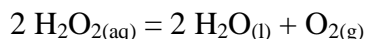


## Titration de l'eau oxygénée par dosage colorimétrique.

**Objectif :** On peut lire sur l'étiquette d'une eau oxygénée commerciale : « eau oxygénée à 10 vol ». L'objectif de ce TP est de vérifier cette indication, sur un flacon ouvert, à l'aide d'un dosage redox colorimétrique.

L'eau oxygénée est une espèce amphotère redox, appartenant aux couples  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . Le titre d'une eau oxygénée, exprimé en volumes (vol), correspond au volume de dioxygène gazeux  $\text{O}_{2(\text{g})}$  qu'un litre de solution est susceptible de libérer par dismutation selon la réaction d'équation :



En quoi consiste un « dosage » ?

**Un titrage est une opération consistant à déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce en solution ; le titrage peut se faire par dosage, auquel cas une réaction de dosage sert de support : la stœchiométrie de cette réaction donne une relation d'équivalence où l'inconnue apparaît. Le dosage utilisé ici est de type colorimétrique: un changement de couleur permet de repérer l'équivalence.**

### 1 – Principe du dosage :

La solution commerciale peut être dosée à l'aide d'une solution titrante de permanganate de potassium, ( $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ ). Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ , violets, ont pour réducteur conjugué les ions manganèse,  $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ , incolores.

Dans la précipitation, des élèves ont commencé le dosage. Malheureusement pour eux, ils n'obtiennent pas de résultats : impossible de repérer l'équivalence.

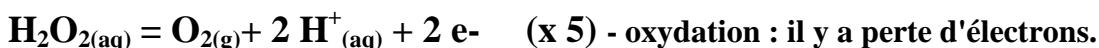
1.1. Ecrire les demi-équations électroniques et l'équation de la réaction chimique du dosage.

Identifier l'oxydant, le réducteur, l'oxydation et la réduction.

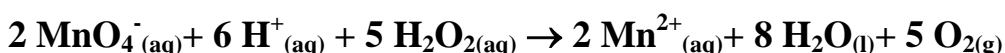
**Les espèces en présence appartiennent aux couples  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  et  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ .**

**Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$  sont un des réactifs, et oxydants (de par leur 1<sup>ère</sup> place dans le couple), il faut leur trouver un réducteur : c'est le cas de  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  dans le couple  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ .**

**Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  est une espèce amphotère ou ampholyte redox, il faut choisir la forme réactionnelle (réductrice ici).**



### Equation d'oxydoréduction :



1.2. Rappeler la définition de l'équivalence du dosage.

Comment va-t-on la visualiser ? Expliquer ce qu'il doit s'y passer.

**A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques dictées par l'équation support du dosage. Ainsi, à l'équivalence, les ions permanganate sont introduits dans l'exacte proportion permettant la consommation totale et exacte de tout le peroxyde d'hydrogène ; avant l'équivalence, tous les ions permanganate violets étaient immédiatement consommés par la réaction, et leur coloration violette disparaissait dans l'erenmeyer ; après l'équivalence, ces ions violets ne sont plus consommés, et la coloration violette devient persistante. C'est à l'apparition de cette coloration que l'on repère l'équivalence.**

1.3. En observant l'équation de réaction, donner une première raison expliquant l'infortune des élèves pressés.

**Les élèves ont oublié que la réaction support du titrage nécessite la présence d'ions oxonium  $H^+_{(aq)}$  pour avoir lieu : elle se produit en milieu acide, c'est pourquoi on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique.**

Ce premier oubli réglé, un nouvel essai n'est guère concluant : il faut utiliser plusieurs descentes de burettes pour atteindre l'équivalence.

1.4. Proposer une solution à ce problème.

**La solution commerciale est probablement trop concentrée pour la solution de permanganate disponible : il faut la diluer, et on peut faire un test en diluant la solution commerciale dix fois.**

## **2 – Réalisation du dosage.**

Détaillez votre protocole expérimental à partir de la solution commerciale. En particulier, vous ferez le schéma du montage de dosage.

La solution de permanganate utilisée est à la concentration  $C_{ox} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Réaliser le titrage (en deux étapes, la première rapide et la seconde précise) de 10,0 mL de solution commerciale diluée 10 fois afin de déterminer le volume équivalent de réactif titrant introduit :

$V_E = 17,2 \text{ mL}$ .

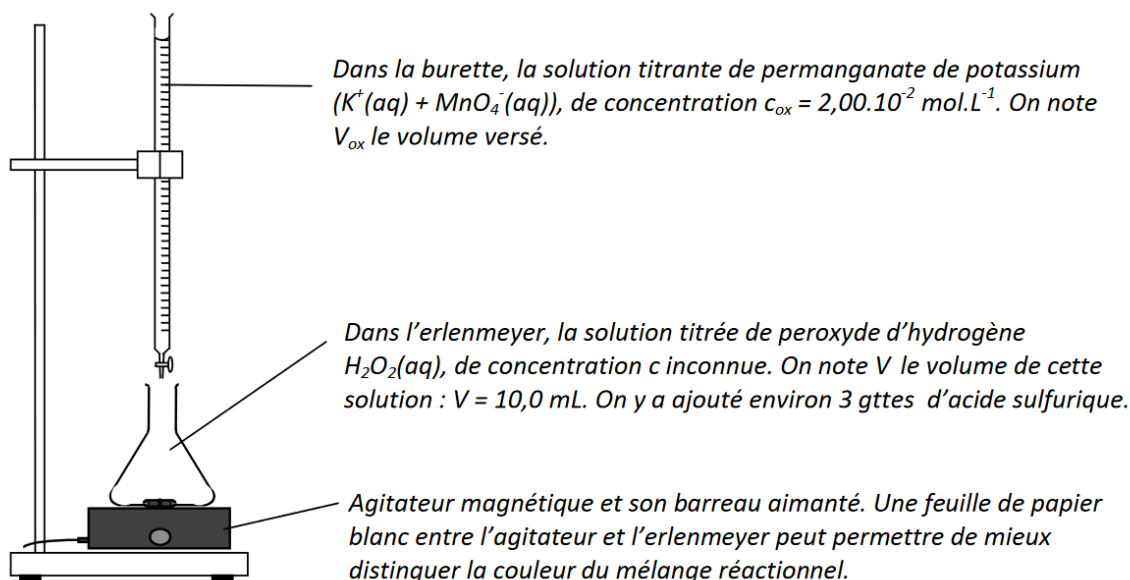
2.1 – Dilution de la solution commerciale.

**On dose 10,0 mL de solution diluée : en préparer 50,0 mL est donc suffisant.**

**On connaît le facteur de dilution :  $F = 10$  ; on doit donc prélever :  $50 / 10 = 5 \text{ mL}$  de solution mère.**

**Nous plaçons la solution mère dans un becher. A l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 mL et de sa propipette, on place 5,0 mL de solution mère dans une fiole jaugée de 50,0 mL ; on complète à l'eau distillée aux  $\frac{3}{4}$ , on agite sans boucher. On ajuste ensuite à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, éventuellement à la pipette plastique. On bouche et on agite.**

## 2.2 – Dosage proprement dit.



On pipette 10 mL de la solution titrée que l'on place dans l'erenmeyer. La burette graduée est rincée à la solution de permanganate ; attention à la bulle en bas de la burette ; pour faire le zéro, on place la solution au-dessus et on laisse couler à l'aide du robinet (il est interdit d'utiliser une pipette plastique).

### 3 – Exploitation.

3.1. Dresser le tableau d'avancement de ce dosage.

équation de la réaction		$2 MnO_4^- + 6 H^+ + 5 H_2O_2 \longrightarrow 2 Mn^{2+} + 8 H_2O + 5 O_2$					
Etat du système	avancement	$n(MnO_4^-)$	$n(H^+)$	$n(H_2O_2)$	$n(Mn^{2+})$	$n(H_2O)$	$n(O_2)$
Etat initial	$x = 0$	$n(MnO_4^-)_i$	excès	$n(H_2O_2)_i$	0	Solvant	0
Etat intermédiaire.	$x$	$n(MnO_4^-)_i - 2 x$		$n(H_2O_2) - 5 x$	$2 x$		$5 x$
Etat final	$x = x_{max}$	$n(MnO_4^-)_i - 2 x_{max}$		$n(H_2O_2) - 5 x_{max}$	$2 x_{max}$		$5 x_{max}$

3.2. D'après la définition de l'équivalence, donner la relation entre la quantité d'ions permanganate introduits à l'équivalence,  $n(MnO_4^-)$ , et la quantité de peroxyde d'hydrogène dans la prise d'essai  $n(H_2O_2)_i$ .  
A l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques, soit :

$$\frac{n(MnO_4^-)}{2} = \frac{n(H_2O_2)}{5}$$

3.3. Donner l'expression littérale de la concentration  $C$  en fonction de  $C_{ox}$ ,  $V$ , et  $V_E$ . La calculer.

$$n(MnO_4^-) = C_{ox} \cdot V_{eq} = 2,00 \cdot 10^{-2} \times 17,2 \cdot 10^{-3} = 3,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(H_2O_2)_i = 5 \times n(MnO_4^-) / 2 = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} ; V((H_2O_2)) = 0,01 \text{ L} ;$$

$$C = n / V = 8,6 \cdot 10^{-4} / 0,01 = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

3.4. Donner la concentration  $C_0$  de la solution mère  $S_0$ . Justifier.

**La solution  $S_0$  a été diluée 10 fois ;  $C_0 = 10 \cdot C = 8,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$**

3.5. Quelle est la quantité de peroxyde d'hydrogène  $n_0$  dans un litre de  $S_0$ ?

**$V = 1 \text{ L}$  ;  $n = C \cdot V = 0,86 \text{ mol}$**

3.6. A partir de l'équation de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée (ou dismutation), déterminer la quantité de dioxygène libérée par un litre de  $S_0$ .

**Tableau d'avancement :**

Equation de la réaction		$2 \text{ H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{ O}_2$		
Etat du système	avancement	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{O}_2)$
Etat initial	$x = 0$	$n(\text{H}_2\text{O}_2)_0$	Solvant	0
Etat intermédiaire.	$x$	$n(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x$		$x$
Etat final	$x = x_{\text{max}}$	$n(\text{H}_2\text{O}_2) - 2x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}}$

A l'état final, tout le peroxyde d'hydrogène a disparu :  $n(\text{H}_2\text{O}_2)_0 - 2x_{\text{max}} = 0$

$$x_{\text{max}} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} = 0,430 \text{ mol} ; n(\text{O}_2) = x_{\text{max}} = 0,430 \text{ mol}$$

3.7. Calculer le titre en « vol » de la solution  $S_0$ .

**1 L de solution  $S_0$  est capable de libérer 0,430 mol de dioxygène.**

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \times V_m = 0,430 \times 24,0 = 10,3 \text{ L}$$

**Le titre de l'eau oxygénée est de 10,3 vol.**

3.8. Comparer à la valeur indiquée par le fabricant et déterminer le pourcentage d'erreur. Commenter ce pourcentage.

$$\% \text{erreur} = \frac{\text{valeur}_{\text{expérimentale}} - \text{valeur}_{\text{théorique}}}{\text{valeur}_{\text{théorique}}} \times 100 = \frac{10,3 - 10}{10} \times 100 = 3,0 \%$$

**Différentes causes d'erreur :**

- La dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  devrait expliquer l'obtention d'un titre inférieur à celui annoncé, puisque la solution  $S_0$  pourrait alors être moins concentrée en  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ . La valeur obtenue étant supérieure, ce critère ne peut pas être retenu comme majeur ici.

- Le volume molaire des gaz est de  $V_m = 24,0 \text{ L.mol}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ , et la température de la salle était bien supérieure... Voisine de  $27^\circ\text{C}$ , sous une pression atmosphérique  $P_{\text{atm}} = 1017 \text{ hPa}$ , le volume molaire y était de :  $24,5 \text{ L.mol}^{-1}$ . Ce qui donne un volume supérieur encore.

- erreur de manipulation : lecture des volumes ; propreté de la verrerie.