Dosage d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène par manganimétrie

Source :Physique Chimie Terminale SMS Édition Nathan technique.

Introduction : Un antiseptique : l'eau oxygénée

Le peroxyde d'hydrogène, de formule H_2O_2, fut découvert par le chimiste français Thenard au début du XIXème siècle.
Pur, c'est un liquide sirupeux bleu pâle. Il est commercialisé en solutions aqueuses de titres τ variés dites eaux oxygénées à τ volumes.
En général, les dénominations peroxyde d'hydrogène et eau oxygénée sont confondues.

Utilisations
Historiquement, le peroxyde d'hydrogène servait de source d'énergie de propulsion.
Actuellement, il est surtout utilisé comme agent de blanchiment mais on l'emploie aussi pour décolorer les huiles et les graisses, comme générateur de dioxygène et comme agent d'oxydation.
En pharmacie, on utilise l'eau oxygénée pour son action bactériostatique et pour sa faible action sporicide. (elle peut inactiver certains virus comme celui de la poliomyélite)

Conservation
L'eau oxygénée ne doit pas être exposée aux rayons ultraviolets et doit être conservée à l'abri de la chaleur afin d'éviter sa décomposition.

Toxicité
Une solution d'eau oxygénée de concentration élevée peut provoquer des brûlures et l'irritation des muqueuses et de la peau si les applications sont répétées.

Couples rédox intervenant dans une eau oxygénée
Le peroxyde d'hydrogène est une espèce chimique oxydante :H_2O_2 est un oxydant. Son réducteur conjugué est l'eau H_2O.
Le couple rédox correspondant est H_2O_2/H_2O.
En milieu acide, la demi-équation électronique associée est :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O$$

Le peroxyde d'hydrogène est aussi une espèce chimique réductrice :H_2O_2 est un réducteur. Son oxydant conjugué est le dioxygène O_2.
Le couple rédox correspondant est O_2/H_2O_2.
En milieu acide, la demi-équation électronique associée est :

$$H_2O_2 \rightleftarrows O_2 + 2H^+ + 2\,e^-$$

Le peroxyde d'hydrogène étant oxydant et réducteur, il est auto-oxydé, il subit une dismutation d'équation bilan :

$$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$$

Dosage d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène par manganimétrie

Objectif : un dosage d'eau oxygéné est utilisé pour vérifier le titre en « volumes » de la solution.

Un dosage manganimétrique fait intervenir le couple « coloré » rédox : MnO_4^-/Mn^{2+}.
MnO_4^- : ion permanganate, oxydant puissant, de teinte violette en solution aqueuse.
Mn^{2+}:ion manganèse (II), réducteur, incolore en solution aqueuse.

Matériel :

- matériel nécessaire pour effectuer une dilution :
  deux pipettes, une de 10 mL et une de 25 mL
  deux fioles jaugées 100 mL
- matériel nécessaire pour effectuer un dosage : burette et agitateur magnétique
- solutions :
  - solution de permanganate de concentration $c_0 = 2.10^{-2}$ mol. L^{-1}.
  - solution d'eau oxygénée à 110 volumes.
  - solution d'acide sulfurique de concentration $c = 10^{-1}$ mol. L^{-1}.

Mode opératoire :

1- Dilution de l'eau oxygénée

A l'aide de deux pipettes jaugées, diluer 20 fois l'eau oxygénée avec de l'eau distillée.
(une dilution au dixième et une dilution par deux)
On obtient une solution S dont on veut déterminer la concentration c_S.

2- Dosage de l'eau oxygénée

- Mettre dans le becher :
  - 1 mL de solution S
  - 10 mL d'acide sulfurique
  - 10 mL d'eau distillée

Le mélange est incolore. C'est la solution à titrer.

- Mettre dans la burette une solution aqueuse violette de permanganate de potassium de concentration connue
- Verser la solution titrante dans le mélange à titrer, pour obtenir précisément, à la goutte près, le mélange équivalent, juste quand une légère teinte rose-violacé apparaît.
- Lire sur la burette la valeur du volume équivalent : $V_E = 9,8$ mL.

3- Réaction et équation bilan du dosage

La solution aqueuse de permanganate de potassium : $K^+ + MnO_4^-$ contient l'espèce chimique oxydante.
Par réaction avec le peroxyde d'hydrogène, les ions permanganates sont réduits, en milieu acide, selon la demi-réaction électronique associée au couple MnO_4^- / Mn^{2+} :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 5\,O_2 + 8H_2O$$

Par réaction avec les ions permanganate, le peroxyde d'hydrogène est oxydé, en milieu acide, selon la demi-réaction électronique associée au couple O_2/H_2O_2.

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2\,e^-$$

L'équation bilan de la réaction de dosage est donc :

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^2 + 5O_2 + 8H_2O.$$

Les ions permanganate violets ajoutés réagissent et se transforment en ions manganèse incolores. Le liquide du becher reste donc incolore tant qu'il contient des molécules de peroxyde d'hydrogène. Lorsque le liquide prend une teinte rose violacé, c'est qu'il ne reste plus de peroxyde d'hydrogène : les ions permanganate ne peuvent pas réagir. On a atteint l'équivalence.

4- Détermination du titre de l'eau oxygénée

4.1. Concentration molaire de l'eau oxygénée dosée

On connaît :

- la concentration $c_0 = 2.10^{-2}$ mol. L^{-1} de la solution de permanganate
- le volume $V_E = 9{,}8$ mL de la solution de permanganate
- le volume $V_S = 1$ mL de la solution diluée d'eau oxygénée

A l'équivalence, les nombre de moles d'ions permanganate et de peroxyde d'hydrogène mis en présence sont dans les proportions stœchiométriques de l'équation bilan de dosage. Donc :

$$\frac{n_0}{2} = \frac{n_S}{5}$$

ainsi $c_S = \dfrac{2{,}5 \times 2.10^{-2} \times 9{,}8}{1} = 0{,}49\,\text{mol.L}^{-1}$.

Or, lors la solution d'eau oxygénée a été diluée 20 fois.
Donc, $c_{H2O2} = 20 \times 0{,}49 = 9{,}8$ mol.L^{-1}.

4.2. Détermination du titre de l'eau oxygénée initiale

Le peroxyde d'hydrogène subit une dismutation d'équation bilan :

$$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$$

2 moles de H_2O_2 libèrent 24 litres (volume molaire) de O_2, donc
9,8 moles de H_2O_2 libèrent $12 \times 9{,}8 = 117{,}8$ litres de O_2.
L'eau oxygénée initiale est à 117,8 « volumes ».

Je suppose que le nombre de volumes est supérieur au titre annoncé sur la bouteille car le flacon était « neuf », donc la solution était fraîchement préparée et conservée dans des conditions idéales (hermétiquement fermé et à l'abri de la lumière).

Les difficultés rencontrées pour réaliser ce dosage :

Initialement, les solutions de permanganate de potassium et de peroxyde d'hydrogène n'étaient pas fiables : le mélange dans le becher devenait rose à la première goutte de permanganate versée.
J'ai donc réalisé une solution de permanganate. J'ai utilisé un flacon neuf d'eau oxygénée.

- il faut connaître précisément la concentration de permanganate de potassium qui s'oxyde rapidement à la lumière. Il faut donc utiliser une solution fraîchement préparée.
- le dosage doit être réalisée avec une solution d'eau oxygénée neuve pour limiter l'oxydation du produit.