

TD – Réactions d'oxydoréduction

Remarque : exercice avec \star : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu'il faut savoir faire”) | [● ○ ○] : difficulté des exercices

À propos des titrages

Les exercices I, II et III étudient des titrages. Rappelons que l'objectif est de déterminer une concentration c_0 inconnue.

Il existe trois types de titrage.

Titration directe (exercice I)

C'est le titrage classique : espèce à titrer A dans le bécher (concentration c_0 inconnue, volume V_0 connu), espèce titrante B dans la burette (concentration c_b connue, volume versé V_b connu).

On verse B depuis la burette, une réaction du type $aA + bB = cC + \dots$ a lieu.

À l'équivalence,

$$\frac{n_{A,\text{initial}}}{a} = \frac{n_{B,\text{versé}}}{b}, \quad \text{soit} \quad \frac{c_0 V_0}{a} = \frac{c_b V_{\text{éq}}}{b},$$

et on en déduit c_0 .

Titration en retour (exercice II) et titration indirecte (exercice III)

Ce qui précède suppose qu'on dispose d'un moyen de repérer l'équivalence (par un suivi du pH, du potentiel E , de la conductivité, ou l'utilisation d'un indicateur coloré). En fonction des réactions, ce n'est pas toujours possible. Il faut alors ruser.

Deux méthodes existent, qui consistent à introduire une espèce B *en excès*, qui va consommer *entièrement* l'espèce A à titrer. Ceci produit une espèce C . Ensuite :

- C'est la quantité de C produite qui est directement liée à $n_{A,\text{ini}}$.
Alors on peut titrer C (méthode directe habituelle), et en déduire $n_{A,\text{ini}}$.
C'est la méthode “indirecte”.
- C'est la quantité de B restante qui est directement liée à $n_{A,\text{ini}}$.
Alors on peut titrer B restant (méthode directe habituelle), et en déduire $n_{A,\text{ini}}$.
C'est la méthode “en retour”.

Bien sûr, on choisit B pour avoir une réaction totale avec A , et pour que B ou C soit facilement titrable de façon directe.

Ceci est résumé sur la figure ci-dessous :

Étape 1

B en excès
 $n_{B,ini}$ connu

A	+	B	→	C
$n_{A,ini}$		$n_{B,ini}$		0
$n_{A,ini} - \xi$		$n_{B,ini} - \xi$		ξ
0		$n_{B,ini} - n_{A,ini}$		$n_{A,ini}$

A, C_0 inconnue
 volume V_0 connu
 $n_{A,ini} = C_0 V_0$

B : $n_{B,ini} - n_{A,ini}$
 C : $n_{A,ini}$

Étape 2

Burette D
 - concentration c connue
 - volume versé V connu

deux options :

- on titre B restant (titrage en retour) → on en déduit $n_{B,ini} - n_{A,ini}$ et donc $n_{A,ini}$ et donc C_0
- on titre C produit (titrage indirect) → on en déduit $n_{A,ini}$ et donc C_0

B : $n_{B,ini} - n_{A,ini}$
 C : $n_{A,ini}$

Attention, les coefficients stœchiométriques ne valent pas toujours tous 1 comme ci-dessus.

I Principe du titrage suivi par potentiométrie ★ | [●○ ○]

Le suivi potentiométrique (mesure du potentiel E de la solution) est un moyen de suivi d'un titrage.

Prenons l'exemple du titrage d'une solution de sel de Mohr ($Fe_{(aq)}^{2+}$, $SO_{4(aq)}^{2-}$, concentration c_0 inconnue, volume prélevé $V_0 = 50$ mL connu) par une solution de permanganate de potassium ($K_{(aq)}^+$, $MnO_{4(aq)}^-$, concentration $c_b = 0.10$ mol/L, dans la burette).

Les couples Ox/Red en présence sont :

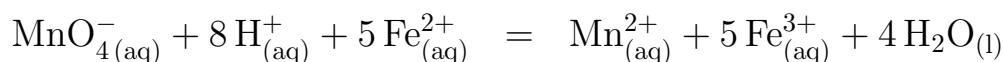
- $MnO_{4(aq)}^- / Mn_{(aq)}^{2+}$ ($E_1^\circ = 1,51$ V),
- $Fe_{(aq)}^{3+} / Fe_{(aq)}^{2+}$ ($E_2^\circ = 0,77$ V).

K^+ et MnO_4^-
 - concentration c_b connue
 - volume versé V connu

Fe^{2+} et SO_4^{2-}
 - concentration c_0 inconnue
 - volume V_0 connu

+tampon acide

La réaction de titrage est obtenue à partir des demi-équations et s'écrit :



On admet ici qu'elle est totale et unique.

1 - Donner la relation entre le volume équivalent V_{eq} , les concentrations c_0 et c_b , et le volume initial V_0 .

Comment un suivi du potentiel peut-il permettre de repérer cette équivalence ?

Il va y avoir un saut marqué de potentiel lors du passage de l'équivalence. C'est ce qui est montré ci-dessous sur l'allure de la courbe $E(V)$.

Pourquoi ce saut de potentiel ? Dans le bécher, on a :

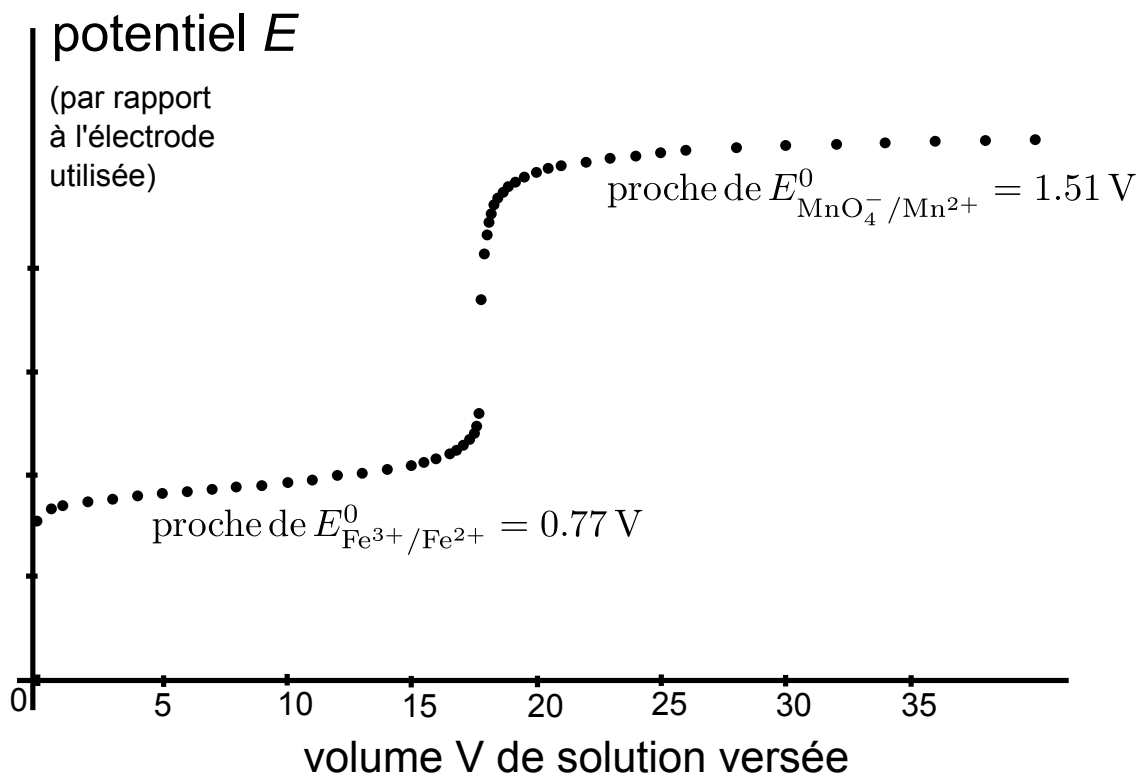
– Avant l'équivalence : coexistence des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , avec au début $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}^{3+}]$. Un diagramme de prédominance montre donc que le potentiel E est inférieur ou proche de $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V}$.

(Il n'y a quasiment pas d'ions MnO_4^- car ils sont consommés par la réaction de titrage, donc pas de raison d'être proche de $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ}$.)

– Après l'équivalence : coexistence des ions MnO_4^- et Mn^{2+} . Un diagramme de prédominance montre donc que le potentiel E est proche de $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1,51 \text{ V}$.

(Il n'y a quasiment plus de Fe^{2+} puisqu'on a passé l'équivalence, donc pas de raison d'être proche de $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$.)

Cf graphique.



2 - Estimer le volume équivalent et en déduire c_0 .

3 - En pratique, comment faire pour mesurer le potentiel E de la solution ?

II Principe d'un titrage en retour _____ [●●○]

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer (II) dans un milieu sulfurique garantissant un pH très acide. On donne les potentiels standards

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

En milieu acide, l'ion dichromate est orange et l'ion chrome (III) est vert, alors que l'ion Fe^{2+} est vert pâle et l'ion Fe^{3+} est jaune-orangé.

1 - Écrire l'équation bilan du titrage redox direct.

2 - Sa constante d'équilibre est $K^\circ = 10^{6(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,06} = 10^{56}$. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique ?

Pour contourner cette difficulté il serait possible d'utiliser un suivi par potentiométrie. On souhaite toutefois absolument réaliser un titrage colorimétrique. On effectue alors un dosage en retour : on verse d'un coup une grande quantité de Fe^{2+} en excès, puis on titre les Fe^{2+} restant après la réaction. En détails :

Étape 1 : dans un bécher, on verse $V_1 = 4,0 \text{ mL}$ de la solution de dichromate de potassium dont on cherche la concentration C_1 . On y ajoute $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) en milieu sulfurique (donc acide) de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ et $90,0 \text{ mL}$ d'eau. Les ions fer (II) sont apportés en excès par rapport au dichromate.

Étape 2 : on verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque $V_{3E} = 12 \text{ mL}$ ont été versés.

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

3 - Justifier pourquoi lors de l'étape 2 les ions permanganate réagissent avec les ions fer II, et non pas avec les ions chromate III. Écrire l'équation bilan du titrage en retour (étape 2).

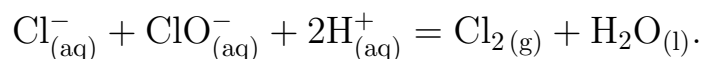
4 - Déterminer la concentration C_1 de la solution de dichromate de potassium. (Relire au besoin la description du titrage en retour en début de TD.)

5 - Si on avait voulu faire un titrage indirect, quelle espèce chimique aurait-il fallu titrer dans la seconde étape ?

III Principe d'un titrage indirect _____ [●●○]

L'eau de Javel est constituée d'ion sodium Na^+ , chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- en solution aqueuse. Le "principe actif" est l'ion hypochlorite ClO^- , oxydant puissant qui oxyde les espèces constituant les bactéries ou autre.

Une eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous un bar, de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



On souhaite vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de javel. On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit S_0 la solution obtenue.

On pourrait titrer ClO^- directement par les ions iodures I^- (domaines disjoints donc réaction quantitative), mais il n'y a alors aucun moyen simple de repérer l'équivalence du titrage. C'est pourquoi on utilise la méthode indirecte de titrage, où on "transforme" d'abord les ions ClO^- à titrer en diiode, qui lui est facile à titrer à cause de sa couleur.

Le principe est donc le suivant. On ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^- est ensuite dosé par des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

Données :

- $E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 1,4\text{ V}$; - $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,50\text{ V}$;
- $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,1\text{ V}$; - $E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-) = 0,5\text{ V}$;
- $R = 8,3\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

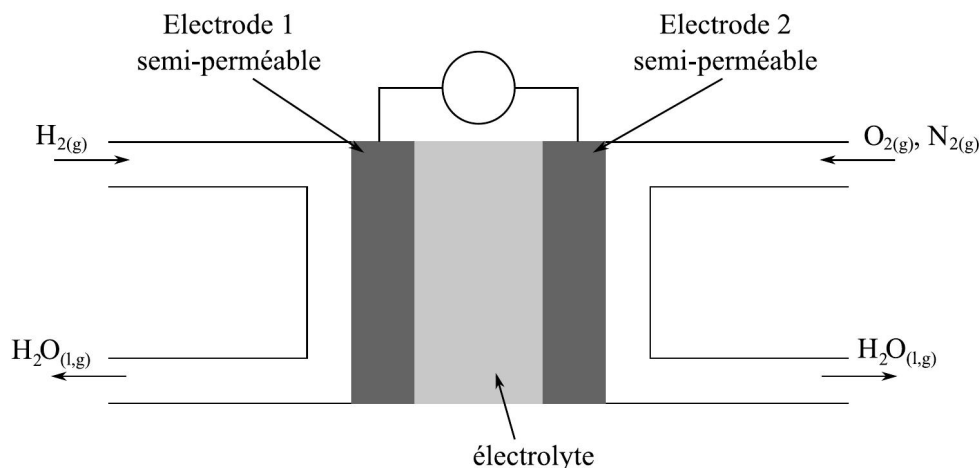
Protocole expérimental du dosage :

On introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer $V_0 = 10,0\text{ mL}$ de solution S_0 , $V_1 = 20\text{ mL}$ de la solution de iodure de potassium de concentration $c_1 = 0,10\text{ mol/L}$ et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol/L . On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c_2 = 0,15\text{ mol/L}$, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20\text{ mL}$.

- 1** - Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?
- 2** - Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples ClO^-/Cl^- et I_2/I^- .
En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage.
Justifier le fait que cette réaction est quasi-totale
- 3** - En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.
- 4** - Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfates.
- 5** - En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution S_0 .
- 6** - En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette, qui est de 36° .

IV Pile à combustible à oxyde solide _____ ★ | [●●○]

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma ci-dessous.



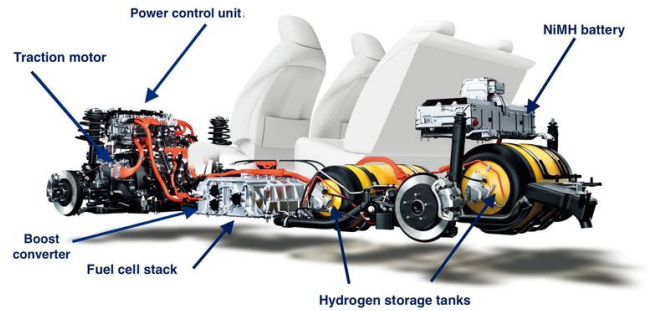
Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène.

Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ ($E_1^\circ = 0 \text{ V}$) et $O_{2(g)}/H_2O_{(liq)}$ ($E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$).

- 1 - À partir des informations du schéma, attribuer la cathode et l'anode aux électrodes 1 et 2, et faire apparaître le sens de circulation des électrons.
- 2 - Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
- 3 - Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
- 4 - En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.
- 5 - Pour une pression des gaz de 1 bar et un pH nul, quelle est la tension à vide U_1 de la cellule ?

Résolution de problème

La Toyota Mirai a été la première voiture à hydrogène commercialisée, avec aujourd'hui une dizaine de milliers d'exemplaires en circulation. On peut lire (lien ci-contre) que la puissance maximale développée par la pile à combustible est $\mathcal{P} = 114 \text{ kW}$, que cette pile est constituée de l'agencement en série de $N = 370$ cellules élémentaires, et que le réservoir pressurisé contient $m = 5 \text{ kg}$ de dihydrogène.



<https://www.greencarcongress.com/2014/11/20141118-mirai.html>

- 6 - En déduire le temps de fonctionnement de la voiture avant recharge. On donne la constante de Faraday $F = 96500 \text{ C/mol}$.
- 7 - Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique? Quel en est l'inconvénient majeur?

V Obtenir un E° à partir d'autres E° _____ [●○○]

On donne $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,16 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu(s)}} = 0,52 \text{ V}$, et on souhaite connaître la valeur de $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$.

La méthode est alors la suivante :

- 1 - Écrire les demi-équations et les formules de Nernst associées à chacun des trois couples.
- 2 - Trouver la combinaison linéaire qui permet d'obtenir la troisième demi-équation à partir des deux premières, et faire de même avec les potentiels E , puis par identification en déduire le E° voulu.



Peu après avoir été consommé, l'alcool (éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) passe dans le sang au niveau de l'intestin grêle. Ensuite, des échanges gazeux s'effectuent dans les alvéoles pulmonaires : le sang se charge en dioxygène et se libère du dioxyde de carbone ainsi que d'une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées dans l'air avec une concentration en alcool 2100 fois inférieure à celle du sang. Le seuil limite autorisé pour la conduite est de 0,50 g d'éthanol par litre de sang.

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux orangés de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

On donne :

- Potentiels standards : couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ $E_1^\circ = 1,33 \text{ V}$; couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $E_2^\circ = 0,19 \text{ V}$;
- Masses molaires atomiques : $M_{\text{H}} = 1 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{C}} = 12 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{K}} = 39 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g mol}^{-1}$.

- 1 - Écrire l'équation de la transformation responsable du changement de couleur. Identifier l'espèce oxydée et l'espèce réduite.
- 2 - Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
- 3 - Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie atteignant le seuil de 0,50 g d'alcool par litre de sang.
- 4 - En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite.