

TP 2 : Contrôle qualité d'une solution d'eau oxygénée

CORRECTION

Capacités expérimentales travaillées :

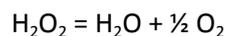
- Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée
- Mettre en œuvre et exploiter un protocole expérimental correspondant à un titrage direct
- Identifier les incertitudes liées, par exemple, à l'opérateur, à l'environnement, aux instruments ou à la méthode de mesure.
- Procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A) ou par une autre approche (évaluation de type B)
- Simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire de type Monte-Carlo permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée

Fiches méthode à consulter :

- Verrerie en TP de chimie
- Mesures et incertitudes en chimie
- Dosages et Titrages

L'**eau oxygénée** est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , à 30% en masse. Ses **propriétés oxydantes** sont utilisées pour le blanchissement du papier, du linge, des cheveux, etc.

Le peroxyde d'hydrogène est une espèce qui **se décompose dans l'eau** selon le bilan suivant :



Cette réaction est une **dismutation**, c'est-à-dire une réaction dans laquelle H_2O_2 joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur. Cette réaction est très lente mais il est important de vérifier régulièrement le titre des solutions d'eau oxygénée à 30%, puisque la concentration en peroxyde d'hydrogène diminue au cours du temps.

On se propose de **titrer l'eau oxygénée par une solution de permanganate de potassium $KMnO_4$** .

Objectif : Déterminer la concentration molaire en H_2O_2 d'un échantillon d'eau oxygénée.
Estimer l'incertitude sur cette valeur.

Document 1 : Données de sécurité pour les composés utilisés dans ce TP

Nom	Pictogrammes
Eau oxygénée 30 %	
Solution aqueuse de H_2SO_4 (2 mol.L ⁻¹)	
Solution de $KMnO_4$ (0,025 mol.L ⁻¹)	

Document 2 : Données thermodynamiques

Potentiels standard d'oxydoréduction en solution aqueuse à 298 K et à pH = 0 :

Couple	$O_{2(g)} / H_2O_{2(aq)}$	$H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(l)}$	$MnO_4^-_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$	$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$	$H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$
E° / V	0,70	1,78	1,51	1,23	0,00

Document 3 : Rappel sur les réactions d'oxydoréduction

Les méthodes permettant de prévoir les réactions rédox et de calculer leur constante thermodynamique K° sont très similaires aux méthodes utilisées pour les réactions acide-base.

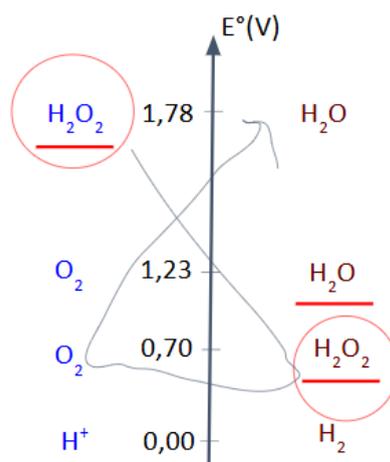
- 1) Faire un **axe vertical de E°** sur lequel on ajoute les couples ox/réd mis en jeu dans le titrage (on place les oxydants à gauche et les réducteurs à droite). On entoure ensuite sur cet axe les espèces présentes au début du titrage (y compris les deux couples du solvant H_2O , qui sont $(O_{2(g)} / H_2O_{(l)})$ et $(H^+_{(aq)} / H_{2(g)})$)
- 2) La réaction la plus favorisée sera, le plus souvent, celle qui fait intervenir l'oxydant le plus fort (= de E° le plus grand) avec le réducteur le plus faible (= de E° le plus petit).
- 3) Écrire la **demi-équation électronique** faisant intervenir l'oxydant le plus fort et celle faisant intervenir le réducteur le plus faible.
- 4) En déduire l'**équation bilan** en faisant une combinaison linéaire de ces deux demi-équations électroniques, qui ne fait plus apparaître d'électrons.
- 5) Calculer la **constante thermodynamique** d'une réaction entre un oxydant et un réducteur avec la formule :

$$K^\circ = 10^{\frac{z}{0,06}(E^\circ(\text{oxydant}) - E^\circ(\text{réducteur}))}$$

Ici le nombre "z" est la quantité d'électrons échangés dans le bilan de la réaction rédox.

I. Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

Faisons l'axe des E° présenté au document 3.



On a donc une dismutation possible du peroxyde d'hydrogène. Cette réaction est thermodynamiquement favorable mais cinétiquement très lente. La concentration en peroxyde d'hydrogène dans la bouteille commerciale diminue donc lentement au cours du temps.

1. Calculer la concentration molaire théorique en H_2O_2 dans l'échantillon d'eau oxygénée (contenant en théorie 30% de H_2O_2 en masse), en considérant que la densité de la solution vaut $d = 1,1$ et que la masse molaire du peroxyde d'hydrogène vaut 34 g/mol.

Dans la solution commerciale, il y a 30% en masse de H_2O_2 , cela signifie que :

$$\frac{m_{H_2O_2}}{m_{totale}} = 30\% \text{ d'où } 30\% = \frac{\frac{m_{H_2O_2}}{V_{totale}}}{\frac{m_{totale}}{V_{totale}}} = \frac{C_{m, H_2O_2}}{d \rho_{eau}} = \frac{C_{H_2O_2} M}{d \rho_{eau}}$$

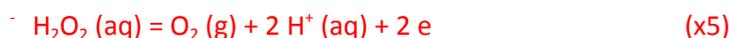
$$\text{Donc } C_{H_2O_2} = \frac{30\% * d * \rho_{eau}}{M}$$

Application numérique :

$$C_{H_2O_2} = \frac{0,30 * 1,1 * 1000}{34} = 9,7 \text{ mol. L}^{-1}$$

Attention à bien prendre une densité en $g.L^{-1}$ (et pas en $kg.L^{-1}$)

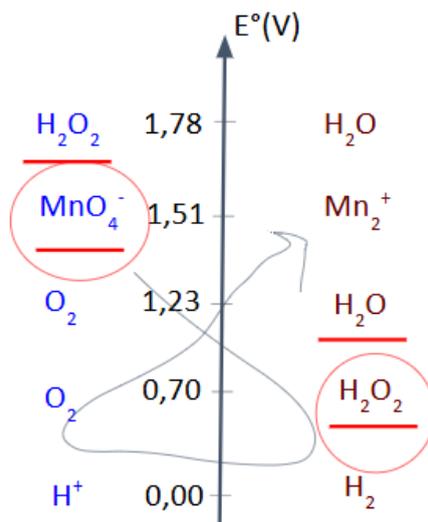
2. Écrire l'équation bilan équilibrée de la réaction de H_2O_2 avec $KMnO_4$ (en écrivant d'abord les deux demi-équations électroniques pour les couples rédox considérés).



3. Au vu de l'équation-bilan, expliquer l'intérêt de l'ajout d'acide sulfurique en large excès avant le titrage.

L'ajout d'acide sulfurique en large excès permet de s'assurer qu'il ne sera pas limitant pour la réaction qui doit être totale et rapide (et unique).

4. Calculer la constante thermodynamique K° de cette réaction.



$$K^\circ = 10^{((10/0,06) * (1,51-0,7))} = 10^{135} > 10^3$$

On a bien une réaction quantitative caractéristique d'une réaction de titrage.

5. Comment sera repérée l'équivalence expérimentalement ?

Par un changement de couleur.

Avant l'équivalence, le permanganate est directement réduit en Mn^{2+} par les molécules de peroxyde d'hydrogène présentes en solution. La solution reste donc incolore.

Après l'équivalence, la solution prend la couleur violette du permanganate de potassium qui n'est plus réduit par le peroxyde d'hydrogène.

6. Écrire la relation à l'équivalence et déterminer la valeur de V_{essai} à prélever pour avoir une équivalence d'environ 10 mL.

On réalise un tableau d'avancement, on considère une réaction fictive dans laquelle MnO_4^- et H_2O_2 ont été introduits dans des quantités stoechiométriques (cela revient aux conditions de l'équivalence).

	5 H₂O₂ + 2 MnO₄⁻		+ 6 H⁺	=	5 O₂	+ 8 H₂O	+ 2 Mn²⁺
Etat initial	$n_{H_2O_2}$	$n_{MnO_4^-}$	Excès		0	0	0
Etat intermédiaire	$n_{H_2O_2} - 5x$	$n_{MnO_4^-} - 2x$			5 x	8 x	2 x
Etat final	ϵ	ϵ			5 x_{max}	8 x_{max}	2 x_{max}

$$x_{max} = \frac{n_{H_2O_2}}{5} = \frac{n_{MnO_4^-}}{2}$$

On a donc la relation :

$$5 * n_{MnO_4^-} = 2 * n_{H_2O_2}$$

$$5 * C_{MnO_4^-} * V_{eq} = 2 * C_{H_2O_2} * V_{essai}$$

$$V_{essai} = \frac{5 * C_{MnO_4^-} * V_{eq}}{2 * C_{H_2O_2}}$$

A.N. :

$$V_{essai} = \frac{5 * 0,025 * 10 * 10^{-3}}{2 * 9,7} = 6,4 * 10^{-2} \text{ mL}$$

7. Au vu de la valeur de V_{essai} trouvée, un prélèvement précis est-il possible ? Proposer une solution pratique permettant de réaliser le titrage.

Le volume de 64 μ L ne peut pas être prélevé de manière précise (à part avec des micropipettes de biologie que nous n'avons pas).

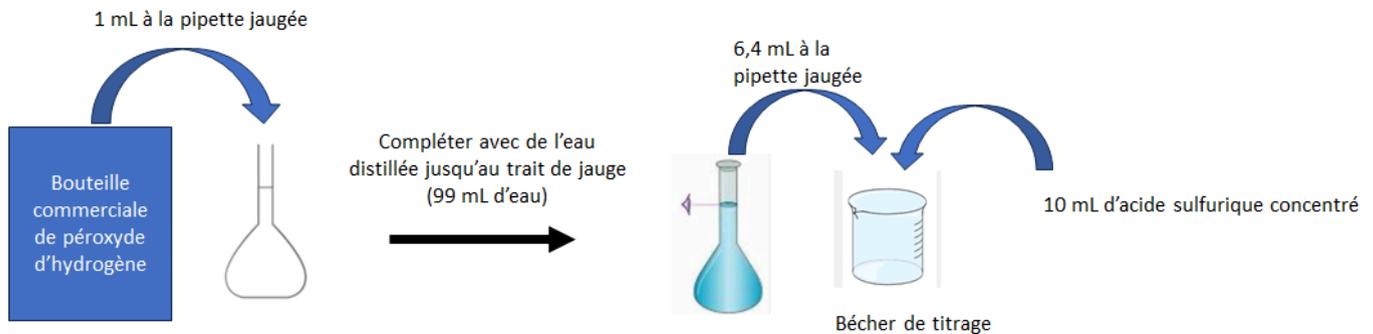
En réalité, on veut prélever une certaine quantité de matière de peroxyde d'hydrogène ($n_{H_2O_2 \text{ souhaité}} = C_{H_2O_2 \text{ commercial}} * V = 9,7 * 6,4 * 10^{-2} * 10^{-3} = 6,2 * 10^{-4} \text{ mol}$) de la solution commerciale pour pouvoir la tirer avec la solution de permanganate de potassium de concentration fixe afin d'avoir un volume équivalent d'environ 10 mL.

On peut donc faire une dilution de la solution commerciale par 100 ($C_{dilué} = \frac{C_{commercial}}{100}$) puis prélever la quantité

de matière souhaitée ($V_{prélevé\ de\ la\ solution\ diluée} = \frac{n_{H_2O_2\ souhaité}}{C_{dilué}} = \frac{6,2 * 10^{-4}}{9,7 * 10^{-2}} = 6,4\ mL$)

On peut ainsi prélever 6,4 mL de la solution diluée à la pipette graduée pour pouvoir faire le titrage avec la solution de permanganate de potassium et avoir un volume équivalent proche de 10 mL.

Faire un schéma de la manière dont on procède (exemple avec une fiole jaugée de 100mL)



II. Travail pratique

① Titrage de l'eau oxygénée

- Réaliser la dilution de la solution d'eau oxygénée à 30% en masse proposée lors de la préparation théorique. Cette solution sera notée S.
- Prélever le volume $V_{prélevé\ de\ la\ solution\ diluée}$ de solution S calculé lors de la préparation théorique.
- Ajouter 10 mL de solution d'acide sulfurique de concentration $2\ mol.L^{-1}$ (large excès)
- Titrer par une solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration $C_b = 2,50 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

- Déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution S.

La relation à l'équivalence est :

$$\frac{C_{MnO_4^-} * V_{eq}}{2} = \frac{C_{H_2O_2\ dilué} * V_{essai}}{5} \text{ qui peut également s'écrire : } \frac{C_{MnO_4^-} * V_{eq}}{2} = \frac{C_{H_2O_2\ commerciale} * V_{essai}}{100 * 5}$$

$$C_{H_2O_2\ commerciale} = \frac{100 * 5 * C_{MnO_4^-} * V_{eq}}{2 * V_{essai}}$$

En fonction de V_{eq} :

$$C_{H_2O_2\ commerciale} = \frac{100 * 5 * 2,5 * 10^{-2} * V_{eq}}{2 * 6,4 * 10^{-3}}$$

$$C_{H_2O_2\ commerciale} = 9,76 * 10^2 * V_{eq}$$

On n'a pas 9,7 mol/L mais 9,76 mol/L si $V_{eq} = 10\ mL$, c'est dû à la précision de la verrerie qui ne permet de prendre que 6.4 mL de solution commerciale et non 6,443 mL.

Les résultats obtenus au cours de la séances sont :

② Calcul d'incertitudes sur la concentration de la solution S

Pour cela, nous allons nous aider d'un programme Python, permettant de réaliser une **simulation Monte-Carlo** et ainsi de calculer en quelques minutes une incertitude-type sur une grandeur composée. Ce sera notamment très utile pour votre TIPE.

- Lister les grandeurs expérimentales permettant de calculer la concentration de la solution S, grandeur que l'on cherche à déterminer au cours de ce TP.
- Volume équivalent en permanganate de potassium V_{eq}
- Volume prélevé V_{essai} de la solution de permanganate .
 - $V_{prélevé commerciale}$: Volume prélevé de la solution commerciale à la pipette jaugée (1 ou 2 mL)
 - V_{fiolle} : Volume mesurée à la fiole jaugée (100 ou 200 mL)
 - $V_{prélevé solution diluée}$: Volume prélevé de 6,4 mL à la pipette graduée
- Concentration en solution de permanganate réalisée par les préparateurs $C_{MnO_4^-}$. On considérera pour simplifier le raisonnement que la concentration est fixe.

$$V_{essai} = \frac{V_{prélevé commerciale}}{V_{fiolle}} * V_{prélevé solution diluée}$$

L'expression de la concentration en permanganate de potassium en fonction de toutes les grandeurs expérimentales devient :

La relation à l'équivalence s'écrit :
$$\frac{C_{MnO_4^-} * V_{eq}}{2} = \frac{C_{H_2O_2 commerciale} * V_{Essai}}{5}$$

$$C_{H_2O_2 commerciale} = \frac{5 * C_{MnO_4^-} * V_{eq}}{2 * V_{essai}} = \frac{5 * C_{MnO_4^-} * V_{eq} * V_{fiolle}}{2 * V_{prélevé solution diluée} * V_{prélevé commerciale}}$$

Cette relation donne bien le même résultat lorsque l'on fait l'application numérique.

☒ Pour chacune de ces grandeurs, identifier les sources d'incertitudes liées, par exemple, à l'expérimentateur, à l'environnement, aux instruments ou à la méthode de mesure. En déduire un intervalle dans lequel est raisonnablement compris la valeur de chaque grandeur expérimentale.

Incertitude sur le volume équivalent

- Incertitude expérimentateur : Lecture pour réaliser le 0 sur la burette au début du titrage (~ 0.05 mL)
- Incertitude expérimentateur : Lecture sur le volume équivalent (~ 0.05 mL)
- Incertitude constructeur : précision des graduations de la burette (~ 0.05 mL)
- Incertitude de la goutte restante en bas de burette (~ 0.05 mL)

Le volume équivalent est donc précis à 0,2 mL.

- `Vequivalent=np.random.uniform(9.8, 10.2)` en mL

Incertitude sur le volume prélevé en peroxyde d'hydrogène avec la pipette graduée de 10 mL

- Incertitude expérimentateur : lecture pour prélever à 6,4 mL (~0.05mL)
- Incertitude constructeur : précision de la pipette graduée (~0,05mL)

On prendra une incertitude sur le volume prélevé V_{essai} de 0,1 mL

Volume_preleve_solution_diluee = np.random.uniform(6.3,6.5) en mL

Incertitude sur l'utilisation de la fiole jaugée de 100 mL pour la dilution :

- Incertitude constructeur : précision de la fiole jaugée (~0,05mL)
- Incertitude expérimentateur : lecture du trait de jauge (~0,05mL)

On prendra une incertitude sur la mesure du volume de la fiole jaugée de 0,1 mL

```
Vfiole_jaugée=np.random.uniform(99.9,100.1) en mL
```

Incertitude sur l'utilisation de la pipette jaugée pour la dilution

- Incertitude expérimentateur : lecture de la pipette qui a permis de prélever la solution commerciale (~0,02mL)
- Incertitude constructeur : précision de la pipette qui a permis de prélever la solution commerciale (~0,02mL)

On prendra une incertitude sur le volume prélevée de la solution de peroxyde d'hydrogène de 0,04 mL

```
Vpipette_prelevement=np.random.uniform(0.96,1.04) en mL
```

Programme à utiliser :

```
import numpy as np # pour la manipulation de tableaux de
nombres

# Simulation Monte-Carlo

N=100000 # nombre de tirages simulés

C = [] # liste des valeurs calculées de la
concentration de la solution S

for k in range(N) : # procédure de tirage

    C_MnO4 = 0.025 # Concentration en permanganate de potassium utilisé

    Veq=np.random.uniform(9.8, 10.2)# Volume équivalent théorique

    Vfiole=np.random.uniform(99.9,100.1)# Volume de la fiole jaugée utilisée pour
faire la dilution

    Vpreleve_commerciale=np.random.uniform(0.96,1.04) # Volume prélevé de la
solution commerciale ayant servi à réaliser la dilution

    Vpreleve_solution_diluee=np.random.uniform(6.25,6.55) # Volume prélevé de la
solution diluée pour être titré par le permanganate de potassium

    C.append((5 * C_MnO4 * Veq * Vfiole )/(2 * Vpreleve_solution_diluee*
Vpreleve_commerciale)) # calcul de C avec les valeurs tirées au sort

)
```

```

C_moy = sum(C)/N # calcul de la valeur moyenne de la
distribution

uC = np.std(C, ddof=1) # calcul de l'écart-type de la
distribution

#Affichage des résultats

print(f'Concentration C en H2O2 de la solution étudiée : {C_moy} mol/L')

print(f'Incertitude-type sur cette concentration : {uC} mol/L')

```

On obtient comme résultat

Concentration C en H2O2 de la solution étudiée : 9.773625828545978 mol/L

Incertitude-type sur cette concentration : 0.2856822192865081 mol/L

Donc on a comme concentration 9.7 +/- 0.3 mol/L en H2O2 commercial.

On a 2 chiffres significatifs pour la concentration puisqu'on a au minimum 2 chiffres significatifs sur les valeurs mesurées. L'incertitude est donc de prendre 1 chiffre derrière la virgule.

Le résultat simulé obtenu est un modèle qui ne prend pas en compte l'éventuelle réaction de l'eau oxygénée avec elle-même (qui se fait très lentement en raison d'un blocage cinétique mais qui possède une constante thermodynamique plus élevée que la réaction de dosage (différence de E° plus grande)). En fonction de l'âge de la bouteille, le résultat obtenu expérimentalement sera plus ou moins inférieur à celui obtenu dans la simulation.

- Ouvrir le lien ci-dessous dans le navigateur internet de l'ordinateur :

<https://urlz.fr/j7K9>

Commencer par enregistrer une copie du Google Collab dans votre Google Drive. Vous pourrez alors modifier le fichier et exécuter les scripts Python. Suivre les indications du Google Collab pour compléter le script, permettant de calculer l'incertitude-type de la solution S à l'aide d'une simulation Monte-Carlo.

- En déduire l'écriture finale de la concentration en peroxyde d'hydrogène (avec son incertitude-type). On prendra garde à indiquer un nombre adéquat de chiffres significatifs.

③ Calcul d'incertitudes sur la concentration de peroxyde d'hydrogène dans l'eau oxygénée

- En fonction du temps, modifier le programme Python pour calculer l'incertitude-type sur la concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'eau oxygénée.

☒ **A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme** présentant la démarche suivie pour le titrage de l'eau oxygénée, répondant aux questions posées dans le sujet, exploitant vos résultats et répondant à la problématique posée.

☒ Principe du titrage :

- ☐ Objectif
- ☐ Équation(s) support(s) du titrage et constante(s) d'équilibre thermodynamique(s)
- ☐ Caractéristiques des réactions pour la faisabilité d'un titrage
- ☐ Choix du suivi expérimental
- ☐ Schéma du dispositif légendé

☒ Résultats et exploitation

- ☐ Valeur du ou des volumes équivalents
- ☐ Relation entre quantités de matière à l'équivalence
- ☐ Calcul de la concentration en peroxyde d'hydrogène de la solution S
- ☐ Calcul d'incertitudes et analyse des sources d'erreurs
- ☐ Calcul de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans l'eau oxygénée
- ☐ Calcul d'incertitudes et analyse des sources d'erreurs

☒ Conclusion