

### **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  $\text{mol.L}^{-1}$ ) 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 :

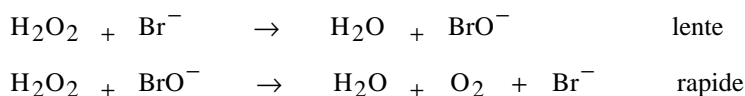
t (s)	9	18	33	38	47	62	79	99	113	125	179
V (mL)	0,7	2,2	4,2	4,7	5,7	6,7	7,7	8,7	9,2	9,7	10,7

**8a-** Calculer la valeur de  $V_f$  (la température du laboratoire est  $20^\circ\text{C}$  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 ( $Z = 8$ ).