

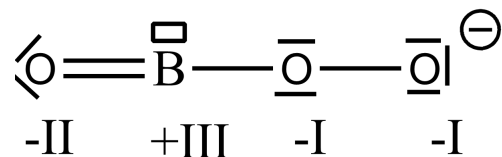
## UTILISATION DU BORE DANS UN AGENT DE BLANCHIMENT

Les lessives classiques contiennent de nombreux agents de blanchiment dont certains oxydants. Il s'agit le plus souvent de perborate de sodium tétrahydraté de formule :  $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Ce composé est stable à température ambiante mais s'hydrolyse à  $60^\circ\text{C}$  en libérant du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui est l'agent réel de blanchiment. C'est l'oxygène actif que vantent de nombreuses publicités. Rappelons que le bore est moins électronégatif que l'oxygène.

### Le bore

1. Ecrire le schéma de Lewis en admettant le squelette OBOO. Quels sont les nombres d'oxydation des éléments dans l'ion perborate ?

**Solution:**



2. Ecrire la réaction d'oxydo-réduction conduisant à la formation du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sachant que  $\text{NaBO}_3$  est réduit en  $\text{NaBO}_2$ . (dans les questions suivantes, il ne sera pas tenu compte de l'acidité de  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

**Solution:**  $\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{BO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2$ .

3. Exprimer le potentiel de Nernst du couple  $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ . En déduire le potentiel du couple en fonction du  $pH$  obtenu en prenant  $P = 1$  bar et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1$  mol/L.

**Solution:** La demi-équation s'écrit :  $\text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$ .

Le potentiel s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P(\text{O}_2) \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot c^\circ \cdot P^\circ} \right).$$

On obtient après simplification :

$$E = E^\circ - 0,06 \cdot pH = 0,68 - 0,06 \cdot pH.$$

4. Exprimer le potentiel de Nernst du couple  $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}/\text{H}_2\text{O}$ . En déduire le potentiel du couple en fonction du  $pH$  obtenu en prenant  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mol/L}$ .

**Solution:** La demi-équation s'écrit :  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Le potentiel s'écrit :

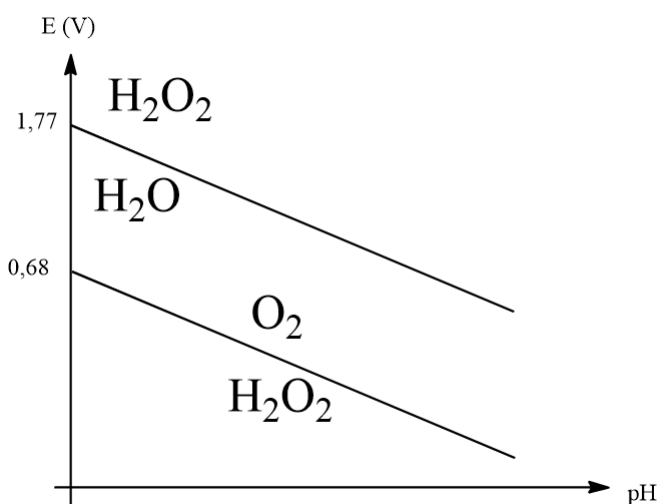
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^2}{c^{\circ 3}} \right).$$

On obtient après simplification :

$$E = E^\circ - 0,06 \cdot pH = 1,77 - 0,06 \cdot pH.$$

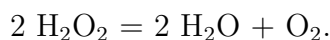
5. Tracer l'allure du diagramme potentiel-pH relatif aux couples du peroxyde d'hydrogène.

**Solution:** Il s'agit de deux droites parallèles.



6. Montrer que le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut se dismuter. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

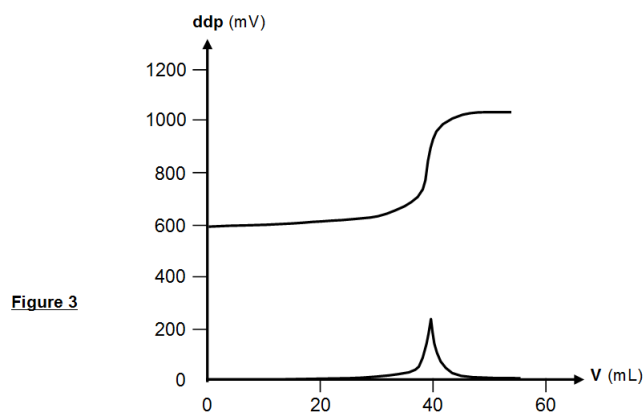
**Solution:** Les domaines du peroxyde d'hydrogène étant disjoints, il se dismute :



Le perborate de sodium contenu dans une lessive en poudre libère du peroxyde d'hydrogène qui est dosé rapidement par un oxydant de façon à pouvoir négliger la dismutation du peroxyde d'hydrogène.

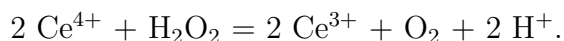
Le protocole du dosage est le suivant : dans un bécher de 150 mL, préparer une solution de lessive en dissolvant 2,00 g de cette lessive pesé avec précision dans 50 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite 5 mL d'acide sulfurique à la concentration 5,0 mol/L. Chauffer le mélange à 60 °C pendant 5 minutes. Le perborate donne quantitativement le peroxyde d'hydrogène. Ce dernier est dosé rapidement par du sulfate de cérium (IV) acidifié dont la concentration est égale à 0,100 mol/L. Le dosage est suivi par potentiométrie.

Les courbes donnant la différence de potentiel (ddp) aux bornes de deux électrodes judicieusement choisies en fonction du volume de sulfate de cérium (IV) ainsi que la courbe dérivée première sont représentées sur la figure 3.



7. Ecrire la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre à 298 K. Le dosage est-il quantitatif ?

**Solution:** La réaction de dosage est :



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = 10^{[E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)]/0,03} = 2,15 \cdot 10^{34}.$$

Le dosage est donc quantitatif.

8. Décrire le montage nécessaire pour effectuer ce montage potentiométrique. Quelles sont les électrodes généralement utilisées ?

**Solution:** Schéma du montage potentiométrique : voltmètre avec deux électrodes, l'une de mesure en platine puisque les deux espèces du couple d'oxydo-réduction sont en solution, l'autre de référence.

9. Calculer la quantité de peroxyde d'hydrogène dosé. En déduire la quantité de borate dosé et le pourcentage massique de borate hydraté présent dans cette lessive.

**Solution:** Le volume à l'équivalence est égal à 40 mL. A l'équivalence :  $[Ce^{4+}] \cdot V_{eq} = 2n(H_2O_2)$  On en déduit :  $n(H_2O_2) = 2 \text{ mmol}$ .

2 grammes de lessive libèrent 2 mmole de peroxyde d'hydrogène, provenant de la dissociation de 2 mmol de perborate, sous forme de perborate de sodium hydraté dont la masse molaire est égale à 153,8 g/mol.

Dans 2 g de lessive, il y a donc  $153,8 \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 0,31 \text{ g}$  de perborate hydraté, ce qui correspond à 15,4% de borate dans la lessive.

10. Pourquoi préférer le perborate de sodium au peroxyde d'hydrogène pour fabriquer une lessive ?

**Solution:** Il n'y a pas de dégradation de la lessive à la température ambiante, ce qui est rassurant pour sa conservation. Par contre, la dégradation intervenant à 60 °C, on peut espérer que le linge de couleur lavé à 40 °C ne sera pas décoloré par le peroxyde d'hydrogène (ou tout au moins pas trop), par contre la lessive sera particulièrement active sur le linge lavé à haute température dont on peut espérer qu'il soit majoritairement blanc (ou avec des couleurs grand teint comme les torchons de cuisine par exemple).

Le peroxyde d'hydrogène se dismute au contact de l'eau et de toutes façons, on ne pourrait envisager son utilisation que dans une lessive liquide, donc aqueuse, d'où le problème. Autant mettre de l'eau de Javel !

11. Quel est le nom usuel donné à la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ?

**Solution:** Il s'agit de l'eau oxygénée.

**DONNEES NUMERIQUES****Données générales**

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V à } 298\text{K}$$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Elément ou composé	Formule	Z	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Rayon atomique (pm)
Bore	B	5	10,8	85
Trioxyde de dibore	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		69,6	
Hydrogène	H	1	1,0	-
Carbone	C	6	12,0	70
Oxygène	O	8	16,0	-
Sodium	Na	11	23,0	-
Aluminium	Al	13	27,0	-

**Données électrochimiques : (à 298K)**

couple	H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> / H <sub>2(g)</sub>	O <sub>2(g)</sub> / H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2(aq)</sub> / H <sub>2</sub> O	O <sub>2(g)</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2(aq)</sub>	Ce <sup>4+</sup> <sub>(aq)</sub> / Ce <sup>3+</sup> <sub>(aq)</sub>
E°(V)	0,00	1,23	1,77	0,68	1,71