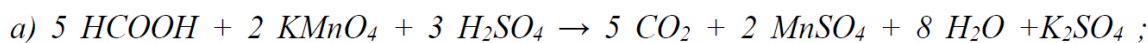


# Chapitre 7 Rédox

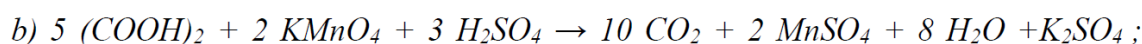
1) Compléter et pondérer les équations ci-dessous. Pour chaque réaction, identifier le couple qui a le potentiel standard de réduction ( $E^\circ_{red}$ ) le plus élevé, sachant que toutes les réactions ci-dessous sont spontanées. Les informations entre parenthèses vous renseignent sur la nature du milieu et des ions spectateurs.

- a)  $MnO_4^- + HCOOH \rightarrow Mn^{2+} + CO_2$  (milieu acide,  $SO_4^{2-}$ ,  $K^+$ )  
 b)  $MnO_4^- + (COOH)_2 \rightarrow Mn^{2+} + CO_2$  (milieu acide,  $SO_4^{2-}$ ,  $K^+$ )  
 c)  $BrO^- + NH_3 \rightarrow Br^- + N_2$  (milieu basique,  $Na^+$ )  
 d)  $MnO_4^- + ClO_2^- \rightarrow MnO_2 + ClO_4^-$  (milieu basique,  $K^+$ )  
 e)  $H_2O_2 + Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$  (milieu basique,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$ )  
 f)  $Cr_2O_7^{2-} + H_2O_2 \rightarrow Cr^{3+}$  (milieu acide,  $SO_4^{2-}$ ,  $K^+$ )  
 g)  $I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$  (milieu acide,  $Na^+$ )

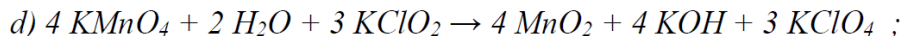
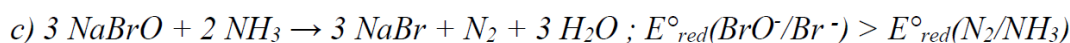
Réponses :



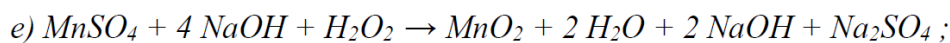
$$E^\circ_{red}(MnO_4^-/Mn^{2+}) > E^\circ_{red}(CO_2/HCOOH)$$



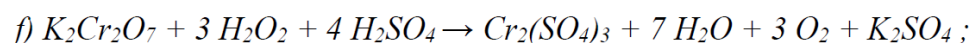
$$E^\circ_{red}(MnO_4^-/Mn^{2+}) > E^\circ_{red}(CO_2/(COOH)_2)$$



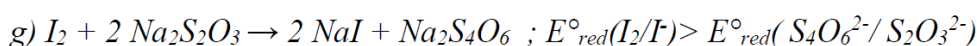
$$E^\circ_{red}(MnO_4^-/MnO_2) > E^\circ_{red}(ClO_4^-/ClO_2^-)$$



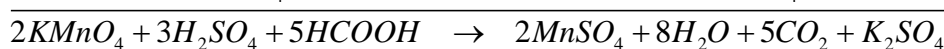
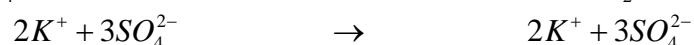
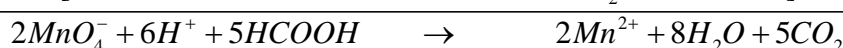
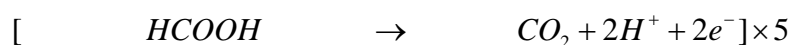
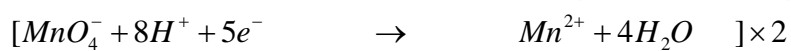
$$E^\circ_{red}(H_2O_2/H_2O) > E^\circ_{red}(MnO_2/Mn^{2+})$$

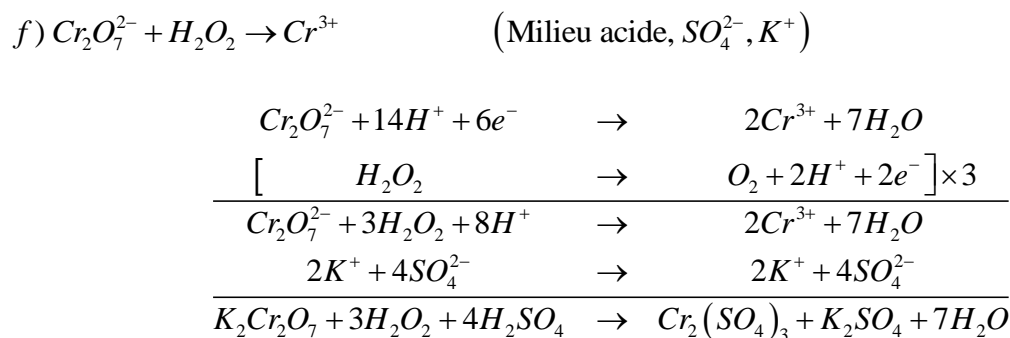
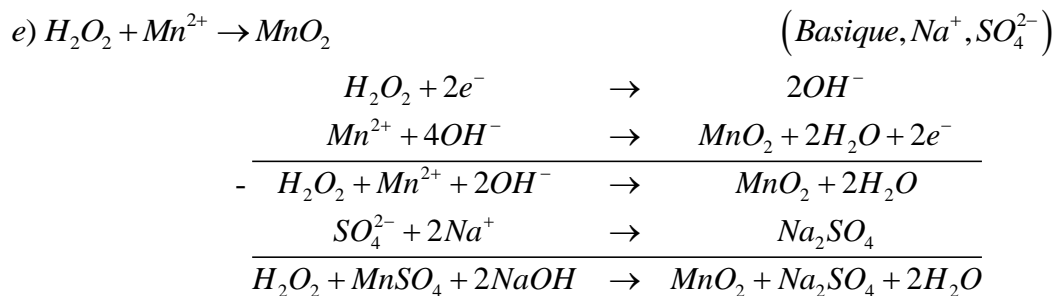
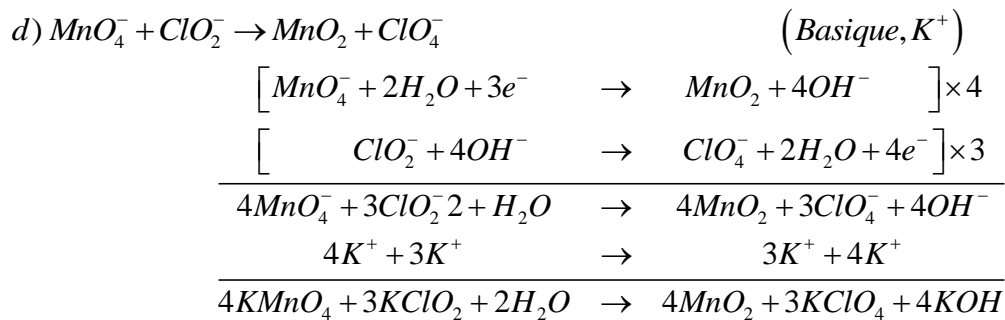
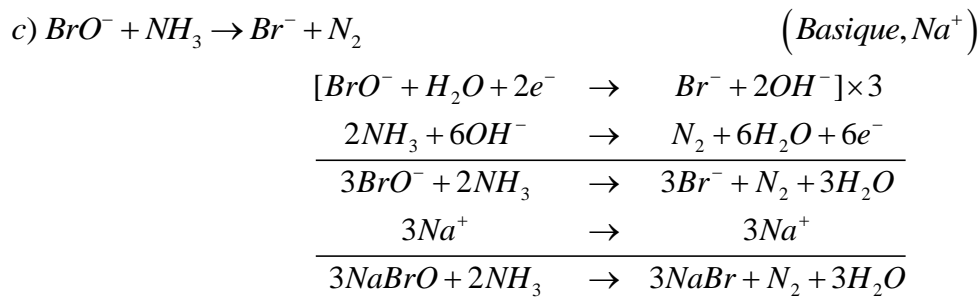
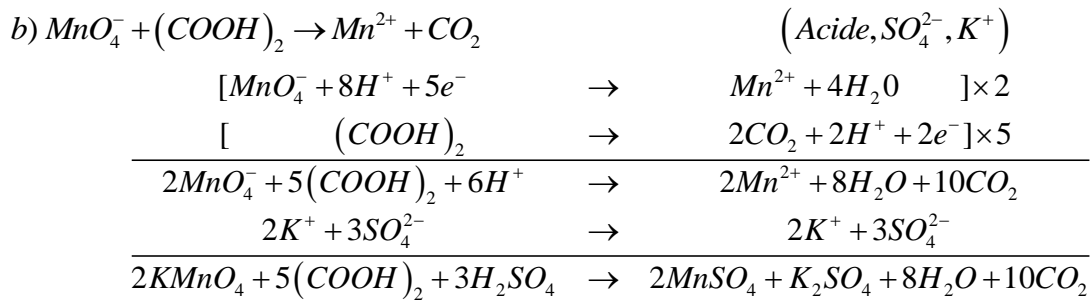


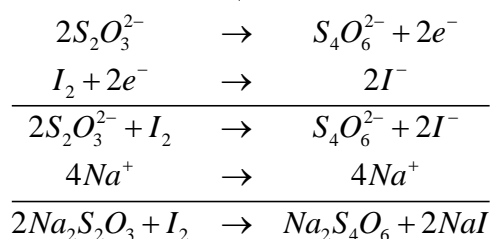
$$E^\circ_{red}(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) > E^\circ_{red}(O_2/H_2O_2)$$



## Solution





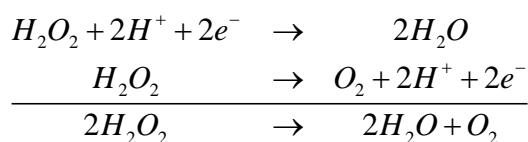


- 2) Ecrire et pondérer l'équation de dismutation du peroxyde d'hydrogène a) en milieu acide et b) en milieu basique.

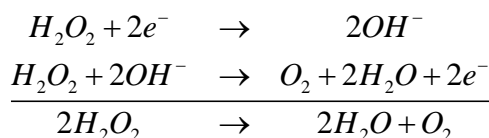
Réponses : a)  $2 H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H_2O$  ; b)  $2 H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H_2O$

### Solution

Milieu acide

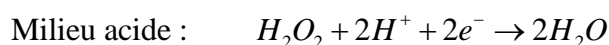


Milieu basique

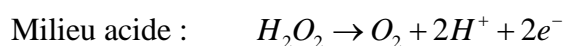
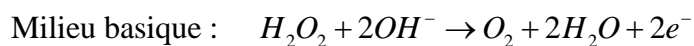


**A connaître : les réactions de  $H_2O_2$**

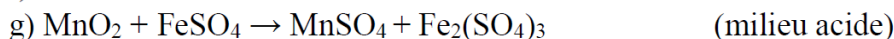
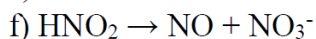
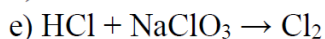
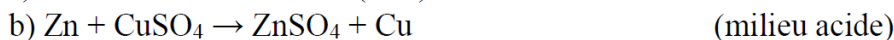
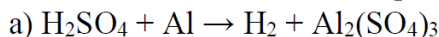
Réduction ( $H_2O_2$  est un oxydant)



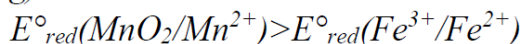
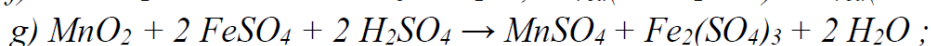
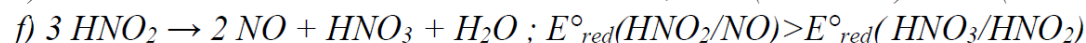
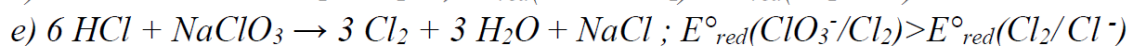
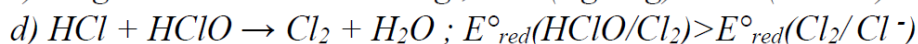
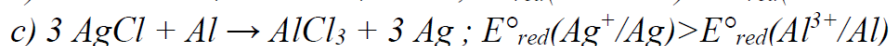
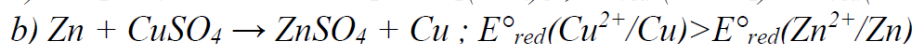
Oxydation ( $H_2O_2$  est un réducteur)



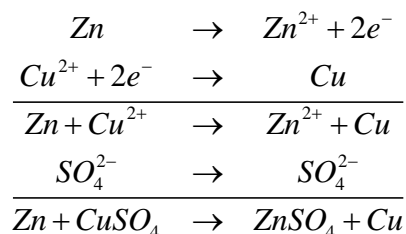
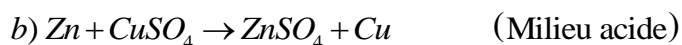
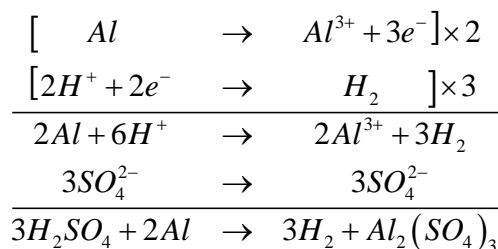
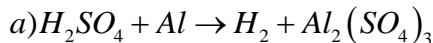
3) Compléter et pondérer les équations ci-dessous. Pour chaque réaction, identifier le couple qui a le potentiel standard de réduction ( $E^\circ_{red}$ ) le plus élevé, sachant que toutes les réactions ci-dessous sont spontanées.

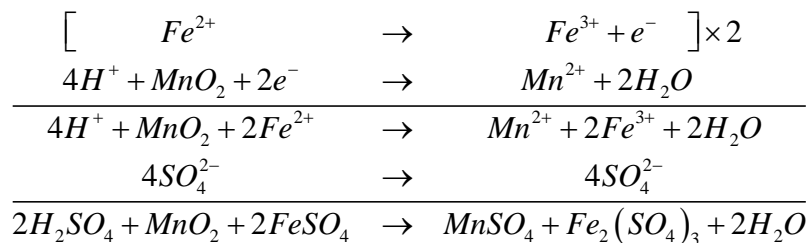
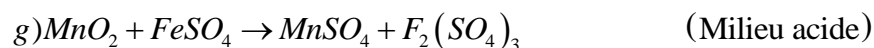
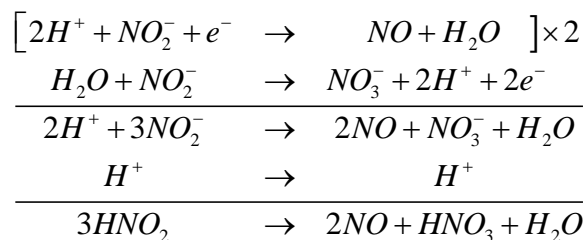
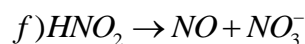
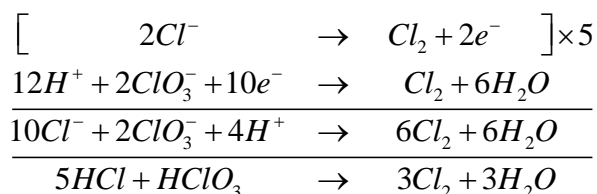
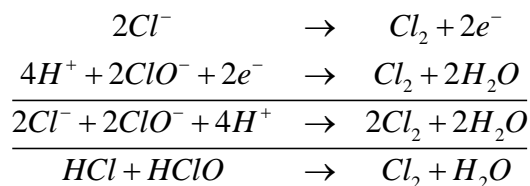
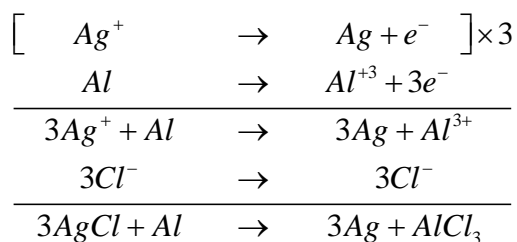
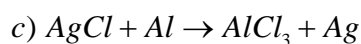


Réponses :



### Solution





- 4) Calculer le potentiel rédox (E), à 25°C :
- mesuré à une électrode de Cu plongeant dans une solution de CuCl<sub>2</sub> 1,20 · 10<sup>-2</sup> M,
  - d'une solution contenant 0,0500 mol de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0,0180 mol de Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> dans 500 mL de solution,
  - d'une solution 0,050 M en Cr<sup>3+</sup> et 0,020 M en Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, à pH = 2,0 ([H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = 10<sup>-2,0</sup> M).

$$E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 1,342 \text{ V}$$

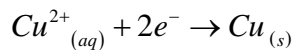
$$E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,332 \text{ V}$$

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

Réponses : a)  $E = 1,29 \text{ V}$  ; b)  $E = 0,096 \text{ V}$  ; c)  $E = 1,07 \text{ V}$ .

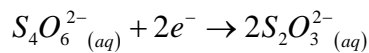
### Solution

a)



$$E = 1,342 + \frac{0,059}{2} \log(1,2 \times 10^{-2}) = 1,285 \text{ V}$$

b)

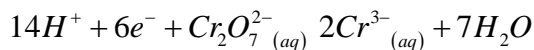


$$[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] = \frac{0,018}{0,5} = 0,036 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{0,05}{0,5} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$E = 0,08 + \frac{0,059}{2} \log \frac{0,036}{0,1^2} = 0,096 \text{ V}$$

c)



$$E = E_0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

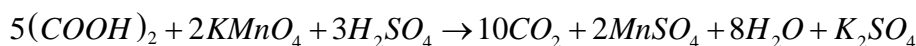
$$= 1,332 + \frac{0,059}{6} \log \frac{0,02 \times 10^{-28}}{0,05^2} = 1,07 \text{ V}$$

- 6) Calculer le volume de KMnO<sub>4</sub> 0,0200 M nécessaire pour atteindre l'équivalence lors du titrage en milieu acide de 0,100 g d'acide oxalique (COOH)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

Réponse :  $V = 15,9 \text{ mL}$ .

### Solution

La réaction a déjà été établie à l'exercice 1.



$$n_{\text{AO}} = \frac{0.1}{126.06544} = 79.32 \text{ mmole}$$

Selon l'équation, on a :  $n_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} n_{\text{AO}} = 317.3 \text{ mmole}$

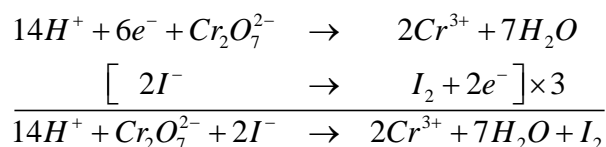
$$\Rightarrow V_{\text{KMnO}_4} = \frac{317.3 \times 10^{-3}}{0.02} = 0.01589 \text{ l} = 15.9 \text{ ml}$$

- 7) On met en solution 4,20 g d'un échantillon impur de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dans un ballon jaugé de 250 mL. Afin de quantifier le taux d'impuretés de l'échantillon, on dose le dichromate de potassium présent dans cette solution par titrage iodométrique indirect. Pour ce faire, on prélève à la pipette 10,0 mL de la solution que l'on fait réagir avec 30 mL de KI 0,2 M et 30 mL d'acide sulfurique 2,5 M. Ces deux réactifs étant en excès, les quantités de diiode et de  $\text{Cr}^{3+}$  formées sont directement fonction de la quantité de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dans le prélèvement. On titre ensuite l' $\text{I}_2$  formé par 19,6 mL de thiosulfate de sodium 0,0986 M. Calculer le pourcentage en masse d'impureté dans l'échantillon.

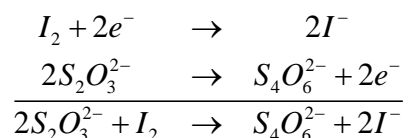
Réponse : Taux d'impuretés = 43,6%.

## Solution

Réaction 1



Réaction 2



On en déduit que :  $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = n_{\text{I}_2} = 6n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$

Or  $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0.0986 \times 19.6 = 1.933 \text{ mmol} \Rightarrow n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{1.933}{6} \text{ mmole pour } 10 \text{ ml}$

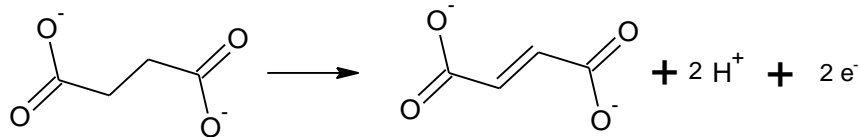
Pour 250 ml :  $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{1.933}{6} \times 25 \text{ mmole}$  ou  $m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1.933}{6} \times 25 \times \underset{=M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{294} = 2367.4 \text{ mg}$

Pourcentage d'impuretés :  $\% I = \frac{4.2 - 2.3674}{4.2} = 43.6\%$

- 13) Une des étapes du cycle de Krebs est la transformation du succinate ( $^-OOC-CH_2-CH_2-COO^-$ ) en fumarate ( $^-OOC-CH=CH-COO^-$ ). S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ? Indiquer le nombre d'électrons gagnés ou cédés lors de cette transformation.

Réponses : Il s'agit d'une oxydation (2 électrons cédés).

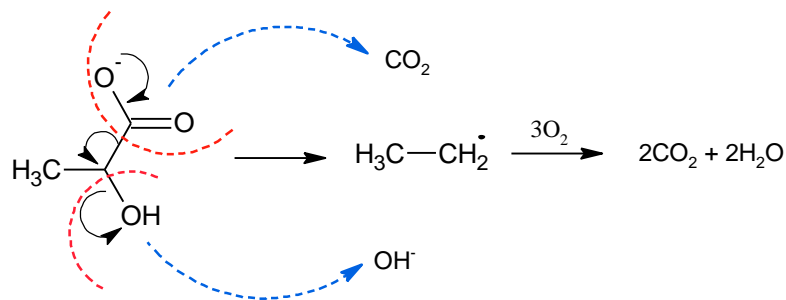
### Solution



Le succinate possède un total de 44 électrons (électrons de la dernière couche) et le fumarate en possède 42. Donc 2 électrons sont partis et c'est une oxydation.

- 14) Lorsque l'oxygénation d'un muscle est insuffisante, du lactate de sodium  $CH_3-CHOH-COONa$  se forme. Un apport ultérieur d'oxygène lui permet d'être oxydé en  $CO_2$  et  $H_2O$ . Ecrire et pondérer cette réaction d'oxydoréduction en milieu basique.

### Solution



Réponse :  $NaC_3H_5O_3 + 3 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 2 H_2O + NaOH$ .

Note : le mécanisme proposé est en réalité nettement plus complexe.



15) Calculer le potentiel rédox à 25°C:

a) mesuré à une électrode d'argent plongeant dans une solution de  $\text{AgNO}_3$

$$5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

b) mesuré à une électrode de platine plongeant dans une solution de  $\text{PtCl}_2$   $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,

c) d'une solution  $8,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $4,7 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ ,

d) d'une solution  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  en  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

e) d'une solution de  $\text{pH} = 3,0$  ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,0} \text{ M}$ ) contenant  $0,065 \text{ mol}$  de  $\text{MnO}_4^-$  et  $0,042 \text{ mol}$  de  $\text{Mn}^{2+}$  dans  $800 \text{ mL}$ .

f) d'une solution  $0,82 \text{ M}$  en  $\text{Cl}^-$  et  $9,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  en  $\text{ClO}_4^-$  à  $\text{pH} = 5,0$  ( $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,0} \text{ M}$ )

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,010 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,507 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-) = 1,389 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) = 1,156 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{red}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$$

Réponses : a)  $E = 0,664 \text{ V}$  ; b)  $E = 1,012 \text{ V}$  ; c)  $E = 0,815 \text{ V}$  ; d)  $E = 2,008 \text{ V}$  ;

e)  $E = 1,226 \text{ V}$  ; f)  $E = 1,072 \text{ V}$ .

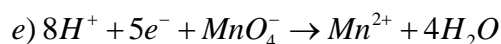
### Solution

$$a) E = E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.059}{1} \log[\text{Ag}^+] = 0.8 + 0.059 \log(5 \times 10^{-3}) = 0.664 \text{ V}$$

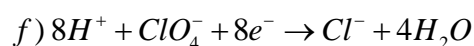
$$b) E = E_0(\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}) + \frac{0.059}{2} \log[\text{Pt}^{2+}] = 1.156 + \frac{0.059}{2} \log(1.3 \times 10^{-5}) = 1.012 \text{ V}$$

$$c) E = E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.771 + 0.059 \log \frac{4.7 \times 10^{-1}}{8.5 \times 10^{-2}} = 0.815 \text{ V}$$

$$d) E = E_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2} = 2.010 + \frac{0.059}{2} \log \frac{5 \times 10^{-3}}{(7.5 \times 10^{-3})^2} = 2.008 \text{ V}$$



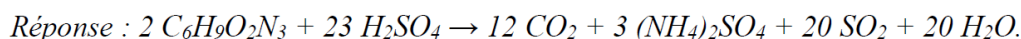
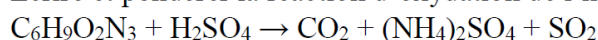
$$\begin{aligned} E &= E_0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^8 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \\ &= E_0 + \frac{0.059 \times 8}{5} (-\text{Ph}) + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1.507 - \frac{0.059 \times 8 \times 3}{5} + \frac{0.059}{5} \log \frac{0.065}{0.042} = 1.226 \text{ V} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} E &= E_0(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-) + \frac{0.059}{8} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^8 [\text{ClO}_4^-]}{[\text{Cl}^-]} \\ &= E_0 + \frac{0.059 \times 8}{8} (-\text{Ph}) + \frac{0.059}{8} \log \frac{[\text{ClO}_4^-]}{[\text{Cl}^-]} = 1.389 - 0.059 \times 5 + \frac{0.059}{8} \log \frac{9.1 \times 10^{-4}}{0.82} = 1.072 \text{ V} \end{aligned}$$

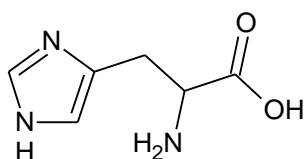
18) La méthode de Kjeldahl est fréquemment utilisée pour déterminer des teneurs en protéines. La première étape du processus d'analyse consiste à oxyder à chaud les C de la protéine en  $\text{CO}_2$  et les N en  $\text{NH}_4^+$  au moyen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui est réduit en  $\text{SO}_2$ .

Ecrire et pondérer la réaction d'oxydation de l'histidine dans ces conditions :



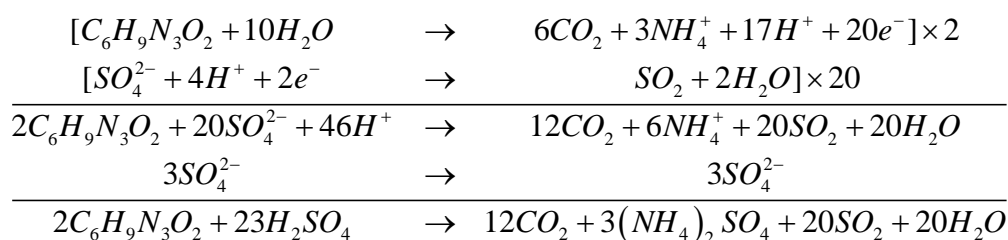
## Solution

### HISTIDINE

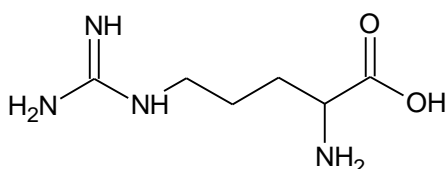


Histidine :  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$

2-amino-3-(1H-imidazol-4-yl)propanoic acid

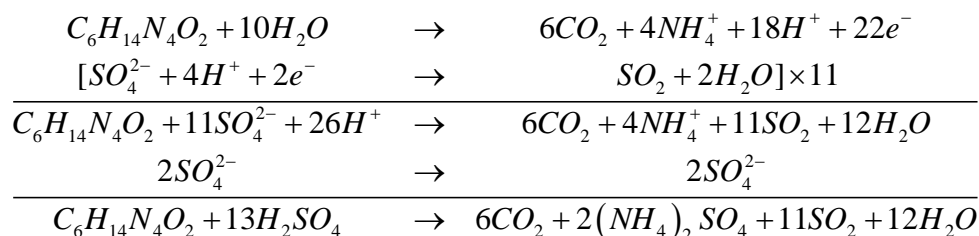


### ARGININE (Petit supplément)



Arginine :  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$

2-amino-5-carbamimidamidopentanoic acid



22) Les alcooltests les plus simples sont basés sur l'oxydation de l'éthanol en acide acétique par les ions dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) en milieu acide.

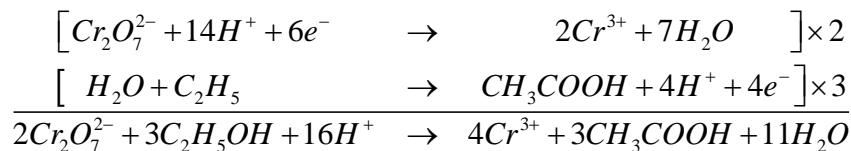
L'alcool contenu dans l'haleine passe sur du dichromate de potassium adsorbé sur un support inerte et le fait virer au vert (couleur caractéristique des ions  $\text{Cr}^{3+}$ ).

a) Ecrire l'équation ionique correspondant à la réaction.

b) Calculer la masse de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  transformée par le passage de 10 mg d'éthanol.

Réponses : a)  $2 Cr_2O_7^{2-} + 3 C_2H_5OH + 16 H^+ \rightarrow 4 Cr^{3+} + 3 CH_3COOH + 11 H_2O$  ;  
 b)  $m_{K_2Cr_2O_7} = 43 \text{ mg}$ .

### Solution



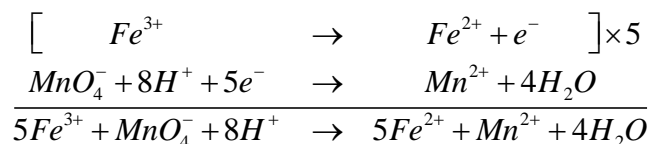
On a alors :

$$n_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{2}{3} n_{C_2H_5OH} \Rightarrow m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{1}{3} m_{C_2H_5OH} \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{M_{C_2H_5OH}} = \frac{2}{3} \times 10 \times \frac{294.1846}{46.06844} = 42.57 \text{ mg}$$

- 27) Un échantillon d'un minerai de fer pesant 1,293 g est attaqué par un acide en excès, de sorte que tout le fer soit oxydé et passe en solution. On ajoute ensuite un réducteur à cette solution de manière à transformer tout le fer en  $Fe^{2+}$ . La totalité de la solution acide obtenue est titrée avec du permanganate de potassium 0,0186 M. L'équivalence est atteinte après l'ajout de 160,2 mL de titrant. Calculer le taux en fer du minerai.

Réponse : Taux de Fe dans le minerai = 64,3%.

### Solution



On a alors :  $n_{Fe^{3+}} = 5n_{MnO_4^-}$

$$\Rightarrow m_{Fe} = 5V_{KMnO_4} C_{KMnO_4} M_{Fe} = 5 \times 160.2 \times 0.0186 \times 55.845 = 832.01 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow \% Fe = \frac{832.01}{1293} = 64.3 \%$$