

Oral 200 :

Exercice : Titrage de l'acide peroxyéthanóïque

L'acide peroxyéthanóïque commercial se présente sous forme d'une solution aqueuse contenant un mélange de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et d'acide peroxyéthanóïque $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$. Avant usage, on titre cette solution selon le protocole suivant :

Protocole :

- Placer 0,303 g de solution commerciale d'acide peroxyéthanóïque dans un erlenmeyer et ajouter 90 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Ajouter ensuite une solution aqueuse de permanganate de potassium KMnO_4 à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à ce que le dégagement gazeux observé cesse, soit pour 8,5 mL de solution versée.
- Ajouter alors un excès d'iodure de potassium KI. Une coloration brune apparaît.
- Réaliser un titrage avec une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à disparition de la coloration brune. On obtient un volume équivalent de 14,1 mL lors de cette disparition de couleur.

1. Placer les différents couples en jeu sur une échelle de potentiels standards. L'oxydation de H_2O_2 par $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ est-elle thermodynamiquement favorisée? Proposer une explication au fait que la solution commerciale est stable.
2. Déterminer l'équation de la première réaction qui se produit. Quel est le gaz qui se dégage?
3. Que vaut sa constante thermodynamique d'équilibre?
4. Déterminer le pourcentage massique de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans la solution commerciale.
5. Déterminer l'équation des deux réactions qui se produisent ensuite.
6. Déterminer le pourcentage massique d'acide peroxyéthanóïque dans la solution commerciale.

Données :

- $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E_1^\circ = 1,50 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = E_2^\circ = 0,70 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{I}_2 / \text{I}^-) = E_3^\circ = 0,54 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = E_4^\circ = 0,08 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = E_5^\circ = 1,81 \text{ V}$;
- $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $M(\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}) = 76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Les solutions aqueuses de diiode sont brunes.

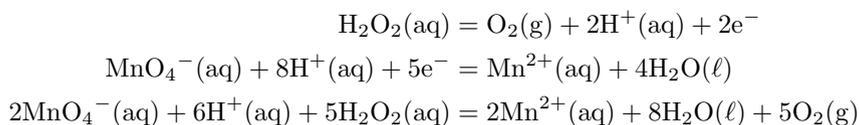


Correction et barème :

		E° (en V)
	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 1,81
	MnO_4^-	Mn^{2+} 1,5
	O_2	H_2O_2 0,7
	I_2	I^- 0,54
1.	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,08

L'oxydation de H_2O_2 par $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ est thermodynamiquement favorisée mais ne se produit pas, sinon, la solution commerciale ne serait pas stable. Elle doit être cinétiquement bloquée.

2. Demi-équations électroniques en jeu et équation bilan :



On observe un dégagement gazeux de O_2 .

3. La constante thermodynamique s'exprime :

$$K^\circ = 10^{\frac{10}{0.06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 2 \times 10^{133} \gg 1$$

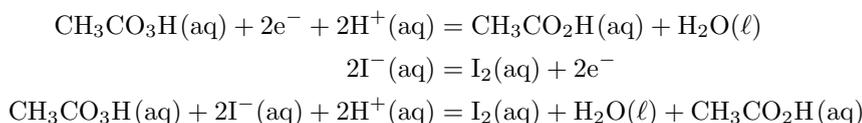
4. La réaction peut être considérée quantitative donc à l'équivalence :

$$\frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n_{\text{introduite}}(\text{MnO}_4^-)}{2} \Rightarrow n_0(\text{H}_2\text{O}_2) \stackrel{\text{A.N.}}{=} 4,25 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

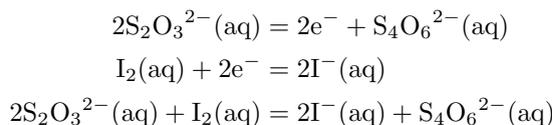
Soit une masse de H_2O_2 de $m(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) \times M(\text{H}_2\text{O}_2) \stackrel{\text{A.N.}}{=} 14,4 \text{ mg}$ (pour 0,303 g de solution). On en déduit un pourcentage massique :

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}_2)}{m(\text{solution})} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 4,4\%$$

5. D'abord il y a réduction de l'acide peroxyéthanóïque par les ions iodure (on nous dit dans l'énoncé formation de diiode) :



Puis titrage du diiode formé par les ions thiosulfate :



6. Tout le diiode dosé dans la dernière étape a été formé lors de la réduction de l'acide peroxyéthanóïque. À l'équivalence du titrage du diiode, nous pouvons donc écrire :

$$n(\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}) = n_{\text{formé à l'étape 2}}(\text{I}_2) = \frac{n_{\text{introduit à l'équivalence}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 1,41 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Soit une masse de $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ de $m(\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}) = n_0(\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}) \times M(\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}) \stackrel{\text{A.N.}}{=} 107 \text{ mg}$ (pour 0,303 g de solution). On en déduit un pourcentage massique :

$$\omega_{\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}} = \frac{m(\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H})}{m(\text{solution})} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 35,3\%$$

S'approprier le problème :	Comprendre principe du dosage indirect	/1
	Échelle de E°	/1
Concevoir une stratégie de résolution :	Demi-équations	/2
	Équations de réaction	/2
	Expression et AN de K°	/2
	Raisonnement et calcul de $\omega_{\text{H}_2\text{O}_2}$	/3
	Raisonnement et calcul de $\omega_{\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}}$	/4
Commenter les résultats :	Commenter la valeur de K°	/1
Communiquer :	maîtriser la langue	
	présenter une démarche et des résultats	/4
	écouter, réfléchir, nuancer des propos ...	
Total :		/20