

L'acide peracétique

L'acide peracétique (ou APA) est un désinfectant et un stérilisant à large spectre utilisé dans le domaine agro-alimentaire et en milieu hospitalier. Il n'existe pratiquement pas à l'état pur. Il se présente en solution aqueuse en mélange avec l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène. Une fiche technique transmise par la société qui le commercialise indique les caractéristiques suivantes :

- agent oxydant fort ;
- faible aptitude à la bioaccumulation (période de demi-vie d'environ 20 minutes) ;
- les solutions concentrées peuvent renfermer jusqu'à 40% d'acide peracétique, 45% d'acide acétique, ainsi que du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Des solutions plus diluées renferment de 0,4 à 2,5% d'APA.

Le but de cet exercice est d'étudier la structure, les propriétés et la composition d'une solution commerciale d'APA.

Données

Potentiels standard à 25 °C :

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}/\text{H}_2_{(\text{g})}) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,78 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

On prendra $RT/F \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 25 °C

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) H : 1,0 ; C : 12,0 ; N 14,0 ; O : 16,0

Numéros atomiques H : 1 ; C : 6 ; O : 8

Énergie de liaison $\Delta_r H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

liaison	O = O	H – H	O – H
$\Delta_r H^\circ$	494	432	460

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

composé	eau	H_2O_2
$\Delta_f H^\circ$	-241	-136

1. Étude structurale

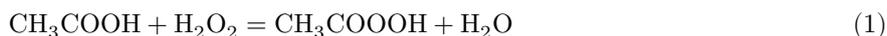
- Écrire le schéma de Lewis de l'APA (CH_3COOOH) et évaluer l'énergie de la liaison O – O en effectuant les approximations nécessaires. Commenter le résultat obtenu.
- En comparant les deux ruptures hétéropolaires de la liaison O – O, indiquer l'atome d'oxygène de l'APA qui constitue le site électrophile. Citer une utilisation de cette propriété en synthèse organique. S'agit-il d'une réaction d'oxydation ?

2. Propriétés oxydantes

- Déduire des données la valeur du potentiel standard du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ à 25 °C.
- Quelle réaction est prévue par la thermodynamique lors de la mise en solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène ? Donner la valeur de la constante associée à 25 °C.
- On nomme « eau oxygénée » les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène. Quel critère peut-on invoquer pour justifier l'existence de solutions aqueuses d'eau oxygénée ?

3. Obtention de la solution commerciale

L'acide peracétique est obtenu par action de l'acide acétique sur l'eau oxygénée en catalyse acide (H_2SO_4). La transformation aboutit à un état d'équilibre (de constante associée égale à $K^\circ = 2$ à 298 K) entre les différentes espèces, et l'équation de réaction s'écrit :



Proposer un mécanisme réactionnel associé à la formation de l'APA dans les conditions indiquées.

4. Résolution de problème : Titrage d'une solution commerciale d'acide peracétique

On cherche à évaluer la teneur massique en peroxyde d'hydrogène et en APA d'une solution commerciale S d'acide peracétique dans l'acide acétique dilué. On titre tout d'abord le peroxyde d'hydrogène par manganimétrie, puis directement après l'APA par iodométrie, selon le protocole suivant :

- Placer dans un erlenmeyer une masse m (de l'ordre de 500 mg) de solution S, mesurée avec précision.
- Rajouter 90 mL de solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Titrer par une solution aqueuse de permanganate de potassium à $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Arrêter le titrage dès que la couleur persiste. Noter le volume V_1 de permanganate versé.
- Ajouter alors 1 g d'iodure de potassium et placer sous agitation durant 10 minutes, puis titrer par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Noter le volume V_2 à l'équivalence.

Lors de l'application de ce protocole, on trouve pour $m = 437 \text{ mg}$: $V_1 = 13,4 \text{ mL}$ et $V_2 = 18,3 \text{ mL}$.

Analyser le protocole expérimental et déterminer la teneur massique des espèces contenues dans la solution S.

5. Stabilité des solutions d'APA

En supposant que la dégradation de l'APA en solution est associée à son hydrolyse, déterminer — en effectuant les approximations correspondantes — la constante de vitesse de la réaction correspondante.

6. Analyse de la fiche technique

Mener une analyse critique (qualitative et quantitative) de la fiche technique en comparant notamment le pouvoir oxydant de l'APA par rapport à l'eau oxygénée.

7. Synthèse alternative

Les utilisateurs des solutions d'APA se plaignent « de l'odeur de vinaigre » concomitante à la désinfection. Pour remédier à cet inconvénient, la société « Phera » synthétise l'APA par action de l'eau oxygénée sur l'acétylcaprolactame (dont la formule est donnée ci-dessous) plutôt que sur l'acide acétique. Le sous-produit formé est utilisé dans l'industrie des polymères.

Présenter les avantages et inconvénients de cette synthèse alternative (en termes d'économie d'atomes notamment) et proposer des conditions opératoires pour obtenir le polymère (dont on donnera l'unité de répétition) dérivé du sous-produit.

