

Niveau : 1<sup>ères</sup> CDE

Discipline :

PHYSIQUE-CHIMIE

CÔTE D'IVOIRE – ÉCOLE NUMÉRIQUE



THÈME : OXYDORÉDUCTION

## TITRE DE LA LEÇON : COUPLES OXYDANTS/RÉDUCTEURS EN SOLUTION AQUEUSE. DOSAGE.

### I. SITUATION D'APPRENTISSAGE

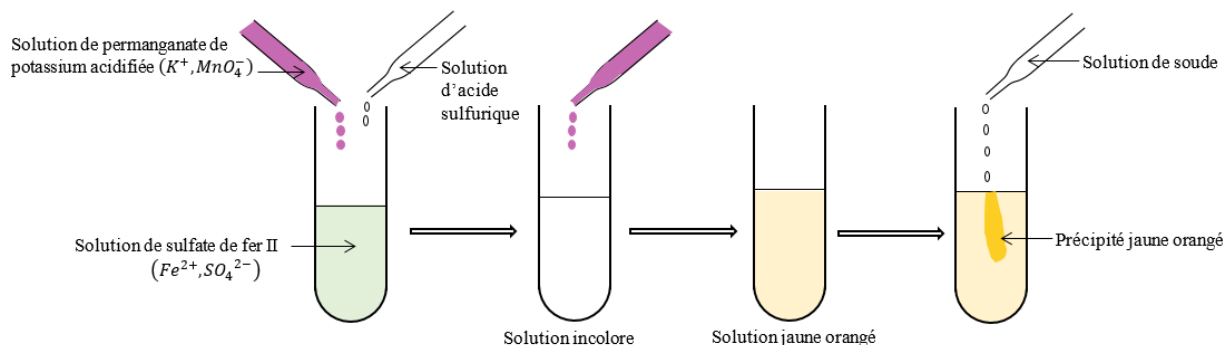
Les élèves de la 1<sup>ère</sup> C du Lycée Moderne de Grand-Lahou ont découvert dans une revue scientifique, que l'alcooltest qui permet aux forces de l'ordre de vérifier l'état d'ivresse d'un automobiliste, consiste en une réaction d'oxydoréduction entre l'éthanol et l'ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Afin de vérifier cette information, ils décident sous la conduite de leur Professeur, de prévoir les réactions possibles à partir des potentiels normaux, de réaliser des dosages puis d'exploiter l'équation-bilan d'une réaction de dosage.

### II. CONTENU DE LA LEÇON

#### 1. Etude de quelques couples

##### 1.1. Réaction entre les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

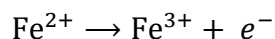
##### 1.1.1. Expérience et observations



##### 1.1.2. Interprétation

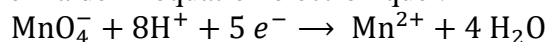
- Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de couleur verte se sont transformés en ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui donnent en présence de la soude, de l'hydroxyde de fer III de couleur jaune orangé.

Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  se transforment en ions  $\text{Fe}^{3+}$  en libérant un électron chacun, selon la demi-équation électronique :



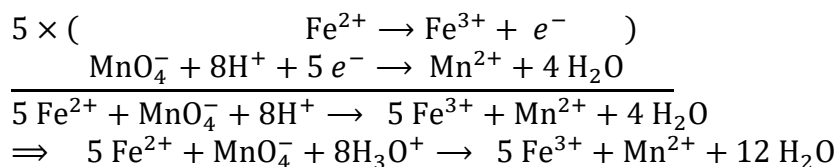
$\text{Fe}^{2+}$  est donc un réducteur,  $\text{Fe}^{3+}$  est un oxydant et ils forment le couple oxydant/réducteur ou couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . C'est une réaction d'oxydation.

- Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  se transforment en ions  $\text{Mn}^{2+}$  (incolore) en milieu acide en captant des électrons selon la demi-équation électronique :



$\text{MnO}_4^-$  est donc un oxydant,  $\text{Mn}^{2+}$  est un réducteur et ils forment le couple redox  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ . C'est une réaction de réduction.

- Cette réaction est donc une réaction d'oxydoréduction et son équation-bilan s'écrit :

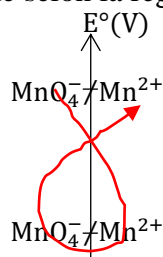


### 1.1.3. Conclusion

La réaction entre les ions  $\text{MnO}_4^{-}$  et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  est une réaction d'oxydoréduction. L'oxydant est  $\text{MnO}_4^{-}$  et le réducteur est  $\text{Fe}^{2+}$ .

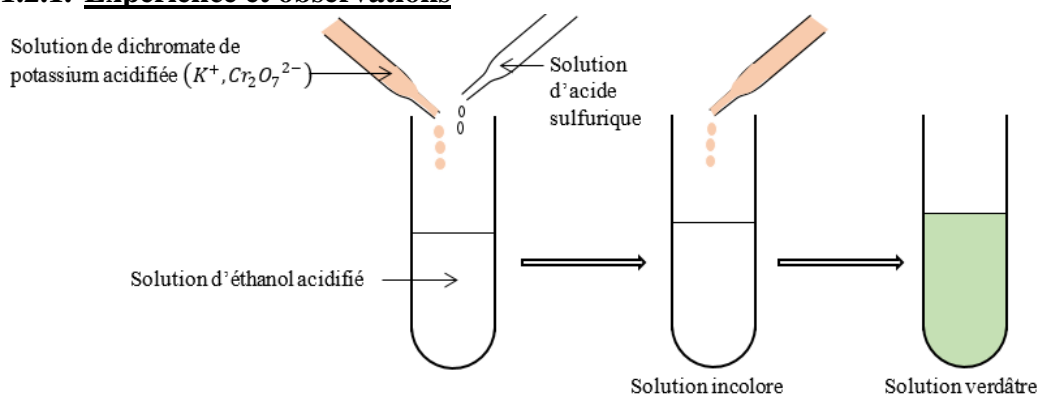
Les potentiels normaux des couples sont  $E^{\circ}(\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}) = 1,52\text{V}$  et  $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,66\text{V}$ .

Cette réaction était donc prévisible selon la règle de gamma :



## 1.2. Réaction entre les couples $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

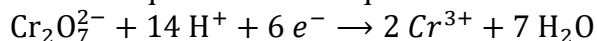
### 1.2.1. Expérience et observations



### 1.2.2. Interprétation

- Les ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  disparaissent de la solution et il y a la formation des ions chrome  $\text{Cr}^{3+}$  dans le mélange.

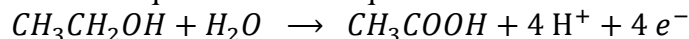
Les ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se transforment donc en ions  $\text{Cr}^{3+}$  en solution acide, en captant des électrons selon la demi-équation électronique :



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est un oxydant,  $\text{Cr}^{3+}$  est un réducteur et ils forment le couple redox  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

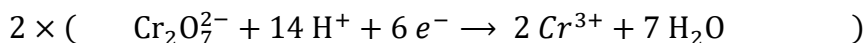
C'est une réaction de réduction.

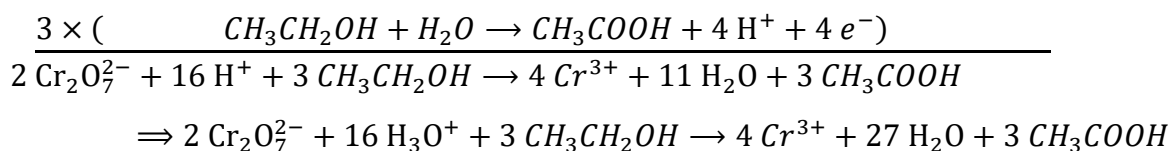
- Les électrons captés par les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu aqueux sont libérés par l'éthanol et il se forme l'acide éthanoïque selon une demi-équation électronique :



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  est un réducteur,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est un oxydant et ils forment le couple redox  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . C'est une réaction d'oxydation.

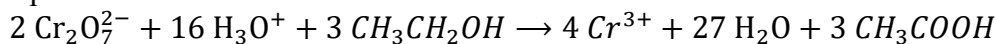
- En somme, cette réaction est une réaction d'oxydoréduction et son équation-bilan s'écrit :





### 1.2.3. Conclusion

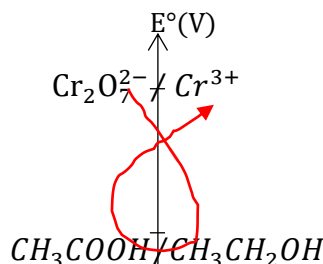
La réaction entre les ions  $Cr_2O_7^{2-}$  et l'éthanol  $CH_3CH_2OH$  est une réaction d'oxydoréduction et son l'équation bilan :



Les potentiels normaux des couples sont  $E^\circ(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}) = 1,33 V$  et

$$E^\circ(CH_3COOH / CH_3CH_2OH) = 0,04 V.$$

Cette réaction était donc prévisible selon la règle de gamma :



## 2. Prevision des reactions chimiques a partir des potentiels normaux

Soient deux couples redox  $Ox_1/Red_1$  et  $Ox_2/Red_2$  de potentiels normaux respectifs  $E_1^0$  et  $E_2^0$ . Si  $E_1^0 > E_2^0$  alors  $Ox_1$  oxyde le réducteur  $Red_2$  et cette réaction peut être considérée comme totale lorsque  $E_1^0 - E_2^0 \geq 0,3V$ .

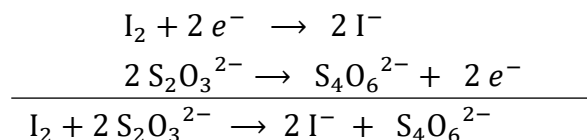
### Activité d'application

On donne les couples redox  $I_2/I^-$  et  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  de potentiels normaux respectifs  $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 V$  et  $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 V$ . Prévois et écris l'équation-bilan de la réaction entre ces deux couples.

### Solution

$E^\circ(I_2/I^-) > E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})$ : l'oxydant le plus fort est  $I_2$  et le réducteur le plus fort est  $S_2O_3^{2-}$

Il y a donc réaction entre ces deux espèces chimiques et l'équation-bilan est :



## 3. Dosage par oxydoreduction

### 3.1. Définition

Doser une espèce chimique en solution consiste à déterminer la concentration molaire de cette espèce dans la solution.

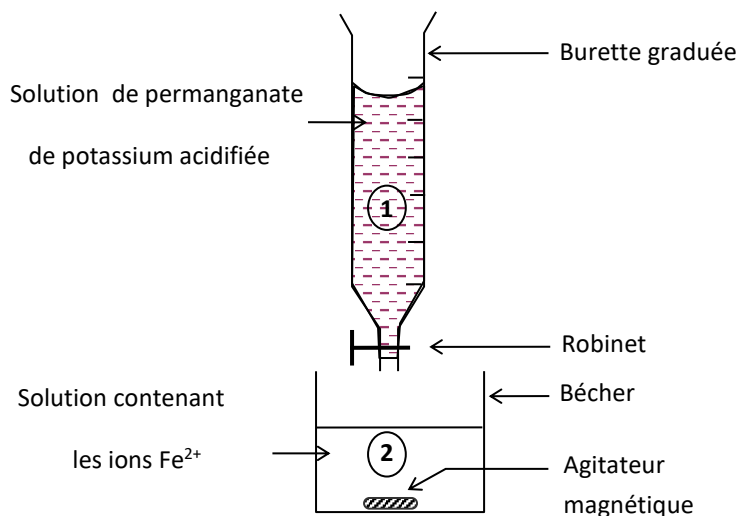
### 3.2. Principe

Pour effectuer un dosage colorimétrique :

- mettre dans un bécher un volume connu de la solution à doser et on y ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré;
- mettre dans la burette, la solution qui sert à doser, de concentration connue;
- faire tomber goutte à goutte la solution qui sert à doser dans celle à doser;

- arrêter le dosage lorsqu'on remarque un changement de couleur du milieu réactionnel : on dit que l'équivalence est atteinte.

### 3.3. Dosage de l'ion $\text{Fe}^{2+}$ par l'ion $\text{MnO}_4^-$



L'équation bilan de la réaction est :  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$

A l'équivalence, on a l'apparition de la teinte violette persistante de la solution qui sert à doser.

Le bilan molaire permet d'écrire :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5n(\text{MnO}_4^-) \quad C_r V_r = 5C_o V_{\text{oeq}}. \text{ Ce qui donne } C_r = \frac{5C_o V_{\text{oeq}}}{V_r}$$

$V_{\text{oeq}}$  est le volume de la solution acidifiée d'ion permanganate versé à l'équivalence.

#### Activité d'application

Des élèves veulent réaliser l'oxydation de l'éthanol en éthanal. Ils disposent des solutions suivantes : éthanol – acide éthanoïque – permanganate de potassium – acide sulfurique – soude :

1/ Les solutions utilisées pour réaliser l'expérience sont :

- éthanol – permanganate de potassium – acide sulfurique ;
- éthanol – soude – permanganate de potassium ;
- éthanol – acide éthanoïque – permanganate de potassium – acide sulfurique.

2 / L'équation-bilan de la réaction chimique est :

- $\text{MnO}_4^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$  ;
- $2\text{MnO}_4^- + 5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{CH}_3\text{CHO} + 8\text{H}_2\text{O}$  ;
- $\text{MnO}_4^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CH}_3\text{CHO}$  .

Recopie le numéro de la bonne réponse de chaque proposition.

#### **Solution**

- 1- a)    2- b)

#### Situation d'évaluation

Un professeur de physique-chimie demande à un groupe d'élèves de 1<sup>ère</sup> C de réaliser en travaux pratiques, les expériences décrites ci-dessous en vue de doser une solution de dichromate de potassium.

##### Expérience 1

Dans un bécher, le groupe introduit un volume  $V = 20 \text{ mL}$  d'une solution de dichromate de potassium de concentration  $C$ . Il ajoute à cette solution un volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ ) de concentration  $C_1 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les ions iodures étant en excès, le contenu du bécher prend une couleur brun jaune.

### Expérience 2

Le groupe ajoute à ce mélange, un volume  $V_2 = 10 \text{ mL}$  d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'ensemble prend une teinte verte.

Tu es sollicité pour aider le groupe qui éprouve des difficultés.

1.
  - 1.1) Donne et nomme les différents couples oxydant-réducteurs intervenant dans ces deux expériences.
  - 1.2) Justifie la couleur brun jaune prise par le contenu du bécher dans la première expérience.
2. Ecris pour la première expérience :
  - 2.1) les demi-équations électroniques ;
  - 2.2) l'équation bilan de la réaction.
3. Ecris pour l'expérience 2 :
  - 3.1) les demi-équations ;
  - 3.2) l'équation bilan de cette réaction.
4. Déduis de ces expériences, la valeur de la concentration  $C$  de la solution de dichromate de potassium

### Solution

1-

1.1) Les différents couples

Expérience 1 :

$\text{I}_2/\text{I}^-$  iode /ion iodure

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  ion dichromate/ion chrome

Expérience 2 :

$\text{I}_2/\text{I}^-$  iode /ion iodure

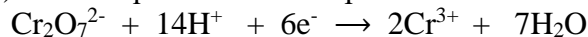
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  ion dichromate/ion chrome III

$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ion tetrathionate/ion thiosulfate

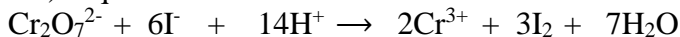
1.2) La présence du diiode en solution donne la couleur jaune

2-

2.1) Demi-équation dans l'expérience 1

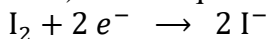


2.2) Equation-bilan

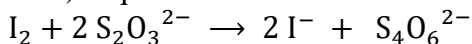


3- Dans l'expérience 2

3.1) Demi-équations

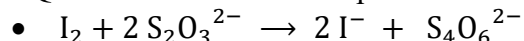


3.2) Equation-bilan



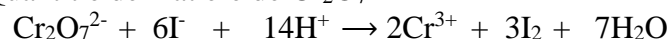
4- Concentration  $C$  du dichromate de potassium

• Quantité de matière de  $\text{I}_2$  présent dans l'expérience 2 :



$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{C_2 V_2}{2} = \frac{0,2 \times 10 \cdot 10^{-3}}{2} = 10^{-3} \text{ mol}$$

• Quantité de matière de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{n_{\text{I}_2}}{3} = CV \Rightarrow C = \frac{n_{\text{I}_2}}{3V} = \frac{10^{-3}}{3 \times 20 \cdot 10^{-3}} = 0,017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### III. EXERCICES

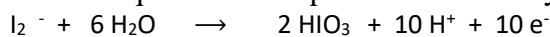
#### Exercice 1

Le diiode  $\text{I}_2$  peut être oxydé en milieu acide, en acide iodique  $\text{HIO}_3$ .

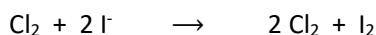
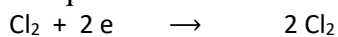
1. Équilibre la demi-équation électronique correspondant à cette oxydation.
2. L'oxydation du diiode peut être réalisée en ajoutant un excès d'eau de chlore à une solution aqueuse de diiode. Le dichlore  $\text{Cl}_2$  est alors réduit en ions  $\text{Cl}^-$ .  
Ecris l'équation-bilan de la réaction.

#### **Solution**

1. Demi-équation correspondant à cette oxydation



2. Equation-bilan de la réaction

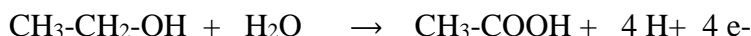


#### Exercice 2

1. Complète la demi-équation électronique de l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque en ne faisant intervenir, si nécessaire, que les espèces  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}^+$  pour l'équilibrer.  
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \dots \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} + \dots$
2. Cette oxydation est facile à réaliser en chauffant modérément des ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  avec de l'éthanol en milieu acide ; en fin de réaction, l'élément chrome est à l'état d'ions  $\text{Cr}^{3+}$ .  
2.1) Écris la demi-équation électronique du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  en milieu acide.  
2.2) Écris l'équation-bilan de la réaction entre l'éthanol et les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

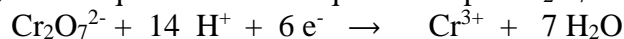
#### **Solution**

1.

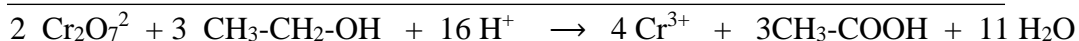
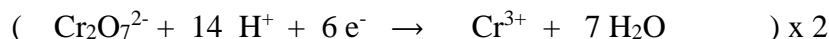


2.

- 2.1) Demi-équation électronique du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$



- 2.2) Equation-bilan de la réaction



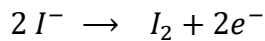
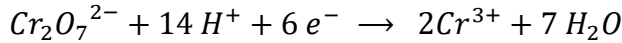
#### Exercice 3

Le dichromate de potassium oxyde les ions iodure en diiode. Tu verses 10 mL d'une solution de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans 20 mL de solution d'iodure de potassium KI à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en milieu acide.

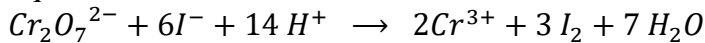
1. Écris les demi-équations électroniques et l'équation-bilan.
2. Calcule la concentration en diiode  $\text{I}_2$  et en ions  $\text{Cr}^{3+}$  en fin de réaction.

#### **Solution**

1. Démi-équations électroniques et équation-bilan



2. Equation-bilan de la réaction



3. D'après l'équation-bilan nous avons:

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{n(\text{I}^-)}{6} = \frac{n(\text{I}_2)}{3} = \frac{n(\text{Cr}^{3+})}{2}$$

$$\Rightarrow [\text{Cr}^{3+}] = \frac{2n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{V_1 + V_2} = \frac{2C_1V_1}{V_1 + V_2} = \frac{2 \times 10^{-2} \times 10}{10 + 20} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{I}_2] = \frac{3n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{V_1 + V_2} = \frac{3C_1V_1}{V_1 + V_2} = \frac{3 \times 10^{-2} \times 10}{10 + 20} = 0,01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### Exercice 4

Pour tester tes connaissances en chimie, tu décides de déterminer la variation de la masse de fer métallique dans une solution aqueuse lors de son oxydation. Pour ce faire, tu dissous 10 g de sulfate de fer III ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) dans un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'eau. Dans cette solution aqueuse notée A, tu verse de la limaille de fer en excès.

Données :

Masses molaires en g/mol : O : 16 ; S : 32 ; Fe : 56;

Potentiels normaux standards :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

1)

1.1 Ecris l'équation de dissolution du sulfate de fer III dans leau.

1.2 Calcule la concentration en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  de la solution.

2)

3.1. Montre que le fer est oxydé.

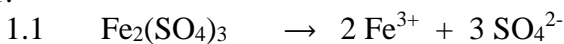
3.2. Ecris l'équation-bilan de la réaction.

3) Détermine la variation de la masse de fer métallique lorsque tous les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ont été réduits.

4) Calcule la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

### Solution

1.



1.2  $n_A = \frac{n(\text{Fe}^{3+})}{2} = \frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{3}$

$$\Rightarrow n(\text{Fe}^{3+}) = 2 n_A \text{ et } n(\text{SO}_4^{2-}) = 3 n_A$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{2 m_A}{VM_A} = \frac{2 \times 10}{0,1 \times (56 \times 2 + 32 \times 3 + 16 \times 4 \times 3)} = 0,5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

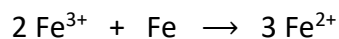
$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{3 m_A}{VM_A} = \frac{3 \times 10}{0,1 \times 400} = 0,75 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.

2.1)  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ , Fe est donc le réducteur le plus fort.

Par conséquent, le fer est oxydé.

2.3)  $(\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}) \times 2$



3. La variation de masse du fer est égale à la masse de fer transformée en ions

$$n_{Fe} = \frac{n_{Fe^{3+}}}{2} = \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} \Rightarrow m_{Fe} = \frac{n_{Fe^{3+}}}{2} \times M_{Fe} = \frac{0,5}{2} \times 56 = 14 \text{ g}$$

4. Calculons la concentration des ions  $Fe^{2+}$  dans la solution

$$\frac{n_{Fe^{3+}}}{2} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{3} \Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}}{V} = \frac{3 n_{Fe^{3+}}}{2 V} = \frac{3}{2} [Fe^{3+}] = \frac{3}{2} \times 0,5 = 0,75 \text{ mol. L}^{-1}$$

### **Exercice 5**

Au cours d'une séance de travaux pratiques de chimie, tu es désigné pour doser des ions  $Fe^{2+}$  par une solution de permanganate de potassium afin de connaître la concentration molaire volumique inconnue de la solution de  $Fe^{2+}$ .

Cette solution de permanganate a été obtenue par dissolution de  $m = 0,2\text{g}$  de permanganate de potassium solide dans 100 mL d'eau distillée. Pour obtenir l'équivalence, tu as versé 12 mL de solutions d'ions fer II, 16,5 mL de la solution de permanganate de potassium.

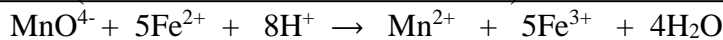
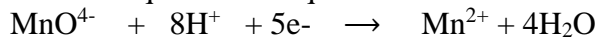
On donne :  $M(KMnO_4) = 158 \text{ g/mol}$ .

1. Donne les couples oxydant / réducteur présents dans la solution au cours du dosage.
2. Ecris les demi-équations et l'équation –bilan de la réaction chimique.
3. Détermine :
  - 3.1 la concentration molaire volumique de la solution de permanganate de potassium;
  - 3.2 la concentration molaire volumique de la solution de la solution d'ions fer II.

### **Solution**

1.  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

2. Demi-équations et équation-bilan



3.1 La concentration molaire de la solution de permanganate de potassium

$$C = \frac{n}{V} \text{ or } n = \frac{m}{M} \text{ donc } C = \frac{m}{MV} = \frac{0,2}{0,1 \times 158} = 0,0126 \text{ mol/L}$$

3.2 La concentration molaire volumique de la solution d'ions fer II

$$n(MnO_4^-) = \frac{n_{Fe^{2+}}}{5} \text{ d'où } 5C_{ox}V_{ox} = n C_{red}V_{red}$$

$$\text{Donc } C_{red} = \frac{5C_{ox}.V_{ox}}{V_{red}} = \frac{5 \times 0,0126 \times 16,5}{12} = 0,087 \text{ mol/L}$$

## **IV. DOCUMENTATION**

### **Le fer dans les eaux souterraines**

Les eaux souterraines sont des réserves importantes d'eau potable.

Par l'exploitation du sol par l'homme, les eaux souterraines peuvent connaître une concentration en métaux assez variable.

En fonction de leur concentration, les éléments métalliques peuvent être essentiels ou toxiques pour l'homme.

Il est donc important de déterminer régulièrement la quantité en éléments métalliques dans ces eaux.

### **L'essentiel sur les titrages colorimétriques**

Le but d'un titrage est de déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique, dite titrée, à l'aide d'une réaction chimique mettant en jeu comme réactif une espèce chimique dont on



connaît la concentration, l'espèce chimique titrante.

La réaction chimique support d'un titrage, doit être totale, rapide et spécifique de l'espèce titrée. Lors d'un titrage, l'équivalence est l'état du système pour lequel les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

Au cours d'un titrage colorimétrique cette équivalence est repérée par un changement de couleur.