; changement de réactif limitant au cours du titrage. Définition et repérage de l'équivalence. ☐ Réaliser un titrage direct avec repérage colorimétrique de l'équivalence pour déterminer la quantité de matière d'une espèce dans un échantillon.	1 ^{ère} Spé
	🕒 Durée
	2 h

Contexte: le contrôle qualité

Il s'agit de vérifier, à l'aide ici d'une transformation chimique, les indications de l'étiquette d'un produit industriel. Nous allons ainsi titrer, c'est-à-dire doser en faisant réagir chimiquement l'espèce chimique à quantifier, une solution d'eau oxygénée du commerce.

📄 Document 1: Eau oxygénée

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , utilisée comme antiseptique ou agent de blanchiment. Le peroxyde d'hydrogène appartient à deux couples oxydant-réducteurs:

- Il est le réducteur du couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$
- Il est l'oxydant du couple $\text{H}_2\text{O}_{2(l)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

De ce fait, peroxyde d'hydrogène n'est pas stable et une eau oxygénée se dégrade par une réaction lente du peroxyde d'hydrogène sur lui-même produisant du dioxygène et de l'eau, nommée dismutation.

📄 Document 2: Concentration en eau oxygénée

Sur les flacons d'eau d'oxygénée, il n'est pas écrit la concentration en peroxyde d'hydrogène, mais l'indication « x volumes ». Il s'agit du volume de dioxygène, exprimé en L, que produirait la dismutation complète du peroxyde d'hydrogène contenu dans 1 L de cette solution, dans les conditions où le volume molaire est $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Par exemple, 1 L d'eau oxygénée à 10 volumes produira 10 L de dioxygène après réaction de tout le peroxyde d'oxygène contenue. On peut montrer qu'une telle indication correspondant à une concentration en quantité de matière de $0,83 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Votre mission: titrage de l'eau oxygénée

L'objectif est donc de vérifier si l'eau oxygénée de laboratoire est effectivement à 10 volumes, comme annoncé par l'étiquette du flacon. Pour cela, nous n'allons pas attendre la dismutation complète en recueillant le dioxygène produit car cette transformation est très lente. Nous allons donc plutôt faire réagir tout le peroxyde d'hydrogène contenu dans la solution avec les ions permanganate d'un volume connu d'une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium de concentration molaire $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette réaction, qui est totale et rapide, est appelée réaction du titrage.

✂ Sur la paillasse

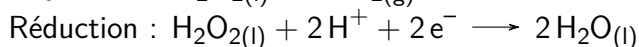
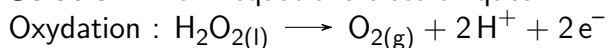
- Agitateur magnétique + barreau aimanté;
- Burette graduée de 25 mL + support;
- Verre à pied;
- Bêchers 150 mL et 25 mL;
- Fiole jaugée 50 mL + bouchon;
- Pipettes jaugées 10 mL et 5 mL + propipette;
- Pissette d'eau distillée;
- Flacon de 50 mL de solution aqueuse de permanganate de potassium à $C = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 Travail préliminaire

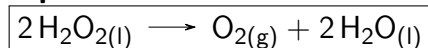
Dans tout ce qui suit, on supposera que les ions hydrogène $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ nécessaires aux réactions, et apportés par un ajout d'acide sulfurique, sont en excès.

1. (a) À partir des demi-équations électroniques, écrire l'équation de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène.

Solution: Demi-équations électroniques:



Équation bilan de dismutation :



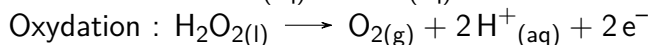
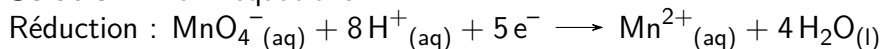
- (b) Sachant que l'ion permanganate appartient au couple $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$, déterminer le couple du peroxyde d'hydrogène qui va intervenir lors du titrage.

Solution: L'ion permanganate MnO_4^- est un oxydant fort qui va oxyder H_2O_2 . Le peroxyde d'hydrogène va donc jouer le rôle de réducteur.

Le couple intervenant est : $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{l})}$

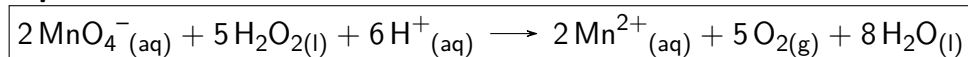
- (c) En déduire l'équation de la réaction de titrage du peroxyde d'oxygène par les ions permanganate.

Solution: Demi-équations :



Pour équilibrer les électrons : $2 \times (\text{réduction}) + 5 \times (\text{oxydation})$

Équation bilan :



En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène est incolore et les ions permanganate sont violets. On appelle équivalence du titrage l'état du système chimique où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Ainsi, tous les réactifs ont réagi entièrement car une réaction de titrage est toujours totale et rapide.

2. Le système chimique est constitué par la solution de peroxyde d'hydrogène à laquelle on ajoute petit à petit au cours du temps la solution de permanganate de potassium.

(a) Quelle est la couleur du système chimique initialement ?

Solution: Le système contient uniquement H_2O_2 (incolore), donc le système est **incolore**.

(b) Avant l'équivalence, quel est le réactif en excès ? en défaut ? En déduire la couleur du système chimique.

Solution: Réactif en excès : H_2O_2

Réactif en défaut : MnO_4^-

Tous les ions permanganate ajoutés réagissent immédiatement. Le système reste **incolore**.

(c) Après l'équivalence, quel est le réactif en excès ? en défaut ? En déduire la couleur du système chimique.

Solution: Réactif en excès : MnO_4^-

Réactif en défaut : H_2O_2

Les ions permanganate en excès ne réagissent plus et colorent la solution en **violet**.

3. (a) Expliquer comment repérer expérimentalement l'équivalence du titrage. Justifier que l'on parle de titrage colorimétrique.

Solution: L'équivalence correspond au changement de couleur du système : passage de l'incolore au violet persistant lors de l'ajout d'une goutte de permanganate.

On parle de titrage colorimétrique car le repérage de l'équivalence se fait grâce au changement de couleur de la solution.

- (b) On appelle volume équivalent V_E le volume de solution de permanganate que l'on doit verser pour observer l'équivalence. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le volume équivalent si l'on titre $V_0 = 10.0$ mL d'eau oxygénée supposée effectivement à 10 volumes comme annoncé. Pour cela, on calculera la quantité de matière à l'état initial de l'eau oxygénée, on considérera que la réaction est totale, et on déterminera l'avancement maximal.

Solution:

		$2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}_{(l)}$					
	Avancement	$n(\text{MnO}_4^-)$	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n(\text{H}^+)$	$n(\text{Mn}^{2+})$	$n(\text{O}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$
État initial (mol)	$x = 0$	$n_i(\text{MnO}_4^-)$	$n_i(\text{H}_2\text{O}_2)$	Excès	0	0	Excès
État intermédiaire (mol)	x	$n_i(\text{MnO}_4^-) - 2x$	$n_i(\text{H}_2\text{O}_2) - 5x$	Excès	$2x$	$5x$	Excès
État final (mol)	$x_f = x_{\max}$	$n_i(\text{MnO}_4^-) - 2x_{\max} = 0$	$n_i(\text{H}_2\text{O}_2) - 5x_{\max} = 0$	Excès	$2x_{\max}$	$5x_{\max}$	Excès

Solution:

À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques:

$$n_i(\text{MnO}_4^-) - 2x_{\max} = 0 \iff x_{\max} = \frac{n_i(\text{MnO}_4^-)}{2}$$

et

$$n_i(\text{H}_2\text{O}_2) - 5x_{\max} = 0 \iff x_{\max} = \frac{n_i(\text{H}_2\text{O}_2)}{5}$$

donc

Donc :

$$\begin{aligned} \frac{n_i(\text{MnO}_4^-)}{2} &= \frac{n_i(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \\ \iff \frac{V_E \times C}{2} &= \frac{C_0 \times V_0}{5} \\ \iff V_E &= \frac{2}{5} \times \frac{C_0 \times V_0}{C} \\ \iff V_E &= \frac{2}{5} \times \frac{0,83 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10,0 \times 10^{-3} \text{ L}}{2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \\ \iff \boxed{V_E = 1,66 \times 10^{-1} \text{ L}} \end{aligned}$$

(c) Justifier que l'on titre plutôt une solution diluée d'eau oxygénée.

Solution: Le volume équivalent calculé (166 mL) ce qui est supérieur à la capacité de la burette (25 mL). Pour avoir une meilleure précision et éviter de dépasser la capacité de la burette, il est préférable de diluer la solution 10 fois de manière à avoir un volume équivalent de 16,6 mL.

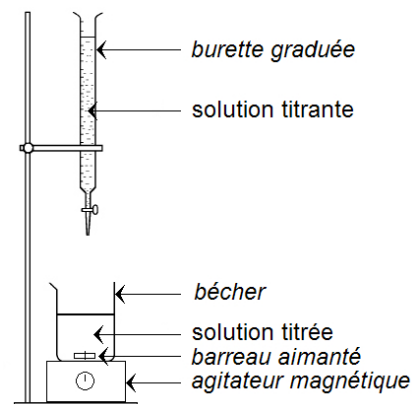
(d) Nous allons titrer la solution obtenue en diluant 10 fois la solution commerciale d'eau oxygénée. À l'aide du matériel disponible, rappeler comment procéder pour réaliser cette dilution.

Solution: Pour diluer 10 fois:

- Prélever 5,0 mL de solution commerciale avec la pipette jaugée de 5 mL.
- Introduire dans la fiole jaugée de 50 mL.
- Compléter aux 3/4 avec de l'eau distillée et mélanger.
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Homogénéiser.

2 Montage expérimental

Le montage d'un titrage comporte toujours un agitateur magnétique (attention à ne pas jeter le barreau aimanté associé à la fin du titrage. . .) afin que le mélange réactionnel soit bien homogène. La solution titrée est la solution de concentration inconnue, mais de volume connu précisément ; ici il s'agit de la solution diluée d'eau oxygénée. La solution titrante est de concentration connue, et son volume versé pour atteindre l'équivalence est mesurée précisément grâce à la burette ; ici il s'agit de la solution de permanganate de potassium. Pour un dosage colorimétrique, on peut ajouter une feuille de papier blanc sous le bécher afin de bien percevoir les changements de couleur.



3 Réalisation

4. Suivre le protocole expérimental suivant:



1. Réaliser la dilution au dixième de la solution commerciale.
2. Prélever 10.0 mL de cette solution et les placer dans le bécher. Ajouter avec prudence 10 mL d'acide sulfurique concentré et le barreau aimanté.
3. Rincer la burette à l'eau distillée, puis avec la solution de permanganate de potassium. Remplir la burette de la solution de permanganate de potassium et faire le zéro.
4. Placer le bécher sous la burette et commencer à agiter doucement (sans tourbillon !).
5. Grâce au travail préliminaire, nous avons une idée de la valeur du volume équivalent (théorique, si les indications de l'étiquette sont vraies). Nous cherchons à mesurer le volume équivalent de manière expérimental, mais le volume théorique attendu va nous servir de guide. En effet, jusqu'à $V_E - 2.0$ mL, on verse la solution titrante mL par mL, en marquant une pause pour observer à chaque fois. Ensuite, lorsque l'on s'approche de V_E , on verse goutte à goutte. Noter la valeur expérimentale de V_E .

4 Exploitation

5. À l'aide du travail préliminaire, déterminer la concentration en quantité de matière dans la solution diluée, puis dans la solution commerciale. Comparer à la valeur attendue par un calcul d'écart relatif et conclure en exposant les sources d'erreurs éventuelles. Conclure sur l'ensemble de la séance.

Solution: Calcul de la concentration :

Avec la solution diluée, on mesure le volume équivalent expérimental $V_E = 17$ mL.

À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stoechiométrique:

$$\begin{aligned}\frac{n_i(\text{MnO}_4^-)}{2} &= \frac{n_i(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} \\ \Leftrightarrow \frac{V_E \times C}{2} &= \frac{C_0 \times V_0}{5} \\ \Leftrightarrow C_0 &= \frac{5}{2} \times \frac{C \times V_E}{V_0} \\ \Leftrightarrow V_E &= \frac{5}{2} \times \frac{2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 17 \times 10^{-3} \text{ L}}{10,0 \times 10^{-3} \text{ L}} \\ \Leftrightarrow V_E &= 8,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

Concentration de la solution commerciale :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{commerciale}} = 8,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10 = 8,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calcul d'écart relatif :

$$\text{Écart relatif} = \frac{|8,5 \times 10^{-2} - 8,3 \times 10^{-2}|}{8,3 \times 10^{-2}} \times 100 = 2,4 \%$$

Conclusion :

L'écart relatif de 2,4 % est acceptable. L'eau oxygénée est conforme à l'étiquette "10 volumes".

Sources d'erreurs possibles :

- Imprécision dans la lecture du volume équivalent
- Dégradation partielle de l'eau oxygénée par dismutation
- Erreurs de manipulation lors de la dilution
- Imprécision des instruments de mesure