

Problème I-2 : L'eau oxygénée

Le peroxyde d'hydrogène a pour formule H_2O_2 . Il se décompose avec dégagement d'un gaz pouvant être caractérisée par une manipulation simple : une allumette venant d'être éteinte se rallume.

- 1- Proposer une formule de Lewis du peroxyde d'hydrogène. Que prévoit la théorie VSEPR pour sa structure spatiale.
- 2- Ecrire l'équation-bilan de décomposition du peroxyde d'hydrogène.
- 3- L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène. Une eau oxygénée dite "à v volumes" est telle que 1 litre de cette eau oxygénée dégage par décomposition v litres de gaz, ce volume v étant mesuré à $0^\circ C$ et sous $P = 1 \text{ atm}$.

Calculer la concentration en peroxyde d'hydrogène (en mol.L^{-1}) d'une eau oxygénée à 110 volumes.

- 4- On se propose d'interpréter cette réaction de décomposition comme une réaction d'oxydoréduction. Quel est l'élément qui voit son nombre d'oxydation varier ? Justifier. Pourquoi parle-t-on de dismutation ?
- 5- L'eau oxygénée en solution aqueuse est un monoacide, dont le pK_a vaut 12.
Ecrire la réaction acido-basique qui a lieu dans l'eau.
Estimer qualitativement le pH d'une solution d'eau oxygénée (n'effectuer aucun calcul).
- 6- L'eau oxygénée peut se doser de la manière suivante :

Mode opératoire : dans un bêcher, on introduit 20 mL d'eau, $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution diluée d'eau oxygénée et 20 mL de solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ainsi que 20 mL de solution d'iodure de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution devient rapidement colorée. Puis, on verse une solution de thiosulfate de sodium $C_2 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à disparition de la coloration. Soit V_2 le volume versé : $V_2 = 15,6 \text{ mL}$.

- 6a- Ecrire les équations-bilans des réactions mises en jeu. Comment peut-on améliorer le changement de couleur ?
- 6b- Justifier succinctement que ces réactions permettent d'effectuer le dosage de la solution d'eau oxygénée.
- 6c- Pourquoi ajoute-t-on de l'acide ?
- 6d- Calculer C_1 la concentration de la solution d'eau oxygénée.

7- La décomposition de l'eau oxygénée est très lente en l'absence de catalyseur. On l'étudie ici en présence de catalase, enzyme extraite du foie de porc, analogue à celle contenue dans le sang humain. La réaction est effectuée à pH 6,8 (pH optimum de fonctionnement de l'enzyme) et suivie en mesurant le volume V de gaz dégagé.

7a- Justifier que V est proportionnel à la quantité de matière de H_2O_2 décomposée.

7b- Montrer que, dans l'hypothèse d'un ordre cinétique égal à 1 par rapport à H_2O_2 , le volume V

est relié à la date t par la relation, $\ln\left(\frac{V_f}{V_f - V}\right) = k \cdot t$ où k est une constante dépendant de la concentration en enzyme, V_f un volume dont on donnera le sens chimique.

8- On réalise l'expérience suivante :

A 10 mL d'eau oxygénée de molarité $0,096 \text{ mol.L}^{-1}$, on rajoute 10 mL de tampon pH = 6,8 et 10 mL de la solution d'enzyme. On suit V , volume de gaz dégagé au cours du temps. On obtient les valeurs ci-dessous :

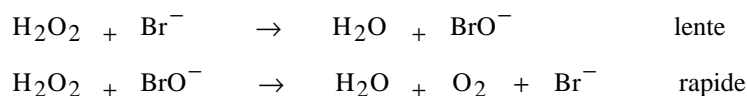
t (s)	9	18	33	38	47	62	79	99	113	125	179
V (mL)	0,7	2,2	4,2	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,2	9,7	10,7

8a- Calculer la valeur de V_f (la température du laboratoire est 20°C et la pression 755 mmHg).

Comparer au dernier volume mesuré.

8b- Vérifier graphiquement si ces valeurs sont compatibles avec un ordre 1. En déduire la valeur de k , avec son unité.

9- On a montré que la réaction de décomposition de H_2O_2 catalysée par des ions bromures Br^- suit le mécanisme suivant :



S'agit-il d'une réaction d'ordre 1 ? Justifier.

Données numériques supplémentaires :

- Potentiels standard : H_2O_2/H_2O 1,76 V ; O_2/H_2O 1,23 V ; O_2/H_2O_2 0,69 V ; I_2/I^- 0,62 V ; $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ 0,09 V
- Unités de pression : 760 mmHg = 1 atm = 1013 mbar = 1013 hPa
- On rappelle les numéros atomiques de l'azote ($Z = 7$) et de l'oxygène ($Z = 8$).