

# Table des matières

<b>1 Les Équilibres d'Oxydoréduction</b>	<b>1</b>
1.1 Introduction : . . . . .	1
1.2 Nombre d'oxydation : . . . . .	2
1.2.1 Règles pour établir le nombre d'oxydation . . . . .	2
1.2.1.1 Calcul du nombre d'oxydation des métaux de transition : . . . . .	7
1.2.1.1.1 Principe fondamental : . . . . .	7
1.2.1.1.2 Règles générales dans les composés : . . . . .	7
1.2.1.1.3 Méthode algébrique de calcul : . . . . .	8
1.2.1.1.4 Nombre d'oxydation et configuration électronique : . . . . .	8
1.2.2 L'utilité du nombre d'oxydation : . . . . .	9
1.2.2.1 Equilibrer les équations des réactions d'oxydoréduction : . . . . .	9
1.3 Méthode des demi-réactions pour équilibrer les équations redox . . . . .	23
1.3.1 Pourquoi est-ce si difficile d'équilibrer les réactions redox ? . . . . .	23
1.3.2 La nécessité d'une méthode systématique . . . . .	23
1.3.3 Concept clé : qu'est-ce qu'une demi-réaction ? . . . . .	23
1.3.4 Pourquoi cette méthode est-elle si puissante ? . . . . .	26
1.3.5 Application à un cas médical important : dosage du glucose sanguin . . . . .	26
1.3.6 Autre application : dosage/redox du $\text{H}_2\text{O}_2$ par $\text{MnO}_4^-$ en milieu basique : . . . . .	29
1.3.7 Résumé méthodologique pour le milieu basique . . . . .	30
1.4 Mise à profit des titrages d'oxydoréduction en chimie analytique . . . . .	31
1.4.1 Introduction au titrage redox : de la théorie à la pratique analytique . . . . .	31
1.4.1.1 Éléments clés d'un titrage redox réussi . . . . .	31
1.4.1.2 Vocabulaire opérationnel (à maîtriser absolument) . . . . .	32
1.4.2 Exemple paradigmatic : dosage de $\text{Fe}^{2+}$ par le permanganate . . . . .	32
1.4.2.1 Contexte analytique . . . . .	32
1.4.2.2 Fondements réactionnels . . . . .	32
1.4.2.3 Équation-bilan et stoechiométrie . . . . .	32
1.4.3 Procédure analytique : logique de l'échantillon solide vers le résultat . . . . .	33
1.4.3.1 Chaîne opératoire typique (échantillon solide) . . . . .	33
1.4.3.2 Relation de calcul à l'équivalence . . . . .	33
1.4.3.3 Du résultat chimique au résultat « matière » . . . . .	33
1.4.4 Aspects critiques, sources d'erreurs et bonnes pratiques . . . . .	33
1.4.4.1 Facteurs chimiques (sélectivité et réactions parasites) . . . . .	33
1.4.4.2 Facteurs expérimentaux (précision volumétrique) . . . . .	33
1.4.4.3 Standardisation et stabilité du titrant . . . . .	33
1.4.4.4 Exemples avec corrigé : . . . . .	34
1.4.5 généralisation à d'autres systèmes redox : . . . . .	34
<b>Solution détaillée : Titrage redox d'un minéral de fer</b>	<b>35</b>
1.4.1 Partie C — Confirmation iodométrique (discussion d'interférences) . . . . .	43
1.4.2 Partie D — Synthèse et validation . . . . .	43
1.4.3 Partie A — Standardisation . . . . .	43
1.4.4 Partie C — Iodométrie et blanc . . . . .	45
1.4.5 Partie D — Synthèse et validation . . . . .	45



# Chapitre 1

## Les Équilibres d'Oxydoréduction

### Les Transferts d'Électrons au Cœur du Vivant

Les réactions d'oxydoréduction sont essentielles à la bioénergétique, tant pour la production d'ATP que pour les mécanismes de défense antioxydante. Ces processus régulent des aspects majeurs du métabolisme et présentent des implications cliniques que vous rencontrerez régulièrement dans votre pratique.

Au sein des mécanismes biologiques, les transferts d'électrons jouent un rôle central dans la conversion et le stockage de l'énergie. Sans être exclusifs certains processus comme les transports passifs ou les équilibres osmotiques fonctionnent sur d'autres principes les réactions redox soutiennent les principales conversions énergétiques qui maintiennent l'homéostasie cellulaire.

Ce chapitre vous présente les bases de ce langage d'oxydoréduction(redox) indispensable à la compréhension du métabolisme. Vous y apprendrez à :

- **Suivre les électrons** grâce au nombre d'oxydation
- **Comprendre les équilibres** qui régulent la production d'énergie
- **Appliquer ces concepts** au stress oxydatif, aux antioxydants et aux intoxications spécifiques

Que votre parcours vous mène vers la médecine, la pharmacie ou la recherche, ces principes vous permettront de comprendre divers mécanismes physiologiques et pathologiques, de la respiration mitochondriale aux approches thérapeutiques contemporaines.

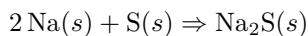
### 1.1 Introduction :

#### Transfert d'électrons entre espèces

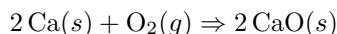
Les réactions chimiques se divisent en deux grandes familles selon un critère fondamental ; celles qui impliquent un transfert d'électrons entre les réactifs, et celles qui n'en comportent pas. Les premières sont nommées réactions d'oxydoréduction (ou réactions redox). Leur importance technologique est considérable, comme le montrent des applications aussi diverses que la corrosion des métaux, la galvanoplastie, le fonctionnement des piles et accumulateurs, ou les processus de combustion.

Les réactions d'oxydoréduction sont caractérisées par un transfert d'électrons entre des espèces chimiques, le plus souvent entre un métal et un non-métal. Cette classe de transformations conduit d'ordinaire à la formation de composés ioniques.

Par exemple, la réaction entre le sodium et le soufre :



De la même manière, la réaction entre le calcium et le dioxygène :



Dans les deux cas, les électrons sont transférés des atomes métalliques aux atomes non-métalliques. Ainsi, les ions formés possèdent des structures électroniques isoélectroniques de gaz nobles.

L'évolution des charges reflète ce transfert. Par exemple, dans la réaction du sodium avec le soufre :

- L'atome de sodium, initialement neutre (charge 0), devient un ion  $\text{Na}^+$  (charge +1) ;
- L'atome de soufre, d'abord neutre (charge 0), devient un ion  $\text{S}^{2-}$  (charge -2).

Lors d'une réaction d'oxydoréduction classique, comme la formation de l'ion sulfure à partir du sodium et du soufre, chaque atome de sodium va céder un électron pour devenir un ion sodium  $\text{Na}^+$ , tandis que l'atome de soufre va capter ces deux électrons pour former l'ion  $\text{S}^{2-}$ . Ce transfert d'électrons est strictement équilibré : le nombre total d'électrons perdus par les réducteurs doit toujours être égal au nombre d'électrons gagnés par les oxydants, ce qui permet d'assurer la conservation de la charge lors de la réaction. Ce principe guide l'équilibre des équations redox et la détermination des coefficients stoechiométriques. Pour suivre ces transferts, on attribue à chaque atome un nombre d'oxydation, qui correspond à une charge fictive évaluée selon un ensemble de règles bien précises.

- Dans le cas des ions simples, ce nombre coïncide avec la charge de l'ion.
- Pour les espèces polyatomiques, il s'agit d'une convention qui permet d'identifier facilement les processus d'oxydation et de réduction, et d'équilibrer correctement les réactions impliquant plusieurs types d'atomes.

Alors que ce qu'un Nombre d'oxydation ?

## 1.2 Nombre d'oxydation :

Le **nombre d'oxydation** (n.o), parfois également désigné par le terme **degré d'oxydation** (d.o.), représente la charge électrique théorique attribuée à un atome au sein d'une entité chimique, en considérant que toutes les liaisons sont purement ioniques. Cette notion fondamentale permet de quantifier les transferts d'électrons et d'identifier systématiquement les espèces oxydantes et réductrices dans une réaction.

Concrètement, le nombre d'oxydation nous sert de référence pour suivre le parcours des électrons lors des transformations chimiques. Il établit un langage commun pour décrire les changements d'état électronique des atomes, depuis les systèmes biologiques complexes jusqu'aux applications cliniques qui en découlent.

### 1.2.1 Règles pour établir le nombre d'oxydation

En général il est recommandé d'utiliser une méthode basée sur les structures de **Lewis**, où les électrons sont explicitement représentés. Il est essentiel de comprendre que l'attribution des nombres d'oxydation constitue avant tout un système de comptabilité électronique. Ces valeurs ne représentent pas les charges réelles portées par les atomes au sein des molécules, mais servent d'outil formel pour analyser les transferts d'électrons. La méthode basée sur les formules de Lewis permet d'attribuer les nombres d'oxydation selon une démarche structurée en quatre étapes :

1. **Représentation** : Écrire la formule de Lewis de la molécule ou de l'ion considéré.
2. **Attribution des électrons** : Assigner tous les électrons de chaque liaison à l'atome le plus électronégatif de celle-ci. Sauf pour une liaison entre atomes d'électronégativité identique, les électrons sont répartis équitablement entre les deux atomes.
3. **Comptage** : Additionner le nombre total d'électrons de valence attribués à chaque atome lors de l'étape précédente.
4. **Calcul** : Déterminer le nombre d'oxydation de chaque élément selon la formule suivante :

$$(\text{Nombre d'Oxydation}) = \left( \begin{array}{c} \text{nombre d'électrons} \\ \text{de valence} \\ \text{de l'atome libre} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{nombre d'électrons} \\ \text{de valence attribués} \\ \text{à l'atome lié} \end{array} \right)$$

**Remarque.** Pour les **éléments des groupes principaux (s et p)**, le nombre d'électrons de valence de l'atome libre coïncide avec le numéro du groupe (1 à 8). Cette correspondance n'est **pas valable** pour les éléments de transition, pour lesquels seul le calcul du nombre d'électrons de valence à l'état fondamental est rigoureux.

**Que veut dire "Électrons de valence attribués" ?** Lorsqu'on calcule le nombre d'oxydation, on fait une attribution fictive des électrons de liaison selon une règle simple : les électrons de chaque liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif.

#### La règle d'attribution des électrons :

- a) Pour les électrons de liaison : les 2 électrons d'une liaison vont entièrement à l'atome le plus électronégatif. Si les deux atomes ont la même électronégativité (liaison entre atomes identiques), chaque atome reçoit 1 électron.
- b) Pour les électrons non liants (doublets libres) : Ils restent attribués à l'atome qui les porte.

Pour mieux comprendre le concept, nous allons traiter plusieurs exemples :

#### 1) Hydrogène

L'hydrogène présente généralement un nombre d'oxydation de +1 dans la plupart des composés chimiques, mais il adopte un nombre d'oxydation de -1 dans les hydrures formés avec les métaux alcalins (groupe 1 du tableau périodique, tels que Li, Na, K, Rb et Cs). Cette exception s'explique par la nature ionique des hydrures métalliques, où l'hydrogène agit comme un anion hydrure ( $\text{H}^-$ ), transférant ses électrons aux métaux plus électropositifs..

**Cas général : +1 dans les composés covalents** L'hydrogène ( $\chi = 2,20$ ) est généralement moins électronegatif que les non-métaux. Il partage son électron mais le doublet liant est déplacé vers l'atome partenaire, créant une charge partielle positive.

#### Exemples courants :

- H<sub>2</sub>O (eau), CH<sub>4</sub> (méthane), HCl (acide chlorhydrique)
- NH<sub>3</sub> (ammoniac), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (acide sulfurique)
- CH<sub>3</sub>OH (méthanol), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (glucose)

$$\text{n.o.}(\text{H}) = \underbrace{1}_{\text{é. valence H}} - \underbrace{0}_{\text{attribués}} = +1$$

**Exception importante : -1 dans les hydrures métalliques** Avec les métaux très électropositifs, l'hydrogène devient l'élément le plus électronegatif et capte un électron pour former l'ion hydrure H<sup>-</sup>.

#### Comparaison d'électronégativité :

- Métaux alcalins :  $\chi \approx 0,8 - 1,0$  (Li, Na, K ...)
- Métaux alcalino-terreux :  $\chi \approx 1,0 - 1,3$  (Mg, Ca, Ba ...)
- Hydrogène :  $\chi = 2,20$

$$\text{n.o.}(\text{H}) = \underbrace{1}_{\text{é. valence H}} - \underbrace{2}_{\text{attribués}} = -1$$

#### Hydrures typiques :

- NaH, LiH, KH (hydrures alcalins)
- CaH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>, BaH<sub>2</sub> (hydrures alcalino-terreux)

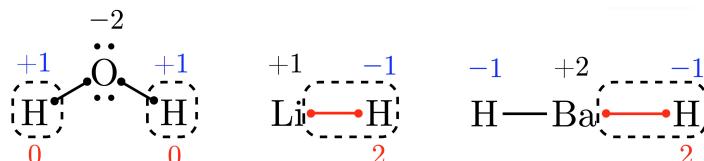


Figure 1.1 — Exemples de nombres d'oxydation de l'Hydrogène.

#### Comment reconnaître les exceptions ?

Un composé est un hydrure métallique si :

- La formule commence par un symbole métallique (Na, Ca, etc.)
- Suivi directement de H ou H<sub>2</sub>
- Exemples : NaH, CaH<sub>2</sub>, LiH

À retenir : Hydrogène : +1 sauf dans les hydrures métalliques : -1

## 2) Métaux alcalins

Les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) présentent toujours un nombre d'oxydation de +1 dans tous leurs composés. Ceci s'explique par leur **faible électronegativité** qui les amène à **perdre facilement** leur unique électron de valence pour former des cations M<sup>+</sup>, atteignant ainsi la configuration électronique des gaz nobles.

#### Exemples :

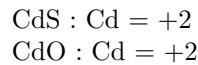
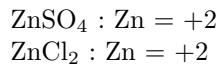
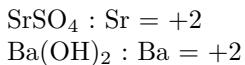
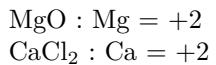
- NaCl : Na = +1, K<sub>2</sub>O : K = +1, LiOH : Li = +1
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Na = +1, KMnO<sub>4</sub> : K = +1

À retenir : Alcalin : toujours un.

## 3) Métaux alcalino-terreux

Les métaux alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), ainsi que le zinc (Zn) et le cadmium (Cd), présentent toujours un nombre d'oxydation de +2 dans tous leurs composés. Leur **faible électronegativité** favorise la **perte complète** de leurs deux électrons de valence, formant des cations M<sup>2+</sup> avec une configuration électronique stable.

#### Exemples Métaux alcalino-terreux :



**À retenir :** Alcalino-terreux : toujours deux.

#### 4) Fluore :

##### Des métaux donneurs d'électrons au fluor, accepteur ultime

Après avoir étudié les métaux alcalins et alcalino-terreux, caractérisés par leur **faible électronégativité** qui les amène à **perdre** facilement leurs électrons de valence (N.O. constants positifs), nous abordons maintenant l'extrême opposé : le **fluor**, l'élément le plus électronégatif du tableau périodique. Tandis que les métaux tendent à former des cations, le fluor manifeste une **affinité électronique exceptionnelle** qui le conduit systématiquement à **capturer** un électron, expliquant son comportement radicalement différent et son nombre d'oxydation caractéristique de  $-1$  dans tous ses composés.

Le fluor présente **invariablement** le nombre d'oxydation  $-1$  dans tous ses composés. En tant qu'élément le plus électronégatif du tableau périodique ( $\chi \approx 4,0$ ), il attire toujours les électrons de liaison vers lui, sans aucune exception. Cette constance absolue en fait un cas unique parmi les halogènes.

**Exemples :**

- **Composés ioniques** :  $\text{NaF}$  (fluorure de sodium) :  $\text{F} = -1$ ;  $\text{CaF}_2$  (fluorure de calcium) :  $\text{F} = -1$
- **Composés covalents** :  $\text{HF}$  (acide fluorhydrique) :  $\text{F} = -1$ ;  $\text{CF}_4$  (tétrafluorure de carbone) :  $\text{F} = -1$
- **Avec d'autres halogènes** :  $\text{ClF}_3$  (trifluorure de chlore) :  $\text{F} = -1$ ,  $\text{Cl} = +3$ ;  $\text{BrF}_5$  (pentafluorure de brome) :  $\text{F} = -1$ ,  $\text{Br} = +5$

**À retenir :** Fluor : toujours  $-1$  dans ses composés

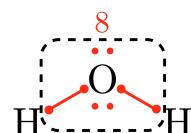
#### 5) Oxygène : Du fluor, l'élément le plus électronégatif, à l'oxygène, son plus proche rival.

Après avoir examiné le fluor qui impose systématiquement le nombre d'oxydation  $-1$  grâce à son électronégativité maximale, nous abordons maintenant l'élément qui le suit directement, l'oxygène. Bien que légèrement moins électronégatif que le fluor ( $\chi \approx 3,5$  contre  $4,0$ ), il conserve une forte tendance à attirer les électrons, mais avec des comportements plus variés que le fluor. Son nombre d'oxydation le plus caractéristique reste  $-2$ , comme l'illustre l'exemple fondamental de l'eau.

##### Calcul du nombre d'oxydation de l'oxygène dans $\text{H}_2\text{O}$ :

La molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  : l'oxygène forme deux liaisons  $\text{O}-\text{H}$  (soit 4 électrons de liaison au total). L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, les 4 électrons de liaison lui sont attribués. En ajoutant les 4 électrons non liants (2 doublets libres), on obtient un total de 8 électrons attribués à l'oxygène. Comparé à son état neutre (6 électrons de valence), l'oxygène a donc gagné 2 électrons, ce qui correspond au nombre d'oxydation  $-2$ .

$$\text{n.o.}(\text{O}) = \underbrace{6}_{\text{é. valence O}} - \underbrace{8}_{\text{attribués}} = \boxed{-2}$$

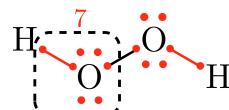


**Exemples sur les oxydes et composés oxygénés :**  $\text{H}_2\text{O}$  (eau),  $\text{CO}_2$  (dioxyde de carbone),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (oxyde de fer(III)),  $\text{SiO}_2$  (silice),  $\text{CaO}$  (chaux vive),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumine),  $\text{SO}_2$  (dioxyde de soufre),  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  (anhydride phosphorique)

Cependant, certaines exceptions notables doivent être retenues :

- **Peroxydes** (présence d'une liaison  $\text{O}-\text{O}$ ) : dans ces composés, chaque oxygène porte un nombre d'oxydation  $-1$ . Cette particularité s'explique par le partage de deux électrons entre deux atomes d'oxygène, qui ne sont donc pas totalement réduits. Calcul du nombre d'oxydation :

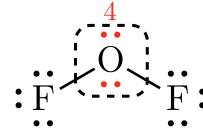
$$\text{n.o.}(\text{O}) = \underbrace{6}_{\text{é. valence O}} - \underbrace{7}_{\text{attribués}} = \boxed{-1}$$



**Exemple des Peroxydes :** On les identifie rapidement dans la formule développée.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eau oxygénée),  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (peroxyde de sodium),  $\text{BaO}_2$  (peroxyde de baryum),  $\text{K}_2\text{O}_2$  (peroxyde de potassium).

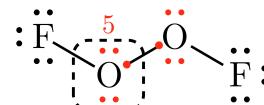
- **Composés fluorés :** Lorsque l'oxygène est lié au fluor (élément le plus électronégatif), il adopte un nombre d'oxydation positif, car c'est le fluor qui attire les électrons. Dans les fluorures, l'oxygène est placé après le fluor dans la formule chimique. Dans le fluorure d'oxygène  $\text{OF}_2$ , l'oxygène est à +2.

$$\text{n.o.}(\text{O}) = \underbrace{6}_{\text{é. valence O}} - \underbrace{4}_{\text{attribués}} = \boxed{+2}$$



Et pour le  $\text{O}_2\text{F}_2$  difluorure de dioxygène, le n.o. de l'oxygène est +1.

$$\text{n.o.}(\text{O}) = \underbrace{6}_{\text{é. valence O}} - \underbrace{5}_{\text{attribués}} = \boxed{+1}$$



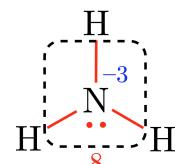
**À retenir :** Oxygène : -2 sauf peroxydes (-1), ou dominé par F (positif)

**Remarque :** Bien maîtriser ces exceptions permet d'éviter des erreurs classiques lors des exercices de détermination des nombres d'oxydation et de bien comprendre les mécanismes de réactions d'oxydo-réduction. Les règles exposées sont conformes à la convention IUPAC (Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2005/2013).

- 6) **Azote :** Pour cet atome, prenons la molécule d'ammoniac comme exemple : elle présente trois liaisons N-H (6 électrons de liaison). L'azote étant plus électronégatif que l'hydrogène, les 6 électrons de liaison sont attribués à l'azote. En ajoutant les 2 électrons non liants (1 doublet libre), l'azote possède donc 8 électrons attribués dans la molécule, alors qu'il a 5 électrons de valence à l'état isolé.

Calcul du nombre d'oxydation :

$$\text{n.o.}(\text{N}) = \underbrace{5}_{\text{é. valence N}} - \underbrace{8}_{\text{attribués}} = \boxed{-3}$$



**Exemples pour N à -3 :**  $\text{NH}_3$  (ammoniac),  $\text{NH}_4^+$  (ion ammonium),  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (méthylamine),  $\text{NaN}_3$  (azoture de sodium - atome central), urea (urée).

L'azote prend souvent le nombre d'oxydation -3 lorsqu'il est lié à des éléments moins électronégatifs comme l'hydrogène ou les métaux, ( $\chi_{\text{N}} = 3,04$ ) et capte les électrons des liaisons.

Cependant, l'azote présente une grande variété de nombres d'oxydation :

-2 :  $\text{N}_2\text{H}_4$  (hydrazine)

+2 : NO (monoxyde d'azote)

-1 :  $\text{NH}_2\text{OH}$  (hydroxylamine)

+3 :  $\text{N}_2\text{O}_3$  (trioxyde de diazote),  $\text{NO}_2^-$  (nitrite)

0 :  $\text{N}_2$  (diazote)

+4 :  $\text{NO}_2$  (dioxyde d'azote)

+1 :  $\text{N}_2\text{O}$  (protoxyde d'azote)

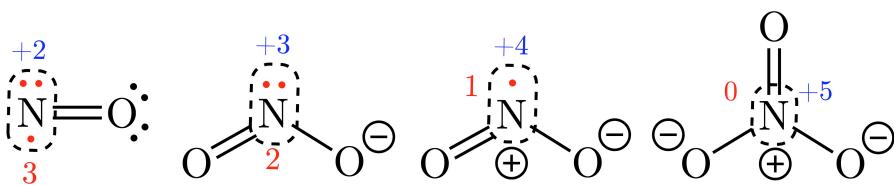
+5 :  $\text{N}_2\text{O}_5$  (pentaoxyde de diazote),  $\text{NO}_3^-$  (nitrate)

**Composés avec l'oxygène :** L'oxygène étant plus électronégatif, l'azote voit son nombre d'oxydation devenir positif.

**Comment déterminer le nombre d'oxydation ?**

Pour l'azote, le nombre d'oxydation dépend principalement :

- Des partenaires de liaison
- De l'électronégativité relative
- Du type de composé (organique ou minéral)



**Figure 1.2 – Autres exemples de nombres d’oxydation positif de l’azote**

**Remarque :** La grande variété des nombres d’oxydation de l’azote explique sa richesse chimique en chimie organique, biologique et environnementale. Cette versatilité est cruciale pour comprendre les cycles biogéochimiques et les processus redox naturels.

## 7) Halogènes (F, Cl, Br, I)

Après avoir étudié le fluor "le chef", l’oxygène "le sous-chef" qui présente principalement le nombre d’oxydation  $-2$ , nous abordons maintenant le reste des halogènes. Ces éléments du groupe 17 présentent principalement le nombre d’oxydation  $-1$  dans leurs composés, mais peuvent aussi adopter des nombres d’oxydation positifs lorsqu’ils sont liés à des éléments plus électronegatifs (oxygène, fluor). Leur comportement varie selon leur position dans le groupe : si le fluor impose systématiquement  $-1$  grâce à son électronegativité maximale, les autres halogènes (Cl, Br, I) montrent une diversité de nombres d’oxydation.

- **Fluor** : exclusivement  $-1$  (élément le plus électronegatif)
- **Chlore, Brome, Iode** :  $-1$  majoritairement, mais aussi  $+1, +3, +5, +7$  dans les oxyanions et composés avec l’oxygène

**Exemples :**

- **Nombre d’oxydation  $-1$**  (le plus courant) :
  - NaCl : Cl =  $-1$ , HBr : Br =  $-1$ , KI : I =  $-1$
  - CaCl<sub>2</sub> : Cl =  $-1$ , AlBr<sub>3</sub> : Br =  $-1$
- **Nombres d’oxydation positifs** (avec l’oxygène) :
  - $+1$  : HClO (acide hypochloreux), NaClO (hypochlorite de sodium)
  - $+3$  : HClO<sub>2</sub> (acide chloreux), NaClO<sub>2</sub> (chlorite de sodium)
  - $+5$  : HClO<sub>3</sub> (acide chlorique), KClO<sub>3</sub> (chlorate de potassium)
  - $+7$  : HClO<sub>4</sub> (acide perchlorique), NaClO<sub>4</sub> (perchloration de sodium)

**À retenir :** Halogènes :  $-1$  (majoritaire), mais aussi  $+1, +3, +5, +7$

## 8) Règle de la charge totale

La somme des nombres d’oxydation dans une espèce est égale à sa charge totale. Cette règle est essentielle pour calculer les N.O. inconnus.

**Exemples clés :**

- H<sub>2</sub>O :  $2(+1) + (-2) = 0$
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup> :  $(-3) + 4(+1) = +1$
- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> :  $(+6) + 4(-2) = -2$

**À retenir :**  $\Sigma$  n.o. = charge totale

## 9) Règles fondamentales

- **Élément libre** : N.O. = 0 (O<sub>2</sub>, Fe, S<sub>8</sub>)
- **Ion monoatomique** : N.O. = charge (Na<sup>+</sup> = +1, Cl<sup>-</sup> = -1)
- **Charge totale** :  $\Sigma$  N.O. = charge de l’espèce
- **Électronegativité** : L’élément le plus électronegatif dans un composé a le N.O. négatif.

Pour calculer le nombre d’oxydation d’un atome :

- Compter les **électrons de liaison** en les attribuant à l'atome **plus électronégatif**
- Ajouter les **électrons non liants** (doublets libres)
- Soustraire du nombre d'électrons de valence : **n.o. =  $e^-$  valence -  $e^-$  attribués**

En essence : Le nombre d'oxydation transforme la complexité électronique en une comptabilité précise au service de la prédiction chimique

*"La véritable maîtrise ne réside pas dans la mémorisation des règles, mais dans la compréhension de leur logique électronique sous-jacente."*

– Approche inspirée de la pédagogie Lewis-Pauling

### Attention

Pour les métaux de transition, la méthode d'attribution électronique (basée sur l'électronégativité) n'est pas pratique. On utilise principalement la **méthode algébrique** en s'appuyant sur :

- Les règles pour O, H, etc. (déjà vues)
- La contrainte de charge totale
- La connaissance des états d'oxydation courants de chaque métal

**Calcul détaillé du nombre d'oxydation pour un métal de transition :** Jusqu'à présent, nous avons appliqué des règles systématiques basées sur l'électronégativité pour les éléments des groupes principaux. Cependant, les **métaux de transition** présentent une particularité fondamentale : leur configuration électronique impliquant les orbitales *d* rend le calcul par attribution électronique beaucoup moins direct.

Contrairement aux éléments s et p où le nombre d'électrons de valence correspond au numéro du groupe, les métaux de transition nécessitent une approche différente : la **règle de la charge totale** devient ici notre outil principal, combinée à la connaissance des états d'oxydation habituels de chaque métal.

#### 1.2.1.1 Calcul du nombre d'oxydation des métaux de transition :

Cette partie vise à expliquer comment déterminer le nombre d'oxydation (n.o.) des métaux de transition, à la fois dans leurs ions simples et dans leurs composés. Deux approches complémentaires sont présentées : la **méthode algébrique générale** (applicable à tous les éléments) et l'**approche par configuration électronique** (particulièrement utile pour interpréter le comportement des métaux de transition).

**1.2.1.1.1 Principe fondamental :** Le **nombre d'oxydation** représente la **charge formelle (conventionnelle)** qu'aurait un atome si toutes ses liaisons avec des atomes différents étaient considérées comme purement ioniques (les doublets de liaison sont attribués à l'atome le plus électronégatif). **Attention :** le nombre d'oxydation n'est **pas** une charge réelle mesurable sur l'atome ; c'est un outil de **comptabilité électronique** utile pour suivre les transferts d'électrons.

Un atome à l'état élémentaire (non combiné) a un nombre d'oxydation nul (0). Un ion monoatomique porte un nombre d'oxydation égal à sa charge : ainsi,  $\text{Na}^+$  a un n.o. de +1,  $\text{Cl}^-$  de -1, etc.

D'un point de vue électronique, la perte d'électrons conduit à des cations et correspond à un nombre d'oxydation positif ; inversement, le gain d'électrons donne des anions et correspond à un nombre d'oxydation négatif.

**1.2.1.1.2 Règles générales dans les composés :** Pour déterminer un nombre d'oxydation (n.o.) dans une espèce chimique, on utilise les règles suivantes :

- Un élément à l'état simple (p. ex.  $\text{Fe(s)}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ) a un n.o. égal à 0.
- Un ion monoatomique a un n.o. égal à sa charge (p. ex.  $\text{Fe}^{3+}$  : +3 ;  $\text{S}^{2-}$  : -2).
- Dans un composé neutre, la somme des nombres d'oxydation de tous les atomes est nulle.
- Dans un ion polyatomique, cette somme est égale à la charge totale de l'ion.
- Certains éléments ont des valeurs quasi constantes :
  - Le fluor a un n.o. de -1 dans ses composés.
  - L'oxygène a en général un n.o. de -2, sauf dans les peroxydes (-1) et dans les composés avec le fluor (p. ex.  $\text{OF}_2$ , où O vaut +2).
  - L'hydrogène a en général un n.o. de +1, sauf dans les hydrures métalliques (p. ex.  $\text{NaH}$ , où H vaut -1).
  - Les métaux alcalins (groupe 1) sont en général à +1, et les alcalino-terreux (groupe 2) à +2, dans leurs composés.

Ces règles permettent d'écrire une équation de bilan (somme des n.o. pondérés par les indices) dont l'inconnue est le nombre d'oxydation recherché.

**1.2.1.1.3 Méthode algébrique de calcul :** La démarche générale est résumée pour déterminer le nombre d'oxydation d'un atome dans une espèce polyatomique :

- attribuer les nombres d'oxydation connus (O, H, métaux des groupes 1 et 2, halogènes, etc.) aux autres atomes ;
- écrire une équation traduisant que la **somme des nombres d'oxydation** égale la **charge totale** de l'espèce ;
- résoudre cette équation pour obtenir le nombre d'oxydation inconnu ;
- Vérifier** que la somme finale des nombres d'oxydation (en tenant compte des indices stœchiométriques) est bien égale à la charge totale de l'espèce.

**Exemple (1) :** Oxyde de fer,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , l'oxygène vaut  $-2$ . Soit  $x$  le n.o. du fer ; l'espèce étant neutre :

$$2x + 3(-2) = 0 \Rightarrow 2x - 6 = 0 \Rightarrow x = +3.$$

Ainsi, le fer (Fe) est à l'état d'oxydation : **+3**.

**Exemple (2) :** Ion permanganate,  $\text{MnO}_4^-$  :

Dans  $\text{MnO}_4^-$ , l'oxygène vaut  $-2$ . Soit  $x$  le n.o. du manganèse ; la charge totale vaut  $-1$  :

$$x + 4(-2) = -1 \Rightarrow x - 8 = -1 \Rightarrow x = +7.$$

Ainsi, le manganèse (Mn) est à l'état d'oxydation : **+7**.

**Exemple (3) :** Ion dichromate,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  :

Dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , l'oxygène vaut  $-2$ . Soit  $x$  le n.o. du chrome ; la charge totale vaut  $-2$  :

$$2x + 7(-2) = -2 \Rightarrow 2x - 14 = -2 \Rightarrow 2x = 12 \Rightarrow x = +6.$$

Ainsi, le chrome (Cr) est à l'état d'oxydation : **+6**.

**Exemple (4) :** Magnétite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  :

Dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , l'oxygène vaut  $-2$ . Soit  $x$  le n.o. *moyen* du fer ; l'espèce étant neutre :

$$3x + 4(-2) = 0 \Rightarrow 3x - 8 = 0 \Rightarrow x = +\frac{8}{3}.$$

Cette valeur fractionnaire indique un mélange d'états d'oxydation :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peut être vu comme un oxyde mixte  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , contenant un fer(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et deux fers(III) ( $\text{Fe}^{3+}$ ). (une petite vérification Vérification :  $(+2) + 2(+3) + 4(-2) = 0$ )

**1.2.1.1.4 Nombre d'oxydation et configuration électronique :** Chez les métaux de transition, le nombre d'oxydation peut prendre plusieurs valeurs. En pratique, le nombre d'oxydation d'un atome dans un ion ou une molécule se **détermine par la méthode algébrique** (bilan de charge, règles usuelles).

**La configuration électronique ne sert pas à calculer le nombre d'oxydation ; elle sert à l'interpréter.**

La configuration électronique du métal constitue donc un **outil d'interprétation** : elle permet d'associer un nombre d'oxydation donné à une configuration de type  $d^n$  et d'expliquer la stabilité relative de certains états (ex. configurations  $d^0$ ,  $d^5$ ,  $d^{10}$  fréquemment favorisées).

### Électrons de valence des métaux de transition

Les métaux de transition possèdent des électrons de valence dans les sous-couches  $ns$  et  $(n-1)d$ . Lors de la formation de cations :

- les électrons  $ns$  sont perdus en premier ;
- puis, si nécessaire, des électrons  $(n-1)d$  sont enlevés.

Ainsi, pour un métal donné, chaque nombre d'oxydation correspond à une **configuration  $d^n$**  de l'ion métallique.

**Approche recommandée :** on détermine d'abord le nombre d'oxydation par la méthode algébrique, puis on en déduit la configuration électronique de l'ion et son état  $d^n$ .

### Exemple : fer(II) et fer(III)

Le fer neutre a pour configuration fondamentale : Fe : [Ar]  $4s^2 3d^6$ .

- Pour l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  (n.o. = +2) : perte des deux électrons  $4s$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  : [Ar]  $3d^6$  ( $d^6$ ).
- Pour l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  (n.o. = +3) : perte des deux électrons  $4s$  puis d'un électron  $3d$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  : [Ar]  $3d^5$  ( $d^5$ ).

On constate que l'état +3 correspond à une sous-couche  $3d$  **demi-remplie** ( $d^5$ ), ce qui contribue à sa stabilité.

## Exemple : cuivre(I) et cuivre(II)

Le cuivre neutre a pour configuration : Cu : [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup>.

- Pour l'ion Cu<sup>+</sup> (n.o. = +1) : perte de l'électron 4s, Cu<sup>+</sup> : [Ar] 3d<sup>10</sup> (*d*<sup>10</sup>).
- Pour l'ion Cu<sup>2+</sup> (n.o. = +2) : perte de l'électron 4s et d'un électron 3d, Cu<sup>2+</sup> : [Ar] 3d<sup>9</sup> (*d*<sup>9</sup>).

L'état +1 conduit à *d*<sup>10</sup>, soit une sous-couche *d* **pleine**, ce qui explique sa stabilité relative (bien que le cuivre(I) soit souvent instable en solution aqueuse par rapport à Cu(II) dans certaines conditions).

## 4. Rôle interprétatif de la configuration électronique

L'examen de la configuration électronique permet de :

### a) Comprendre la variabilité des nombres d'oxydation

Les métaux de transition peuvent perdre successivement les électrons *ns*, puis certains électrons (*n* – 1)*d*. Cela explique l'existence de plusieurs états d'oxydation pour un même élément (par exemple Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>7+</sup>, etc.).

### b) Interpréter la stabilité de certains états d'oxydation

Certains nombres d'oxydation conduisent à des sous-couches *d* particulièrement stables :

- *d*<sup>0</sup> : sous-couche *d* vide (exp. Cr(VI), Mn(VII));
- *d*<sup>5</sup> : sous-couche *d* demi-remplie (exp. Fe(III), Mn(II));
- *d*<sup>10</sup> : sous-couche *d* pleine (exp. Zn(II), Cu(I)).

Ces considérations éclairent la chimie des métaux de transition dans des domaines comme la complexation, le magnétisme, la spectroscopie et la biochimie inorganique. Cependant, elles **ne remplacent pas** la méthode algébrique pour déterminer les nombres d'oxydation dans les exercices pratiques.

## Conclusion :

En pratique, le calcul du nombre d'oxydation dans un composé repose d'abord sur la **méthode algébrique**, à partir des règles générales et de l'égalité « somme des n.o. = charge totale ». L'étude de la **configuration électronique** vient ensuite vérifier et interpréter ce résultat, en reliant l'état d'oxydation à la distribution des électrons de valence. Cette double approche — algébrique et électronique — permet de passer d'un nombre formel à une réalité physique structurante, particulièrement pour les métaux de transition.

## 1.2.2 L'utilité du nombre d'oxydation :

Au-delà du simple exercice de calcul, la maîtrise du nombre d'oxydation est un outil indispensable pour :

- **Identifier les réactions d'oxydoréduction (réactions redox)** : Une réaction est redox si les nombres d'oxydation d'au moins deux atomes changent.
- **Déterminer l'oxydant et le réducteur** :
  - L'**oxydant** est l'espèce qui **contient l'atome** dont le n.o. **diminue** (il est réduit).
  - Le **réducteur** est l'espèce qui **contient l'atome** dont le n.o. **augmente** (il est oxydé).
- **Équilibrer les équations redox** via la méthode des nombres d'oxydation.
- **Comprendre la stabilité des composés** et prédire des réactions possibles en biologie, en géochimie ou en science des matériaux.

### Exemple concret : Réaction entre le Zinc et l'acide chlorhydrique



- **Analyse des n.o. :**
  - Zn : de 0 (métal) à +2 dans ZnCl<sub>2</sub> → n.o. augmente → **Oxydation**
  - H dans HCl : de +1 à 0 dans H<sub>2</sub> → n.o. diminue → **Réduction**
- **Conclusion :**
  - Zn est le **réducteur** (il est oxydé)
  - HCl est l'**oxydant** (il est réduit)

En résumé, le nombre d'oxydation est le **fil conducteur** qui permet de suivre le parcours des électrons, offrant une vision unifiée et quantitative des transformations chimiques au cœur de la matière et du vivant.

## 1.2.2.1 Equilibrer les équations des réactions d'oxydoréduction :

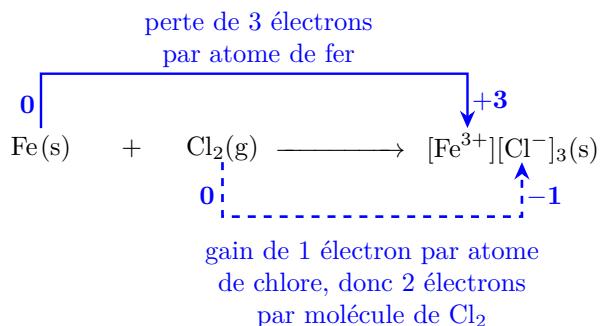
Abordons à présent l'équilibrage des équations d'oxydoréduction. Pour ce faire, nous utiliserons la **méthode du nombre d'oxydation**. Cette technique repose sur un principe fondamental : le nombre total d'électrons cédés par l'agent réducteur doit être rigoureusement égal au nombre total d'électrons gagnés par l'agent oxydant. Il

s'agit du **principe de conservation des électrons**. En analysant les variations des nombres d'oxydation, nous pouvons appliquer ce principe pour équilibrer toute réaction redox. Illustrons cela immédiatement avec l'exemple concret suivant :

## Exemple 1 : Réaction chloration de Fer



L'équation est identifiée comme une réaction d'oxydoréduction sur la base des changements de nombres d'oxydation : le fer (Fe) est oxydé (passant de 0 à +3) tandis que le chlore (Cl) est réduit (passant de 0 à -1). Ces variations sont schématisées ci-dessous, les nombres en regard des flèches représentant les **degrés d'oxydation**. Un atome de Fer (Fe) libère **3 électrons** lors de son oxydation, tandis qu'une molécule de Chlore ( $\text{Cl}_2$ ) en gagne **2** lors de sa réduction (soit un électron par atome de chlore). Pour respecter le principe de conservation des électrons, le nombre total d'électrons cédés par le **réducteur** (Fe) doit être égal au nombre total d'électrons acceptés par l'**oxydant** ( $\text{Cl}_2$ ).



Le plus petit commun multiple (**PPCM**) de 3 et 2 est **6**, ce qui signifie que le transfert électronique global doit impliquer 6 électrons.

Ainsi, pour équilibrer ce transfert :

- 2 atomes de Fe ( $2 \times 3$  électrons = 6 électrons cédés)
  - 3 molécules de Cl<sub>2</sub> ( $3 \times 2$  électrons = 6 électrons gagnés)

Ces multiplications nous donnent les **coefficients stœchiométriques** des réactifs. On obtient alors l'équation suivante, qui n'est pas encore complètement équilibrée :

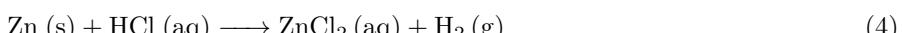


En remarquant que l'introduction de deux atomes de Fe doit nécessairement conduire à la formation de deux unités formulaires de  $\text{FeCl}_3$  (principe de conservation des atomes de fer), on place un coefficient 2 devant  $\text{FeCl}_2$  :

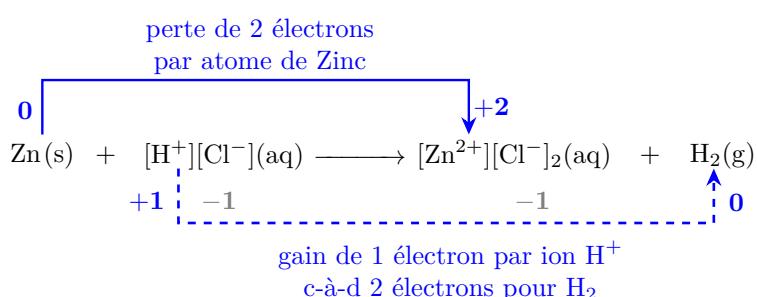


Ce coefficient stoechiométrique assure également la conservation des atomes de chlore. L'équation est maintenant parfaitement équilibrée.

**Exemple 2 : Réaction du zinc avec l'acide chlorhydrique** Illustrons la méthode avec une réaction fondamentale :



L'équation présente des changements de nombres d'oxydation : le zinc (Zn) est oxydé (passant de 0 à +2) tandis que l'**hydrogène** (H) est réduit (passant de +1 dans  $H^+$  à 0 dans  $H_2$ ). **Attention** : le chlore ne participe pas à l'échange redox ; son nombre d'oxydation reste à -1 dans tous les composés.



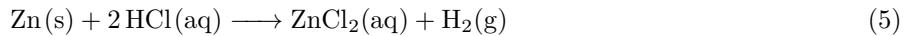
Un atome de zinc libère **2 électrons** lors de son oxydation, tandis qu'un ion hydrogène  $\text{H}^+$  en gagne **1 électron**.

Le PPCM de 2 et 1 est **2**.

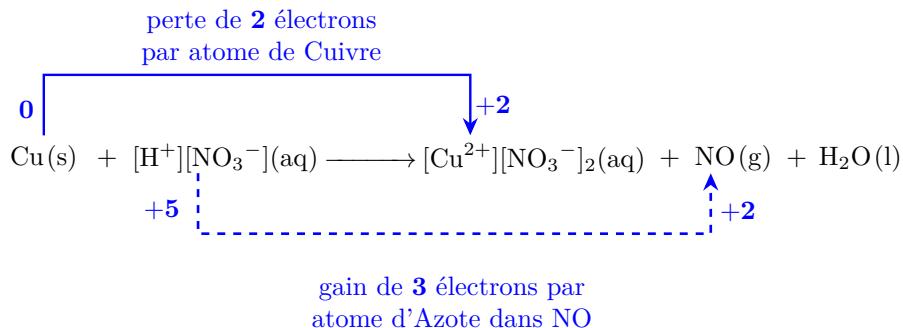
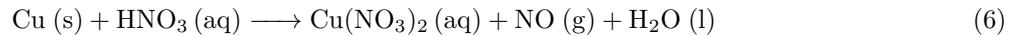
Ainsi :

- 1 atome de Zn ( $1 \times 2$  électrons = 2 électrons cédés)
- 2 ions  $\text{H}^+$  ( $2 \times 1$  électron = 2 électrons gagnés)

L'équation équilibrée est :



**Exemple 3 : Réaction du cuivre avec l'acide nitrique** Considérons une réaction plus complexe :



**Changements de nombres d'oxydation :**

- Cu : 0 → +2 (oxydation) ⇔ perte de **2 électrons**.
- N dans  $\text{HNO}_3$  : +5 → N dans NO : +2 (réduction) ⇔ gain de **3 électrons**.
- N dans  $\text{NO}_3^-$  (de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) : +5 (pas de changement)

**Échange d'électrons par la méthode du nombre d'oxydation :**

Le PPCM du nombre d'électrons perdus par Cu (2) et gagnés par N (3) est 6. Ainsi, nous devons avoir :

- **3 atomes de Cu** (cédant  $3 \times 2 = 6 \text{ e}^-$ )
- **2 atomes de N** qui sont réduits (gagnant  $2 \times 3 = 6 \text{ e}^-$ )

**Demi-réactions redox :**

- Oxydation :  $3 \times (\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-)$
- Réduction :  $2 \times (\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O})$

**Équilibrage par inspection :**

- Les 2 atomes de N réduits proviennent de 2 molécules de  $\text{HNO}_3$
- Il faut 6  $\text{NO}_3^-$  supplémentaires pour former 3  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Ces 6  $\text{NO}_3^-$  proviennent de 6 molécules de  $\text{HNO}_3$  supplémentaires
- Total  $\text{HNO}_3$  : 2 (pour la réduction) + 6 (pour les contre-ions) = 8
- Les H provenant de 8  $\text{NO}_3^-$  formeront 4  $\text{H}_2\text{O}$

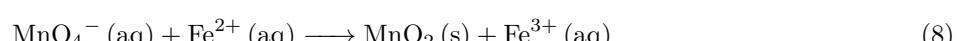


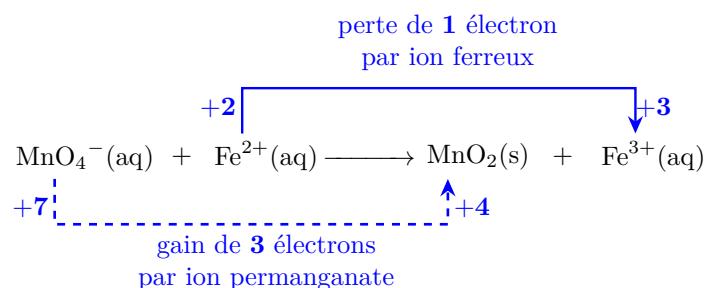
**Vérification :**

	<b>Gauche</b>		<b>Droite</b>
<b>Cu</b>	3	→	3
<b>H</b>	8	→	$4 \times 2 = 8$
<b>N</b>	8	→	$3 \times 2 + 2 = 8$
<b>O</b>	$8 \times 3 = 24$	→	$3 \times 6 + 2 + 4 = 24$
<b>Charge</b>	0	→	0

**Exemple 4 : Réaction des ions permanganate avec l'ion ferreux en milieu basique** La méthode du nombre d'oxydation s'applique également en milieu basique. La différence principale réside dans l'équilibrage de l'oxygène et de l'hydrogène.

Considérons la réaction suivante :





### Demi-réaction :

- Mn dans  $\text{MnO}_4^-$  : +7 → +4 dans  $\text{MnO}_2$  ⇔ gain de 3 électrons. Donc nous avons une Réduction :

## **Attention :**

- À gauche, une mole de  $\text{MnO}_4^-$  contient 4 atomes d'oxygène.
  - À droite, une mole de  $\text{MnO}_2$  contient 2 atomes d'oxygène.
  - Pour équilibrer l'oxygène en milieu basique, on procède comme suit :
    - On ajoute 2 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  à gauche pour fournir les 2 atomes d'oxygène manquants à droite.
    - Cela introduit 4 atomes d'hydrogène à gauche.
    - Pour équilibrer ces hydrogènes, on ajoute 4 ions  $\text{OH}^-$  à droite.
  - La charge est équilibrée : gauche =  $-1 - 3 = -4$ ; droite =  $-4$  (des 4  $\text{OH}^-$ ).

Donc c'est une réduction en milieu basique :



- Fe :  $+2 \rightarrow +3$  ⇔ perte de 1 électron. avec le Fer nous avons une oxydation :  $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 1\text{e}^-$

En milieu basique, l'équilibrage nécessite l'utilisation de molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et d'ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) plutôt que d'ions hydrogène ( $\text{H}^+$ ).

### Réaction globale :

- Oxydation :  $3 \times (\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-)$
  - Réduction :  $1 \times (\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-)$
  - Bilan :



### Demi-réaction :

- Mn dans  $\text{MnO}_4^-$  :  $+7 \rightarrow +4$  dans  $\text{MnO}_2$   $\Leftrightarrow$  gain de 3 électrons. Nous avons donc une réduction.

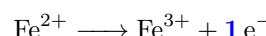
### **Équilibrage en milieu basique :**

- À gauche, une mole de  $\text{MnO}_4^-$  contient 4 atomes d'oxygène.
  - À droite, une mole de  $\text{MnO}_2$  contient 2 atomes d'oxygène.
  - Pour équilibrer l'oxygène, on ajoute 2 molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  à gauche.
  - Cela introduit 4 atomes d'hydrogène à gauche, que l'on équilibre en ajoutant 4 ions  $\text{OH}^-$  à droite.
  - La charge totale est équilibrée :  $(-1) + (-3) = -4$  à gauche et  $4 \times (-1) = -4$  à droite.

La demi-équation de réduction en milieu basique est :



- Fe : +2  $\rightarrow$  +3  $\Leftrightarrow$  perte de 1 électron. Le fer subit une oxydation :



### Vérification :

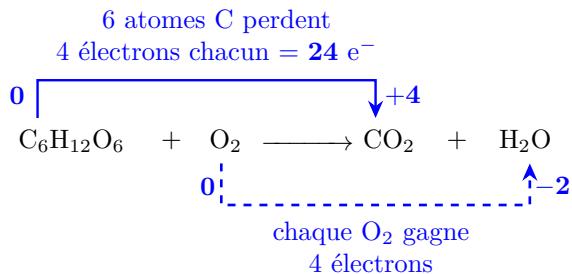
	Gauche	Droite
Mn	1	1
Fe	3	3
O	$4 + 2 = 6$	$2 + 4 = 6$
H	4	4
Charge	$-1 + 3(2) = +5$	$3(+3) + 4(-1) = +5$

**Exemple 5 : Oxydation du glucose** Considérons une réaction biologique fondamentale :



**Changements de nombres d'oxydation :**

- **Carbone** : Bien que les atomes de carbone dans le glucose aient des nombres d'oxydation différents (allant de -1 à +1), le **nombre d'oxydation moyen** du carbone est de 0. Pour le bilan redox global, on peut considérer que chaque atome de carbone passe d'un n.o. moyen de 0 à +4 dans le  $\text{CO}_2$   $\Leftrightarrow$  perte de **4 électrons** par atome C.
- **Oxygène** dans  $\text{O}_2$  : 0  $\rightarrow$  -2 dans  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  (réduction)  $\Leftrightarrow$  gain de **2 électrons** par atome O.



**Bilan électronique :**

- **Oxydation** : 6 atomes de C  $\times$  4 électrons/atome = **24 électrons perdus**
- **Réduction** : Chaque molécule de  $\text{O}_2$  gagne 4 électrons ( $2$  atomes O  $\times$   $2 e^-$ /atome)
- Pour gagner 24 électrons, il faut  $24/4 = \mathbf{6 molécules de O_2}$

**Réaction globale :**



**Vérification :**

	<b>Gauche</b>	<b>Droite</b>	
<b>C</b>	6	→	6
<b>H</b>	12	→	12
<b>O</b>	$6 + 12 = 18$	→	$12 + 6 = 18$

En résumé, l'assignation correcte des nombres d'oxydation constitue un outil fondamental pour la lecture, la compréhension et l'équilibrage des réactions d'oxydo-réduction.

## Exercices d'application

### Exercice 1 : Nombres d'oxydation de base

Pour chaque composé, déterminer le nombre d'oxydation de l'élément demandé :

K dans  $\text{K}_2\text{O}$ , Cl dans  $\text{HCl}$ , O dans  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , H dans  $\text{CaH}_2$ , N dans  $\text{NH}_3$ , S dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Correction**

- K dans  $\text{K}_2\text{O}$  : K est alcalin  $\Rightarrow$  +1
- Cl dans  $\text{HCl}$  : H = +1, donc Cl = -1
- O dans  $\text{Na}_2\text{O}_2$  : peroxydé  $\Rightarrow$  -1
- H dans  $\text{CaH}_2$  : hydrure métallique  $\Rightarrow$  -1
- N dans  $\text{NH}_3$  : H = +1, donc  $3(+1) + x = 0 \Rightarrow x =$  -3
- S dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $2(+1) + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow x =$  +6

### Exercice 2 : Métaux de transition

Déterminer le nombre d'oxydation du métal de transition dans les composés suivants :

$\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ .

### Correction :

- a)  $\text{FeCl}_3$  :  $3(-1) + x = 0 \Rightarrow +3$
- b)  $\text{KMnO}_4$  :  $\text{K} = +1, 4(-2) + 1 + x = 0 \Rightarrow x = +7$
- c)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :  $3(-2) + 2x = 0 \Rightarrow x = +3$
- d)  $\text{Cu}_2\text{O}$  :  $(-2) + 2x = 0 \Rightarrow x = +1$
- e)  $\text{AgNO}_3$  :  $\text{NO}_3^- = -1$ , donc  $\text{Ag} = +1$
- f)  $\text{ZnSO}_4$  :  $\text{SO}_4^{2-} = -2$ , donc  $\text{Zn} = +2$

### Exercice 3 : Identification des réactions redox

Pour chaque équation, indiquer si c'est une réaction d'oxydoréduction. Si oui, identifier :

- L'élément oxydé et le réducteur
- L'élément réduit et l'oxydant
- a)  $2 \text{Na(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NaCl(s)}$
- b)  $\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \longrightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
- c)  $\text{Zn(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- d)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$
- e)  $2 \text{Al(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{Fe(s)}$

#### Méthode à suivre :

- a) Calculer les n.o. de chaque atome dans les réactifs et produits
- b) Si un atome change de n.o.  $\Rightarrow$  réaction redox
- c) N.o. augmente  $\Rightarrow$  oxydation  $\Rightarrow$  cet atome est le réducteur
- d) N.o. diminue  $\Rightarrow$  réduction  $\Rightarrow$  cet atome est dans l'oxydant

### Correction :

#### a :) $2 \text{Na(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NaCl(s)}$

##### — Analyse des nombres d'oxydation :

- $\text{Na(s)} : 0 \rightarrow +1$  dans  $\text{NaCl}$  (augmente de +1)
- $\text{Cl}_2(\text{g}) : 0 \rightarrow -1$  dans  $\text{NaCl}$  (diminue de 1)

##### — Conclusion : C'est une réaction redox

##### — Identification :

- Élément oxydé : Sodium (Na) :  $0 \rightarrow +1$
- Réducteur : Na(s) (il cède des électrons)
- Élément réduit : Chlore (Cl) :  $0 \rightarrow -1$
- Oxydant :  $\text{Cl}_2(\text{g})$  (il capte des électrons)

##### — Commentaire : C'est une réaction typique de formation de sel par transfert d'électrons.

#### b :) $\text{HCl(aq)} + \text{NaOH(aq)} \longrightarrow \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$

##### — Analyse des nombres d'oxydation :

- H : +1 dans  $\text{HCl} \rightarrow +1$  dans  $\text{H}_2\text{O}$  (inchangé)
- Cl : -1 dans  $\text{HCl} \rightarrow -1$  dans  $\text{NaCl}$  (inchangé)
- Na : +1 dans  $\text{NaOH} \rightarrow +1$  dans  $\text{NaCl}$  (inchangé)
- O : -2 dans  $\text{NaOH} \rightarrow -2$  dans  $\text{H}_2\text{O}$  (inchangé)

##### — Conclusion : Ce n'est PAS une réaction redox

##### — Explication :

- Aucun élément ne change de nombre d'oxydation
- C'est une réaction acide-base (neutralisation)
- Échange de protons ( $\text{H}^+$ ), pas d'électrons

#### c :) $\text{Zn(s)} + 2 \text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

##### — Analyse des nombres d'oxydation :

- $\text{Zn(s)} : 0 \rightarrow +2$  dans  $\text{ZnCl}_2$  (augmente de +2)
- H : +1 dans  $\text{HCl} \rightarrow 0$  dans  $\text{H}_2$  (diminue de 1)
- Cl : -1 dans  $\text{HCl} \rightarrow -1$  dans  $\text{ZnCl}_2$  (inchangé)

##### — Conclusion : C'est une réaction redox

##### — Identification :

- Élément oxydé : Zinc (Zn) :  $0 \rightarrow +2$
- Réducteur : Zn(s) (il cède 2 électrons)

- Élément réduit : Hydrogène (H) :  $+1 \rightarrow 0$
  - Oxydant : HCl (plus précisément  $H^+$  dans HCl)
  - Commentaire : Réaction typique d'un métal avec un acide, produisant un sel et du dihydrogène.
- d :)**  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- Analyse des nombres d'oxydation :
    - Ca : +2 dans  $\text{CaCO}_3 \rightarrow$  +2 dans CaO (inchangé)
    - C : +4 dans  $\text{CaCO}_3 \rightarrow$  +4 dans  $\text{CO}_2$  (inchangé)
    - O : -2 dans  $\text{CaCO}_3 \rightarrow$  -2 dans CaO et  $\text{CO}_2$  (inchangé)
  - Conclusion : Ce n'est PAS une réaction redox
  - Explication :
    - Aucun transfert d'électrons
    - C'est une décomposition thermique
    - Réarrangement des atomes sans changement d'état d'oxydation
- e :)**  $2\text{Al}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Fe}(\text{s})$
- Analyse des nombres d'oxydation :
    - Al(s) : 0  $\rightarrow$  +3 dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (augmente de +3)
    - Fe : +3 dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$  0 dans Fe(s) (diminue de 3)
    - O : -2 dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow$  -2 dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (inchangé)
  - Conclusion : C'est une réaction redox
  - Identification :
    - Élément oxydé : Aluminium (Al) : 0  $\rightarrow$  +3
    - Réducteur : Al(s) (fort réducteur)
    - Élément réduit : Fer (Fe) : +3  $\rightarrow$  0
    - Oxydant :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (oxyde de fer III)
  - Commentaire : C'est la réaction aluminothermique, utilisée pour souder les rails de chemin de fer.

#### Méthode pour identifier une réaction redox

Comment reconnaître une réaction redox ? :

- Attribuer les **nombres d'oxydation** à tous les atomes
- Vérifier s'il y a **changement** pour au moins un élément
- Si oui :
  - **Augmentation** = oxydation (perte d'électrons)
  - **Diminution** = réduction (gain d'électrons)
- Identifier :
  - **Réducteur** = espèce qui contient l'élément oxydé
  - **Oxydant** = espèce qui contient l'élément réduit

Mnémotechnique : « Le réducteur réduit l'autre, l'oxydant oxyde l'autre »

#### Exercice 4 : Équilibrage de réactions simples

Équilibrer les réactions d'oxydoréduction suivantes en utilisant la méthode des nombres d'oxydation :

- $\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgO}(\text{s})$
- $\text{Al}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{AlCl}_3(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{Cu}(\text{s}) + \text{AgNO}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

Marche à suivre pour l'exercice :

- Déterminer les n.o. de tous les atomes
- Identifier les atomes qui changent de n.o.
- Calculer le nombre d'électrons perdus/gagnés
- Trouver le PPCM pour équilibrer les électrons
- Ajouter les coefficients stœchiométriques
- Équilibrer les atomes restants par inspection

## Exercice 4 : Équilibrage de réactions simples



Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- Mg(s) : 0
- O<sub>2</sub>(g) : 0
- MgO : Mg = +2, O = -2

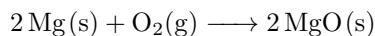
Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

- Mg : 0 → +2 (oxydation, perd 2 e<sup>-</sup>)
- O : 0 → -2 (réduction, gagne 2 e<sup>-</sup> par atome, donc 4 e<sup>-</sup> par molécule O<sub>2</sub>)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Perte : Mg perd 2 e<sup>-</sup>
- Gain : O<sub>2</sub> gagne 4 e<sup>-</sup>
- PPCM = 4

Étape 4 : Ajouter les coefficients



Vérification :

- Mg : 2 atomes de chaque côté .
- O : 2 atomes de chaque côté .

Réponse :  $2 \text{Mg(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow 2 \text{MgO(s)}$



Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- Al(s) : 0
- HCl : H = +1, Cl = -1
- AlCl<sub>3</sub> : Al = +3, Cl = -1
- H<sub>2</sub> : 0

Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

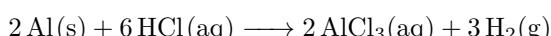
- Al : 0 → +3 (oxydation, perd 3 e<sup>-</sup>)
- H : +1 → 0 (réduction, gagne 1 e<sup>-</sup> par atome, donc 2 e<sup>-</sup> par molécule H<sub>2</sub>)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Perte : Al perd 3 e<sup>-</sup>
- Gain : 2H<sup>+</sup> gagnent 2 e<sup>-</sup> (pour former H<sub>2</sub>)
- PPCM = 6

Étape 4 : Ajouter les coefficients

- Multiplier Al par 2 : 2Al perdent 6 e<sup>-</sup>
- Multiplier HCl par 6 : 6H<sup>+</sup> gagnent 6 e<sup>-</sup> (pour former 3 H<sub>2</sub>)



Vérification :

- Al : 2 atomes .
- Cl : 6 atomes de chaque côté .
- H : 6 atomes de chaque côté .

Réponse :  $2 \text{Al(s)} + 6 \text{HCl(aq)} \longrightarrow 2 \text{AlCl}_3\text{(aq)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$



Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- Cu(s) : 0
- AgNO<sub>3</sub> : Ag = +1, N = +5, O = -2
- Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : Cu = +2, N = +5, O = -2
- Ag(s) : 0

Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

- Cu : 0 → +2 (oxydation, perd 2 e<sup>-</sup>)
- Ag : +1 → 0 (réduction, gagne 1 e<sup>-</sup>)

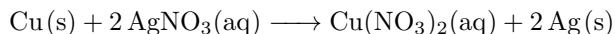
Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Perte : Cu perd 2 e<sup>-</sup>

- Gain :  $\text{Ag}^+$  gagne  $1 \text{ e}^-$
- PPCM = 2

#### Étape 4 : Ajouter les coefficients

- Multiplier Ag par 2 :  $2\text{Ag}^+$  gagnent  $2\text{e}^-$



#### Vérification :

- Cu : 1 atome .
- Ag : 2 atomes de chaque côté .
- N : 2 atomes de chaque côté .
- O : 6 atomes de chaque côté .

Réponse :  $\text{Cu(s)} + 2\text{AgNO}_3\text{(aq)} \longrightarrow \text{Cu(NO}_3)_2\text{(aq)} + 2\text{Ag(s)}$

#### d) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{CO(g)} \longrightarrow \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$

#### Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : Fe = +3, O = -2
- CO : C = +2, O = -2
- Fe(s) : 0
- $\text{CO}_2$  : C = +4, O = -2

#### Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

- Fe : +3 → 0 (réduction, gagne  $3 \text{ e}^-$  par atome, donc  $6 \text{ e}^-$  pour 2 atomes)
- C : +2 → +4 (oxydation, perd  $2 \text{ e}^-$ )

#### Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Gain :  $2\text{Fe}_3^+$  gagnent  $6 \text{ e}^-$
- Perte :  $\text{C}_2^+$  perd  $2 \text{ e}^-$
- PPCM = 6

#### Étape 4 : Ajouter les coefficients

- Multiplier CO par 3 :  $3\text{C}_2^+$  perdent  $6 \text{ e}^-$



#### Vérification :

- Fe : 2 atomes de chaque côté .
- C : 3 atomes de chaque côté .
- O :  $3 + 3 = 6$  atomes de chaque côté .

Réponse :  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{CO(g)} \longrightarrow 2\text{Fe(s)} + 3\text{CO}_2\text{(g)}$

#### Exercice 5 : Réactions complexes en milieu acide/basique

Équilibrer les réactions suivantes dans le milieu indiqué :

- En milieu acide :  $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
- En milieu basique :  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$
- En milieu acide :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(aq)} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$
- En milieu basique :  $\text{Al(s)} + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Al(OH)}_4^-(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$

Techniques avancées pour l'exercice 5 :

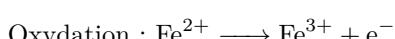
- Milieu acide : Équilibrer O avec  $\text{H}_2\text{O}$  et H avec  $\text{H}^+$
- Milieu basique :
  - Équilibrer comme en milieu acide
  - Ajouter  $\text{OH}^-$  des deux côtés pour neutraliser  $\text{H}^+$
  - Simplifier  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Pour les composés organiques, le n.o. du carbone peut être calculé par moyenne

#### Correction :

#### a) $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ en milieu acide

Méthode des demi-réactions :

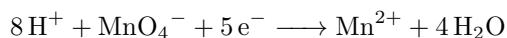
Demi-réactions :





**Équilibrage de la réduction :**

- a) O : Ajouter 4 H<sub>2</sub>O à droite : MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> → Mn<sup>2+</sup> + 4 H<sub>2</sub>O
- b) H : Ajouter 8 H<sup>+</sup> à gauche : 8 H<sup>+</sup> + MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> → Mn<sup>2+</sup> + 4 H<sub>2</sub>O
- c) Charge : Gauche = +7, Droite = +2 , Donc on ajouter 5 e<sup>-</sup> à gauche



**Combinaison (PPCM = 5) :**

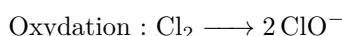
- Oxydation ×5 : 5 Fe<sup>2+</sup> → 5 Fe<sup>3+</sup> + 5 e<sup>-</sup>
- Addition : 5 Fe<sup>2+</sup> + 8 H<sup>+</sup> + MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> → 5 Fe<sup>3+</sup> + Mn<sup>2+</sup> + 4 H<sub>2</sub>O

**Réponse :** 5 Fe<sup>2+</sup>(aq) + 8 H<sup>+</sup>(aq) + MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>(aq) → 5 Fe<sup>3+</sup>(aq) + Mn<sup>2+</sup>(aq) + 4 H<sub>2</sub>O(l)

**b) Cl<sub>2</sub>(g) + OH<sup>-</sup>(aq) → Cl<sup>-</sup>(aq) + ClO<sup>-</sup>(aq) + H<sub>2</sub>O(l) en milieu basique**

Il s'agit d'une dismutation : Cl<sub>2</sub> est à la fois oxydé et réduit.

Demi-réactions :



**Équilibrage en milieu basique :**

Pour l'oxydation :

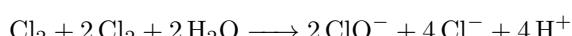
- a) Ajouter 2 H<sub>2</sub>O à droite : Cl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O → 2 ClO<sup>-</sup>
- b) Ajouter 4 H<sup>+</sup> à droite : Cl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O → 2 ClO<sup>-</sup> + 4 H<sup>+</sup>
- c) Ajouter 4 e<sup>-</sup> à droite : Cl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O → 2 ClO<sup>-</sup> + 4 H<sup>+</sup> + 4 e<sup>-</sup>

Pour la réduction :



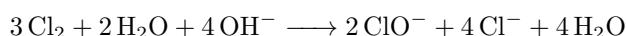
**Combinaison (PPCM = 4) :**

- Oxydation ×1 : Cl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O → 2 ClO<sup>-</sup> + 4 H<sup>+</sup> + 4 e<sup>-</sup>
- Réduction ×2 : 2 Cl<sub>2</sub> + 4 e<sup>-</sup> → 4 Cl<sup>-</sup>



**Conversion en milieu basique :**

- Ajouter 4 OH<sup>-</sup> des deux côtés
- 4 H<sup>+</sup> + 4 OH<sup>-</sup> → 4 H<sub>2</sub>O

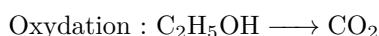


**Réponse :** 3 Cl<sub>2</sub>(g) + 4 OH<sup>-</sup>(aq) → 2 ClO<sup>-</sup>(aq) + 4 Cl<sup>-</sup>(aq) + 2 H<sub>2</sub>O(l)

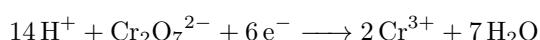
**c) Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(aq) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH(aq) → Cr<sup>3+</sup>(aq) + CO<sub>2</sub>(g) en milieu acide**

C'est une réaction de dosage de l'éthanol.

Demi-réactions :



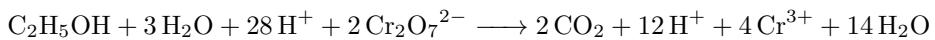
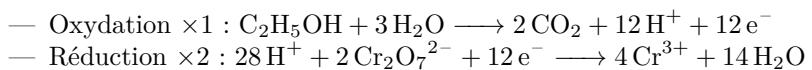
**Équilibrage de la réduction (déjà vu) :**



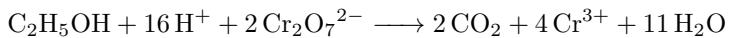
**Équilibrage de l'oxydation :**

- a) Équilibrer C : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH → 2 CO<sub>2</sub>
- b) Ajouter H<sub>2</sub>O pour équilibrer O : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3 H<sub>2</sub>O → 2 CO<sub>2</sub>
- c) Ajouter H<sup>+</sup> pour équilibrer H : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3 H<sub>2</sub>O → 2 CO<sub>2</sub> + 12 H<sup>+</sup>
- d) Ajouter e<sup>-</sup> pour équilibrer charge : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3 H<sub>2</sub>O → 2 CO<sub>2</sub> + 12 H<sup>+</sup> + 12 e<sup>-</sup>

**Combinaison (PPCM = 12) :**



**Simplification :**



**Réponse :**  $C_2H_5OH(aq) + 16H^+(aq) + 2Cr_2O_7^{2-}(aq) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4Cr^{3+}(aq) + 11H_2O(l)$

d)  $Al(s) + NO_3^-(aq) \longrightarrow Al(OH)_4^-(aq) + NH_3(aq)$  en milieu basique

**Demi-réactions :**



**Équilibrage en milieu basique :**

**Pour l'oxydation :**

- a) Ajouter  $4OH^-$  à gauche :  $Al + 4OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$
- b) Ajouter  $3e^-$  à droite :  $Al + 4OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^- + 3e^-$

**Pour la réduction :**

- a) Ajouter  $6H_2O$  à gauche :  $NO_3^- + 6H_2O \longrightarrow NH_3$
- b) Ajouter  $9OH^-$  à droite :  $NO_3^- + 6H_2O \longrightarrow NH_3 + 9OH^-$
- c) Ajouter  $8e^-$  à gauche :  $NO_3^- + 6H_2O + 8e^- \longrightarrow NH_3 + 9OH^-$

**Combinaison (PPCM = 24) :**

- Oxydation  $\times 8$  :  $8Al + 32OH^- \longrightarrow 8Al(OH)_4^- + 24e^-$
- Réduction  $\times 3$  :  $3NO_3^- + 18H_2O + 24e^- \longrightarrow 3NH_3 + 27OH^-$



**Simplification :**

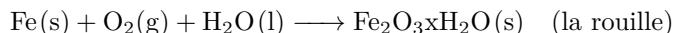


**Réponse :**  $8Al(s) + 3NO_3^-(aq) + 18H_2O(l) + 5OH^-(aq) \longrightarrow 8Al(OH)_4^-(aq) + 3NH_3(aq)$

## Problèmes :

**Problème 1 : Oxydation du fer dans l'eau**

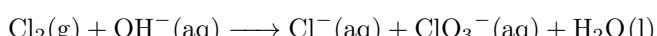
Le fer peut se corroder en présence d'eau et d'oxygène selon la réaction :



- a) Équilibrer cette réaction pour  $x = 0$  (formation de  $Fe_2O_3$ )
- b) Montrer que la réaction est bien une réaction d'oxydoréduction
- c) Calculer la masse de rouille ( $Fe_2O_3$ ) formée à partir de 5,6 g de fer
- d) Quel volume d' $O_2$  (CNTP) est nécessaire pour oxyder complètement 10 g de fer ?

**Problème 2 : Dismutation du chlore**

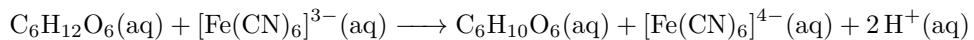
Le chlore peut subir une dismutation (auto-oxydoréduction) en milieu basique :



- a) Équilibrer cette réaction
- b) Identifier les demi-réactions d'oxydation et de réduction
- c) Quel est le rôle du chlore dans cette réaction ?
- d) Calculer le volume de  $Cl_2$  (à 25°C et 1 atm) nécessaire pour produire 10 g de  $ClO_3^-$

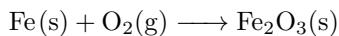
### Problème 3 : Titrage redox médical

En analyse médicale, on dose le glucose sanguin par oxydation avec le ferricyanure :



### Problème 1 : Oxydation du fer dans l'eau

#### 1. Équilibrage pour $x = 0$ :



Nombres d'oxydation :

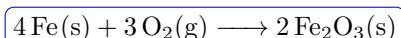
- Fe(s) : 0
- O<sub>2</sub> : 0
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Fe = +3, O = -2

Changements :

- Fe : 0 → +3 (perd 3 e<sup>-</sup> par atome, donc 12 e<sup>-</sup> pour 4 atomes)
- O : 0 → -2 (gagne 2 e<sup>-</sup> par atome, donc 12 e<sup>-</sup> pour 6 atomes d'oxygène, soit 3 O<sub>2</sub>)

PPCM = 12 :

- Multiplier Fe par 4 : perd 12 e<sup>-</sup>
- Multiplier O<sub>2</sub> par 3 : gagne 12 e<sup>-</sup>



Remarque : L'eau est le milieu de corrosion (elle facilite les transferts ioniques), mais elle ne figure pas dans ce bilan simplifié pour  $x = 0$ .

#### 2. Pourquoi c'est une réaction redox :

Le fer s'oxyde (0 → +3) et l'oxygène se réduit (0 → -2).

#### 3. Masse de rouille formée :

$$M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,69 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Fe}) = \frac{5,6}{55,85} = 0,100 \text{ mol}$$

D'après l'équation : 4 mol Fe → 2 mol Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,100 \times \frac{2}{4} = 0,050 \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,050 \times 159,69 = 7,98 \text{ g}$$

#### 4. Volume de O<sub>2</sub> nécessaire :

$$n(\text{Fe}) = \frac{10}{55,85} = 0,179 \text{ mol}$$

D'après l'équation : 4 mol Fe → 3 mol O<sub>2</sub>

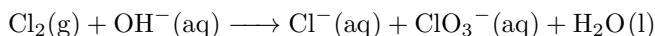
$$n(\text{O}_2) = 0,179 \times \frac{3}{4} = 0,134 \text{ mol}$$

À CNTP :  $V = n \times 22,4 \text{ L/mol}$

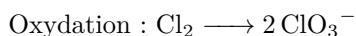
$$V(\text{O}_2) = 0,134 \times 22,4 = 3,00 \text{ L}$$

## Problème 2 : Dismutation du chlore

### 1. Équilibrage :

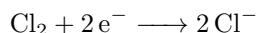


Demi-réactions :

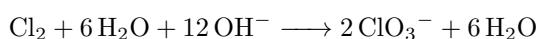
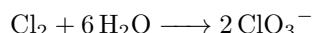
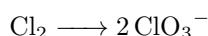


Équilibrage en milieu basique :

— Réduction :

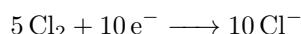


— Oxydation (méthode systématique : équilibrer O avec H<sub>2</sub>O, H avec OH<sup>-</sup>, puis la charge avec e<sup>-</sup>) :

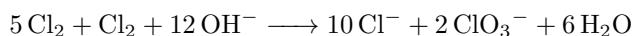


PPCM = 10 :

— Réduction × 5 :



— Oxydation × 1 :

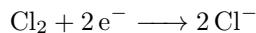


### 2. Demi-réactions :

— Oxydation :



— Réduction :



### 3. Rôle du chlore :

Le chlore est à la fois oxydant (se réduit en Cl<sup>-</sup>) et réducteur (s'oxyde en ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>). C'est une **dismutation**.

### 4. Volume de Cl<sub>2</sub> nécessaire :

$$M(\text{ClO}_3^-) = 35,45 + 3 \times 16,00 = 83,45 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{ClO}_3^-) = \frac{10}{83,45} = 0,120 \text{ mol}$$

D'après l'équation : 3 mol Cl<sub>2</sub> → 1 mol ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$$n(\text{Cl}_2) = 0,120 \times 3 = 0,360 \text{ mol}$$

$$\text{Gaz parfait : } V = \frac{nRT}{P}$$

$$V = \frac{0,360 \times 0,0821 \times 298}{1} = 8,80 \text{ L}$$

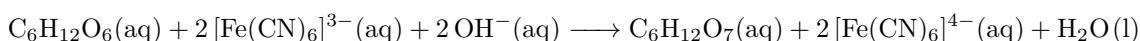
## Problème 3 : Titrage redox médical – Dosage du glucose sanguin

### Contexte clinique

Le dosage du glucose dans le sang est un examen fondamental en médecine, crucial pour le diagnostic et le suivi du diabète. Parmi les nombreuses méthodes disponibles, celle utilisant le ferricyanure comme oxydant est historique, fiable et toujours enseignée pour sa clarté pédagogique. Elle illustre parfaitement comment une réaction d'oxydoréduction peut être transformée en un outil diagnostique précis.

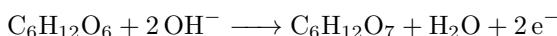
### Équilibrage de la réaction

La réaction centrale est l'oxydation douce de la fonction aldéhyde du glucose en gluconate (ou acide gluconique), couplée à la réduction du ferricyanure en ferrocyanure.

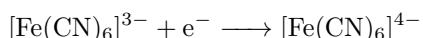


### Demi-réactions (milieu basique)

- Oxydation du glucose (aldéhyde → acide carboxylique) :



- Réduction du ferricyanure :



### Équilibre électronique et stoechiométrie

- Le glucose libère 2 électrons.
- Chaque ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  capte 1 électron.
- Il faut donc **2 ions ferricyanure** pour 1 glucose.

### Vérification de l'équilibre atomique et des charges

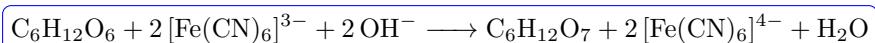
- Atomes : C (6=6), H (12=12+2-2), O (6+2=7+1), Fe (2=2), CN (12=12).
- Charges : Gauche :  $2 \times (-3) + (-2) = -8$ ; Droite :  $2 \times (-4) = -8$ .

### Signification médicale et principe du dosage

Cette réaction est au cœur d'une méthode classique de dosage du glucose :

- **Principe** : On ajoute un volume connu et en excès d'une solution de ferricyanure ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ) au sang/plasma.
- **Réaction** : Le glucose réduit une partie du ferricyanure en ferrocyanure ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ).
- **Dosage** : On mesure ensuite l'excès de ferricyanure restant (par une étape de titrage adaptée).
- **Calcul** : La quantité de ferricyanure consommée est proportionnelle à la quantité de glucose.

La réaction bilan est :



### Pourquoi cette méthode est-elle importante ?

- Elle relie directement une réaction redox complexe à une application médicale concrète.
- Elle montre l'importance de l'équilibrage correct pour obtenir des résultats quantitatifs fiables.
- Elle illustre comment les propriétés optiques (couleur jaune du  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  disparaissant lors de sa réduction) peuvent servir de marqueur en chimie analytique médicale.

La réaction équilibrée en milieu basique est :



Cette équation traduit fidèlement le transfert de 4 électrons du glucose vers 4 ions ferricyanure, et constitue la base stoechiométrique du dosage du glucose sanguin par cette méthode redox.

## 1.3 Méthode des demi-réactions pour équilibrer les équations redox

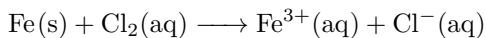
### 1.3.1 Pourquoi est-ce si difficile d'équilibrer les réactions redox ?

Les réactions d'oxydoréduction sont difficiles à équilibrer car une équation valide doit respecter **simultanément** : (i) la conservation des atomes et (ii) la conservation de la charge. Illustrons-le avec le fer réagissant avec le chlore.

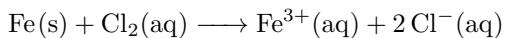
#### Observation (laboratoire) :

Le fer métallique réagit avec le chlore et forme des ions fer(III) et chlorure.

Écriture directe (incorrecte) :



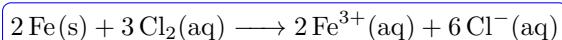
Correction intuitive (toujours incorrecte) :



	Côté gauche	Côté droit
Atomes de fer	1	1
Atomes de chlore	2	2
Charge totale	0	$+3 + 2 \times (-1) = +1$

Problème : les atomes sont conservés, mais la **charge ne l'est pas**. Or une équation redox doit conserver matière et charge.

Équation correcte :



	Côté gauche	Côté droit
Atomes de fer	2	2
Atomes de chlore	6	6
Charge totale	0	$2 \times (+3) + 6 \times (-1) = 0$

#### Important

Double condition pour une équation redox valide :

- Conservation de la matière : même nombre d'atomes de chaque élément.
- Conservation de la charge : même charge électrique totale.

Ces deux conditions doivent être vérifiées **en même temps**.

### 1.3.2 La nécessité d'une méthode systématique

Équilibrer « au hasard » ou « par intuition » présente plusieurs problèmes :

- **Perte de temps** : On peut passer des minutes à essayer différentes combinaisons.
- **Frustration** : C'est décourageant quand on n'y arrive pas.
- **Erreurs fréquentes** : Surtout pour des réactions complexes impliquant plusieurs atomes et/ou des espèces ioniques.
- **Imprécision** : En médecine et en biologie, la précision est cruciale.

C'est pourquoi nous allons apprendre la **méthode des demi-réactions** : une approche systématique qui donne toujours une équation correcte **à condition de suivre toutes les étapes** et de **vérifier à la fin** la conservation de la matière (atomes) et de la charge.

### 1.3.3 Concept clé : qu'est-ce qu'une demi-réaction ?

#### Définition Demi-réaction

Une **demi-réaction** est la représentation d'un seul des deux processus qui composent une réaction redox :

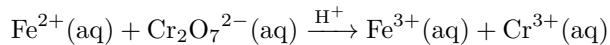
- Soit l'**oxydation** : perte d'électrons
- Soit la **réduction** : gain d'électrons

Une demi-réaction **n'existe jamais seule** dans la nature, mais c'est un outil mathématique puissant.

## Application à un cas médical important : dosage du fer

En médecine, on doit souvent mesurer la concentration en fer dans le sang. Une méthode classique utilise la réaction avec l'ion dichromate. Voici comment équilibrer cette réaction étape par étape.

**Énoncé du problème** Soit la réaction en milieu acide :



La mention «  $\text{H}^+$  » au-dessus de la flèche est **très importante**. Elle indique que la réaction se produit en milieu acide, ce qui nous permet d'utiliser des ions  $\text{H}^+$  pour équilibrer l'équation.

### Attention

#### Attention aux notations :

- $\text{Fe}^{2+}$  : ion fer(II) (traditionnel : ion ferreux).
- $\text{Fe}^{3+}$  : ion fer(III) (traditionnel : ion ferrique).
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  : ion dichromate.
- $\text{Cr}^{3+}$  : ion chrome(III).

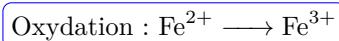
En milieu acide, on peut utiliser  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  librement.

## Étape 1 : Identifier et séparer les deux demi-réactions

Analyse des nombres d'oxydation :

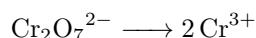
Élément	État initial	État final	Conclusion
Fer (Fe)	+2 dans $\text{Fe}^{2+}$	+3 dans $\text{Fe}^{3+}$	Oxydation (perte d'un électron)
Chrome (Cr)	+6 dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+3 dans $\text{Cr}^{3+}$	Réduction (gain d'électrons)

On écrit donc les demi-réactions brutes :



## Étape 2 : Équilibrer les atomes autres que H et O

- Pour le fer : Déjà équilibré (1 atome de chaque côté)
  - Pour le chrome : Problème ! Il y a 2 atomes de chrome à gauche ( $\text{Cr}_2$ ) mais seulement 1 à droite
- Correction :** On met un coefficient 2 devant  $\text{Cr}^{3+}$



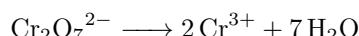
## Étape 3 : Équilibrer l'oxygène avec $\text{H}_2\text{O}$

Seule la réduction du chrome contient de l'oxygène. Comptons :

- À gauche : 7 atomes d'oxygène (dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ )
- À droite : 0 atome d'oxygène

**Règle :** On ajoute des molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) du côté qui manque d'oxygène.

**Application :** Puisqu'il manque 7 O à droite, on ajoute 7  $\text{H}_2\text{O}$  à droite :



Chaque  $\text{H}_2\text{O}$  apporte 1 atome d'oxygène, donc 7  $\text{H}_2\text{O}$  apportent 7 O.

## Étape 4 : Équilibrer l'hydrogène avec $\text{H}^+$

Maintenant, regardons l'hydrogène introduit par l'eau :

- À gauche : 0 atome d'hydrogène
- À droite :  $7 \times 2 = 14$  atomes d'hydrogène (dans 7  $\text{H}_2\text{O}$ )

**Règle :** En milieu acide, on utilise des ions  $\text{H}^+$  pour équilibrer l'hydrogène.

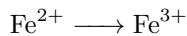
**Application :** On ajoute 14  $\text{H}^+$  à gauche :



## Étape 5 : Équilibrer la charge avec les électrons (étape cruciale !)

C'est l'étape la plus importante et souvent la plus délicate. On doit vérifier la charge électrique totale de chaque côté.

### Pour l'oxydation du fer :

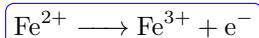


Calcul des charges :

- Gauche : +2
- Droite : +3
- Différence : +3 – (+2) = +1

**Règle :** On ajoute des électrons ( $e^-$ ) du côté le plus positif.

**Application :** Puisque la droite est plus positive de 1 unité, on ajoute 1 électron à droite :



Vérification : Gauche = +2, Droite = +3 – 1 = +2 .

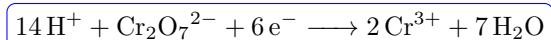
### Pour la réduction du chrome :



Calcul détaillé des charges :

- À gauche :  $14 \times (+1 \text{ des H}^+) + (-2 \text{ du Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = +14 - 2 = +12$
- À droite :  $2 \times (+3 \text{ des Cr}^{3+}) + 0(\text{du H}_2\text{O il est neutre}) = +6$
- Différence : +12 – (+6) = +6

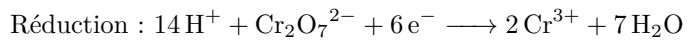
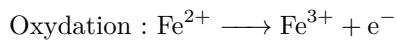
**Application :** La gauche est plus positive de 6 unités, on ajoute 6 électrons à gauche :



Vérification : Gauche = +14 – 2 – 6 = +6, Droite = +6 .

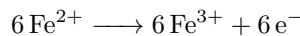
## Étape 6 : Combiner les deux demi-réactions

Nous avons maintenant deux demi-réactions parfaitement équilibrées :

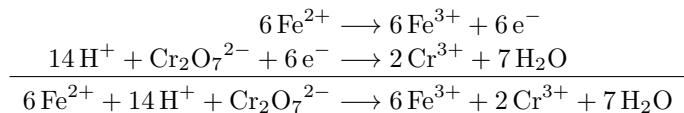


**Problème :** Le nombre d'électrons ne correspond pas (1 dans l'oxydation, 6 dans la réduction).

**Solution :** On multiplie la première équation par 6 pour avoir le même nombre d'électrons :

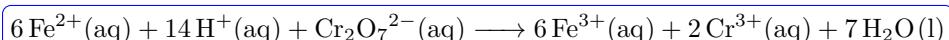


Maintenant, additionnons les deux équations :



**Note :** Les  $6e^-$  s'annulent car ils apparaissent des deux côtés.

## Équation finale équilibrée



**Vérification complète :**

1. Conservation de la matière :

Élément	Gauche	Droite
Fe	6	6
Cr	2	2
O	7	7
H	14	14

## 2. Conservation de la charge :

Calcul détaillé :

- **Gauche** :  $6 \times (+2) + 14 \times (+1) + 1 \times (-2) = +12 + 14 - 2 = +24$
- **Droite** :  $6 \times (+3) + 2 \times (+3) + 0 = +18 + 6 = +24$

**Conclusion** : Les deux conditions sont satisfaites. L'équation est parfaitement équilibrée !

### Résumé méthodologique

Les 6 étapes pour équilibrer une équation redox en milieu acide :

- a) Séparer en oxydation et réduction
- b) Équilibrer les atomes (sauf H et O)
- c) Équilibrer O avec  $\text{H}_2\text{O}$
- d) Équilibrer H avec  $\text{H}^+$
- e) Équilibrer la charge avec  $e^-$
- f) Combiner en égalisant le nombre d'électrons

**Trucs mnémotechniques :**

- « O avant H » : Oxygène d'abord, Hydrogène ensuite
- « Électrons en dernier » : La charge est la dernière chose à équilibrer
- « Vérifie toujours les deux » : Atomes ET charge

### 1.3.4 Pourquoi cette méthode est-elle si puissante ?

La méthode des demi-réactions n'est pas seulement une technique de calcul : c'est un cadre de raisonnement. Sa puissance repose sur cinq caractéristiques qui en font un outil central pour les sciences de la santé :

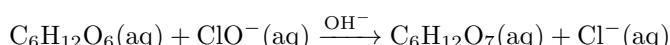
- **Systématique** : Une même procédure s'applique à toutes les réactions d'oxydoréduction. La question « par où commencer ? » disparaît : la démarche est stable et structure le raisonnement.
- **Infaillible (si la procédure est respectée)** : En suivant les étapes dans l'ordre, puis en vérifiant à la fin la conservation des atomes et de la charge, on obtient une équation bilan correcte. Le résultat ne dépend pas d'un « coup de chance », mais d'un protocole rigoureux.
- **Pédagogique** : Chaque étape a un sens chimique : on suit explicitement le transfert d'électrons, ce qui consolide la compréhension et l'intuition.
- **Adaptable** : Réaction simple ou complexe, coefficients élevés, milieu acide ou basique : la méthode reste applicable et fournit un outil unique pour des situations variées.
- **Préparatoire** : Elle introduit le raisonnement utilisé en dosage redox et, plus largement, dans des contextes expérimentaux pertinents en biologie et en laboratoire.

Dans la section suivante, la méthode sera adaptée au milieu basique. Avant cela, il est indispensable de maîtriser parfaitement le cas du milieu acide : c'est la base du reste.

### 1.3.5 Application à un cas médical important : dosage du glucose sanguin

En médecine clinique, la mesure précise de la concentration en glucose sanguin constitue un examen fondamental pour le diagnostic et le suivi du diabète. Parmi les nombreuses méthodes disponibles, certaines exploitent des réactions redox en milieu basique. Considérons un exemple représentatif mettant en jeu l'oxydation du glucose par l'ion hypochlorite, réaction qui illustre parfaitement l'adaptation nécessaire de la méthode des demi-réactions au milieu basique.

**Énoncé du problème clinique** Soit la réaction en milieu basique entre le glucose (simplifié ici sous sa forme aldéhyde  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) et l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  :



Le glucose s'oxyde en acide gluconique  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$  (l'aldéhyde devient un acide carboxylique), tandis que l'hypochlorite se réduit en chlorure.

La mention « OH<sup>-</sup> » au-dessus de la flèche indique que la réaction se déroule en milieu basique : au cours de l'équilibrage par demi-réactions, on peut faire intervenir OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O, mais ils peuvent s'annuler dans l'équation bilan nette.

### Attention

#### Notations et contexte médical :

- C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> : Glucose (forme aldéhyde, réducteur)
- C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> : Acide gluconique (forme acide carboxylique)
- ClO<sup>-</sup> : Ion hypochlorite (oxydant, présent dans l'eau de Javel)
- Cl<sup>-</sup> : Ion chlorure (produit de réduction)

En milieu basique, on utilise préférentiellement OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O pour équilibrer les atomes d'hydrogène et d'oxygène (au niveau des demi-réactions).

### Étape 1 : Identifier et séparer les deux demi-réactions

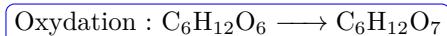
#### Analyse des nombres d'oxydation :

Pour le glucose, le changement clé concerne le carbone de la fonction aldéhyde. Formellement, il passe d'un nombre d'oxydation de +1 (dans l'aldéhyde) à +3 (dans l'acide carboxylique) sur le carbone terminal. Cela représente une perte de 2 électrons par molécule de glucose (si on considère uniquement ce carbone fonctionnel).

Pour l'hypochlorite, le chlore passe d'un nombre d'oxydation de +1 dans ClO<sup>-</sup> à -1 dans Cl<sup>-</sup>, ce qui correspond à un gain de 2 électrons.

Élément/Fonction	État initial	État final	Conclusion
Glucose (C aldéhyde)	+1 (approx.)	+3 (dans COOH)	Oxydation (perte de 2 e <sup>-</sup> )
Chlore (dans ClO <sup>-</sup> )	+1	-1 dans Cl <sup>-</sup>	Réduction (gain de 2 e <sup>-</sup> )

On écrit donc les demi-réactions brutes :



### Étape 2 : Équilibrer les atomes autres que H et O

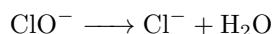
- Pour le glucose : La chaîne carbonée reste inchangée (6C, 12H). Seul un atome d'oxygène est ajouté.
- Pour l'hypochlorite : Le chlore est déjà équilibré (1 atome de chaque côté).

### Étape 3 : Équilibrer l'oxygène avec H<sub>2</sub>O

- Oxydation (glucose) : 6 O à gauche, 7 O à droite ⇒ ajouter 1 H<sub>2</sub>O à gauche :

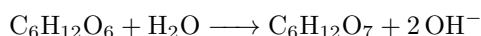


- Réduction (hypochlorite) : 1 O à gauche, 0 à droite ⇒ ajouter 1 H<sub>2</sub>O à droite :

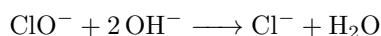


### Étape 4 : Équilibrer l'hydrogène avec OH<sup>-</sup> (spécifique au milieu basique)

- Oxydation : à l'étape 3, on a 14 H à gauche et 12 H à droite ⇒ ajouter 2 OH<sup>-</sup> à droite :

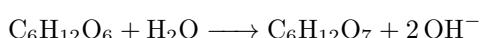


- Réduction : à l'étape 3, on a 0 H à gauche et 2 H à droite ⇒ ajouter 2 OH<sup>-</sup> à gauche :

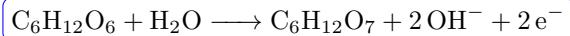


### Étape 5 : Équilibrer la charge avec e<sup>-</sup>

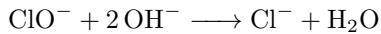
#### Pour l'oxydation du glucose :



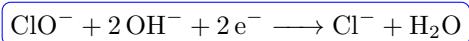
Charges : gauche 0, droite  $-2 \Rightarrow$  ajouter 2 électrons à droite :



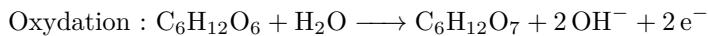
Pour la réduction de l'hypochlorite :



Charges : gauche  $-3$ , droite  $-1 \Rightarrow$  ajouter 2 électrons à droite :



### Étape 6 : Combiner les deux demi-réactions



**Observation :** Le nombre d'électrons correspond (2 dans chaque demi-réaction). On additionne donc directement, puis on simplifie.

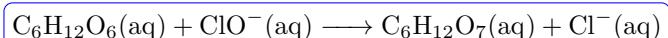
Addition :



Simplification :

- Les  $2\text{e}^-$  s'annulent.
- Les  $2\text{OH}^-$  s'annulent.
- 1  $\text{H}_2\text{O}$  s'annule (1 à gauche, 1 à droite).

### Équation finale équilibrée (bilan net)



### Vérification complète

#### 1. Conservation de la matière :

Élément	Gauche	Droite
C	6	6
H	12	12
O	$6 + 1 = 7$	7
Cl	1	1

#### 2. Conservation de la charge :

- Gauche :  $\text{ClO}^-$  a une charge de  $-1$
- Droite :  $\text{Cl}^-$  a une charge de  $-1$

### Explication pédagogique

- Au niveau des demi-réactions,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{e}^-$  peuvent apparaître pour équilibrer atomes et charges.
- Dans l'équation bilan nette, ces espèces peuvent s'annuler complètement : elles ne figurent donc pas nécessairement dans le bilan global.

### Signification chimique

#### Important

**Leçon fondamentale :** En milieu basique, la méthode des demi-réactions peut faire intervenir  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}^-$ , mais l'équation bilan finale doit toujours être validée par :

- a) la conservation de la matière ;
- b) la conservation de la charge.

Cette réaction illustre comment un oxydant (ici  $\text{ClO}^-$ ) peut oxyder une fonction aldéhyde en fonction acide carboxylique, et pourquoi une vérification finale systématique est indispensable.

### 1.3.6 Autre application : dosage/redox du $\text{H}_2\text{O}_2$ par $\text{MnO}_4^-$ en milieu basique :

Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un oxydant/réducteur **amphotère** en redox : selon le partenaire et le pH, il peut s'oxyder en  $\text{O}_2$  ou se réduire en  $\text{H}_2\text{O}$ . Le permanganate  $\text{MnO}_4^-$  est un oxydant fort, mais ses **produits de réduction dépendent fortement du pH**.

**Remarque :** En **milieu acide**,  $\text{MnO}_4^-$  se réduit souvent en  $\text{Mn}^{2+}$  (solution). En **milieu basique ou neutre**,  $\text{MnO}_4^-$  se réduit typiquement en  $\text{MnO}_2(\text{s})$  (précipité brun). Donc : **changer le pH change l'équation-bilan et la stoechiométrie**.

#### Énoncé (milieu basique)

On étudie la réaction redox entre  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu basique (présence de  $\text{OH}^-$ ). On s'attend à observer :

- Disparition progressive de la couleur violette du permanganate.
- Apparition possible d'un précipité brun de  $\text{MnO}_2(\text{s})$ .
- Dégagement gazeux de  $\text{O}_2$ .

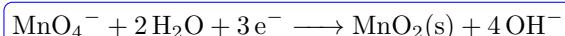
**Objectif** Équilibrer la réaction en **milieu basique** par la méthode des demi-équations.

#### Étape 1 : Identifier oxydation et réduction (nombres d'oxydation)

- Dans  $\text{MnO}_4^-$ , le Mn est à l'état d'oxydation +VII.
- Dans  $\text{MnO}_2$ , le Mn est à +IV : **réduction** (gain d'électrons).
- Dans  $\text{H}_2\text{O}_2$ , l'oxygène est à -I ; dans  $\text{O}_2$ , il est à 0 : **oxydation** (perte d'électrons).

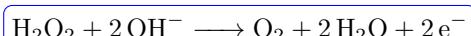
#### Étape 2 : Écrire les demi-équations en milieu basique

**(A) Demi-équation de réduction :  $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s})$**  On équilibre en milieu basique en n'utilisant que  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{OH}^-$  pour H/O.



Vérification rapide : O (6=6), H (4=4), charge gauche ( $-1 - 3$ ) = -4 et droite ( $0 - 4$ ) = -4.

**(B) Demi-équation d'oxydation :  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2$**

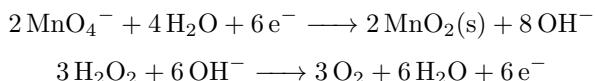


Vérification rapide : O (4=4), H (4=4), charge gauche -2 et droite -2.

#### Étape 3 : Mettre au même nombre d'électrons

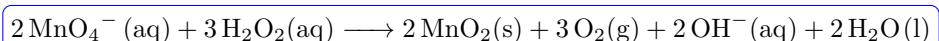
PPCM(3,2)=6.

- Multiplier (A) par 2.
- Multiplier (B) par 3.



#### Étape 4 : Additionner et simplifier

On additionne, puis on simplifie les espèces communes ( $\text{e}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) :



#### Vérification finale (très important)

- Mn : 2 à gauche, 2 à droite.
- H :  $3 \times 2 = 6$  à gauche ;  $2 \times 2 = 4$  (dans  $2 \text{H}_2\text{O}$ ) + 2 (dans  $2 \text{OH}^-$ ) = 6 à droite.
- O : gauche  $2 \times 4 + 3 \times 2 = 14$  ; droite  $2 \times 2 + 3 \times 2 + 2 \times 1 + 2 \times 1 = 14$ .

- Charge : gauche  $2 \times (-1) = -2$ ; droite  $2 \times (-1) = -2$ .

#### Interprétation chimique (ce que raconte l'équation)

- Le permanganate (Mn(VII)) est réduit en dioxyde de manganèse Mn(IV), solide brun.
- Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est oxydé en  $\text{O}_2$  : on peut donc observer un dégagement gazeux.
- Le milieu basique apparaît dans l'équation via  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (pas de  $\text{H}^+$ ).

### 1.3.7 Résumé méthodologique pour le milieu basique

**Objectif.** Équilibrer une équation d'oxydo-réduction en solution aqueuse **basique** en respectant simultanément :

- la **conservation des atomes** (matière) ;
- la **conservation de la charge** (électroneutralité globale) ;
- la disparition des **électrons  $e^-$**  de l'équation **globale** (ils ne sont qu'un outil de calcul) ;
- la cohérence avec le milieu : **absence de  $\text{H}^+$**  dans l'équation finale (milieu basique).

**Principe directeur (méthode de référence).** La stratégie la plus fiable au niveau L1 consiste à équilibrer d'abord chaque demi-équation **comme en milieu acide** (en utilisant  $\text{H}_2\text{O}$  puis  $\text{H}^+$ ), puis à **convertir** en milieu basique en éliminant les  $\text{H}^+$  à l'aide de  $\text{OH}^-$ . Cette approche sépare clairement :

- l'**équilibrage atomique** (matière) ;
- l'**équilibrage électrique** (charge, via  $e^-$ ) ;
- l'**adaptation au milieu** (basique :  $\text{OH}^-$  autorisé,  $\text{H}^+$  interdit au final).

**Les 6 étapes (version robuste et standardisable).**

a) **Séparer en deux demi-équations (oxydation / réduction).**

Isoler la partie oxydée et la partie réduite. Noter explicitement :

- **Oxydation** : perte d'électrons (production de  $e^-$ ).
- **Réduction** : gain d'électrons (consommation de  $e^-$ ).

b) **Équilibrer tous les atomes sauf H et O.**

Ajuster les coefficients stoechiométriques pour conserver chaque élément **autre que H et O**.

- **Conseil** : conserver les groupements qui restent intacts (ex.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) si pertinent.
- **Piège** : toucher à H/O trop tôt déclenche souvent une cascade d'erreurs.

c) **Équilibrer l'oxygène avec  $\text{H}_2\text{O}$ .**

Ajouter des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  du côté déficitaire en atomes O, jusqu'à égalité du nombre de O.

d) **Équilibrer l'hydrogène provisoirement avec  $\text{H}^+$ .**

Ajouter des ions  $\text{H}^+$  du côté déficitaire en atomes H, jusqu'à égalité du nombre de H.

**Remarque cruciale** : l'apparition de  $\text{H}^+$  à ce stade est **normale** et **intermédiaire**. Ils seront éliminés à l'étape 6 pour obtenir une écriture en milieu basique.

e) **Équilibrer la charge avec des électrons  $e^-$ .**

Calculer la charge totale de chaque côté de la demi-équation, puis ajouter  $e^-$  du côté le plus *positif* (ou le moins négatif) jusqu'à égalité des charges.

- **Contrôle instantané** : une oxydation place  $e^-$  typiquement à droite; une réduction les place typiquement à gauche.
- **Piège** : ne pas ajouter  $e^-$  avant d'avoir terminé l'équilibrage atomique (hors H/O puis O puis H).

f) **Convertir en milieu basique, combiner, puis vérifier.**

(a) **Conversion de chaque demi-équation en basique**

- Pour chaque  $\text{H}^+$  présent, ajouter exactement **un  $\text{OH}^-$  des deux côtés** de la demi-équation.
- Remplacer chaque paire  $\text{H}^+ + \text{OH}^-$  par  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Simplifier ensuite les  $\text{H}_2\text{O}$  apparaissant des deux côtés (soustraction stoechiométrique).

(b) **Combinaison des demi-équations**

- Multiplier chaque demi-équation par un entier pour obtenir le **même nombre** d'électrons échangés.
- **Additionner** les deux demi-équations (les  $e^-$  doivent se simplifier).
- Simplifier, si nécessaire, toute espèce apparaissant **des deux côtés** (souvent  $\text{H}_2\text{O}$ , parfois  $\text{OH}^-$ ).

(c) **Vérification finale impérative**

Vérifier successivement, dans cet ordre :

- Atomes (incluant **H** et **O**).
- Charge totale.
- Absence de  $e^-$  dans l'équation globale.
- Absence de  $\text{H}^+$  dans l'équation globale (milieu basique).
- Coefficients entiers minimaux (simplification par un facteur commun).

### Pièges spécifiques au milieu basique (diagnostic et prévention).

- **OH<sup>-</sup> transporte à la fois H et O** : l'utiliser trop tôt brouille l'équilibrage et augmente fortement le risque d'incohérences.
- **Eau des deux côtés** : la présence de H<sub>2</sub>O à gauche et à droite n'est pas un problème ; l'erreur est d'oublier de les **simplifier** (ou de simplifier avec de mauvais coefficients).
- **Neutralisation incomplète** : si H<sup>+</sup> subsiste dans le bilan final, la conversion en basique n'a pas été menée à terme.
- **Oubli de la charge** : une équation peut conserver les atomes mais rester fausse si la charge totale n'est pas conservée.

### Trucs mnémotechniques (fiables, orientés procédure).

- « **Acide d'abord**, basique ensuite : H<sub>2</sub>O puis H<sup>+</sup>, puis OH<sup>-</sup> pour éliminer H<sup>+</sup>. »
- « En basique, H<sup>+</sup> est **interdit à la fin**. »
- « Si O est faux, regarder H<sub>2</sub>O ; si H est faux, regarder la conversion H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>. »
- « Vérifier : atomes → charges → simplifications. »

#### Important

**Message final :** L'équilibrage en milieu basique n'est pas une suite de "trucs" mais une procédure logique : conserver la matière, conserver la charge, puis imposer les contraintes du milieu. La vérification systématique (atomes, charges, disparition de e<sup>-</sup> et de H<sup>+</sup>) fait partie intégrante de la rigueur scientifique attendue en sciences biomédicales.

## 1.4 Mise à profit des titrages d'oxydoréduction en chimie analytique

### 1.4.1 Introduction au titrage redox : de la théorie à la pratique analytique

Un titrage d'oxydoréduction (titrage redox) est un dosage volumétrique dans lequel la grandeur mesurée n'est pas un pH, mais un *transfert d'électrons* entre deux couples redox : l'espèce à doser (**l'analyte**) et l'espèce de concentration connue (le **titrant**). Dans un contexte analytique, l'objectif n'est pas seulement d'écrire une équation équilibrée : il s'agit d'exploiter une stoechiométrie redox reproductible pour relier une mesure de volume à une quantité de matière inconnue.

#### Définition Titrage redox

Un **titrage redox** est un dosage volumétrique fondé sur une réaction d'oxydoréduction rapide et quantitative entre un oxydant et un réducteur. À l'**équivalence**, les quantités de matière ont été introduites dans les proportions imposées par l'équation-bilan, ce qui permet de calculer la quantité (ou la concentration) de l'analyte.

### Pourquoi choisir un titrage redox plutôt qu'un titrage acido-basique ?

- Lorsque l'espèce à doser ne possède pas de comportement acido-basique exploitable (ou que les pK<sub>a</sub> ne permettent pas un point de virage net).
- Lorsqu'on souhaite une **sélectivité** fondée sur un potentiel redox (un oxydant donné peut oxyder certaines espèces et pas d'autres).
- Lorsque la détection instrumentale du potentiel (potentiométrie) est plus robuste que la mesure du pH dans un milieu complexe.
- Lorsque l'indicateur redox (ou l'auto-indication) offre un point final net, y compris dans des solutions colorées ou tamponnées.

#### 1.4.1.1 Éléments clés d'un titrage redox réussi

Pour qu'un titrage redox soit analytiquement exploitable, trois exigences dominent :

- a) **Stoechiométrie unique et constante** : une seule réaction principale doit dominer, avec une équation-bilan bien définie dans les conditions opératoires.
- b) **Cinétique suffisamment rapide** : après chaque addition de titrant, la réaction doit être pratiquement achevée à l'échelle du temps de manipulation.
- c) **Détection fiable du point d'équivalence** : par changement de couleur (indicateur) ou par une mesure instrumentale (potentiel redox, photométrie, etc.).

### Important

**Point de vigilance :** une constante d'équilibre très grande est une condition *nécessaire* pour un titrage dit « quantitatif », mais elle n'est pas *suffisante* si la cinétique est lente ou si des réactions parasites consomment le titrant.

#### 1.4.1.2 Vocabulaire opérationnel (à maîtriser absolument)

- **Point d'équivalence** : état théorique où les quantités de matière d'oxydant et de réducteur sont exactement dans les proportions stœchiométriques de l'équation-bilan.
- **Point final** : événement expérimental observé (virage d'un indicateur, saut de potentiel, rupture de pente), censé coïncider au mieux avec l'équivalence.
- **Erreur d'indication** : différence (en volume) entre point final et équivalence, minimisée par un choix judicieux d'indicateur/méthode.

#### 1.4.2 Exemple paradigmatic : dosage de $\text{Fe}^{2+}$ par le permanganate

##### 1.4.2.1 Contexte analytique

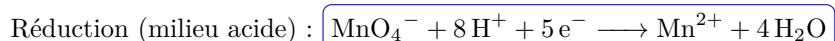
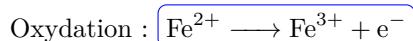
Le dosage des ions fer(II) par le permanganate est un exemple canonique car il combine :

- une stœchiométrie simple,
- une détection visuelle efficace,
- une importance historique (analyse des minerais) et une valeur pédagogique élevée.

Sur le plan chimique, l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  est un oxydant fort dont les produits de réduction dépendent du milieu : en milieu acide, il peut être réduit jusqu'à  $\text{Mn}^{2+}$  (solution incolore ou très faiblement colorée).

##### 1.4.2.2 Fondements réactionnels

La transformation globale repose sur l'oxydation du fer(II) en fer(III) et la réduction du permanganate :



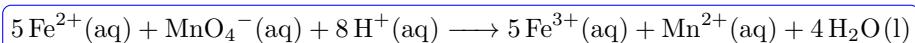
### Important

**Rôle du milieu acide (points conceptuels).**

- Il fournit les  $\text{H}^+$  nécessaires à la demi-réaction de réduction du permanganate.
- Il oriente le devenir du manganèse vers  $\text{Mn}^{2+}$  plutôt que vers  $\text{MnO}_2(\text{s})$  (précipité brun) qui rendrait l'analyse moins nette.
- Il limite certaines hydrolyses/complexations et contribue à stabiliser les espèces dissoutes dans des conditions reproductibles.

##### 1.4.2.3 Équation-bilan et stœchiométrie

Après égalisation des électrons (multiplication de l'oxydation par 5), on obtient :



**Lecture analytique immédiate** Cette équation est la « loi de proportion » du dosage :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 n(\text{MnO}_4^-)$$

Ainsi, une mole de permanganate correspond à cinq moles de fer(II) oxydées.

##### Détection du point final : auto-indication du permanganate

Le permanganate a une coloration violette intense. Tant que des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont présents, l'ion  $\text{MnO}_4^-$  ajouté est consommé et la coloration disparaît. Au voisinage de l'équivalence, la première trace de  $\text{MnO}_4^-$  en excès confère une teinte rose-violette persistante : c'est le **point final** (pratique) du titrage.

### 1.4.3 Procédure analytique : logique de l'échantillon solide vers le résultat

#### 1.4.3.1 Chaîne opératoire typique (échantillon solide)

Une analyse sur minéral, comprimé, ou matrice solide suit souvent la séquence suivante :

- a) **Mise en solution (dissolution)** : transformation du solide en espèces dissoutes (souvent par attaque acide).
- b) **Ajustement d'état d'oxydation** : conversion préalable de tout le fer en  $\text{Fe}^{2+}$  (si nécessaire), afin que l'analyte titré soit une forme unique.
- c) **Clarification** : filtration/centrifugation pour retirer les insolubles et les excès de réactifs solides.
- d) **Titrage** : addition progressive du titrant  $\text{KMnO}_4$  sous agitation, jusqu'au point final.
- e) **Traitement des données** : calcul de  $n(\text{Fe}^{2+})$ , puis conversion en masse de fer et en pourcentage massique si requis.

#### Attention

**Piège analytique majeur : réduction préalable incomplète.**

Si une fraction du fer reste sous forme  $\text{Fe}^{3+}$  avant le titrage, elle n'est pas comptabilisée comme  $\text{Fe}^{2+}$  à oxyder : le volume de permanganate consommé diminue et la teneur en fer est **sous-estimée**.

#### 1.4.3.2 Relation de calcul à l'équivalence

Soit  $C_T$  la concentration du titrant  $\text{MnO}_4^-$  et  $V_{\text{eq}}$  le volume versé à l'équivalence (en L). Alors :

$$n(\text{MnO}_4^-) = C_T V_{\text{eq}} \quad \Rightarrow \quad n(\text{Fe}^{2+}) = 5 C_T V_{\text{eq}}$$

Si le titrage porte sur un prélèvement  $V_P$  d'une solution mère de volume total  $V_{\text{tot}}$ , la quantité totale de fer(II) dans la solution mère vaut :

$$n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) = n_P(\text{Fe}^{2+}) \frac{V_{\text{tot}}}{V_P}$$

où  $n_P(\text{Fe}^{2+})$  est la quantité de matière dosée dans le prélèvement.

#### 1.4.3.3 Du résultat chimique au résultat « matière »

Une fois  $n(\text{Fe})$  obtenu, la conversion en masse est directe :

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) M(\text{Fe})$$

et le pourcentage massique dans un échantillon de masse  $m_{\text{ech}}$  est :

$$w(\text{Fe}) = 100 \times \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{ech}}}$$

### 1.4.4 Aspects critiques, sources d'erreurs et bonnes pratiques

#### 1.4.4.1 Facteurs chimiques (sélectivité et réactions parasites)

- **Réducteurs/oxydants concomitants** : toute espèce capable de réagir avec  $\text{MnO}_4^-$  fausse la mesure (consommation parasite de titrant).
- **Produits secondaires** : selon le pH et la matrice, le manganèse peut former des espèces différentes, modifiant la stoechiométrie apparente.
- **Complexation** : certains ligands peuvent stabiliser  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  et influencer la vitesse ou la propreté du virage.

#### 1.4.4.2 Facteurs expérimentaux (précision volumétrique)

- **Lecture du ménisque** : toujours à hauteur des yeux ; privilégier burettes de classe A en contexte quantitatif.
- **Agitation** : indispensable pour éviter des zones locales d'excès de titrant qui « trichent » sur la couleur.
- **Approche de l'équivalence** : ralentir le débit goutte à goutte à l'approche du virage.

#### 1.4.4.3 Standardisation et stabilité du titrant

En pratique, un titrant redox doit être *fiable* : concentration connue, stable, et si besoin vérifiée par étalonnage (standardisation) sur une substance de référence. Lorsque la solution titrante évolue avec le temps, une

restandardisation périodique est nécessaire pour garantir la traçabilité des résultats.

#### 1.4.4.4 Exemples avec corrigé :

##### Exemple 1 : calculer la concentration (d'une solution) :

On titre  $V_P = 25,0 \text{ mL}$  d'une solution contenant  $\text{Fe}^{2+}$ . Le titrant est  $\text{KMnO}_4$  de concentration  $C_T = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume à l'équivalence est  $V_{\text{eq}} = 12,5 \text{ mL}$ .

##### Calcul

$$n(\text{MnO}_4^-) = C_T V_{\text{eq}} = 2,00 \times 10^{-2} \times 12,5 \times 10^{-3} = 2,50 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 n(\text{MnO}_4^-) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{V_P} = \frac{1,25 \times 10^{-3}}{25,0 \times 10^{-3}} = \boxed{5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}}$$

##### Exemple 2 : pourcentage massique (solide)

Un échantillon de masse  $m_{\text{ech}} = 0,500 \text{ g}$  est dissous et ajusté en  $\text{Fe}^{2+}$ , puis complété à  $V_{\text{tot}} = 100,0 \text{ mL}$ . On prélève  $V_P = 25,0 \text{ mL}$  et on titre :  $C_T = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_{\text{eq}} = 12,5 \text{ mL}$ . On prend  $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Calcul** Dans le prélèvement :  $n_P(\text{Fe}^{2+}) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$  (résultat de l'exemple 1).

Dans la solution totale :

$$n_{\text{tot}} = n_P \frac{V_{\text{tot}}}{V_P} = 1,25 \times 10^{-3} \times \frac{100,0}{25,0} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}) = n_{\text{tot}} M(\text{Fe}) = 5,00 \times 10^{-3} \times 55,85 = 2,79 \times 10^{-1} \text{ g}$$

$$w(\text{Fe}) = 100 \times \frac{0,279}{0,500} = \boxed{55,8\%}$$

#### 1.4.5 généralisation à d'autres systèmes redox :

Le raisonnement à suivre lors d'un dosage est toujours le même et se déroule en quatre étapes. Tout d'abord, il faut écrire l'équation chimique de la réaction qui se produit et l'équilibrer. Ensuite, on utilise la proportion définie par cette équation pour établir la relation mathématique qui s'applique au point d'équivalence entre le réactif titré et le réactif titrant. Puis, on utilise le volume de solution titrante versé pour calculer la quantité de matière qu'il contient. Enfin, on utilise cette valeur pour déterminer la grandeur que l'on cherche, comme la concentration de la solution, sa pureté ou sa teneur en masse.

##### Exercice

On souhaite déterminer la teneur en fer d'un échantillon de minerai de sidérite (principalement  $\text{FeCO}_3$ ) contenant également des impuretés. Pour cela, on procède selon le protocole suivant :

1. On dissout 1,50 g de l'échantillon solide dans de l'acide sulfurique concentré, ce qui provoque la réaction :



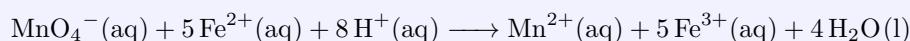
Cependant, une oxydation partielle par l'air peut aussi avoir lieu, transformant une partie des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ .

2. Pour s'assurer que tout le fer est sous forme  $\text{Fe}^{2+}$  avant le titrage, on ajoute une solution de chlorure d'étain(II) ( $\text{SnCl}_2$ ) en excès, qui réduit les ions  $\text{Fe}^{3+}$  selon :



3. L'excès de  $\text{Sn}^{2+}$  est ensuite éliminé par ajout de chlorure de mercure(II) ( $\text{HgCl}_2$ ) qui donne un précipité blanc de  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  sans oxyder les ions  $\text{Fe}^{2+}$ .
4. La solution obtenue est diluée dans une fiole jaugée de 250,0 mL.
5. On prélève 20,0 mL de cette solution que l'on titre par une solution de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) acidifiée de concentration  $C_r = 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'équation du titrage est :



Le volume équivalent mesuré est  $V_{eq} = 18,6 \text{ mL}$ .

a) **Détermination de la concentration en fer(II)**

- (1)- Écrire la demi-équation électronique pour le couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .
- (2)- Déterminer la quantité de matière de  $\text{MnO}_4^-$  ayant réagi à l'équivalence.
- (3)- En déduire la quantité de matière de  $\text{Fe}^{2+}$  présente dans le prélèvement de 20,0 mL.
- (4)- Calculer la concentration  $C_{\text{Fe}^{2+}}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans la fiole de 250,0 mL.

b) **Calcul de la masse et du pourcentage de fer dans l'échantillon**

- (1)- Déterminer la quantité totale de fer (en mol) dans la fiole de 250,0 mL, puis en déduire la masse de fer  $m_{\text{Fe}}$  présente dans l'échantillon initial de 1,50 g.
- (2)- Calculer le pourcentage massique en fer  $w(\text{Fe})$  dans le mineraï.

c) **Analyse de la pureté et des sources d'erreur**

- (1)- On suppose maintenant que le mineraï est de la sidérite pure ( $\text{FeCO}_3$ ). Calculer la masse théorique de fer contenue dans 1,50 g de  $\text{FeCO}_3$  pur. Masse molaire :  $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{FeCO}_3) = 115,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- (2)- Comparer avec la valeur expérimentale trouvée à la question 2. Le résultat est-il cohérent ? Proposer une explication si ce n'est pas le cas.
- (3)- La réduction par  $\text{SnCl}_2$  est une étape critique. Quel serait l'effet sur le résultat du titrage si :
  - (i) L'ajout de  $\text{SnCl}_2$  était insuffisant et que des ions  $\text{Fe}^{3+}$  restaient dans la solution avant le titrage ?
  - (ii) L'étape d'élimination de l'excès de  $\text{Sn}^{2+}$  par  $\text{HgCl}_2$  était mal réalisée et qu'une partie des ions  $\text{Sn}^{2+}$  restait en solution ?Justifier l'impact sur le volume équivalent et sur le pourcentage de fer calculé (surestimation ou sous-estimation).

d) **Calcul du titre massique en sidérite**

- (1)- En supposant que tout le fer provient uniquement du  $\text{FeCO}_3$ , calculer la masse de sidérite correspondant à la quantité de fer dosée.
- (2)- En déduire le pourcentage massique (ou titre) en  $\text{FeCO}_3$  dans l'échantillon de mineraï.

### Solution : Titrage redox d'un mineraï de fer

Cet exercice illustre une méthode analytique classique pour déterminer la teneur en fer dans un mineraï. La démarche suit un protocole expérimental précis que nous allons analyser étape par étape. L'objectif est de comprendre non seulement les calculs, mais aussi le raisonnement chimique sous-jacent.

### Schéma global de la méthode

- a) **Dissolution** du mineraï dans l'acide
- b) **Réduction** de tout le fer en  $\text{Fe}^{2+}$
- c) **Titrage** par permanganate de potassium
- d) **Calculs** de concentration et de pureté

### Partie 1 : Détermination de la concentration en fer(II) ( $\text{Fe}^{2+}$ )

#### Question 1.1 : Demi-équation électronique pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

##### Raisonnement pas à pas :

- a) Identifier les degrés d'oxydation :
  - Dans  $\text{MnO}_4^-$  : Mn a un d.o. de +7
  - Dans  $\text{Mn}^{2+}$  : Mn a un d.o. de +2
- b) Calculer la variation de degré d'oxydation :

$$\Delta d.o. = (+2) - (+7) = -5$$

Cela signifie que le manganèse **gagne 5 électrons**.

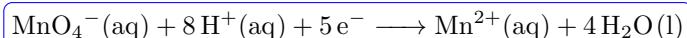
- c) Écrire le squelette de la demi-équation :



- d) Équilibrer les atomes autres que H et O :
  - Mn est déjà équilibré (1 atome de chaque côté)
- e) Équilibrer les atomes d'oxygène en ajoutant  $\text{H}_2\text{O}$  :

- Côté gauche : 4 O dans  $\text{MnO}_4^-$
- Côté droit : 0 O
- On ajoute 4  $\text{H}_2\text{O}$  à droite :  $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- f) Équilibrer les atomes d'hydrogène en ajoutant  $\text{H}^+$  :
  - Côté droit : 8 H dans 4  $\text{H}_2\text{O}$
  - Côté gauche : 0 H
  - On ajoute 8  $\text{H}^+$  à gauche :  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- g) Équilibrer les charges électriques en ajoutant des électrons :
  - Côté gauche :  $-1$  (de  $\text{MnO}_4^-$ ) +  $+8$  (de 8  $\text{H}^+$ ) =  $+7$
  - Côté droit :  $+2$  (de  $\text{Mn}^{2+}$ ) +  $0$  (de  $\text{H}_2\text{O}$ ) =  $+2$
  - Différence de charge :  $+2 - (+7) = -5$
  - On ajoute donc 5 électrons à gauche

**Résultat final :**



**Interprétation :** Cette demi-équation montre que le permanganate est un **oxydant puissant** qui, en milieu acide, accepte 5 électrons pour se réduire en ion manganèse(II).

### Question 1.2 : Quantité de matière de $\text{MnO}_4^-$ à l'équivalence

**Rappel de formule fondamentale :** Pour une solution de concentration connue, la quantité de matière  $n$  se calcule par :

$$n = C \times V$$

où :

- $n$  : quantité de matière en mol
- $C$  : concentration en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $V$  : volume en L

**Application numérique :**

$$\begin{aligned} n(\text{MnO}_4^-) &= C_r \times V_{eq} \\ &= 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 18,6 \text{ mL} \\ &= 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 18,6 \cdot 10^{-3} \text{ L} \quad (\text{conversion mL en L}) \\ &= 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,0186 \text{ L} \\ &= 4,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

**Vérification des ordres de grandeur :**

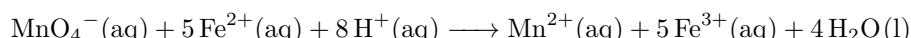
- $C_r = 0,025 \text{ mol/L}$  : concentration typique pour un titrage
- $V_{eq} = 18,6 \text{ mL} = 0,0186 \text{ L}$  : volume raisonnable
- Produit :  $0,025 \times 0,0186 \approx 0,000465$  : cohérent

$$n(\text{MnO}_4^-) = 4,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

### Question 1.3 : Quantité de matière de $\text{Fe}^{2+}$ dans le prélèvement

**Étape cruciale :** Utiliser la stoechiométrie de la réaction de titrage.

**Rappel de l'équation bilan :**



**Analyse des coefficients stœchiométriques :**

- 1 molécule de  $\text{MnO}_4^-$  réagit avec 5 ions  $\text{Fe}^{2+}$
- Donc le rapport molaire est :  $\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{5}{1} = 5$

**Calcul :**

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{2+}) &= 5 \times n(\text{MnO}_4^-) \\ &= 5 \times 4,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\ &= 2,325 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

**Interprétation :** Dans les 20,0 mL prélevés, il y a  $2,325 \cdot 10^{-3}$  mol d'ions fer(II).

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{dans } 20,0 \text{ mL}} = 2,325 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

### Question 1.4 : Concentration en $\text{Fe}^{2+}$ dans la fiole de 250,0 mL

**Étape 1 : Calculer la quantité totale de  $\text{Fe}^{2+}$  dans la fiole** Le prélèvement de 20,0 mL représente une fraction de la solution totale :

$$\frac{V_{\text{prélèvement}}}{V_{\text{fiole}}} = \frac{20,0 \text{ mL}}{250,0 \text{ mL}} = \frac{1}{12,5} = 0,08$$

Donc la quantité totale dans la fiole est :

$$\begin{aligned} n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) &= n(\text{Fe}^{2+})_{\text{dans } 20 \text{ mL}} \times \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{prélèvement}}} \\ &= 2,325 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{250,0 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} \\ &= 2,325 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 12,5 \\ &= 2,90625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

**Étape 2 : Calculer la concentration** La concentration est donnée par :

$$C = \frac{n}{V}$$

Application :

$$\begin{aligned} C_{\text{Fe}^{2+}} &= \frac{n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+})}{V_{\text{fiole}}} \\ &= \frac{2,90625 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{250,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \quad (\text{conversion mL en L}) \\ &= \frac{0,0290625 \text{ mol}}{0,2500 \text{ L}} \\ &= 0,11625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

**Arrondissement significatif :** Les données ont 3 chiffres significatifs (1,50 g ; 0,0250 mol/L ; 18,6 mL), donc :

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,116 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### Partie 2 : Calcul de la masse et du pourcentage de fer

#### Question 2.1 : Masse de fer dans l'échantillon

**Raisonnement :** Nous venons de calculer la quantité totale de fer dans la fiole de 250,0 mL, qui correspond exactement au fer présent dans les 1,50 g de minerai dissous.

**Calcul de la masse de fer :**

$$\begin{aligned} m_{\text{Fe}} &= n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) \times M(\text{Fe}) \\ &= 2,90625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1,623 \text{ g} \quad (\text{calcul exact : } 1,623140625 \text{ g}) \end{aligned}$$

**Vérification :**

- $n_{\text{Fe}} \approx 0,029 \text{ mol}$
- $M_{\text{Fe}} \approx 56 \text{ g/mol}$
- Produit :  $0,029 \times 56 \approx 1,62 \text{ g}$  : cohérent

$$m_{\text{Fe}} = 1,62 \text{ g}$$

**Question 2.2 : Pourcentage massique en fer**

**Définition :** Le pourcentage massique représente la masse de fer divisée par la masse totale de l'échantillon, multiplié par 100.

$$w(\text{Fe}) = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{échantillon}}} \times 100$$

**Application :**

$$\begin{aligned} w(\text{Fe}) &= \frac{1,62 \text{ g}}{1,50 \text{ g}} \times 100 \\ &= 1,08 \times 100 \\ &= 108 \% \end{aligned}$$

**Attention !** Un pourcentage supérieur à 100% est physiquement impossible. Cela indique soit :

- Une erreur dans les données
- Une erreur expérimentale
- Une hypothèse incorrecte (nous y reviendrons)

Pour l'instant, notons le résultat calculé :

$$w(\text{Fe}) = 108 \%$$

**Partie 3 : Analyse de la pureté et des sources d'erreur****Question 3.1 : Masse théorique de fer dans  $\text{FeCO}_3$  pur**

**Calcul de la fraction massique :** Dans  $\text{FeCO}_3$  pur, la fraction massique de fer est :

$$f_{\text{Fe}} = \frac{M(\text{Fe})}{M(\text{FeCO}_3)}$$

Application :

$$\begin{aligned} f_{\text{Fe}} &= \frac{55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{115,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 0,4819 \quad (\text{soit } 48,19\%) \end{aligned}$$

**Masse de fer dans 1,50 g de  $\text{FeCO}_3$  pur :**

$$\begin{aligned} m_{\text{Fe,théorique}} &= m_{\text{échantillon}} \times f_{\text{Fe}} \\ &= 1,50 \text{ g} \times 0,4819 \\ &= 0,7228 \text{ g} \end{aligned}$$

$$m_{\text{Fe,théorique}} = 0,723 \text{ g}$$

**Question 3.2 : Comparaison et interprétation****Comparaison des valeurs :**

- Masse expérimentale : 1,62 g
- Masse théorique (si pur) : 0,723 g
- Rapport :  $\frac{1,62}{0,723} \approx 2,24$

L'expérience donne une valeur **2,24 fois plus grande** que la valeur théorique attendue pour de la sidérite pure.

### Explications possibles :

- Le minerai n'est pas pur : Il pourrait contenir d'autres composés riches en fer (oxydes, sulfures) en plus de  $\text{FeCO}_3$ .
- Erreur systématique dans le titrage : Par exemple, excès de permanganate versé.
- Interférences chimiques : D'autres espèces réductrices présentes dans le minerai pourraient aussi réagir avec le permanganate.
- Défaut de la réduction préalable : Si la réduction par  $\text{SnCl}_2$  était incomplète, nous aurions mesuré moins de fer, pas plus.

**Conclusion provisoire :** Le minerai analysé est probablement plus riche en fer que de la sidérite pure, car il contient d'autres minéraux ferrifères.

### Question 3.3 : Effets d'erreurs dans la réduction

(i) **Réduction par  $\text{SnCl}_2$  insuffisante** : Si des ions  $\text{Fe}^{3+}$  restent dans la solution :

- Ils ne réagissent pas avec  $\text{MnO}_4^-$  (le titrage ne dose que  $\text{Fe}^{2+}$ )
- Résultat :  $n(\text{Fe}^{2+})$  mesuré <  $n(\text{Fe})$  total
- Conséquence : **sous-estimation** de la teneur en fer
- Effet sur  $V_{eq}$  : plus petit que la valeur correcte

(ii) **Élimination incomplète de  $\text{Sn}^{2+}$**  : Si des ions  $\text{Sn}^{2+}$  restent en solution :

- $\text{Sn}^{2+}$  est aussi réducteur et réagit avec  $\text{MnO}_4^-$  :



- Le permanganate oxyde à la fois  $\text{Fe}^{2+}$  ET  $\text{Sn}^{2+}$
- Résultat :  $V_{eq}$  mesuré >  $V_{eq}$  correct (pour  $\text{Fe}^{2+}$  seul)
- Conséquence : **surestimation** de la teneur en fer

### Tableau récapitulatif :

Erreur	Effet sur $V_{eq}$	Effet sur $w(\text{Fe})$	Raison
$\text{Fe}^{3+}$ non réduit	Diminution	Sous-estimation	Partie du fer non titrée
$\text{Sn}^{2+}$ présent	Augmentation	Surestimation	Réducteur supplémentaire

## Partie 4 : Calcul du titre massique en sidérite

### Question 4.1 : Masse de sidérite correspondante

**Hypothèse :** Tout le fer dosé provient uniquement de  $\text{FeCO}_3$ .

#### Calcul de la quantité de $\text{FeCO}_3$ :

$$\begin{aligned} n(\text{FeCO}_3) &= n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) \quad (1 \text{ atome Fe par molécule } \text{FeCO}_3) \\ &= 2,90625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

#### Calcul de la masse :

$$\begin{aligned} m(\text{FeCO}_3) &= n(\text{FeCO}_3) \times M(\text{FeCO}_3) \\ &= 2,90625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 115,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3,368 \text{ g} \end{aligned}$$

**Problème immédiat :** Cette masse (3,368 g) est supérieure à la masse de l'échantillon (1,50 g) !

$$m(\text{FeCO}_3) = 3,37 \text{ g} > 1,50 \text{ g} \text{ (impossible!)}$$

### Question 4.2 : Pourcentage massique en $\text{FeCO}_3$

#### Calcul formel :

$$w(\text{FeCO}_3) = \frac{m(\text{FeCO}_3)}{m_{\text{échantillon}}} \times 100$$

Application :

$$w(\text{FeCO}_3) = \frac{3,37 \text{ g}}{1,50 \text{ g}} \times 100 = 225 \% \text{ (absurde !)}$$

**Interprétation :** Ce résultat impossible confirme que l'hypothèse "tout le fer provient de FeCO<sub>3</sub>" est fausse.

## Conclusion générale et synthèse

### Résumé des résultats

Grandeur	Valeur	Commentaire
$n(\text{MnO}_4^-)$	$4,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	Correct
$n(\text{Fe}^{2+})$ dans 20 mL	$2,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	Correct
$C_{\text{Fe}^{2+}}$	$0,116 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Correct
$m_{\text{Fe}}$ expérimentale	1,62 g	Calcul correct
$w(\text{Fe})$	108 %	Physiquement impossible
$m_{\text{Fe}}$ théorique (pur)	0,723 g	Référence
$w(\text{FeCO}_3)$	225 %	Absurde

### Diagnostic du problème

Les résultats impossibles (>100%) suggèrent fortement :

a) **Une erreur dans les données fournies**, probablement :

- Le volume équivalent  $V_{eq} = 18,6 \text{ mL}$  est trop grand
- La concentration  $C_r = 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est trop élevée
- La masse d'échantillon  $m = 1,50 \text{ g}$  est trop petite

b) **Une vérification par calcul inversé** :

Pour un minéral pur (FeCO<sub>3</sub> à 48,19% Fe), la masse de fer devrait être :

$$m_{\text{Fe}, \text{attendue}} = 1,50 \text{ g} \times 0,4819 = 0,723 \text{ g}$$

Le volume équivalent correspondant serait :

$$\begin{aligned} n_{\text{Fe}, \text{attendue}} &= \frac{0,723}{55,85} = 0,01294 \text{ mol} \\ n_{\text{MnO}_4^- \text{, attendue}} &= \frac{n_{\text{Fe}}}{5} = 2,588 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ V_{eq, \text{attendu}} &= \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{C_r} = \frac{2,588 \times 10^{-3}}{0,0250} = 0,1035 \text{ L} = 10,35 \text{ mL} \end{aligned}$$

Donc le volume équivalent attendu pour un échantillon pur serait d'environ 10,35 mL, et non 18,6 mL.

### Compétences développées

À travers cet exercice, vous avez pratiqué :

- a) **Le raisonnement stœchiométrique** : utilisation des coefficients d'une équation bilan
- b) **Les calculs de concentration** :  $n = C \times V$
- c) **La gestion des dilutions** : facteurs de dilution
- d) **Le calcul de pourcentages massiques**
- e) **L'analyse critique de résultats** : détection d'incohérences
- f) **L'identification de sources d'erreur** : importance du protocole

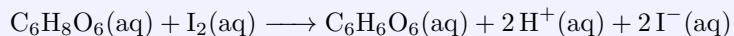
### Conseils pour la pratique

- Toujours vérifier l'ordre de grandeur des résultats
- Comprendre le protocole avant de calculer
- Identifier les hypothèses sous-jacentes
- Être critique face à des résultats improbables
- Réfléchir aux implications chimiques des erreurs potentielles

## Exercice

Dans le secteur pharmaceutique, le contrôle qualité des médicaments est essentiel. On souhaite vérifier la teneur en acide ascorbique (vitamine C,  $C_6H_8O_6$ ) d'un comprimé vendu comme supplément, annoncé à 500 mg par comprimé. La méthode utilisée est un titrage indirect par l'iode (iodométrie).

**Principe :** L'acide ascorbique est un réducteur qui réagit rapidement et quantitativement avec le diiode ( $I_2$ ) selon la réaction :



Le point final est détecté par l'apparition de la couleur bleue de l'empois d'amidon en présence d'un excès de diiode.

### Protocole expérimental

- Préparation de la solution titrante de diiode :** On dissout 6,35 g de diiode ( $I_2$ ) solide et 20 g d'iodure de potassium (KI) solide dans un peu d'eau. On complète à 500,0 mL avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée. (*L'iодure de potassium permet de solubiliser le diiode en formant l'ion triiodure  $I_3^-$ , mais pour la stoechiométrie, on considère l'équivalent en  $I_2$ .*)
- Préparation de la solution à titrer :** On broie finement un comprimé de masse totale  $m_{comprimé} = 0,650$  g. On dissout la poudre dans de l'eau acidifiée (acide oxalique  $H_2C_2O_4$  pour stabiliser la vitamine C). On filtre pour éliminer les excipients insolubles et on complète la solution filtrée à 250,0 mL (Solution S).
- Titrage :** On prélève  $V_P = 20,0$  mL de la solution S dans un erlenmeyer. On ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon comme indicateur. On titre avec la solution de diiode. Le volume équivalent moyen obtenu sur trois essais est  $V_{eq} = 17,2$  mL.

### Données

- Masse molaire de l'acide ascorbique :  $M(C_6H_8O_6) = 176,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire du diiode :  $M(I_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- L'acide oxalique ( $H_2C_2O_4$ ) n'interfère pas avec le diiode dans les conditions du titrage.

### Questions

- Étude de la solution titrante**
  - Calculer la concentration théorique  $C_T$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de la solution de diiode préparée au point 1 du protocole. On supposera que la masse pesée est exacte et que la dissolution est complète.
  - Pourquoi utilise-t-on de l'iodure de potassium (KI) pour préparer cette solution ?
- Stoechiométrie du titrage**
  - Identifier l'oxydant et le réducteur dans la réaction de dosage. Justifier en rappelant les définitions.
  - Écrire les demi-équations électroniques des couples mis en jeu :
    - Couple de l'acide ascorbique :  $C_6H_8O_6 / C_6H_6O_6$
    - Couple du diiode :  $I_2 / I^-$
  - Retrouver l'équation bilan de la réaction de dosage. Quelle est la relation stoechiométrique à l'équivalence entre les quantités de matière de diiode et d'acide ascorbique ?
- Détermination de la masse de vitamine C dans le comprimé**
  - Calculer la quantité de matière de diiode  $n(I_2)_{eq}$  ayant réagi à l'équivalence pour le prélèvement de 20,0 mL.
  - En déduire la quantité de matière d'acide ascorbique  $n_A$  présente dans ce prélèvement.
  - Calculer la quantité totale d'acide ascorbique  $n_{tot}$  dans la fiole de 250,0 mL (solution S).
  - Calculer la masse d'acide ascorbique  $m_{exp}$  correspondante, exprimée en milligrammes.
- Contrôle qualité et interprétation**
  - Calculer le pourcentage massique (ou le titre) en acide ascorbique dans le comprimé analysé.

$$\text{Titre} = \frac{m_{exp}}{m_{comprimé}} \times 100$$

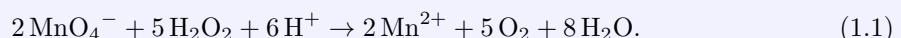
- b) L'étiquette annonce 500 mg de vitamine C par comprimé. Le résultat expérimental est-il conforme ? Si non, proposer deux explications réalistes (liées au produit ou au protocole) pouvant justifier l'écart observé.
- c) Pourquoi l'acide oxalique est-il ajouté lors de la préparation de la solution S ? Quel serait l'effet d'un milieu basique sur la vitamine C et sur le résultat du dosage ?
- e) **Analyse des incertitudes et des variantes du protocole**
- Sensibilité à l'oxydation de l'air :** La vitamine C en solution aqueuse peut être lentement oxydée par le dioxygène dissous.
    - Quel serait l'effet d'un temps d'attente trop long entre la préparation de la solution S et son titrage sur la masse  $m_{\text{exp}}$  déterminée ?
    - Cela conduirait-il à une **surestimation** ou une **sous-estimation** de la teneur en vitamine C ? Justifier.
  - Utilisation d'un indicateur :** Pourquoi utilise-t-on de l'empois d'amidon ? À quel moment l'ajoute-t-on généralement et pourquoi ? Que se passerait-il si on l'ajoutait au tout début du titrage ?
  - Problème de solubilité :** La solution titrante de diiode n'est pas stable sur le long terme. Pour un contrôle qualité routinier, on utilise souvent une méthode de titrage en retour (iodométrie indirecte).
    - Proposer un protocole en deux étapes : (i) Ajouter un volume connu et en excès d'une solution de diiode de concentration connue à la solution S. (ii) Titrer l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).
    - Écrire l'équation de la réaction entre le thiosulfate et le diiode :  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  (tétrationate).
    - Expliquer en quoi cette méthode peut être plus précise pour doser un réducteur comme la vitamine C.

### dosage redox d'un antiseptique à base de $\text{H}_2\text{O}_2$

#### Exercice

Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est utilisée comme antiseptique/désinfectant. Le laboratoire de contrôle qualité doit vérifier la teneur réelle en  $\text{H}_2\text{O}_2$  d'un lot par titrage d'oxydoréduction (permanganométrie), puis discuter une méthode de confirmation (iodométrie).

- En milieu acide,  $\text{MnO}_4^-$  est réduit en  $\text{Mn}^{2+}$ .
- Réaction bilan (milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) :



- $\text{KMnO}_4$  est auto-indicateur : l'équivalence correspond à l'apparition d'une teinte rose pâle persistante.
- Masses molaires :
  - $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
  - $M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Densité (mesurée au labo) de l'antiseptique :  $\rho = 1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

### Partie A — Standardisation de $\text{KMnO}_4$ (étalon primaire)

On prépare une solution de  $\text{KMnO}_4$  de concentration voisine de  $0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et on la standardise sur l'oxalate de sodium  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (pur).

#### Manip A

- On pèse  $m = 0,1675 \text{ g}$  de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  et on dissout dans un erlenmeyer.
  - On acidifie avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (excès) et on chauffe à  $60^\circ\text{C}$ - $70^\circ\text{C}$ .
  - On titre par  $\text{KMnO}_4$  jusqu'à teinte rose persistante.
  - Volume à l'équivalence :  $V_{\text{eq},A} = 23,45 \text{ mL}$ .
- a) Écrire l'équation bilan en milieu acide entre  $\text{MnO}_4^-$  et  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .
  - b) Calculer la concentration exacte  $C_{\text{MnO}_4^-}$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de la solution de  $\text{KMnO}_4$ .
  - c) Donner deux raisons expérimentales justifiant le chauffage modéré lors de cette standardisation.

## Partie B — Dosage de l'antiseptique par permanganométrie

On titre l'antiseptique après dilution.

### Manip B

- On prélève  $V_0 = 10,00 \text{ mL}$  d'antiseptique, puis on dilue à  $V_f = 250,0 \text{ mL}$  dans une fiole jaugée.
  - On prélève un aliquot  $V_a = 25,00 \text{ mL}$  de la solution diluée, on acidifie ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  en excès), puis on titre par  $\text{KMnO}_4$ .
  - Volumes d'équivalence (3 essais) : 18,62 mL, 18,55 mL, 18,60 mL.
- Calculer  $\bar{V}_{\text{eq},B}$  et l'écart maximal.
  - En utilisant l'équation de dosage (équation 1.1), déterminer  $n(\text{H}_2\text{O}_2)$  dans l'aliquot titré, puis dans la fiole (250,0 mL), puis dans les 10,00 mL initiaux.
  - En déduire la concentration molaire  $C_0$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans l'antiseptique initial.
  - Convertir  $C_0$  en titre massique :
    - en % m/V (g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour 100 mL d'antiseptique),
    - puis en % m/m en utilisant  $\rho = 1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ .
  - Citer trois sources d'erreurs/biais spécifiques à ce dosage redox et indiquer le sens probable (surestimation / sous-estimation).

### 1.4.1 Partie C — Confirmation iodométrique (discussion d'interférences)

On soupçonne la présence d'un composé réducteur dans la matrice (stabilisant oxydable) pouvant aussi consommer  $\text{MnO}_4^-$  en milieu acide, donc fausser le résultat.

#### Rappels iodométrie



- Expliquer qualitativement pourquoi un réducteur parasite provoque une interférence positive en permanganométrie.
- Proposer une stratégie iodométrique (avec blanc) pour corriger l'effet matrice.
- Déduire, à partir des équations 1.2 et 1.3, la relation stoechiométrique entre  $n(\text{H}_2\text{O}_2)$  et  $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  à l'équivalence.

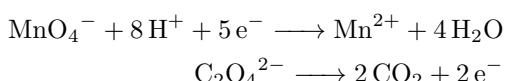
### 1.4.2 Partie D — Synthèse et validation

- Le fabricant annonce une concentration de 3,0 % (m/m) en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Le résultat obtenu en partie B est-il conforme aux spécifications ?
- En cas de non-conformité, quelle méthode (permanganométrie ou iodométrie) serait la plus fiable pour trancher ? Justifier.
- Pourquoi la standardisation du  $\text{KMnO}_4$  est-elle nécessaire avant le dosage, alors que sa concentration est préparée théoriquement ?

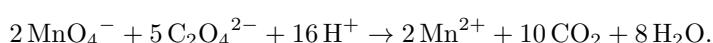
#### Correction détaillée

### 1.4.3 Partie A — Standardisation

#### A1 — Équation bilan $\text{MnO}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ Demi-équations en milieu acide :



PPCM des électrons = 10, d'où :



#### A2 — Calcul de $C_{\text{MnO}_4^-}$

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m}{M} = \frac{0,1675 \text{ g}}{134,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,250 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dans l'erlenmeyer :  $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1,250 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

La stoechiométrie donne :

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2}{5} n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{2}{5} \times 1,250 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Or  $V_{\text{eq},A} = 23,45 \text{ mL} = 2,345 \cdot 10^{-2} \text{ L}$ , donc :

$$C_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n}{V} = \frac{5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{2,345 \cdot 10^{-2} \text{ L}} = 2,132 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

### A3 — Pourquoi chauffer ?

- À température ambiante, l'oxydation de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  par  $\text{MnO}_4^-$  est lente : le chauffage améliore la cinétique et évite une fausse équivalence (attente trop longue, dérive de lecture).
- La réaction est favorisée une fois une petite quantité de  $\text{Mn}^{2+}$  formée (effet d'auto-accélération) : le chauffage aide à atteindre rapidement un régime réactionnel net et reproductible.

## Partie B — Dosage de $\text{H}_2\text{O}_2$

### B1 — Moyenne et fidélité

$$\bar{V}_{\text{eq},B} = \frac{18,62 + 18,55 + 18,60}{3} = 18,59 \text{ mL.}$$

Écart maximal :

$$\Delta V_{\text{max}} = 18,62 - 18,55 = 0,07 \text{ mL.}$$

### B2 — Quantités de matière via l'équation de dosage

À l'équivalence, d'après l'équation 1.1 :

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

Moles de permanganate versées sur l'aliquot :

$$n(\text{MnO}_4^-) = C_{\text{MnO}_4^-} \bar{V}_{\text{eq},B} = 2,132 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 18,59 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 3,963 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Donc, dans l'aliquot (25,00 mL de solution diluée) :

$$n_a(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} \times 3,963 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 9,907 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Dans la fiole (250,0 mL), facteur  $250,0 / 25,00 = 10$  :

$$n_f(\text{H}_2\text{O}_2) = 10 n_a(\text{H}_2\text{O}_2) = 9,907 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Ces moles correspondent aux 10,00 mL initiaux :

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 9,907 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

### B3 — Concentration molaire dans l'antiseptique initial

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0} = \frac{9,907 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{10,00 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,9907 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

### B4 — Conversion en % m/V puis % m/m

Masse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par litre :

$$\gamma_m = C_0 M(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,9907 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 33,69 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Donc, par 100 mL :

$$33,69 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,100 \text{ L} = 3,369 \text{ g.}$$

Ainsi, titre % m/V :

$\text{H}_2\text{O}_2 = 3,37 \text{ g pour 100 mL} \Rightarrow 3,37 \% (\text{m/V}).$

Pour % m/m : masse de 100 mL d'antiseptique :

$$m_{\text{solution}} = \rho V = 1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 100 \text{ mL} = 101,0 \text{ g.}$$

Donc :

$$w(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{3,369 \text{ g}}{101,0 \text{ g}} \times 100 = 3,33 \% \text{ (m/m).}$$

#### B5 — Erreurs et biais (sens attendu)

- Dépassement du point final (rose trop soutenu)  $\Rightarrow$  volume trop grand  $\Rightarrow n(\text{MnO}_4^-)$  surestimé  $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  surestimé.
- Présence d'un réducteur dans la matrice consommant aussi  $\text{MnO}_4^-$  (interférence positive en milieu acide)  $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  surestimé.
- Décomposition préalable de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (lumière, traces métalliques, stockage) avant titrage  $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$  sous-estimé.

#### 1.4.4 Partie C — Iodométrie et blanc

C1 — Pourquoi biais positif en permanganométrie ? Toute espèce réductrice oxydable par  $\text{KMnO}_4$  en milieu acide consomme une partie du titrant, augmentant le volume à l'équivalence et simulant une quantité plus élevée de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (interférence positive).

#### C2 — Stratégie iodométrique avec blanc

- Ajouter un excès connu de  $\text{I}^-$  en milieu acide :  $\text{H}_2\text{O}_2$  libère  $\text{I}_2$  selon l'équation 1.2.
- Doser le  $\text{I}_2$  formé par  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  selon l'équation 1.3 (amidon proche de l'équivalence).
- Réaliser un **blanc matrice** (mêmes réactifs, même procédure, mais sans  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  détruit) pour quantifier la libération/consommation d'iode due uniquement à la matrice, puis corriger le résultat.

C3 — Lien stœchiométrique  $n(\text{H}_2\text{O}_2) / n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  D'après l'équation 1.2 : 1 mole de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produit 1 mole de  $\text{I}_2$ .

D'après l'équation 1.3 : 1 mole de  $\text{I}_2$  consomme 2 moles de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Donc :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2n(\text{I}_2) = 2n(\text{H}_2\text{O}_2) \quad \Rightarrow \quad n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

#### 1.4.5 Partie D — Synthèse et validation

D1 — Conformité aux spécifications Le résultat obtenu est de 3,33 % (m/m), alors que l'allégation est de 3,0 % (m/m).

- L'écart est de +0,33 point de pourcentage.
- Dans le domaine pharmaceutique, la tolérance est généralement de  $\pm 5\%$  à  $\pm 10\%$  sur le principe actif.
- Ici, l'écart relatif est d'environ +11%, ce qui pourrait être considéré comme non conforme selon les critères du laboratoire.

D2 — Comparaison des méthodes En cas de doute, la méthode iodométrique serait plus fiable car :

- Elle est plus spécifique à  $\text{H}_2\text{O}_2$  (la réduction de  $\text{I}_2$  par d'autres réducteurs est moins probable qu'avec  $\text{MnO}_4^-$ ).
- La possibilité de faire un blanc matrice permet de corriger les interférences.
- La détection à l'amidon est très sensible et précise.

La permanganométrie reste plus rapide et simple, mais plus sujette aux interférences.

D3 — Nécessité de la standardisation La standardisation du  $\text{KMnO}_4$  est indispensable car :

- Le  $\text{KMnO}_4$  n'est pas un étalon primaire : il peut contenir des impuretés (dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ ) et se décomposer lentement dans l'eau.
- Sa concentration évolue avec le temps (oxydation de l'eau, lumière, température).
- Pour un dosage quantitatif en contrôle qualité, la précision sur la concentration du titrant est critique.
- L'oxalate de sodium ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) est un excellent étalon primaire : pur, stable, masse molaire précise.

#### Transition

### Transition : De la transformation chimique à la mesure physique

Dans le chapitre précédent, l'oxydo-réduction a été étudiée comme une **transformation chimique** fondée sur des échanges d'électrons : identification des couples oxydant/réducteur, calcul des nombres d'oxydation, et surtout écriture en demi-équations pour obtenir un bilan global rigoureux. Cette étape est essentielle, car elle donne le langage universel du redox : une réaction s'y comprend par *qui* cède des électrons, *qui* les capte, et *combien* d'électrons sont effectivement échangés.

Cependant, une question plus profonde se pose naturellement : comment **quantifier la « force »** d'un couple redox, c'est-à-dire sa tendance à oxyder ou à réduire, sans se limiter à des comparaisons qualitatives ? Autrement dit, peut-on associer à un système redox une **grandeur mesurable**, qui résume

l'état du milieu et permette de prévoir le sens d'évolution lorsque les concentrations (ou le pH) changent ?

## L'idée fondamentale de l'électrochimie

C'est précisément l'objet de l'**électrochimie** : relier la chimie des transferts d'électrons à une grandeur physique, le *potentiel*, mesurable à l'aide d'électrodes et d'une cellule électrochimique.

L'idée centrale est de *séparer* les deux demi-réactions sur deux électrodes :

- L'oxydation se produit à l'**anode** (pôle négatif),
- La réduction se produit à la **cathode** (pôle positif),
- Les électrons circulent alors dans un **circuit externe**.

Dans ces conditions, la réaction ne se manifeste plus seulement par une variation de composition (comme en solution homogène), mais aussi par une **différence de potentiel électrique** entre les deux électrodes.

## L'équation de Nernst : le pont entre chimie et physique

En régime d'équilibre (circuit ouvert), cette différence de potentiel dépend de la composition du milieu via l'**équation de Nernst**, qui relie le potentiel au quotient réactionnel et permet, en particulier, de faire le pont entre :

- Les potentiels standards des couples,
- Les constantes d'équilibre des réactions,
- Les conditions non standard (concentrations variables, influence du pH).

## De la prédiction qualitative à l'analyse quantitative

Ainsi, ce nouveau chapitre ne remplace pas le chapitre d'oxydo-réduction : il l'*organise* autour d'une mesure expérimentale et d'applications analytiques et biomédicales :

- **Potentiométrie** (dosages, électrodes sélectives),
- **Capteurs** biomédicaux (glucomètres, mesure de  $pO_2$ ),
- **Contrôle** de milieux oxydants/réducteurs (désinfection, corrosion).

Les couples redox et les bilans électroniques introduits auparavant deviennent alors des outils prédictifs : on ne demande plus seulement « **quelle réaction est possible ?** », mais aussi « **quelle tension en résulte, et comment cette tension varie-t-elle avec le milieu ?** »

**Ce chapitre vous donne les clés pour transformer une réaction chimique en signal mesurable et exploitable.**