



Pistes de réflexion pour élaborer le protocole :

L'objectif est de vérifier une concentration indiquée par le fabricant (comme en contrôle qualité). On calcule la concentration attendue du titré pour **estimer** le volume équivalent de titrant à verser. Ce volume doit être compatible avec le matériel disponible.

- Équation de la réaction redox du titrage :

Pour le titrant, couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ (**doc. 2**). Pour le titré, couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ (**doc. 1** : puisque le titrant est un oxydant, H_2O_2 va réagir en tant que réducteur).

$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	×2
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) = \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	×5
D'où l'équation de la réaction de tirage : $2\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) = 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{O}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ Ox Red	$n = 10$ électrons échangés

Il s'agit d'un titrage **direct** (**doc. 4**).

La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K^0 = 10^{\frac{n(E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2))}{0,06}}$$

AN :

$$K^0 = 10^{\frac{10(1,51 - 0,695)}{0,06}} = 10^{136}$$

La réaction de titrage est en effet quantitative (!).

- Calcul de $C(\text{H}_2\text{O}_2)$ attendue :

D'après la stœchiométrie et la quantitativité de (α), $\frac{n(\text{O}_2)}{1/2} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{1}$

Il vient que la quantité de peroxyde d'hydrogène contenue dans un litre de solution à 10 volumes est :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2n(\text{O}_2) = 2 \frac{P \cdot V_{\text{O}_2}}{R \cdot T}$$

$$\text{AN : } n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \times \frac{1,013 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8,314 \times 27,15} = 2 \times \frac{1,013 \times 10^3}{8,314 \times 273,15} \approx 0,89 \text{ mol}$$

soit une concentration $C(\text{H}_2\text{O}_2) \approx 0,89 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Relation à l'équivalence

À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage :

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5}$$

$$\text{d'où } C(\text{H}_2\text{O}_2)V_{\text{éq}} = \frac{5}{2}C_{\text{titrant}}V_{\text{éq}} \quad \text{et} \quad V_{\text{éq}} = \frac{2}{5} \frac{C(\text{H}_2\text{O}_2)V_{\text{éq}}}{C_{\text{titrant}}}$$

Une prise d'essai de 10,0 mL est un choix courant, les concentrations sont données ou calculées :

$$V_{\text{éq}} = \frac{2}{5} \times \frac{0,89 \times 10,0}{2,00 \times 10^{-2}} = \frac{89}{5} \times 10^2 \approx 200 \text{ mL}$$

Pour s'adapter à la burette graduée de 25 mL disponible, on peut soit prélever un volume d'échantillon 10 fois plus faible, soit diluer d'un facteur 10 l'eau oxygénée avant de la titrer.

La seconde option est préférable lorsque l'on suit par potentiométrie le titrage : elle permet d'avoir un volume de liquide au départ suffisant pour immerger les électrodes. Ce faisant, on prévoit un volume équivalent au maximum de **20 mL**.

Rmq : la tolérance des pipettes jaugées (classe A) de 1,00 mL est de $\pm 0,50\%$, celles des pipettes jaugées (classe A) de 10,0 mL est de $\pm 0,15\%$. L'erreur relative expérimentale due au prélèvement de $V_{éch}$ sera plus faible avec une pipette jaugée de 10,0 mL, ce qui compensera au moins en partie les erreurs expérimentales inhérentes à la dilution.

- Choix de l'acide :

La demi-équation électronique du couple du manganèse montre que le milieu doit être acide. Cependant, l'acide introduit ne doit réagir ni avec les réactifs ni avec les produits de la réaction de titrage.

D'après l'échelle des potentiels standard, l'acide nitrique est exclu car l'ion nitrate peut oxyder le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'acide chlorhydrique est exclu car les ions chlorure peuvent réduire les ions permanganate (MnO_4^- , qui plus est en formant du dichlore, un gaz toxique). L'acide sulfurique convient car les ions sulfate ne sont pas assez oxydants pour oxyder les ions manganèse (II) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

- Place des différents réactifs

Le titrant (permanganate de potassium) est placé dans la burette graduée car il est plus facile de détecter à l'œil la coloration d'une solution que sa décoloration ([doc. 2](#)). Le titré est placé dans le bécher. La solution d'acide sulfurique également.

Le volume équivalent sera obtenu pour la première goutte versée de titrant ne se décolorant pas dans le bécher.



Protocole :

- Diluer 10 fois l'eau oxygénée à 10 volumes.
- Prélever une prise d'essai de 10,0 mL d'eau oxygénée diluée.
- Ajouter environ 20 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour acidifier le milieu.
- Titrer par manganimétrie ($\text{KMnO}_4(\text{aq})$ à $2,00\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
L'équivalence est repérée par colorimétrie (**violet** persistant) ou par potentiométrie (saut de potentiel).
Dans le premier cas, utiliser un erlenmeyer, dans le second cas, utiliser un bécher, une électrode de mesure en platine et une électrode de référence au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS), un millivoltmètre, un barreau aimanté et un agitateur magnétique.