

DM n°5 : Titrages

Exercice 1 : Un antiseptique : l'eau oxygénée (Exercice classique)

Le principe actif de l'eau oxygénée est le peroxyde d'hydrogène, de formule brute H_2O_2 .

COMPOSITION EN SUBSTANCE ACTIVE
Peroxyde d'hydrogène stabilisé 3,0000 g
Pour 100 ml de solution pour application cutanée.

LISTE DES EXCIPIENTS
Acide phosphorique, pyrophosphate de sodium, salicylate de sodium, stannate de sodium, eau purifiée.

INDICATIONS D'UTILISATION
Ce médicament est un antiseptique. Il est indiqué pour l'antisepsie des plaies et des brûlures superficielles et peu étendues.

MODE ET VOIE D'ADMINISTRATION
VOIE CUTANÉE. Ne pas injecter.
Ne pas avaler. Lire la notice avant utilisation.
Tenir hors de la portée et de la vue des enfants.



Données :

- Masse Molaire du peroxyde d'hydrogène : $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 réagit avec les ions permanganates MnO_4^- suivant la réaction :
$$2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5 \text{O}_2(\text{g})$$
- Couples d'oxydoréduction mis en jeu : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$
- Le titre T d'une eau oxygénée exprime le volume de dioxygène que peut libérer un litre d'eau oxygénée en volume : En effet, l'eau oxygénée en réagissant avec elle-même, libère du dioxygène gazeux selon l'équation : $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
Le titre T est donné par la relation : $T = \frac{C \times V_m}{2}$
(Avec C : concentration en quantité de matière en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- Seuls les ions permanganate sont colorés et roses en solution aqueuse.

La solution commerciale S est diluée dix fois pour obtenir la solution S'.

1. Titrage du peroxyde d'hydrogène par les ions permanganate

Il est procédé au titrage d'un volume $V' = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S' par une solution de permanganate de potassium de concentration en quantité de matière $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Le volume obtenu à l'équivalence est de $V_{\text{éq}} = 13,8 \text{ mL}$.

- 1.1. Schématiser le montage expérimental utilisé en le légendant.
- 1.2. Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu lors du titrage permettant de retrouver l'équation de la réaction d'oxydoréduction support du titrage.
- 1.3. Définir l'équivalence et donner, à l'équivalence, la relation entre les quantités de matière des ions permanganate introduits n_0 et du peroxyde d'hydrogène n' initialement présent dans l'échantillon titré.
- 1.4. Comment l'équivalence est-elle repérée lors de ce titrage ?
- 1.5. Déterminer C' , la concentration en quantité de matière du peroxyde d'hydrogène de la solution S'.
- 1.6. L'incertitude-type sur C vaut $u(C) = 0,034 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Proposer un encadrement de la concentration en quantité de matière C du peroxyde d'hydrogène de la solution commerciale S.

2. Conformité de la solution avec les indications de l'étiquette

- 2.1. Vérifier que la concentration $C_{\text{étiquette}}$ en quantité de matière du peroxyde d'hydrogène indiquée sur l'étiquette correspond à $0,88 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2.2. Les indications de l'étiquette correspondent-elles à la solution commerciale analysée ? Justifier.

3. Efficacité d'une bouteille d'eau oxygénée ouverte depuis plusieurs mois

Une bouteille d'eau oxygénée a été ouverte depuis plusieurs mois. L'eau oxygénée peut réagir avec le dioxygène de l'air et perdre ainsi toute ou une partie de ses propriétés antiseptiques. On considère que l'eau oxygénée est encore efficace pour désinfecter les plaies si son titre est au moins égal à 0,5 volume.

Le protocole de titrage est reproduit sans diluer la solution d'eau oxygénée et le volume équivalent obtenu est alors $V_{\text{eq}} = 4,32 \text{ mL}$.

La solution contenue dans cette bouteille est-elle encore efficace ?

Exercice n°2 : Détermination du degré alcoolique d'un vin d'épines (plus difficile)

Le vin d'épines est un apéritif alcoolisé qui titre environ à environ 15 % en degré d'alcool. Cette boisson est préparée en faisant macérer de jeunes pousses de prunellier dans un mélange de sucre, de vin et d'eau de vie pendant un mois. Après filtration, ce mélange est mis en bouteille pour vieillir pendant au moins trois mois. En fin de période de vieillissement, il est possible de vérifier le degré d'alcool du vin d'épines fabriqué en réalisant un titrage.

On considère que l'alcool présent dans les boissons alcoolisées est une seule et même espèce chimique : l'éthanol.

Le degré d'alcool d'une boisson alcoolisée, noté ($^{\circ}$), correspond au volume d'éthanol pur contenu dans 100 mL de boisson. Par exemple, 100 mL d'une boisson à 35° contient 35 mL d'éthanol pur.

Le vin d'épines étant constitué de diverses espèces chimiques, on effectue une distillation. **On obtient ainsi 500 mL de solution notée S contenant tout l'éthanol initialement présent dans 50 mL de vin d'épines.**

L'éthanol réagit avec les ions permanganate en milieu acide, mais cette transformation, quoique totale, est lente : elle ne peut donc pas être le support d'un titrage. On procède donc en deux étapes.

Étape 1 : on introduit les ions permanganate en excès dans un volume donné de la solution S pour transformer tout l'éthanol présent en acide éthanoïque et on laisse le temps nécessaire à la transformation de s'effectuer.

Étape 2 : on réalise ensuite le titrage des ions permanganate restants par les ions Fe^{2+} .

Données :

- Couples oxydant-réducteur : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq}) / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{aq})$ / $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$
- Demi-équation électronique : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Masse volumique de l'éthanol : $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$
- Masse molaire de l'éthanol : $M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$
- Toutes les espèces chimiques en solution sont incolores mis à part les ions permanganate qui sont violets.

1. Étude de l'étape 1

On s'intéresse ici à la réaction entre les ions permanganate et l'éthanol C_2H_6O

Dans un erlenmeyer, on mélange $V_0 = 2,0$ mL de solution S et $V_1 = 25,0$ mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$) de concentration en quantité de matière $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes, à $60^\circ C$.

1.1. Établir que l'équation de réaction entre l'éthanol et les ions permanganate en milieu acide s'écrit :



1.2. Compléter le tableau d'avancement ci-dessous, en utilisant comme notation :

- n_0 : quantité de matière initiale d'éthanol présente dans le volume V_0

- n_1 : quantité de matière initiale d'ions permanganate présente dans le volume V_1 .

| | | | | | | |
|-------------------------|--|-------|---|--|--|---|
| Équation de la réaction | $5 C_2H_6O_{(aq)} + 4 MnO_4^-_{(aq)} + 12 H^+_{(aq)} \rightarrow 5 C_2H_4O_{2(aq)} + 4 Mn^{2+}_{(aq)} + 11 H_2O_{(l)}$ | | | | | |
| État Initial | n_0 | n_1 | X | | | X |
| État intermédiaire | | | X | | | X |
| État final | | | X | | | X |

1.3. Montrer que dans l'état final, la quantité d'ions permanganate restant dans l'erlenmeyer peut s'écrire : $n(MnO_4^-)_{restant} = C_1 \times V_1 - \frac{4}{5} \times n_0$

2. Étude de l'étape 2

On titre les ions permanganate restants à la fin de l'étape 1, directement dans l'erlenmeyer, par une solution aqueuse contenant des ions Fe^{2+} à la concentration en quantité de matière $C_2 = 3,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

L'équation de la réaction de support du titrage entre les ions permanganate MnO_4^- et les ions Fe^{2+} est : $MnO_4^-_{(aq)} + 5 Fe^{2+}_{(aq)} + 8 H^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 5 Fe^{3+}_{(aq)} + 4 H_2O_{(l)}$

Le volume de solution titrante versé pour atteindre l'équivalence est $V_{2\acute{e}q} = 14,1$ mL.

2.1. Indiquer la relation qui existe, à l'équivalence, entre les quantités de matière d'ions permanganate présents initialement et les ions Fe^{2+} versés à l'équivalence.

2.2. La quantité d'éthanol initialement présente dans le volume 50 mL de vin d'épines est alors

donnée par la relation : $n_{\acute{e}thanol} = 250 \times (\frac{5}{4} \times c_1 \times V_1 - \frac{1}{4} \times c_2 \times V_{2\acute{e}q})$.

Déterminer si le degré d'alcool annoncé de ce vin d'épines est conforme à celui annoncé pour ces apéritifs. (Question plus difficile)