

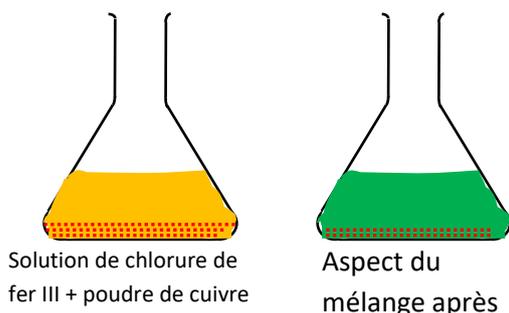
## Généralisation de l'oxydoréduction en solution aqueuse

### I. Couples oxydant/réducteur autres que ion métallique/métal

#### I.1) Le couple ion ferreux/ion ferrique : $Fe^{3+} / Fe^{2+}$

##### a) Expérience

On verse quelques mL d'une solution de chlorure de fer III ( $Fe^{3+} + 3Cl^{-}$ ) assez concentrée sur de la poudre de cuivre.



Peu à peu la solution au contact du cuivre change de couleur : de jaune rouille elle devient bleu vert.

##### b) interprétation

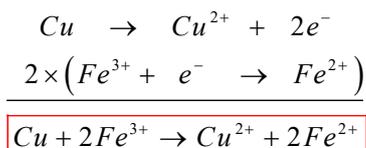
Le changement de couleur montre qu'il s'est produit une réaction chimique entraînant la consommation d'ions fer III qui se transforme en ion fer II suivant la demi-équation électronique:



On a aussi la transformation du métal cuivre en ions cuivre II  $Cu^{2+}$  suivant la demi-équation électronique :



L'équation-bilan de cette réaction d'oxydoréduction s'obtient par :



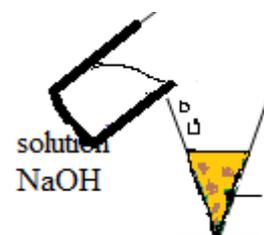
##### c) conclusion

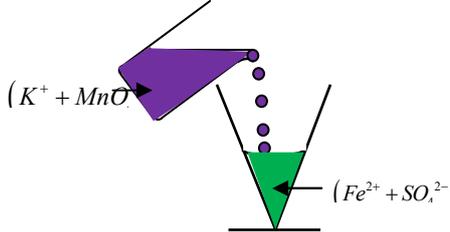
Dans l'expérience précédente l'ion  $Fe^{3+}$  est un oxydant. Il se réduit en ion  $Fe^{2+}$ . On peut donc dire que  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$  constitue un couple oxydant/réducteur.

#### I.2) Le couple ion permanganate/ion manganèse : $MnO_4^{-} / Mn^{2+}$

##### a) Expérience : Oxydation des ions $Fe^{2+}$ par les ions permanganate $MnO_4^{-}$

Versons une solution de permanganate de potassium ( $K^{+} + MnO_4^{-}$ ) dans une solution de sulfate de fer II ( $Fe^{2+} + SO_4^{2-}$ ) préalablement acidifiée avec de l'acide sulfurique concentré.





La décoloration de la solution violette de permanganate de potassium est instantanée.

Poursuivons l'addition de la solution de permanganate de potassium jusqu'à ce que le mélange commence à changer de couleur (légèrement jaune), ajoutons alors une quantité notable de solution concentrée d'hydroxyde de sodium. on voit apparaître un précipité rouille caractéristique de l'hydroxyde de fer III,  $Fe(OH)_3$ ; attestant la présence d'ions  $Fe^{3+}$  dans la solution.

### b) Interprétation

- Les ions  $Fe^{2+}$  ont été oxydés en ions  $Fe^{3+}$  selon la demi-équation électronique d'oxydation :  
 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ .
- L'ion permanganate  $MnO_4^-$  responsable de la couleur violette a été réduit en ion manganèse  $Mn^{2+}$  quasi incolore.

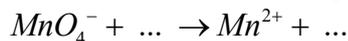
### c) Conclusion

L'oxydation des ions fer II par le  $MnO_4^-$  est une réaction d'oxydoréduction faisant intervenir les couples  $MnO_4^- / Mn^{2+}$   $Fe^{3+} / Fe^{2+}$

### d) Demi-équation redox du couple $MnO_4^- / Mn^{2+}$

Pour établir la demi-équation électronique du couple on suit une démarche qui sera valable pour tous les autres couples en solution.

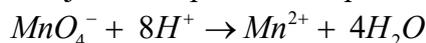
- On écrit les deux ions de partenaires du couple en équilibrant les atomes autres que O et H.



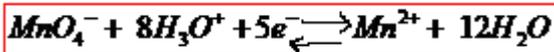
- On ajoute des molécules d'eau pour équilibrer les atomes O



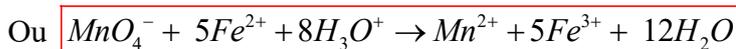
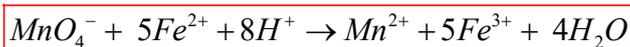
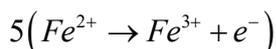
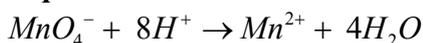
- On ajoute des protons  $H^+$  pour équilibrer les atomes H



- Enfin on ajoute des électrons du côté de l'oxydant pour équilibrer les charges.



### e) Equation-bilan de la réaction d'oxydoréduction

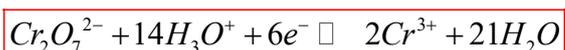
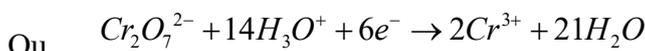
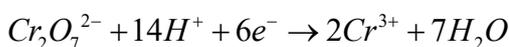


### I.3) Le couple ion dichromate/ion chrome : $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$

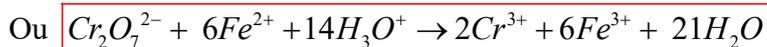
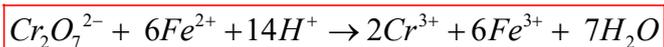
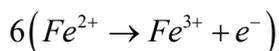
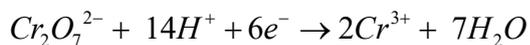
En opérant comme précédemment et en remplaçant la solution de permanganate de potassium par une solution de dichromate de potassium ( $2K^+ + Cr_2O_7^{2-}$ ) de couleur jaune orangée, on assiste :

- à l'oxydation des ions  $Fe^{2+}$  en ions  $Fe^{3+}$  par les ions dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  ;
- à la réduction des ions dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  en ions chrome  $Cr^{3+}$  par les ions  $Fe^{2+}$  (disparition de la couleur jaune-orangée et apparition d'une teinte verte).

On adopte la même méthode que précédemment pour écrire la demi-équation électronique du couple  $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ .



Equation-bilan de la réaction :



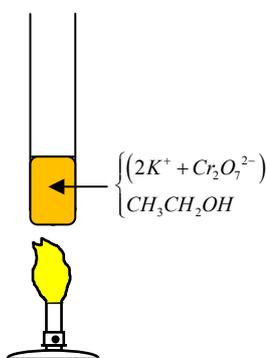
**I.4) Les couples éthanal/éthanol :  $CH_3CHO / CH_3CH_2OH$  et acide éthanoïque/éthanal  $CH_3COOH / CH_3CHO$**

**a) Expérience : Oxydation ménagée de l'éthanol**

Définition

Une oxydation ménagée est une réaction d'oxydation qui ne détruit pas la chaîne carbonée ; seul le groupe fonctionnel est concerné.

Dans une solution d'éthanol acidifiée, ajoutons une solution de dichromate de potassium et chauffons légèrement.



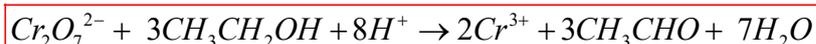
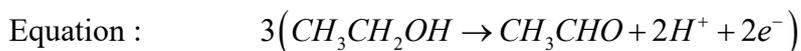
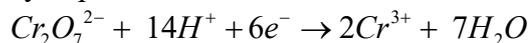
**b) Observations :**

La solution initiale jaune-orangée se colore en vert : ce changement de couleur met en évidence la réduction des ions dichromate en ions chrome.

Lorsqu'on ajoute dans une partie de la solution finale quelques gouttes de D.N.P.H., il apparaît un précipité jaune. Mettons dans l'autre partie du réactif de Schiff, on observe une coloration rose.

**c) Interprétation**

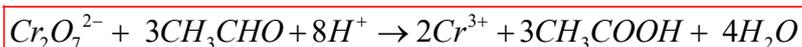
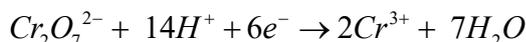
L'éthanol a été oxydé par l'ion dichromate en éthanal.



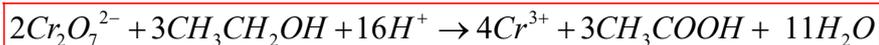
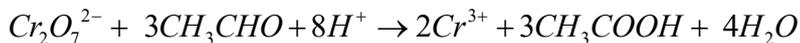
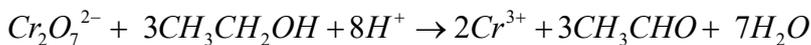
Remarque

Si l'oxydant ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) est en excès, la réaction se poursuit et l'éthanal est oxydé à son tour en acide éthanoïque.

Equation-bilan :



Soit l'équation générale :



On a alors les couples :



#### d) Généralisation aux autres alcools

- L'oxydation ménagée d'un alcool primaire donne un aldéhyde ;
- L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire donne une cétone ;
- Les alcools tertiaires ne subissent pas d'oxydation ménagée.

#### I.5) Autres couples en solution aqueuse

- Diode /ion iodure ( $I_2 / I^-$ ) :  $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$  ;
- Ion peroxodisulfate/ion sulfate ( $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ ) :  $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$  ;
- Ion tétrathionate/ion thiosulfate ( $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ ) :  $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$  ;
- Ion nitrate/monoxyde d'azote ( $NO_3^- / NO$ ) :  $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$  ;
- Dioxygène/eau oxygénée ( $O_2 / H_2O_2$ ) :  
 $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ .
- Dioxyde de carbone/acide oxalique ( $CO_2 / H_2C_2O_4$ ) :  $2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$  ;
- Dichlore/ion chlorure ( $Cl_2 / Cl^-$ ) :  $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$

## II. Potentiel normal d'oxydoréduction en solution

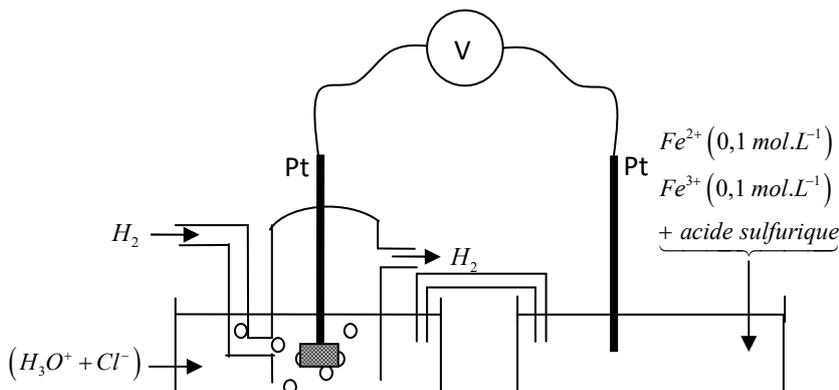
### II.1. Définition

Le potentiel normal d'un couple oxydant/réducteur dont les deux espèces sont en solution est le potentiel, par rapport à l'E.N.H. d'une électrode de platine plongeant dans la solution qui contient l'oxydant et le réducteur à la concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et à  $pH = 0$ .

### II.2. Principe de la mesure du potentiel normal d'un couple en solution aqueuse

#### Exemple du couple $Fe^{3+} / Fe^{2+}$

La demi-pile  $Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}$  est réalisée en plongeant une lame de platine dans une solution acidifiée<sup>1</sup> de sulfate de fer II ( $Fe^{2+} + SO_4^{2-}$ ) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de sulfate de fer III ( $2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$ ) à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  pour avoir les concentrations :  $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .



On construit la pile ci-contre.

La mesure de la f.é.m. de cette pile donne :

$$E_{Fe^{3+}/Fe} = V_{Fe} - V_{E.N.H.} = 0,77$$

### Remarque :

Dans la pratique, on utilise souvent une électrode de référence secondaire : électrode de cuivre par exemple.

## III. Dosage d'oxydoréduction

### III.1. Rappel : Principe d'un dosage

#### Définition

Doser (ou titrer) une espèce chimique (molécule ou ion) en solution, c'est déterminer sa concentration molaire dans la solution considérée.

Pour qu'une réaction d'oxydoréduction puisse être utilisée dans un dosage, plusieurs critères doivent être respectés :

- la réaction doit être totale ;
- la réaction doit être rapide ;
- l'équivalence redox doit être facile à observée (brusque changement de couleur du milieu réactionnel).

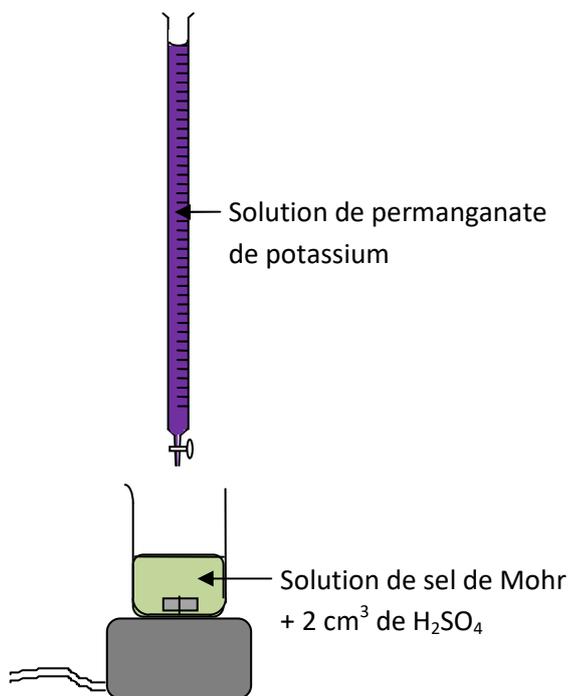
### III.2. Application : Dosage de l'ion ferreux par l'ion permanganate en milieu acide

#### Mode opératoire

- On prélève à la pipette un volume  $V_r = 20 \text{ mL}$  d'une solution de sel de Mohr,  $FeSO_4(NH_4)_2SO_4, 6H_2O$  à doser que l'on place dans le bécher.
- On ajoute  $2 \text{ mL}$  d'acide sulfurique concentré au dans le bécher et on agite la solution grâce à un petit barreau aimanté mis en rotation par un agitateur magnétique.
- On verse progressivement et doucement la solution oxydante de permanganate de potassium (solution titrante de concentration  $C_o = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ) initialement placée dans une burette graduée de  $25 \text{ mL}$  jusqu'à l'apparition d'une coloration violette persistante.

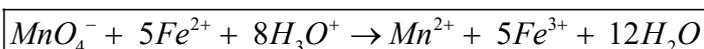
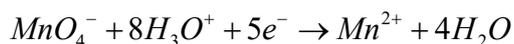
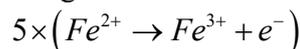
En générale, ce premier dosage est imprécis : on a versé un peut trop de permanganate, mais on repère approximativement le volume à l'équivalence, soit :  $V_0 = 19,8 \text{ mL}$ .

Pour obtenir l'équivalence, on recommence le dosage en versant rapidement la solution de permanganate jusqu'à  $18 \text{ mL}$ , puis très lentement, goutte à goutte, jusqu'à 'apparition de la teinte violette persistante : on note  $V_o = 19,4 \text{ mL}$ .



#### Résultat du dosage

L'équation du dosage :

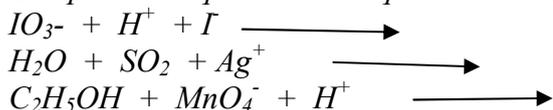


A l'équivalence,  $n_0 = \frac{n_r}{5} \Rightarrow n_r = 5n_0$  ou :  $C_r V_r = 5C_o V_o$ , donc  $C_r = 5C_o \frac{V_o}{V_r}$

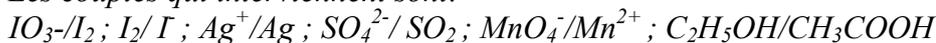
$$\text{A.N. : } C_r = \frac{5 \times 0,02 \times 19,4}{20} ; \underline{C_r = 9,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

### Exercice 1 :

Compléter et équilibrer les équations suivantes.

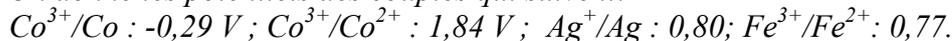


Les couples qui interviennent sont:



### Exercice 2:

On donne les potentiels des couples qui suivent:



Prévoir si on observe une réaction dans les cas suivants et écrire s'il y a lieu l'équation bilan.

- 1) On immerge une lame d'argent dans une solution de chlorure de cobalt (II).
- 2) On immerge une lame de cobalt dans une solution de nitrate d'argent.
- 3) On mélange une solution de chlorure de cobalt (II) et une solution de chlorure de fer (II).
- 4) On mélange une solution de chlorure de fer (III) et une solution de chlorure de cobalt (II).
- 5) On mélange une solution de chlorure de cobalt (III) et une solution de chlorure de fer (II).

### Exercice 3 :

On souhaite doser une solution de diiode  $\text{I}_2$  par une solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . On donne :



1. Préciser pour cette réaction les espèces oxydante et réductrice.
2. Ecrire les demi-équations redox des couples mis en jeu, puis l'équation-bilan de la réaction support du dosage.
3. Un des réactifs peut-il servir d'indicateur de fin de réaction ?
4. On prélève  $20 \text{ cm}^3$  de la solution oxydante que l'on introduit dans un bécher avec  $1 \text{ cm}^3$  d'empois d'amidon.

Pour obtenir l'équivalence, il faut verser, à l'aide d'une burette, un volume  $V_r = 18,2 \text{ cm}^3$  de la solution réductrice de concentration  $C_r = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

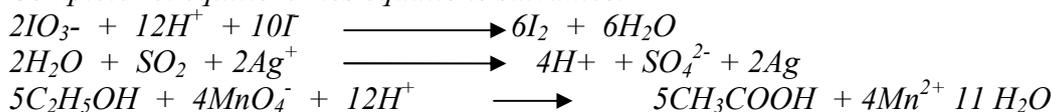
Comment observe-t-on l'équivalence ?

5. Déterminer la concentration molaire de la solution de diiode.

## CORRECTION

### Exercice 1 :

Compléter et équilibrer les équations suivantes.



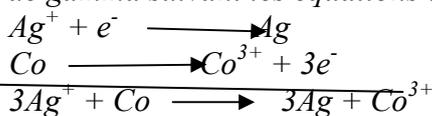
### Exercice 2:

- 1)  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$   
 $\text{Ag}^+/\text{Ag}$

Quand on plonge une lame d'argent (Ag) dans une solution de chlorure de cobalt II ( $\text{Co}^{2+}$ ) il n'y aura pas de réaction d'après la règle de gamma.

- 2)  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$   
 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}$

Quand on immerge une lame de cobalt dans une solution de nitrate d'argent il y aura réaction d'après la règle de gamma suivant les équations :

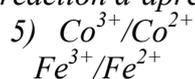


- 3)  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$   
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ :

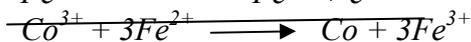
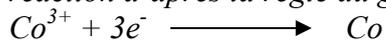
Quand on mélange une solution de chlorure de cobalt (II) et une solution de chlorure de fer (II) il n'y aura pas de réaction d'après la règle du gamma.

- 4)  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$   
 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Quand on mélange une solution de chlorure de fer (III) et une solution de chlorure de cobalt (II) il n'y aura pas de réaction d'après la règle du gamma.



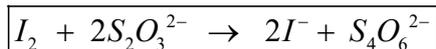
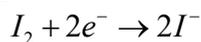
Quand on mélange une solution de chlorure de cobalt (III) et une solution de chlorure de fer (II) il y aura réaction d'après la règle du gamma suivant les équations :



### Exercice 3

1. Pour cette réaction, l'espèce oxydante est le diiode et l'espèce réductrice est le thiosulfate.

2. Demi-équations électroniques et équation-bilan.



3. Le di-iode peut servir d'indicateur de fin de réaction car la solution initialement brune à cause du di-iode devient incolore lorsque celui se consomme totalement.

4. a) On observe l'équivalence grâce à la disparition de la coloration bleue.

b) Concentration molaire

A l'équivalence,  $n_o = \frac{n_r}{2} \Rightarrow C_o V_o = \frac{C_r V_r}{2}$  et  $\boxed{C_o = C_r \cdot \frac{V_r}{2V_o}}$

A.N. :  $C_o = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 18,2}{2 \times 20}$  ;  $C_o = 2,27 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .