EXERCICE 3 : STOCKAGE DANGEREUX DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE (4 points)

Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (ou eau oxygénée) sont très utilisées dans différents domaines industriels comme agent de blanchiment ou comme désinfectant.

Le stockage de ces solutions aqueuses doit faire l'objet d'une grande vigilance pour éviter les accidents dus à la surpression engendrée par la production de dioxygène gazeux.

En effet, le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse se décompose selon une transformation modélisée par une réaction chimique dont l'équation est :

$$2\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ H_2O(\ell) + O_2(g) \qquad \text{(équation 1)}$$

Cette transformation étant très lente, les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont relativement stables et peuvent être stockées dans des récipients inertes et rigoureusement propres. Cependant, la décomposition du peroxyde d'hydrogène se trouve accélérée et les solutions deviennent instables sous l'action de certains facteurs :

- des traces de métaux ou d'ions métalliques (comme les ions Cu^{2+}, Fe^{3+}, …) ;
- le *pH* : les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont moins stables en milieu basique qu'en milieu acide (la stabilité maximale se situe à un *pH* compris entre 3,5 et 4,5) ;
- une augmentation de la température ;
- les radiations : les rayons UV activent la décomposition.

A. Conditions optimales de stockage

Q.1. Le stockage des solutions de peroxyde d'hydrogène s'effectue dans des conteneurs en acier inoxydable. Justifier qu'il est impératif que ces conteneurs soient opaques à la lumière et entreposés dans des endroits réfrigérés.

Q.2. Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène pour laquelle la concentration en ions oxonium est mesurée à $5{,}0\times10^{-5}$ mol·L^{-1} se situe-t-elle dans le domaine de stabilité maximale ? Justifier par un calcul.

B. Étude de la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène

Un laboratoire spécialisé dans les risques chimiques réalise une étude sur la vitesse de décomposition de solutions aqueuses diluées de peroxyde d'hydrogène en présence d'ions fer (III) Fe3+.

Pour suivre l'évolution temporelle de la concentration en peroxyde d'hydrogène H_2O_2, la quantité de matière de H_2O_2 restante à différentes dates est déterminée à partir de titrages colorimétriques successifs par les ions permanganate $MnO_4^-(aq)$ présents dans une solution de permanganate de potassium (K^+ (aq) + $MnO_4^-(aq)$). La réaction d'oxydoréduction support de titrage a pour équation :

$$2\ MnO_4^-(aq) + 6\ H^+(aq) + 5\ H_2O_2(aq) \rightarrow 2\ Mn^{2+}(aq) + 5\ O_2(g) + 8\ H_2O(\ell) \qquad \text{(équation 2)}$$

L'étude est réalisée à partir d'une solution S de peroxyde d'hydrogène de concentration en soluté apporté C_S.

Dans un premier temps, la concentration avant décomposition C_S est déterminée grâce à un titrage par les ions permanganate selon le protocole expérimental suivant.

Protocole de titrage de H_2O_2 par MnO_4^- :

- Verser un volume de 10 mL de solution S dans un bécher de 100 mL.
- Ajouter un volume de 10 mL de solution d'acide sulfurique à 2,5 mol·L^{-1}.
- Titrer par une solution de permanganate de potassium de concentration $C = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1} en ions permanganate. L'équivalence est marquée par un brusque changement de couleur après avoir ajouté un volume $V_E = 8{,}0$ mL de solution titrante.

Q.3. Expliquer l'intérêt de l'ajout d'acide sulfurique à la solution S.

Q.4. Légender le schéma du montage de titrage donné sur la figure 1 en **annexe**.

Q.5. En exploitant l'équation 2, déterminer la concentration C_S de la solution S.

Le peroxyde d'hydrogène présent dans la solution S se décompose selon la réaction d'équation 1 après ajout des ions Fe^{3+}. Le suivi de l'évolution temporelle de la concentration en H_2O_2 est réalisé par titrages successifs aux dates 5, 10, 15 et 20 minutes.

Les résultats expérimentaux obtenus à la température de 20 °C sont rassemblés sur la figure 2 donnée en **annexe**.

Q.6. Indiquer le rôle des ions Fe^{3+} dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

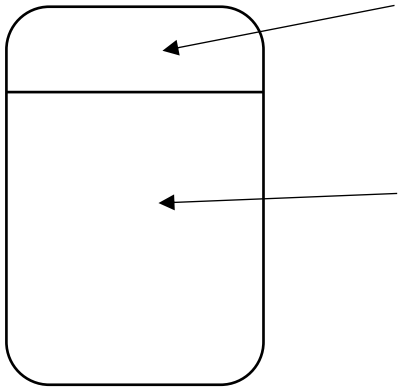
Q.7. Compléter la figure 2 en **annexe** en traçant ce que serait l'évolution temporelle de la concentration en quantité de matière de H_2O_2 en absence d'ions Fe^{3+}.

C. Étude d'un accident industriel

En 2015, un accident a eu lieu dans une usine agroalimentaire qui utilise une solution de peroxyde d'hydrogène pour désinfecter la ligne de production. Selon l'inspection des installations classées, l'explosion serait due à une surpression dans le réservoir de stockage de la solution de peroxyde d'hydrogène. Plusieurs pistes sont envisagées pour expliquer la cause de l'accident, parmi lesquelles une réaction violente générée par une impureté présente dans le réservoir de stockage liée au changement de capteur de pression du réservoir effectué 15 jours auparavant. La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène stockée dans ce réservoir a une concentration $[H_2O_2]_{réservoir}$ = 1,2 mol·L^{-1}.

Données :

- schéma du réservoir de stockage avant l'accident :



Partie supérieure du réservoir occupée par l'air
V_{gaz} = 150 L

Partie inférieure du réservoir occupée par la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène
V = 1,0 m^3

- constante des gaz parfaits : R = 8,314 Pa·m^3 mol^{-1} K^{-1} ;
- pression dans le réservoir : P = 1,0 × 10 5 Pa ;
- température dans le réservoir : T = 293 K ;
- 1,0 m^3 = 1,0 x 10^3 L.

Q.8. Déterminer la quantité de matière d'air, notée n_{air} , qui occupe la partie supérieure du réservoir.

On considère que le dioxygène formé par la décomposition accidentelle du peroxyde d'hydrogène ne se dissout pas dans la solution aqueuse.

Q.9. Calculer la pression finale atteinte dans le réservoir, notée P_{tot} , si le peroxyde d'hydrogène de la solution aqueuse se décompose totalement en considérant que la température est maintenue constante. Commenter.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

EXERCICE 3 – Partie B

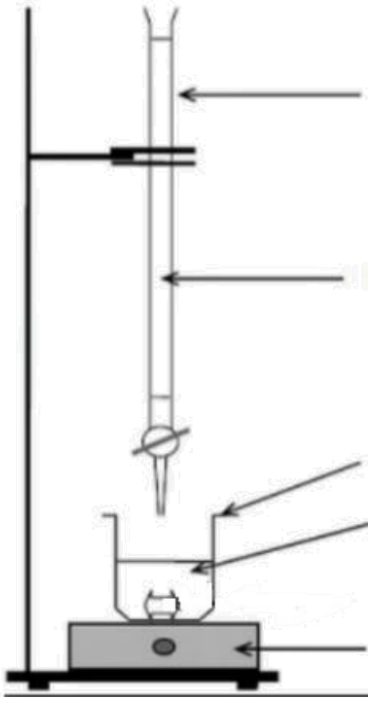


Figure 1. Schéma du montage de titrage

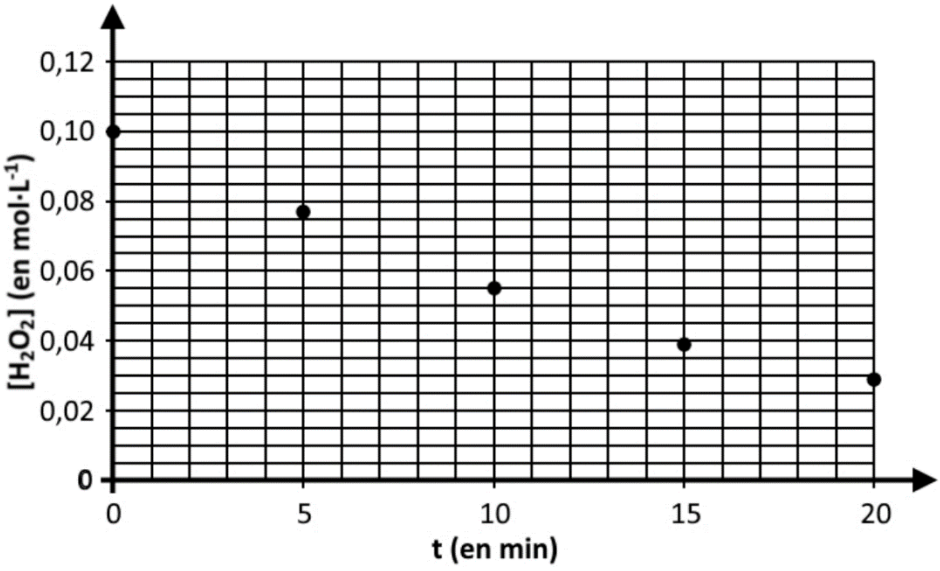


Figure 2. Évolution temporelle de la concentration en quantité de matière de H_2O_2 à 20 °C