

Chapitre 7.

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.

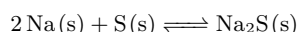
7.1. Introduction :

Transfert d'électrons entre espèces

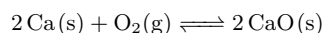
Les réactions chimiques se divisent en deux grandes familles selon un critère fondamental ; celles qui impliquent un transfert d'électrons entre les réactifs, et celles qui n'en comportent pas. Les premières sont nommées réactions d'oxydo-réduction (ou réactions redox). Leur importance technologique 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 Na^+ (charge +1) ;
- L'atome de soufre, d'abord neutre (charge 0), devient un ion 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 Na^+ , tandis que l'atome de soufre va capter ces deux électrons pour former l'ion 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 stœchiométriques. 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 ?

7.2. 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.

7.2.1. Règles pour établir le nombre d'oxydation

En générale 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 :

- 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.
- 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 hydruure (H^-), transférant ses électrons aux métaux plus électropositifs..

Cas général : +1 dans les composés covalents L'hydrogène ($\chi = 2,20$) est généralement moins électronégatif 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_2O (eau), CH_4 (méthane), HCl (acide chlorhydrique)
- NH_3 (ammoniac), H_2SO_4 (acide sulfurique)
- CH_3OH (méthanol), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucose)

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

Exception importante : -1 dans les hydrures métalliques Avec les métaux très électropositifs, l'hydrogène devient l'élément le plus électronégatif et capte un électron pour former l'ion hydrure H^- .

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 : $\chi = 2,20$

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

Hydrures typiques :

- NaH, LiH, KH (hydrures alcalins)
- CaH_2 , MgH_2 , BaH_2 (hydrures alcalino-terreux)

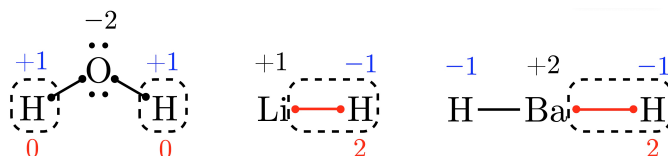


Figure 7.1 Exemples de nombres d'oxydation de l'Hydrogène.

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_2
- Exemples : NaH, CaH_2 , 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 électronégativité** qui les amène à **perdre facilement** leur unique électron de valence pour former des cations M^+ , atteignant ainsi la configuration électronique des gaz nobles.

Exemples :

- NaCl : Na = +1, K_2O : K = +1, LiOH : Li = +1
- Na_2SO_4 : Na = +1, $KMnO_4$: 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 électronégativité** favorise la **perte complète** de leurs deux électrons de valence, formant des cations M^{2+} avec une configuration électronique stable.

Exemples Métaux alcalino-terreux :

- | | | | |
|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------|
| MgO : Mg = +2 | $SrSO_4$: Sr = +2 | $ZnSO_4$: Zn = +2 | CdS : Cd = +2 |
| $CaCl_2$: Ca = +2 | $Ba(OH)_2$: Ba = +2 | $ZnCl_2$: Zn = +2 | CdO : Cd = +2 |

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** : NaF (fluorure de sodium) : F = -1 ; CaF₂ (fluorure de calcium) : F = -1
- **Composés covalents** : HF (acide fluorhydrique) : F = -1 ; CF₄ (tétrafluorure de carbone) : F = -1
- **Avec d'autres halogènes** : ClF₃ (trifluorure de chlore) : F = -1 , Cl = $+3$; BrF₅ (pentafluorure de brome) : F = -1 , Br = $+5$

À retenir : Fluor : toujours -1 dans ses composés

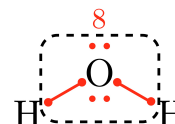
5) Oxygène : Du fluor, l'élément le plus électronégatif, à l'oxygène, son plus proche rival.

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 H₂O :

La molécule d'eau H₂O : l'oxygène forme deux liaisons O-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 .

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

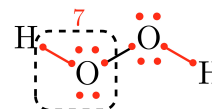


Exemples sur les oxydes et composés oxygénés : H₂O (eau), CO₂ (dioxyde de carbone), Fe₂O₃ (oxyde de fer(III)), SiO₂ (silice), CaO (chaux vive), Al₂O₃ (alumine), SO₂ (dioxyde de soufre), P₄O₁₀ (anhydride phosphorique)

Cependant, certaines exceptions notables doivent être retenues :

- **Peroxydes** (présence d'une liaison O-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 :

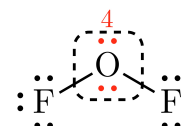
$$\text{n.o.}(\text{O}) = \underbrace{6}_{\text{é. valence O}} - \underbrace{7}_{\text{attribués}} = -1$$



Exemple des Peroxydes : On les identifie rapidement dans la formule développée. H₂O₂ (eau oxygénée), Na₂O₂ (peroxyde de sodium), BaO₂ (peroxyde de baryum), K₂O₂ (peroxyde de potassium).

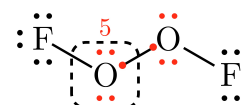
- **Composés fluorés** : Lorsque l'oxygène est lié au fluor (élément le plus électronégatif), il adopte un nombre d'oxydation positif, car c'est le fluor qui attire les électrons. Dans les fluorures, l'oxygène est placé après le fluor dans la formule chimique. dans le fluorure d'oxygène OF₂ l'oxygène est à $+2$.

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



Et pour le O₂F₂ difluorure de dioxygène le n.o de l'oxygène est $+1$.

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



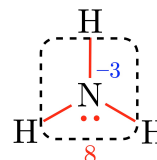
À retenir : Oxygène : -2 sauf peroxydes (-1), ou dominé par F (positif)

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 : NH_3 (ammoniac), NH_4^+ (ion ammonium), CH_3NH_2 (méthylamine), 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 :

$\boxed{-2}$: N_2H_4 (hydrazine)

$\boxed{-1}$: NH_2OH (hydroxylamine)

$\boxed{0}$: N_2 (diazote)

$\boxed{+1}$: N_2O (protoxyde d'azote)

$\boxed{+2}$: NO (monoxyde d'azote)

$\boxed{+3}$: N_2O_3 (trioxyde de diazote), NO_2^- (nitrite)

$\boxed{+4}$: NO_2 (dioxyde d'azote)

$\boxed{+5}$: N_2O_5 (pentaoxyde de diazote), NO_3^- (nitrate)

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

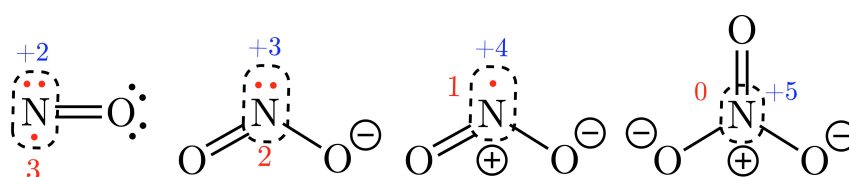


Figure 7.2 Autres exemples de nombres d'oxydation positif de l'azote

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)

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 électronégatifs (oxygène, fluor). Leur comportement varie selon leur position dans le groupe : si le fluor impose systématiquement -1 grâce à son électronégativité maximale, les autres halogènes (Cl, Br, I) montrent une diversité de nombres d'oxydation.

- **Fluor** : exclusivement -1 (élément le plus électronégatif)
- **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 : $\text{Cl} = -1$, HBr : $\text{Br} = -1$, KI : $\text{I} = -1$
 - CaCl_2 : $\text{Cl} = -1$, AlBr_3 : $\text{Br} = -1$
- **Nombres d'oxydation positifs** (avec l'oxygène) :
 - $+1$: HClO (acide hypochloreux), NaClO (hypochlorite de sodium)
 - $+3$: HClO_2 (acide chloreux), NaClO_2 (chlorite de sodium)
 - $+5$: HClO_3 (acide chlorique), KClO_3 (chlorate de potassium)
 - $+7$: HClO_4 (acide perchlorique), NaClO_4 (perchlorate 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_2O : $2(+1) + (-2) = 0$
- NH_4^+ : $(-3) + 4(+1) = +1$
- SO_4^{2-} : $(+6) + 4(-2) = -2$

À retenir : $\Sigma \text{n.o.} = \text{charge totale}$

9) Règles fondamentales

- **Élément libre** : N.O. = 0 (O_2 , Fe, S_8)
- **Ion monoatomique** : N.O. = charge ($\text{Na}^+ = +1$, $\text{Cl}^- = -1$)
- **Charge totale** : $\Sigma \text{N.O.} = \text{charge de l'espèce}$
- **Électronégativité** : L'élément le plus électronégatif 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.

7.2.1.1. 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).

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, Na^+ a un n.o. de +1, 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.

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 (exp. Fe(s) , O_2 , Cl_2) a un n.o. égal à 0.
- Un ion monoatomique a un n.o. égal à sa charge (exp. Fe^{3+} : +3 ; 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 :
 - o Le fluor a un n.o. de -1 dans ses composés.
 - o L'oxygène a en général un n.o. de -2, sauf dans les peroxydes (-1) et dans les composés avec le fluor (exp. OF_2 , où O vaut +2).
 - o L'hydrogène a en général un n.o. de +1, sauf dans les hydrures métalliques (exp. NaH , où H vaut -1).
 - o 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.

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

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

Exemple (1) : Oxyde de fer, Fe_2O_3 , Dans Fe_2O_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, MnO_4^- :

Dans 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, Fe_3O_4 :

Dans Fe_3O_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 : Fe_3O_4 peut être vu comme un oxyde mixte $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, contenant un fer(II) (Fe^{2+}) et deux fers(III) (Fe^{3+}). (une petite vérification Vérification : $(+2) + 2(+3) + 4(-2) = 0$)

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 (exp. 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 : $\text{Fe} : [\text{Ar}] 4s^2 3d^6$.

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

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

Exemple : cuivre(I) et cuivre(II)

Le cuivre neutre a pour configuration : $\text{Cu} : [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

- Pour l'ion Cu^+ (n.o. = +1) : perte de l'électron $4s$, $\text{Cu}^+ : [\text{Ar}] 3d^{10}$ (d^{10}).
- Pour l'ion Cu^{2+} (n.o. = +2) : perte de l'électron $4s$ et d'un électron $3d$, $\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^9$ (d^9).

L'état +1 conduit à d^{10} , 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 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{7+}$, etc.).

b) Interpréter la stabilité de certains états d'oxydation

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

- d^0 : sous-couche d vide (exp. Cr(VI), Mn(VII)) ;
- d^5 : sous-couche d demi-remplie (exp. Fe(III), Mn(II)) ;
- d^{10} : 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.

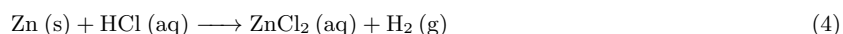
Au-delà du simple exercice de calcul, la maîtrise du nombre d'oxydation est un outil indispensable pour :

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

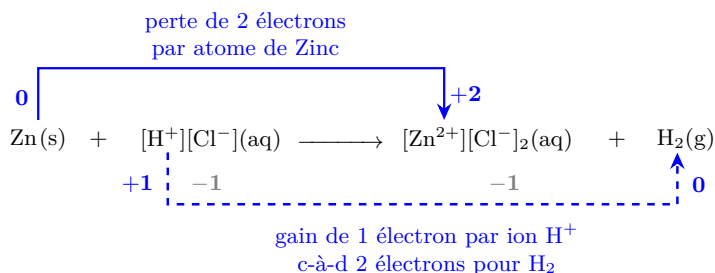


Ce coefficient stoechiométrique assure également la conservation des atomes de chlore. L'équation est maintenant parfaitement équilibrée.

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.

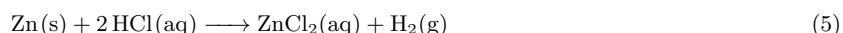


Un atome de zinc libère **2 électrons** lors de son oxydation, tandis qu'un ion hydrogène H^+ en gagne **1 électron**. Le PPCM de 2 et 1 est **2**.

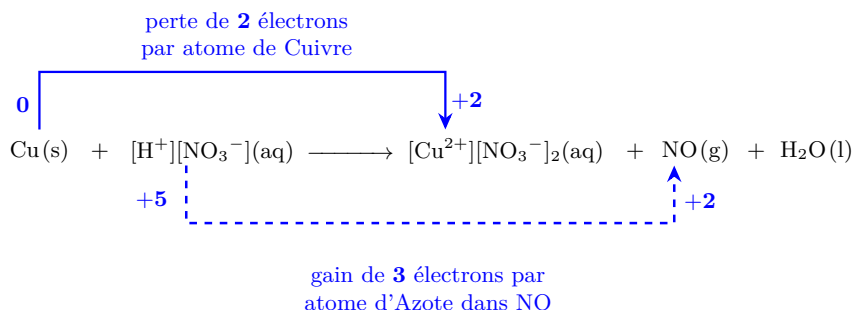
Ainsi :

- 1 atome de Zn (1×2 électrons = 2 électrons cédés)
- 2 ions H^+ (2×1 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 : $0 \rightarrow +2$ (oxydation) $\Leftrightarrow$ perte de **2** électrons.
- N dans HNO_3 : +5 $\longrightarrow$ N dans NO : +2 (réduction) $\Leftrightarrow$ gain de **3** électrons.
- N dans NO_3^- (de $\text{Cu(NO}_3)_2$) : +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 :

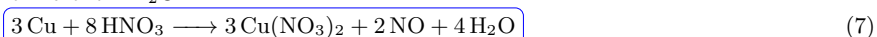
- **3 atomes de Cu** (cédant $3 \times 2 = 6 \text{ e}^-$)
- **2 atomes de N** qui sont réduits (gagnant $2 \times 3 = 6 \text{ e}^-$)

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 HNO_3
- Il faut 6 NO_3^- supplémentaires pour former 3 $\text{Cu(NO}_3)_2$
- Ces 6 NO_3^- proviennent de 6 molécules de HNO_3 supplémentaires
- Total HNO_3 : 2 (pour la réduction) + 6 (pour les contre-ions) = 8
- Les H provenant de 8NO_3^- formeront 4 H_2O

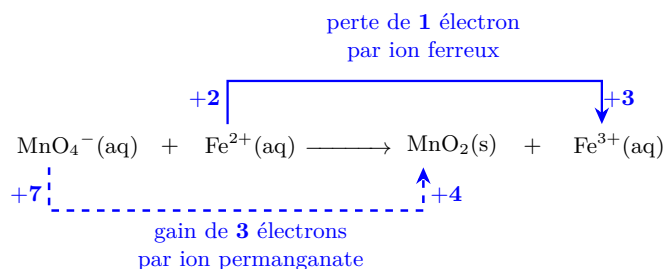


Vérification :

	Gauche		Droite
Cu	3	→	3
H	8	→	$4 \times 2 = 8$
N	8	→	$3 \times 2 + 2 = 8$
O	$8 \times 3 = 24$	→	$3 \times 6 + 2 + 4 = 24$
Charge	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 :



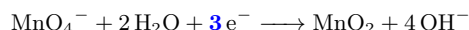
Demi-réaction :

- Mn dans MnO_4^- : $+7 \rightarrow +4$ dans $\text{MnO}_2 \Leftrightarrow$ gain de **3** électrons. Donc nous avons une Réduction :

Attention :

- À gauche, une mole de MnO_4^- contient 4 atomes d'oxygène.
- À droite, une mole de MnO_2 contient 2 atomes d'oxygène.
- Pour équilibrer l'oxygène en milieu basique, on procède comme suit :
 - On ajoute 2 molécules de H_2O 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 OH^- à droite.
- La charge est équilibrée : gauche = $-1 - 3 = -4$; droite = -4 (des 4 OH^-).

Donc c'est une réduction en milieu basique :

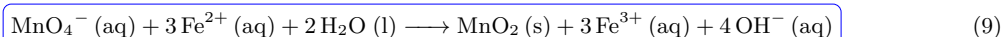


- Fe : $+2 \rightarrow +3 \Leftrightarrow$ perte de **1** électron. avec le Fer nous avons une oxydation :
 $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-$

En milieu basique, l'équilibrage nécessite l'utilisation de molécules d'eau (H_2O) et d'ions hydroxyle (OH^-) plutôt que d'ions hydrogène (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 :



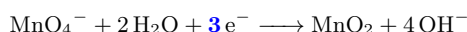
Demi-réaction :

- Mn dans MnO_4^- : $+7 \rightarrow +4$ dans $\text{MnO}_2 \Leftrightarrow$ gain de **3** électrons. Nous avons donc une réduction.

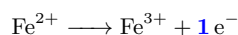
Équilibrage en milieu basique :

- À gauche, une mole de MnO_4^- contient 4 atomes d'oxygène.
- À droite, une mole de MnO_2 contient 2 atomes d'oxygène.
- Pour équilibrer l'oxygène, on ajoute 2 molécules de H_2O à gauche.
- Cela introduit 4 atomes d'hydrogène à gauche, que l'on équilibre en ajoutant 4 ions 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 :

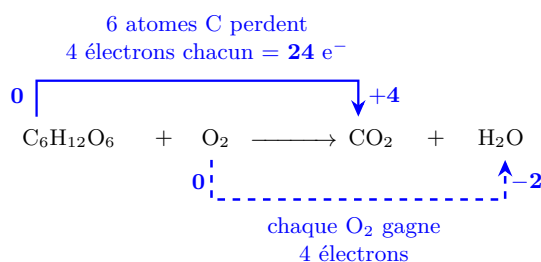
	Gauche		Droite
Mn	1	$\rightarrow$	1
Fe	3	$\rightarrow$	3
O	$4 + 2 = 6$	$\rightarrow$	$2 + 4 = 6$
H	4	$\rightarrow$	4
Charge	$-1 + 3(2) = +5$	$\rightarrow$	$3(+3) + 4(-1) = +5$

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 O_2 : $0 \rightarrow -2$ dans H_2O et 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 O_2 gagne 4 électrons (2 atomes O $\times$ 2 e⁻/atome)
- Pour gagner 24 électrons, il faut $24/4 =$ **6 molécules de O_2**

Réaction globale :



Vérification :

	Gauche		Droite
C	6	$\rightarrow$	6
H	12	$\rightarrow$	12
O	$6 + 12 = 18$	$\rightarrow$	$12 + 6 = 18$

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 K_2O , Cl dans HCl , O dans Na_2O_2 , H dans CaH_2 , N dans NH_3 , S dans H_2SO_4 .

Correction

- a) K dans K_2O : K est alcalin $\Rightarrow$ +1
- b) Cl dans HCl : H = +1, donc Cl = -1

- c) O dans Na_2O_2 : peroxydé $\Rightarrow -1$
- d) H dans CaH_2 : hydrure métallique $\Rightarrow -1$
- e) N dans NH_3 : H = +1, donc $3(+1) + x = 0 \Rightarrow x = -3$
- f) S dans H_2SO_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 :

FeCl_3 , KMnO_4 , Cr_2O_3 , Cu_2O , AgNO_3 , ZnSO_4 .

Correction :

- a) FeCl_3 : $3(-1) + x = 0 \Rightarrow +3$
- b) KMnO_4 : K = +1, $4(-2) + 1 + x = 0 \Rightarrow x = +7$
- c) Cr_2O_3 : $3(-2) + 2x = 0 \Rightarrow x = +3$
- d) Cu_2O : $(-2) + 2x = 0 \Rightarrow x = +1$
- e) AgNO_3 : $\text{NO}_3^- = -1$, donc Ag = +1
- f) ZnSO_4 : $\text{SO}_4^{2-} = -2$, donc 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 :

- Na(s) : 0 $\rightarrow$ +1 dans NaCl (augmente de +1)
- $\text{Cl}_2\text{(g)}$: 0 $\rightarrow$ -1 dans 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 HCl $\rightarrow$ +1 dans H_2O (inchangé)
- Cl : -1 dans HCl $\rightarrow$ -1 dans NaCl (inchangé)
- Na : +1 dans NaOH $\rightarrow$ +1 dans NaCl (inchangé)
- O : -2 dans NaOH $\rightarrow$ -2 dans H_2O (inchangé)

— Conclusion : Ce n'est PAS une réaction redox

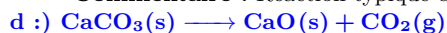
— Explication :

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

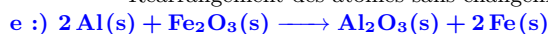
c) : $\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$

— Analyse des nombres d'oxydation :

- $\text{Zn(s)} : 0 \rightarrow +2$ dans ZnCl_2 (augmente de +2)
- $\text{H} : +1$ dans $\text{HCl} \rightarrow 0$ dans H_2 (diminue de 1)
- $\text{Cl} : -1$ dans $\text{HCl} \rightarrow -1$ dans 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.



- **Analyse des nombres d'oxydation** :
 - $\text{Ca} : +2$ dans $\text{CaCO}_3 \rightarrow +2$ dans CaO (inchangé)
 - $\text{C} : +4$ dans $\text{CaCO}_3 \rightarrow +4$ dans CO_2 (inchangé)
 - $\text{O} : -2$ dans $\text{CaCO}_3 \rightarrow -2$ dans CaO et 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



- **Analyse des nombres d'oxydation** :
 - $\text{Al(s)} : 0 \rightarrow +3$ dans Al_2O_3 (augmente de +3)
 - $\text{Fe} : +3$ dans $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 0$ dans Fe(s) (diminue de 3)
 - $\text{O} : -2$ dans $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow -2$ dans Al_2O_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** : Fe_2O_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 :

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

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

a) $\text{Mg(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{MgO(s)}$

Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- $\text{Mg(s)} : 0$
- $\text{O}_2\text{(g)} : 0$
- $\text{MgO} : \text{Mg} = +2, \text{O} = -2$

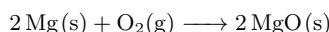
Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

- $\text{Mg} : 0 \rightarrow +2$ (oxydation, perd 2 e^-)
- $\text{O} : 0 \rightarrow -2$ (réduction, gagne 2 e^- par atome, donc 4 e^- par molécule O_2)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Perte : Mg perd 2 e^-
- Gain : O_2 gagne 4 e^-
- PPCM = 4

Étape 4 : Ajouter les coefficients



Vérification :

- $\text{Mg} : 2$ atomes de chaque côté .
- $\text{O} : 2$ atomes de chaque côté .

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

b) $\text{Al(s)} + \text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{AlCl}_3\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$

Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- $\text{Al(s)} : 0$
- $\text{HCl} : \text{H} = +1, \text{Cl} = -1$
- $\text{AlCl}_3 : \text{Al} = +3, \text{Cl} = -1$
- $\text{H}_2 : 0$

Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

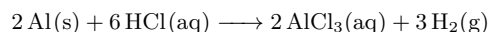
- $\text{Al} : 0 \rightarrow +3$ (oxydation, perd 3 e^-)
- $\text{H} : +1 \rightarrow 0$ (réduction, gagne 1 e^- par atome, donc 2 e^- par molécule H_2)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Perte : Al perd 3 e^-
- Gain : 2H^+ gagnent 2 e^- (pour former H_2)
- PPCM = 6

Étape 4 : Ajouter les coefficients

- Multiplier Al par 2 : 2Al perdent 6 e^-
- Multiplier HCl par 6 : 6H^+ gagnent 6 e^- (pour former 3H_2)



Vérification :

- $\text{Al} : 2$ atomes .
- $\text{Cl} : 6$ atomes de chaque côté .
- $\text{H} : 6$ atomes de chaque côté .

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

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

Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation

- $\text{Cu(s)} : 0$
- $\text{AgNO}_3 : \text{Ag} = +1, \text{N} = +5, \text{O} = -2$
- $\text{Cu(NO}_3)_2 : \text{Cu} = +2, \text{N} = +5, \text{O} = -2$
- $\text{Ag(s)} : 0$

Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

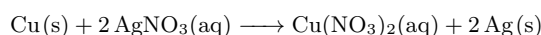
- $\text{Cu} : 0 \rightarrow +2$ (oxydation, perd 2 e^-)
- $\text{Ag} : +1 \rightarrow 0$ (réduction, gagne 1 e^-)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Perte : Cu perd 2 e^-
- Gain : Ag^+ gagne 1 e^-
- PPCM = 2

Étape 4 : Ajouter les coefficients

- Multiplier Ag par 2 : 2Ag^+ gagnent 2 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) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ **Étape 1 : Déterminer les nombres d'oxydation**

- Fe_2O_3 : Fe = +3, O = -2
- CO : C = +2, O = -2
- Fe(s) : 0
- CO_2 : C = +4, O = -2

Étape 2 : Identifier les atomes qui changent

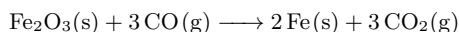
- Fe : +3 $\rightarrow$ 0 (réduction, gagne 3 e⁻ par atome, donc 6 e⁻ pour 2 atomes)
- C : +2 $\rightarrow$ +4 (oxydation, perd 2 e⁻)

Étape 3 : Équilibrer les électrons

- Gain : 2 Fe³⁺ gagnent 6 e⁻
- Perte : C²⁺ perd 2 e⁻
- PPCM = 6

Étape 4 : Ajouter les coefficients

- Multiplier CO par 3 : 3 C²⁺ perdent 6 e⁻

**Vérification :**

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

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

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

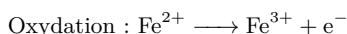
Techniques avancées pour l'exercice 5 :

- **Milieu acide :** Équilibrer O avec H₂O et H avec H⁺
- **Milieu basique :**
 - Équilibrer comme en milieu acide
 - Ajouter OH⁻ des deux côtés pour neutraliser H⁺
 - Simplifier H⁺ + OH⁻ $\longrightarrow$ H₂O
- 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**

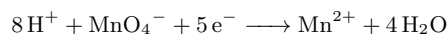
Méthode des demi-réactions :

Demi-réactions :



Équilibrage de la réduction :

- O : Ajouter 4 H₂O à droite : $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- H : Ajouter 8 H⁺ à gauche : $8 \text{H}^+ + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- Charge : Gauche = +7, Droite = +2, Donc on ajoute 5 e⁻ à gauche



Combinaison (PPCM = 5) :

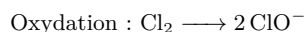
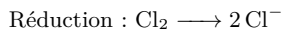
- Oxydation $\times 5$: $5 \text{Fe}^{2+} \longrightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + 5 \text{e}^-$
- Addition : $5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ + \text{MnO}_4^- \longrightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Réponse : $5 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow 5 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

b) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ en milieu basique

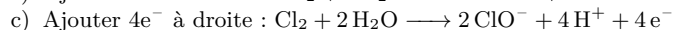
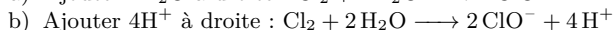
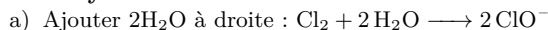
Il s'agit d'une dismutation : Cl_2 est à la fois oxydé et réduit.

Demi-réactions :

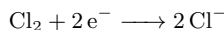


Équilibrage en milieu basique :

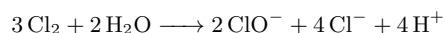
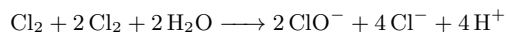
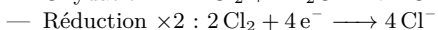
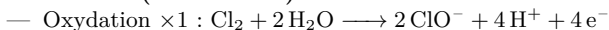
Pour l'oxydation :



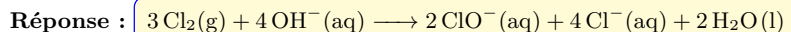
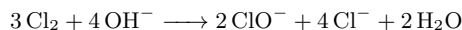
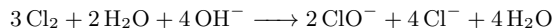
Pour la réduction :



Combinaison (PPCM = 4) :



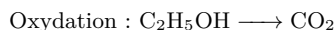
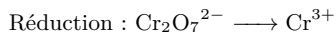
Conversion en milieu basique :



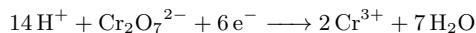
c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g})$ en milieu acide

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

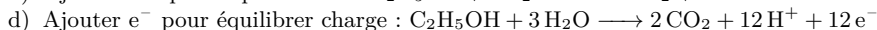
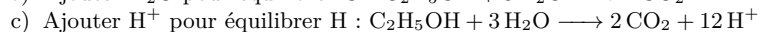
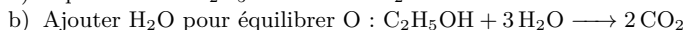
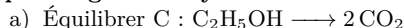
Demi-réactions :



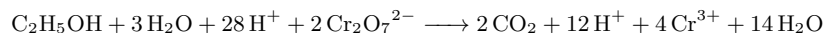
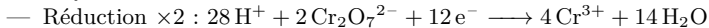
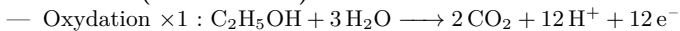
Équilibrage de la réduction (déjà vu) :



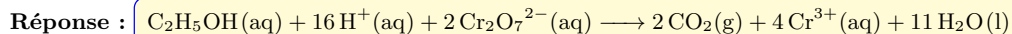
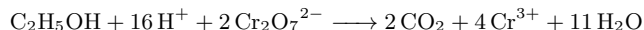
Équilibrage de l'oxydation :



Combinaison (PPCM = 12) :

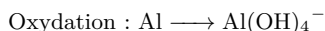


Simplification :



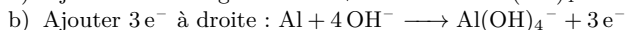
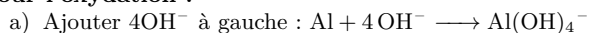
d) $\text{Al}(\text{s}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq})$ en milieu basique

Demi-réactions :

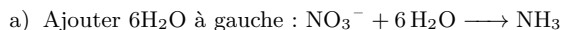


Équilibrage en milieu basique :

Pour l'oxydation :



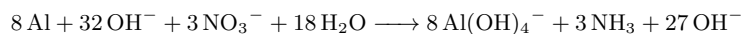
Pour la réduction :



- b) Ajouter 9OH^- à droite : $\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$
 c) Ajouter 8e^- à gauche : $\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$

Combinaison (PPCM = 24) :

- Oxydation $\times 8$: $8\text{Al} + 32\text{OH}^- \longrightarrow 8\text{Al}(\text{OH})_4^- + 24\text{e}^-$
 — Réduction $\times 3$: $3\text{NO}_3^- + 18\text{H}_2\text{O} + 24\text{e}^- \longrightarrow 3\text{NH}_3 + 27\text{OH}^-$



Simplification :

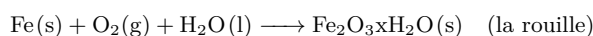


Réponse : $8\text{Al}(\text{s}) + 3\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 18\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 8\text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + 3\text{NH}_3(\text{aq})$

Problèmes :

Problème 1 : Oxydation du fer dans l'eau

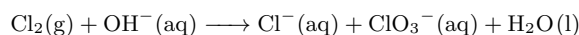
Le fer peut se corroder en présence d'eau et d'oxygène selon la réaction :



- 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^-

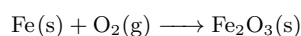
Problème 3 : Titrage redox médical

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 :

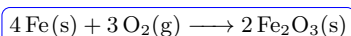
- $\text{Fe}(\text{s})$: 0
 — O_2 : 0
 — Fe_2O_3 : $\text{Fe} = +3$, $\text{O} = -2$

Changements :

- Fe : $0 \rightarrow +3$ (perd 3e^- par atome, donc 12e^- pour 4 atomes)
 — O : $0 \rightarrow -2$ (gagne 2e^- par atome, donc 12e^- pour 6 atomes d'oxygène, soit 3 O_2)

PPCM = 12 :

- Multiplier Fe par 4 : perd 12e^-
 — Multiplier O_2 par 3 : gagne 12e^-



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 ($0 \rightarrow +3$) et l'oxygène se réduit ($0 \rightarrow -2$).

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 : $4 \text{ mol Fe} \rightarrow 2 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$

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

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

4. Volume de O_2 nécessaire :

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

D'après l'équation : $4 \text{ mol Fe} \rightarrow 3 \text{ mol O}_2$

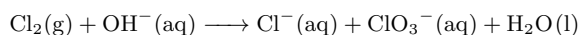
$$n(\text{O}_2) = 0,179 \times \frac{3}{4} = 0,134 \text{ mol}$$

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

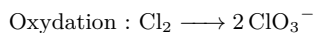
$$V(\text{O}_2) = 0,134 \times 22,4 = \boxed{3,00 \text{ L}}$$

Problème 2 : Dismutation du chlore

1. Équilibrage :

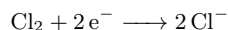


Demi-réactions :

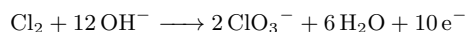
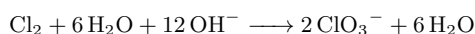
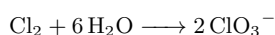
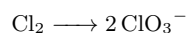


Équilibrage en milieu basique :

— Réduction :

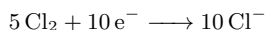


— Oxydation (méthode systématique : équilibrer O avec H_2O , H avec OH^- , puis la charge avec e^-) :

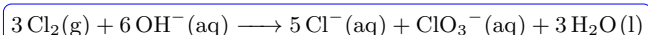
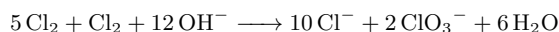
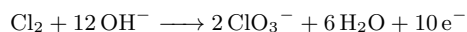


PPCM = 10 :

— Réduction $\times 5$:

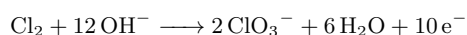


— Oxydation $\times 1$:

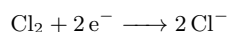


2. Demi-réactions :

— Oxydation :



— Réduction :



3. Rôle du chlore :

Le chlore est à la fois oxydant (se réduit en Cl^-) et réducteur (s'oxyde en ClO_3^-). C'est une **dismutation**.

4. Volume de Cl₂ 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 Cl₂ → 1 mol ClO₃⁻

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

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

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

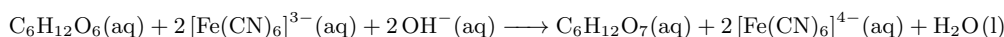
Problème 3 : Titrage redox médical – Dosage du glucose sanguin

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.

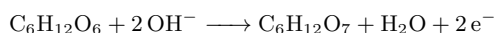
Équilibrage de la réaction

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.

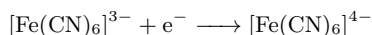


Demi-réactions (milieu basique)

— 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

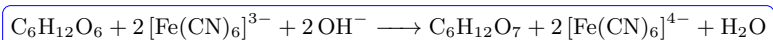
- **Atomes** : C (6=6), H (12=12+2-2), O (6+2=7+1), Fe (2=2), CN (12=12).
- **Charges** : Gauche : $2 \times (-3) + (-2) = -8$; Droite : $2 \times (-4) = -8$.

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.

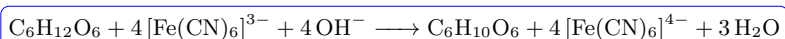
La réaction bilan est :



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.

7.3. Méthode des demi-réactions pour équilibrer les équations redox

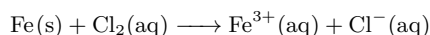
7.3.1. Pourquoi est-ce si difficile d'équilibrer les réactions redox ?

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.

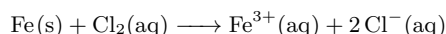
Observation (laboratoire) :

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

Écriture directe (incorrecte) :



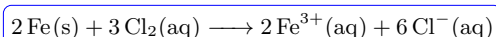
Correction intuitive (toujours incorrecte) :



	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**.

7.3.2. 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.

7.3.3. 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 :

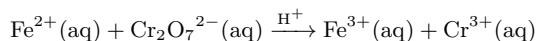
- Soit l'**oxydation** : perte d'électrons
- Soit la **réduction** : gain d'électrons

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 « 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 H^+ pour équilibrer l'équation.

Attention

Attention aux notations :

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

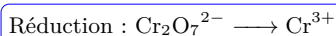
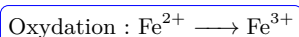
En milieu acide, on peut utiliser H^+ et H_2O librement.

Étape 1 : Identifier et séparer les deux demi-réactions

Analyse des nombres d'oxydation :

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

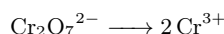
On écrit donc les demi-réactions brutes :



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 (Cr_2) mais seulement 1 à droite

Correction : On met un coefficient 2 devant Cr^{3+}



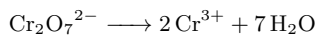
Étape 3 : Équilibrer l'oxygène avec H_2O

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

- À gauche : 7 atomes d'oxygène (dans Cr_2O_7)
- À droite : 0 atome d'oxygène

Règle : On ajoute des molécules d'eau (H_2O) du côté qui manque d'oxygène.

Application : Puisqu'il manque 7 O à droite, on ajoute 7 H_2O à droite :



Chaque H_2O apporte 1 atome d'oxygène, donc 7 H_2O apportent 7 O.

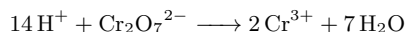
Étape 4 : Équilibrer l'hydrogène avec H^+

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 H_2O)

Règle : En milieu acide, on utilise des ions H^+ pour équilibrer l'hydrogène.

Application : On ajoute 14 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 :

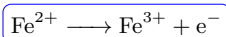


Calcul des charges :

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

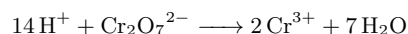
Règle : On ajoute des électrons (e^-) du côté le plus positif.

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



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

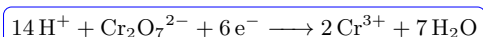
Pour la réduction du chrome :



Calcul détaillé des charges :

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

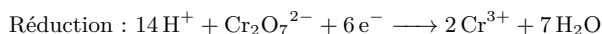
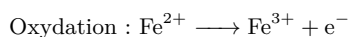
Application : La gauche est plus positive de 6 unités, on ajoute 6 électrons à gauche :



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

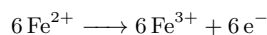
Étape 6 : Combiner les deux demi-réactions

Nous avons maintenant deux demi-réactions parfaitement équilibrées :

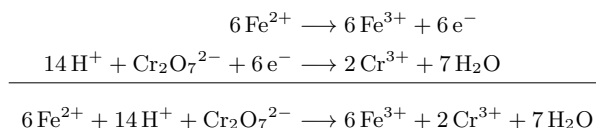


Problème : Le nombre d'électrons ne correspond pas (1 dans l'oxydation, 6 dans la réduction).

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

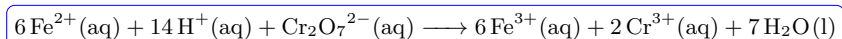


Maintenant, additionnons les deux équations :



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 :

- Séparer** en oxydation et réduction
- Équilibrer les atomes** (sauf H et O)
- Équilibrer O** avec H_2O
- Équilibrer H** avec H^+
- Équilibrer la charge** avec e^-
- 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

7.3.4. 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 :

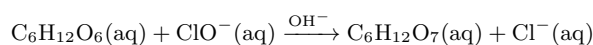
- **Systématique** : Une même procédure s'applique à toutes les réactions d'oxydoréduction. La question « par où commencer ? » disparaît : la démarche est stable et structure le raisonnement.
- **Infailible (si la procédure est respectée)** : En suivant les étapes dans l'ordre, puis en **vérifiant** 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.

7.3.5. 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 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^- » 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^- et H_2O , mais ils peuvent s'annuler dans l'équation bilan nette.

Attention

Notations et contexte médical :

- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: Glucose (forme aldéhyde, réducteur)
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$: Acide gluconique (forme acide carboxylique)
- ClO^- : Ion hypochlorite (oxydant, présent dans l'eau de Javel)
- Cl^- : Ion chlorure (produit de réduction)

En milieu basique, on utilise préférentiellement OH^- et H_2O pour équilibrer les atomes d'hydrogène et d'oxygène (au niveau des demi-réactions).

Étape 1 : Identifier et séparer les deux demi-réactions

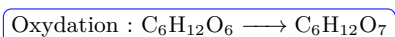
Analyse des nombres d'oxydation :

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^- à -1 dans Cl^- , 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 2e^-)
Chlore (dans ClO^-)	+1	-1 dans Cl^-	Réduction (gain de 2e^-)

On écrit donc les demi-réactions brutes :

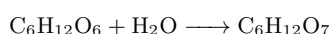


Étape 2 : Équilibrer les atomes autres que H et O

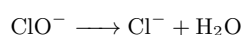
- **Pour le glucose** : La chaîne carbonée reste inchangée (6C, 12H). Seul un atome d'oxygène est ajouté.
- **Pour l'hypochlorite** : Le chlore est déjà équilibré (1 atome de chaque côté).

Étape 3 : Équilibrer l'oxygène avec H_2O

- **Oxydation (glucose)** : 6 O à gauche, 7 O à droite $\Rightarrow$ ajouter 1 H_2O à gauche :

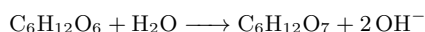


- **Réduction (hypochlorite)** : 1 O à gauche, 0 à droite $\Rightarrow$ ajouter 1 H_2O à droite :

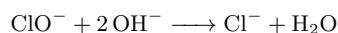


Étape 4 : Équilibrer l'hydrogène avec OH^- (spécifique au milieu basique)

- **Oxydation** : à l'étape 3, on a 14 H à gauche et 12 H à droite $\Rightarrow$ ajouter 2 OH^- à droite :

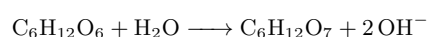


- **Réduction** : à l'étape 3, on a 0 H à gauche et 2 H à droite $\Rightarrow$ ajouter 2 OH^- à gauche :

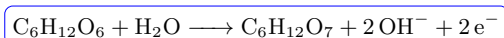


Étape 5 : Équilibrer la charge avec e^-

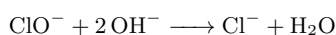
Pour l'oxydation du glucose :



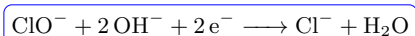
Charges : gauche 0, droite -2 $\Rightarrow$ ajouter 2 électrons à droite :



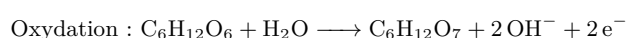
Pour la réduction de l'hypochlorite :



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

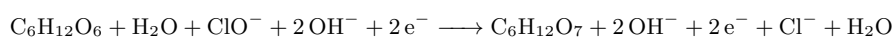


Étape 6 : Combiner les deux demi-réactions



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

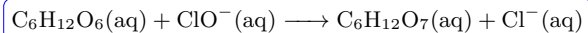
Addition :



Simplification :

- Les 2 e^- s'annulent.
- Les 2 OH^- s'annulent.
- 1 H_2O 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** : ClO^- a une charge de -1
- **Droite** : Cl^- a une charge de -1

Explication pédagogique

- Au niveau des demi-réactions, OH^- , H_2O et 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 H_2O et OH^- , mais l'équation bilan finale doit toujours être validée par :

- la **conservation de la matière**;
- la **conservation de la charge**.

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

7.3.6. Autre application : dosage/redox du H_2O_2 par MnO_4^- en milieu basique :

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est un oxydant/réducteur **amphotère** en redox : selon le partenaire et le pH, il peut s'oxyder en O_2 ou se réduire en H_2O . Le permanganate MnO_4^- est un oxydant fort, mais ses **produits de réduction dépendent fortement du pH**.

Remarque : En milieu acide, MnO_4^- se réduit souvent en Mn^{2+} (solution). En milieu basique ou neutre, MnO_4^- se réduit typiquement en $MnO_2(s)$ (précipité brun). Donc : **changer le pH change l'équation-bilan et la stœchiométrie**.

Énoncé (milieu basique)

On étudie la réaction redox entre MnO_4^- et H_2O_2 en milieu basique (présence de OH^-). On s'attend à observer :

- Disparition progressive de la couleur violette du permanganate.
- Apparition possible d'un précipité brun de $MnO_2(s)$.
- Dégagement gazeux de O_2 .

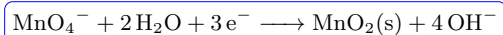
Objectif Équilibrer la réaction en milieu basique par la méthode des demi-équations.

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

- Dans MnO_4^- , le Mn est à l'état d'oxydation +VII.
- Dans MnO_2 , le Mn est à +IV : **réduction** (gain d'électrons).
- Dans H_2O_2 , l'oxygène est à -I; dans O_2 , il est à 0 : **oxydation** (perte d'électrons).

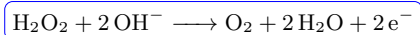
Étape 2 : Écrire les demi-équations en milieu basique

(A) Demi-équation de réduction : $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s})$ On équilibre en milieu basique en n'utilisant que H_2O et 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 : $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2$

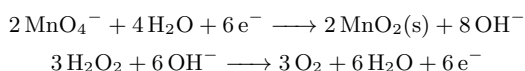


Vérification rapide : O (4=4), H (4=4), charge gauche -2 et droite -2 .

Étape 3 : Mettre au même nombre d'électrons

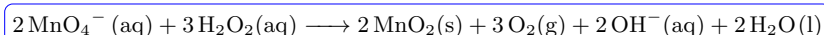
PPCM(3,2)=6.

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



Étape 4 : Additionner et simplifier

On additionne, puis on simplifie les espèces communes (e^- , OH^- , H_2O) :



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 2OH^-) = 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 H_2O_2 est **oxydé** en O_2 : on peut donc observer un dégagement gazeux.
- Le milieu basique apparaît dans l'équation via OH^- et H_2O (pas de H^+).

7.3.7. 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 H^+** dans l'équation finale (milieu basique).

Principe directeur (méthode de référence). La stratégie la plus fiable consiste à équilibrer d'abord chaque demi-équation **comme en milieu acide** (en utilisant H_2O puis H^+), puis à **convertir** en milieu basique en éliminant les H^+ à l'aide de OH^- . Cette approche sépare clairement :

- l'**équilibre atomique** (matière) ;
- l'**équilibre électrique** (charge, via e^-) ;
- l'**adaptation au milieu** (basique : OH^- autorisé, H^+ interdit au final).

Les 6 étapes (version robuste et standardisable).

- 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^-).
- Équilibrer tous les atomes sauf H et O.**
Ajuster les coefficients stœchiométriques pour conserver chaque élément **autre que H et O**.
 - **Conseil** : conserver les groupements qui restent intacts (ex. SO_4^{2-} , NO_3^-) si pertinent.
 - **Piège** : toucher à H/O trop tôt déclenche souvent une cascade d'erreurs.
- Équilibrer l'oxygène avec H_2O .**
Ajouter des molécules H_2O du côté déficitaire en atomes O, jusqu'à égalité du nombre de O.

d) **Équilibrer l'hydrogène provisoirement avec H^+ .**

Ajouter des ions H^+ du côté déficitaire en atomes H, jusqu'à égalité du nombre de H.

Remarque cruciale : l'apparition de 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 H^+ présent, ajouter exactement **un OH^- des deux côtés** de la demi-équation.

— Remplacer chaque paire $H^+ + OH^-$ par H_2O .

— Simplifier ensuite les H_2O apparaissant des deux côtés (soustraction stœchiométrique).

(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 H_2O , parfois 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 H^+ dans l'équation globale (milieu basique).

— Coefficients entiers minimaux (simplification par un facteur commun).

Pièges spécifiques au milieu basique (diagnostic et prévention).

— **OH^- 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_2O 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^+ 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 (fiabes, orientés procédure).

— « **Acide d'abord**, basique ensuite : H_2O puis H^+ , puis OH^- pour éliminer H^+ . »

— « En basique, H^+ est **interdit à la fin**. »

— « Si O est faux, regarder H_2O ; si H est faux, regarder la conversion H^+/OH^- . »

— « Vérifier : atomes $\rightarrow$ charges $\rightarrow$ 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^- et de H^+) fait partie intégrante de la rigueur scientifique attendue en sciences biomédicales.

7.4. Mise à profit des titrages d'oxydoréduction en chimie analytique

7.4.1. 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 stœchiométrie 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_a 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.

7.4.1.1. Éléments clés d'un titrage redox réussi

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

- Stœchiométrie unique et constante** : une seule réaction principale doit dominer, avec une équation-bilan bien définie dans les conditions opératoires.
- Cinétique suffisamment rapide** : après chaque addition de titrant, la réaction doit être pratiquement achevée à l'échelle du temps de manipulation.
- 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.

7.4.1.2. 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.

7.4.2. Exemple paradigmatique : dosage de Fe^{2+} par le permanganate

7.4.2.1. Contexte analytique

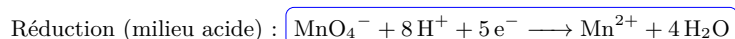
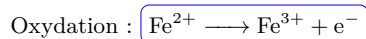
Le dosage des ions fer(II) par le permanganate est un exemple canonique car il combine :

- 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 MnO_4^- est un oxydant fort dont les produits de réduction dépendent du milieu : en milieu acide, il peut être réduit jusqu'à Mn^{2+} (solution incolore ou très faiblement colorée).

7.4.2.2. Fondements réactionnels

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



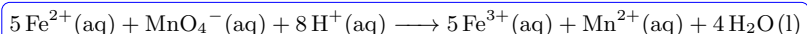
Important

Rôle du milieu acide (points conceptuels).

- Il fournit les H^+ nécessaires à la demi-réaction de réduction du permanganate.
- Il oriente le devenir du manganèse vers Mn^{2+} plutôt que vers $MnO_2(s)$ (précipité brun) qui rendrait l'analyse moins nette.
- Il limite certaines hydrolyses/complexations et contribue à stabiliser les espèces dissoutes dans des conditions reproductibles.

7.4.2.3. 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 Fe^{2+} sont présents, l'ion MnO_4^{-} ajouté est consommé et la coloration disparaît. Au voisinage de l'équivalence, la première trace de MnO_4^{-} en excès confère une teinte rose-violette persistante : c'est le **point final** (pratique) du titrage.

7.4.3. Procédure analytique : logique de l'échantillon solide vers le résultat

7.4.3.1. Chaîne opératoire typique (échantillon solide)

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

- Mise en solution (dissolution)** : transformation du solide en espèces dissoutes (souvent par attaque acide).
- Ajustement d'état d'oxydation** : conversion préalable de tout le fer en Fe^{2+} (si nécessaire), afin que l'analyte titré soit une forme unique.
- Clarification** : filtration/centrifugation pour retirer les insolubles et les excès de réactifs solides.
- Titration** : addition progressive du titrant KMnO_4 sous agitation, jusqu'au point final.
- 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 Fe^{3+} avant le titrage, elle n'est pas comptabilisée comme Fe^{2+} à oxyder : le volume de permanganate consommé diminue et la teneur en fer est **sous-estimée**.

7.4.3.2. Relation de calcul à l'équivalence

Soit C_T la concentration du titrant MnO_4^{-} et V_{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_{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.

7.4.3.3. 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_{ech} est :

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

7.4.4. Aspects critiques, sources d'erreurs et bonnes pratiques

7.4.4.1. Facteurs chimiques (sélectivité et réactions parasites)

- Réducteurs/oxydants concomitants** : toute espèce capable de réagir avec 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 Fe^{3+} ou Fe^{2+} et influencer la vitesse ou la propreté du virage.

7.4.4.2. 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.

7.4.4.3. 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.

7.4.4.4. Exemples avec corrigé :

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

On titre $V_P = 25,0$ mL d'une solution contenant Fe^{2+} . Le titrant est KMnO_4 de concentration $C_T = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 12,5$ mL.

Calcul

$$\begin{aligned}n(\text{MnO}_4^-) &= C_T V_{\text{eq}} = 2,00 \times 10^{-2} \times 12,5 \times 10^{-3} = 2,50 \times 10^{-4} \text{ mol} \\n(\text{Fe}^{2+}) &= 5 n(\text{MnO}_4^-) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol} \\C(\text{Fe}^{2+}) &= \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{V_P} = \frac{1,25 \times 10^{-3}}{25,0 \times 10^{-3}} = \boxed{5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}}\end{aligned}$$

Exemple 2 : pourcentage massique (solide)

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

$$\begin{aligned}n_{\text{tot}} &= n_P \frac{V_{\text{tot}}}{V_P} = 1,25 \times 10^{-3} \times \frac{100,0}{25,0} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \\m(\text{Fe}) &= n_{\text{tot}} M(\text{Fe}) = 5,00 \times 10^{-3} \times 55,85 = 2,79 \times 10^{-1} \text{ g} \\w(\text{Fe}) &= 100 \times \frac{0,279}{0,500} = \boxed{55,8\%}\end{aligned}$$

7.4.5. 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.

Ces quatre étapes constituent une méthode universelle applicable à tout dosage redox. Pour maîtriser cette démarche systématique, les exercices suivants proposent l'analyse complète de différents systèmes redox rencontrés en pratique clinique et pharmaceutique (vitamine C, eau oxygénée, thiols).

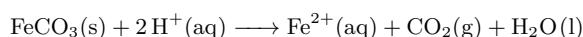
Les corrigés détaillés, utilisant les notations IUPAC et SI (Système international d'unités) cohérentes avec le cours, permettent une auto-évaluation rigoureuse et la préparation aux contrôles continus.

7.4.6. Exercices et application :

Exercice

On souhaite déterminer la teneur en fer d'un échantillon de minerai de sidérite (principalement FeCO_3) contenant également des impuretés. Pour cela, on procède selon le protocole suivant :

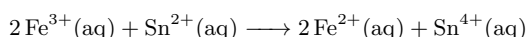
1. On dissout 1,50 g de l'échantillon solide dans de l'acide sulfurique concentré, ce qui provoque la réaction :



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

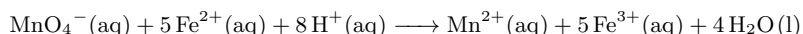
2. Pour s'assurer que tout le fer est sous forme Fe^{2+} avant le titrage, on ajoute une solution de chlorure

d'étain(II) (SnCl_2) en excès, qui réduit les ions Fe^{3+} selon :



3. L'excès de Sn^{2+} est ensuite éliminé par ajout de chlorure de mercure(II) (HgCl_2) qui donne un précipité blanc de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ sans oxyder les ions 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 (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 $V_{eq} = 10,4 \text{ mL}$.

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 MnO_4^- ayant réagi à l'équivalence.
- (3)- En déduire la quantité de matière de Fe^{2+} présente dans le prélèvement de 20,0 mL.
- (4)- Calculer la concentration $C_{\text{Fe}^{2+}}$ en ions 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_{Fe} présente dans l'échantillon initial de 1,50 g.
- (2)- Calculer le pourcentage massique en fer $w(\text{Fe})$ dans le minerai.

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

- (1)- On suppose maintenant que le minerai est de la sidérite pure (FeCO_3). Calculer la masse théorique de fer contenue dans 1,50 g de 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 SnCl_2 est une étape critique. Quel serait l'effet sur le résultat du titrage si :
 - (i) L'ajout de SnCl_2 était insuffisant et que des ions Fe^{3+} restaient dans la solution avant le titrage ?
 - (ii) L'étape d'élimination de l'excès de Sn^{2+} par HgCl_2 était mal réalisée et qu'une partie des ions 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 FeCO_3 , calculer la masse de sidérite correspondant à la quantité de fer dosée.
- (2)- En déduire le pourcentage massique (ou titre) en FeCO_3 dans l'échantillon de minerai.

Solution : Titrage redox d'un minerai de fer

Cet exercice illustre une méthode analytique classique pour déterminer la teneur en fer dans un minerai. 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 minerai dans l'acide
- b) **Réduction** de tout le fer en Fe^{2+}
- c) **Titration** par permanganate de potassium
- d) **Calculs** de concentration et de pureté

Solution

Partie 1 : Détermination de la concentration en fer(II) (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 MnO_4^- : Mn a un d.o. de +7
 - Dans 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 H_2O :

— Côté gauche : 4 O dans MnO_4^-

— Côté droit : 0 O

— On ajoute 4 H_2O à droite : $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

f) Équilibrer les atomes d'hydrogène en ajoutant H^+ :

— Côté droit : 8 H dans 4 H_2O

— Côté gauche : 0 H

— On ajoute 8 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 :

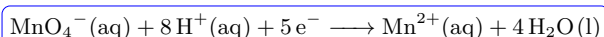
— Côté gauche : -1 (de MnO_4^-) + $+8$ (de 8 H^+) = $+7$

— Côté droit : $+2$ (de Mn^{2+}) + 0 (de H_2O) = $+2$

— 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 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 :

$$\begin{aligned} n(\text{MnO}_4^-) &= C_r \times V_{eq} \\ &= 0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10,4 \cdot 10^{-3} \text{ L} \\ &= 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Vérification des ordres de grandeur :

— $C_r = 0,025 \text{ mol/L}$: Concentration du réactif titrant (ici, le permanganate de potassium).

— $V_{eq} = 10,4 \text{ mL} = 0,0104 \text{ L}$: volume raisonnable

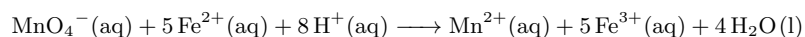
— Produit : $0,025 \times 0,0104 \approx 0,000260$: cohérent

$$n(\text{MnO}_4^-) = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Question 1.3 : Quantité de matière de Fe^{2+} dans le prélèvement

Étape cruciale : Utiliser la stœchiométrie de la réaction de titrage.

Rappel de l'équation bilan :



Analyse des coefficients stœchiométriques :

— 1 molécule de MnO_4^- réagit avec 5 ions Fe^{2+}

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

Calcul :

$$\begin{aligned}n(\text{Fe}^{2+}) &= 5 \times n(\text{MnO}_4^-) \\&= 5 \times 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\&= 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donc : Dans les 20,0 mL prélevés, il y a $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions fer(II).

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

Étape 1 : Calculer la quantité totale de 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 :

$$\begin{aligned}n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) &= n(\text{Fe}^{2+})_{\text{dans } 20 \text{ mL}} \times \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{prélèvement}}} \\&= 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{250,0 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} \\&= 1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\end{aligned}$$

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

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

Application :

$$\begin{aligned}C_{\text{Fe}^{2+}} &= \frac{n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+})}{V_{\text{fiole}}} \\&= \frac{1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{250,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \quad (\text{conversion mL en L}) \\&= 0,065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

Arrondissement significatif : Les données ont 3 chiffres significatifs (1,50 g ; 0,0250 mol/L ; 10,4 mL), donc :

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,065 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 :

$$\begin{aligned}m_{\text{Fe}} &= n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) \times M(\text{Fe}) \\&= 1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 0,907 \text{ g}\end{aligned}$$

Vérification :

- $n_{\text{Fe}} \approx 0,01625 \text{ mol}$
- $M_{\text{Fe}} \approx 55,85 \text{ g/mol}$
- Produit $\approx 0,907 \text{ g}$: cohérent

$$m_{\text{Fe}} = 0,907 \text{ g}$$

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 :

$$\begin{aligned} w(\text{Fe}) &= \frac{0,907 \text{ g}}{1,50 \text{ g}} \times 100 \\ &= 60,5 \% \end{aligned}$$

Attention : Ce résultat est cohérent car inférieur à 100%.

$$w(\text{Fe}) = 60,5 \%$$

Partie 3 : Analyse de la pureté et des sources d'erreur

Question 3.1 : Masse théorique de fer dans FeCO_3 pur

Calcul de la fraction massique : Dans 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 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 : 0,907 g
- Masse théorique (si pur) : 0,723 g
- Rapport : $\frac{0,907}{0,723} \approx 1,25$

L'expérience donne une valeur **1,25 fois plus grande** que la valeur théorique attendue pour de la sidérite pure.

Explications possibles :

- a) **Le minerai n'est pas uniquement composé de sidérite :** Il pourrait contenir d'autres composés plus riches en fer (magnétite Fe_3O_4 à 72,4% Fe, hématite Fe_2O_3 à 70% Fe) en plus de FeCO_3 .
- b) **Erreur systématique dans le titrage :** Par exemple, excès de permanganate versé dû à une mauvaise détection de l'équivalence.
- c) **Interférences chimiques :** D'autres espèces réductrices présentes dans le minerai pourraient aussi réagir avec le permanganate.

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

Question 3.3 : Effets d'erreurs dans la réduction

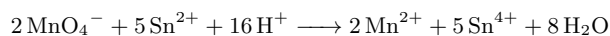
(i) Réduction par SnCl_2 insuffisante : Si des ions Fe^{3+} restent dans la solution :

- Ils ne réagissent pas avec MnO_4^- (le titrage ne dose que 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 Sn^{2+}** : Si des ions Sn^{2+} restent en solution :

- Sn^{2+} est aussi réducteur et réagit avec MnO_4^- :



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

Partie 4 : Calcul du titre massique en sidérite

Question 4.1 : Masse de sidérite correspondante

Hypothèse : Tout le fer dosé provient uniquement de FeCO_3 .

Calcul de la quantité de FeCO_3 :

$$\begin{aligned} n(\text{FeCO}_3) &= n_{\text{tot}}(\text{Fe}^{2+}) \quad (1 \text{ atome Fe par molécule } \text{FeCO}_3) \\ &= 1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

Calcul de la masse :

$$\begin{aligned} m(\text{FeCO}_3) &= n(\text{FeCO}_3) \times M(\text{FeCO}_3) \\ &= 1,625 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 115,86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1,88 \text{ g} \end{aligned}$$

Observation : Cette masse (1,88 g) est supérieure à la masse de l'échantillon (1,50 g) !

$$m(\text{FeCO}_3) = 1,88 \text{ g} > 1,50 \text{ g}$$

Question 4.2 : Pourcentage massique en FeCO_3

Calcul formel :

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

Application :

$$w(\text{FeCO}_3) = \frac{1,88 \text{ g}}{1,50 \text{ g}} \times 100 = 125 \%$$

Interprétation : Ce résultat supérieur à 100% confirme que l'hypothèse "tout le fer provient uniquement de FeCO_3 " est fausse. Le minerai contient d'autres composés ferri-fères plus concentrés en fer.

Résumé des résultats

Grandeur	Valeur	Commentaire
$n(\text{MnO}_4^-)$	$2,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	Correct
$n(\text{Fe}^{2+})$ dans 20 mL	$1,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	Correct
$C_{\text{Fe}^{2+}}$	$0,0650 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Correct
m_{Fe} expérimentale	0,907 g	Correct
$w(\text{Fe})$	60,5 %	Cohérent
m_{Fe} théorique (pur)	0,723 g	Référence
$w(\text{FeCO}_3)$	125 %	Confirme présence d'autres minéraux

Compétences développées

À travers cet exercice, vous avez pratiqué :

- Le raisonnement stœchiométrique** : utilisation des coefficients d'une équation bilan
- 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

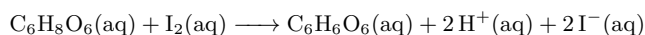
Conseils pour la pratique

- **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

1. **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'iodure 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 .*)
2. **Préparation de la solution à titrer** : On broie finement un comprimé de masse totale $m_{\text{comprimé}} = 0,650$ 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).
3. **Titration** : 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

- a) **Étude de la solution titrante**
 - a) 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.
 - b) Pourquoi utilise-t-on de l'iodure de potassium (KI) pour préparer cette solution ?
- b) **Stoechiométrie du titrage**
 - a) Identifier l'oxydant et le réducteur dans la réaction de dosage. Justifier en rappelant les définitions.
 - b) Écrire les demi-équations électroniques des couples mis en jeu :
 - Couple de l'acide ascorbique : $C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$
 - Couple du diiode : I_2 / I^-
 - c) 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 ?
- c) **Détermination de la masse de vitamine C dans le comprimé**
 - a) Calculer la quantité de matière de diiode $n(I_2)_{eq}$ ayant réagi à l'équivalence pour le prélèvement de 20,0 mL.
 - b) En déduire la quantité de matière d'acide ascorbique n_A présente dans ce prélèvement.
 - c) Calculer la quantité totale d'acide ascorbique n_{tot} dans la fiole de 250,0 mL (solution S).
 - d) Calculer la masse d'acide ascorbique m_{exp} correspondante, exprimée en milligrammes.
- d) **Contrôle qualité et interprétation**

- a) Calculer le pourcentage massique (ou le titre) en acide ascorbique dans le comprimé analysé.

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

- 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**
- a) **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_{exp} déterminée ?
 - Cela conduirait-il à une **surestimation** ou une **sous-estimation** de la teneur en vitamine C ? Justifier.
- b) **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 ?
- c) **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.

Solution

Dosage de la vitamine C par iodométrie

1. Étude de la solution titrante

1.a. Concentration théorique C_T de la solution de diiode Données :

- Masse de diiode pesée : $m(\text{I}_2) = 6,35 \text{ g}$
- Masse molaire du diiode : $M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Volume final de la solution : $V = 500,0 \text{ mL} = 0,5000 \text{ L}$

Calcul détaillé :

- a) **Calcul de la quantité de matière de diiode :**

$$n(\text{I}_2) = \frac{m(\text{I}_2)}{M(\text{I}_2)} = \frac{6,35}{253,8}$$

$$n(\text{I}_2) = 0,0250 \text{ mol}$$

- b) **Calcul de la concentration :**

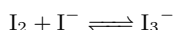
$$C_T = \frac{n(\text{I}_2)}{V} = \frac{0,0250}{0,5000}$$

$$C_T = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_T = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

1.b. Rôle de l'iodure de potassium KI Le diiode (I_2) est peu soluble dans l'eau pure (solubilité $\approx 0,0013 \text{ mol/L}$ à 25°C). Pour augmenter sa solubilité et préparer une solution concentrée, on utilise de l'iodure de potassium.

Mécanisme :



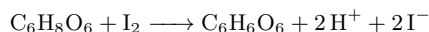
- Formation du complexe **ion triiodure** I_3^- , beaucoup plus soluble dans l'eau
- La réaction est rapide et réversible
- En présence de vitamine C, le I_2 est consommé, déplaçant l'équilibre vers la gauche
- On peut donc considérer que tout le diiode est disponible pour la réaction

2. Stoechiométrie du titrage

2.a. Identification de l'oxydant et du réducteur Définitions :

- Oxydant : espèce chimique qui capte des électrons (se réduit)
- Réducteur : espèce chimique qui cède des électrons (s'oxyde)

Analyse de la réaction :



- Diode (I_2) : passe de l'état d'oxydation 0 à -1 (dans I^-) → il gagne des électrons → c'est l'oxydant
- Acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) :
 - Forme oxydée : $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ (acide déhydroascorbique)
 - Forme réduite : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (acide ascorbique)
 - Perte de 2H (équivalent à perte de $2\text{e}^- + 2\text{H}^+$) → c'est le réducteur

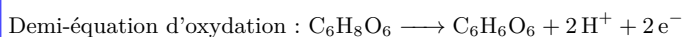
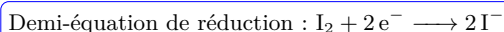


2.b. Demi-équations électroniques Couple I_2/I^- :

- Réduction : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$

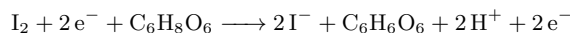
Couple $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$:

- Le passage de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ à $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ correspond à une oxydation
- On perd 2 atomes H, ce qui équivaut à la perte de 2 électrons et 2 protons
- Oxydation : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

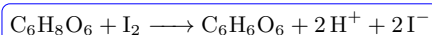


2.c. Équation bilan et relation stoechiométrique Obtention de l'équation bilan :

Addition des deux demi-équations (les électrons s'annulent) :



Simplification :



Relation stoechiométrique :

D'après l'équation bilan, les coefficients stoechiométriques sont 1 pour $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et 1 pour I_2 .

Donc à l'équivalence :

$$n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = n_{\text{I}_2}$$

1 mole de vitamine C réagit avec 1 mole de diiode

3. Détermination de la masse de vitamine C dans le comprimé

3.a. Quantité de matière de diiode à l'équivalence Données :

- Concentration de la solution titrante : $C_T = 0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Volume équivalent : $V_{eq} = 17,2 \text{ mL} = 0,0172 \text{ L}$

$$n(\text{I}_2)_{eq} = C_T \times V_{eq}$$

$$n(\text{I}_2)_{eq} = 0,0500 \times 0,0172$$

$$n(\text{I}_2)_{eq} = 8,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3.b. Quantité d'acide ascorbique dans le prélèvement D'après la relation stoechiométrique : $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = n_{\text{I}_2}$

$$n_A = n(\text{I}_2)_{eq} = 8,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3.c. Quantité totale dans la fiole de 250,0 mL Raisonnement :

- Le prélèvement de 20,0 mL représente une fraction de la solution S (250,0 mL)
- Facteur de dilution : $\frac{250,0}{20,0} = 12,5$

$$n_{\text{tot}} = n_A \times \frac{V_S}{V_P}$$

$$n_{\text{tot}} = 8,60 \cdot 10^{-4} \times 12,5$$

$$n_{\text{tot}} = 1,075 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3.d. Masse d'acide ascorbique expérimentale Donnée : $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}m_{\text{exp}} &= n_{\text{tot}} \times M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \\m_{\text{exp}} &= 1,075 \times 10^{-2} \times 176,12 \\m_{\text{exp}} &= 1893 \text{ mg}\end{aligned}$$

4. Contrôle qualité et interprétation

4.a. Pourcentage massique dans le comprimé Donnée : $m_{\text{comprimé}} = 0,650 \text{ g}$

$$\begin{aligned}\text{Titre} &= \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{comprimé}}} \times 100 \\ \text{Titre} &= \frac{1,893}{0,650} \times 100 \\ \text{Titre} &\approx 291\%\end{aligned}$$

4.b. Conformité et explications Comparaison :

- Annoncé : $500 \text{ mg} = 0,500 \text{ g}$
- Mesuré : $1893 \text{ mg} = 1,893 \text{ g}$

$$\frac{1,893}{0,500} = 3,786 \quad (\text{environ } 3,8 \text{ fois plus})$$

Conclusion : Le résultat expérimental n'est **pas conforme**.

Deux explications réalistes :

a) **Explication liée au protocole :**

- La solution de diiode n'est pas à la concentration théorique de $0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Causes possibles :
 - Erreur de pesée (masse réelle de I_2 différente de $6,35 \text{ g}$)
 - Diiode impur ou partiellement sublimé
 - Volume final incorrect (erreur de jauge)

b) **Explication liée au produit :**

- Présence d'autres substances réductrices dans le comprimé
- Les excipients ou additifs pourraient réagir avec le diiode
- Filtration insuffisante n'éliminant pas tous les interférents

4.c. Rôle de l'acide oxalique Rôle principal : Stabiliser la vitamine C en acidifiant le milieu.

Justification :

- La vitamine C s'oxyde lentement à l'air, surtout en milieu neutre ou basique
- En milieu acide, cette oxydation est ralentie
- L'acide oxalique est choisi car il n'interfère pas avec le diiode

Effet d'un milieu basique :

a) **Sur la vitamine C :**

- Oxydation accélérée par l'oxygène de l'air
- Diminution de la concentration réelle pendant le dosage

b) **Sur le dosage :**

- Réaction parasite : $\text{I}_2 + 2 \text{OH}^- \longrightarrow \text{I}^- + \text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}$
- Formation d'hypoiodite (IO^-) qui est aussi un oxydant
- Consommation supplémentaire de diiode
- Résultat faussé (surestimation de la vitamine C)

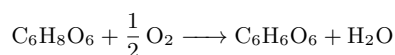
5. Analyse des incertitudes et variantes

5.a. Sensibilité à l'oxydation de l'air Effet d'un temps d'attente trop long :

- Une partie de la vitamine C est oxydée par l'oxygène dissous
- Il reste moins de vitamine C à titrer
- Le volume équivalent V_{eq} sera plus faible

Sous-estimation de la masse de vitamine C

Justification détaillée :



La vitamine C disparaît progressivement, donc $n_{C_6H_8O_6}$ diminue. Comme V_{eq} est proportionnel à $n_{C_6H_8O_6}$, on mesure un V_{eq} trop petit, d'où une masse calculée trop faible.

5.b. Utilisation de l'empois d'amidon Pourquoi utiliser l'amidon ?

- L'amidon forme avec le diiode un complexe bleu-violet intense
- Très sensible : détecte des traces de diiode ($\approx 10^{-5}$ M)
- Virage franc et facile à observer

Moment d'ajout optimal :

- On l'ajoute généralement **en fin de titrage**, quand la couleur jaune pâle du diiode devient très faible
- Justification : Si ajouté trop tôt, le complexe amidon- I_2 peut piéger le diiode et ralentir la réaction
- Le virage serait moins net et progressif

Conséquence d'un ajout au début :

- Formation du complexe dès le début
- Réaction ralentie (diiode piégé dans le complexe)
- Virage progressif (bleu qui s'intensifie)
- Difficulté à repérer précisément l'équivalence

5.c. Titration en retour (iodométrie indirecte) Protocole en deux étapes :

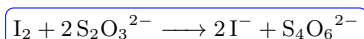
a) Étape 1 : Réaction avec excès de diiode

- Prélever un volume V_S de la solution S
- Ajouter un volume V_{I_2} connu d'une solution de diiode de concentration C_{I_2}
- Cet ajout doit être en large excès par rapport à la vitamine C
- Laisser réagir complètement : $C_6H_8O_6 + I_2 \longrightarrow C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2I^-$

b) Étape 2 : Dosage de l'excès de diiode

- Titrer l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C_{S_2O_3^{2-}}$
- Équation : $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$
- Ajouter l'empois d'amidon en fin de titrage

Équation thiosulfate-diiode :



Tétrathionate : $S_4O_6^{2-}$ (ion tétrathionate)

Avantages de cette méthode :

- Stabilité des solutions :**
 - La solution de thiosulfate est plus stable que celle de diiode
 - On peut préparer une solution de thiosulfate étalon primaire
- Précision accrue :**
 - On travaille par différence (excès connu - excès titré)
 - Moins sensible aux erreurs de lecture du volume équivalent
- Adaptation aux réactions lentes :**
 - On laisse le temps à la réaction vitamine C - diiode d'être complète
 - Pas de problème de vitesse de réaction pendant le titrage
- Sélectivité :**
 - Possibilité de doser plusieurs réducteurs successivement
 - Meilleure spécificité dans les mélanges complexes

Calcul type avec cette méthode :

$$n_{I_2, initial} = C_{I_2} \times V_{I_2}$$

$$n_{I_2, excès} = \frac{1}{2} \times C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{eq}$$

$$n_{I_2, réagi} = n_{I_2, initial} - n_{I_2, excès}$$

$$n_{C_6H_8O_6} = n_{I_2, réagi}$$

Dosage oxydoréducteur d'un antiseptique à base de peroxyde d'hydrogène

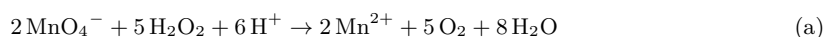
Exercice

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est couramment utilisé comme antiseptique et désinfectant en solution aqueuse. Dans le cadre du contrôle qualité, il est nécessaire de vérifier expérimentalement la teneur réelle en H_2O_2 d'un lot commercial, annoncée à 3 % (m/V).

Le dosage est réalisé par titrage d'oxydoréduction en milieu acide à l'aide d'une solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$). Une méthode alternative de confirmation par iodométrie sera ensuite discutée.

Données chimiques et analytiques :

- En milieu acide, l'ion permanganate MnO_4^- est réduit en ion Mn^{2+} .
- Réaction globale du titrage (milieu H_2SO_4) :



- Le permanganate de potassium est auto-indicateur : l'équivalence est repérée par l'apparition d'une coloration 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 de la solution antiseptique : $\rho = 1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Conditions expérimentales :

- Concentration de la solution titrante en permanganate : $C_{\text{MnO}_4^-} = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Volume de solution antiseptique prélevé : $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10,0 \text{ mL}$
- Volume de permanganate versé à l'équivalence : $V_{\text{eq}} = 14,8 \text{ mL}$
- Titre annoncé par le fabricant : « Solution de H_2O_2 à 3 % (m/V) »

Travail demandé

- Analyse stœchiométrique**
 - Établir les demi-équations d'oxydation et de réduction correspondant aux couples mis en jeu.
 - Vérifier l'équilibrage de l'équation globale donnée.
 - Déduire la relation stœchiométrique liant les quantités de matière de MnO_4^- et de H_2O_2 à l'équivalence.
- Détermination de la teneur en H_2O_2**
 - Calculer la quantité de matière de permanganate consommée à l'équivalence.
 - En déduire la quantité de matière de H_2O_2 contenue dans le prélèvement.
 - Calculer la concentration molaire de H_2O_2 dans la solution antiseptique.
 - En déduire la concentration massique correspondante (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).
- Contrôle de conformité du produit**
 - Calculer le titre massique de la solution en pourcentage (m/V).
 - Comparer la valeur obtenue à celle indiquée sur l'étiquette du produit.
 - Estimer la densité théorique de la solution en supposant qu'elle ne contient que de l'eau et du H_2O_2 , puis discuter l'écart éventuel avec la densité mesurée.
- Méthode de confirmation : dosage iodométrique**
 - Écrire l'équation de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ion iodure en milieu acide.
 - Décrire le principe et les étapes d'un dosage indirect du H_2O_2 par iodométrie.
 - Discuter l'intérêt analytique de cette méthode en comparaison avec la permanganométrie.

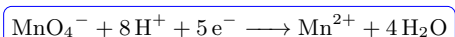
Solution

1. Analyse stœchiométrique

1.a. Demi-équations d'oxydation et de réduction Couple 1 : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (milieu acide)

L'ion permanganate MnO_4^- est l'oxydant et se réduit en Mn^{2+} (potentiel standard $E^\circ = +1,51 \text{ V}$, source : CRC Handbook).

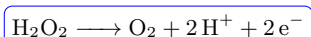
Demi-équation de réduction :



Couple 2 : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

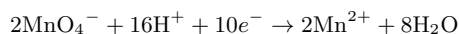
Le peroxyde H_2O_2 est le réducteur et s'oxyde en dioxygène ($E^\circ = +0,70 \text{ V}$).

Demi-équation d'oxydation :

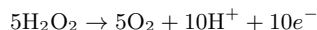


1.b. Vérification de l'équation globale Les demi-équations échangent respectivement 5 et 2 électrons. Plus petit commun multiple : 10.

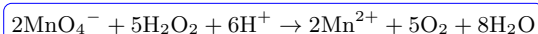
Réduction $\times 2$:



Oxydation $\times 5$:



Addition et simplification ($16\text{H}^+ - 10\text{H}^+ = 6\text{H}^+$) :



Bilan vérifié : atomes (Mn, O, H) et charges équilibrés.

1.c. Relation stœchiométrique à l'équivalence À l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} n_{\text{MnO}_4^-}$$

2. Détermination de la teneur en H_2O_2

2.a. Quantité de matière de permanganate consommée Données : $C_{\text{MnO}_4^-} = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (3 chiffres sig.), $V_{\text{eq}} = 14,8 \text{ mL} = 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ L}$.

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0,0200 \times 1,48 \times 10^{-2} = 2,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = 2,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2.b. Quantité de matière de H_2O_2 dans le prélèvement

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} \times 2,96 \cdot 10^{-4} = 7,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 7,40 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2.c. Concentration molaire de H_2O_2 $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10,0 \text{ mL} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ L}$.

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{7,40 \cdot 10^{-4}}{1,00 \cdot 10^{-2}} = 0,0740 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,0740 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.d. Teneur massique $M_{\text{H}_2\text{O}_2} = 34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (CRC Handbook).

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,0740 \times 34,01 = 2,52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Interprétation Une teneur de $2,52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (0.25%) correspond à une eau oxygénée " 10 volumes " standard (antiseptique). Étiquetage conforme.

3. Contrôle de conformité du produit

3.a. Titre massique en pourcentage (m/V) Titre (m/V) = masse soluté (g) par 100 mL solution = τ (g/L) / 10.

$$\text{Titre (m/V)} = \frac{2,52}{10} = 0,252 \%$$

$$\text{Titre} = 0,252 \% \text{ (m/V)}$$

3.b. Comparaison avec l'étiquette - Annoncé : $3 \% \text{ (m/V)} = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Eur. Pharm. : specs 2.5-3.5%). - Mesuré : $2,52 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Écart relatif :

$$\left(\frac{30,0 - 2,52}{30,0} \right) \times 100 = 91,6 \%$$

$$\text{Écart relatif} = 91,6 \%$$

Conclusion : Produit **non conforme** (concentration 12 fois inférieure).

3.c. Densité théorique et discussion Densité théorique (solution diluée $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9970 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ à 25°C , CRC) :

$$\rho_{\text{théo}} \approx \frac{2,52 + 997,0}{1000} = 0,9995 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \approx 1,000 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

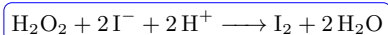
$$\rho_{\text{théo}} \approx 1,000 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Mesurée : $1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Discussion : Écart (+1.0 %) indique additifs (ex. phosphates stabilisants, Eur. Pharm. <0038>) augmentant ρ .

4. Méthode de confirmation : dosage iodométrique

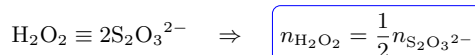
4.a. Réaction entre H_2O_2 et I^-



Quantitative avec catalyseur Mo(VI).

4.b. Principe du dosage indirect Étapes :

- Prélever/acidifier $V_{\text{échantillon}}$, ajouter excès KI.
- Laisser réagir ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2$).
- Titration : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (amidon fin).



Permanganométrie	Iodométrie
Avantages : — Rapide (instantané) — Auto-indicateur (violet $\rightarrow$ incolore) — Méthode officielle Eur. Pharm.	Avantages : — Très précis ($\pm 0.1\%$ possible) — Étalon primaire ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) — Moins d'interférences oxydantes
Inconvénients : — Interférences réductrices (ascorbate, sucre) — KMnO_4 instable si mal stocké — Sur-titrage difficile à détecter	Inconvénients : — Protocole long (2 étapes) — Sensible O_2/lumière (I_2 volatil) — Réaction $\text{H}_2\text{O}_2/\text{I}^-$ lente sans catalyseur

4.c. Comparaison analytique Privilégier iodométrie pour confirmation (Skoog).

Conclusion générale

- Causes probables :**
 - Décomposition catalytique (Fe^{3+} , Mn^{2+} traces) : $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ($t_{1/2} < 1$ jour)
 - Stockage défectueux : lumière UV ou $T > 30^\circ\text{C}$, flacon transparent
 - Péréemption dépassée ou contamination
- Recommandations :**
 - Rejeter immédiatement le lot analysé
 - Contrôle par iodométrie (méthode de confirmation)
 - Vérifier chaîne stockage (opaque, $< 25^\circ\text{C}$)
 - Contacter fournisseur (non-conformité $> 90\%$)

Produit NON CONFORME – Teneur réelle : 0.252 % (par rapport. 3 %)

Exercice

A — Standardisation de KMnO_4 (étalon primaire)

On prépare une solution de 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 H_2SO_4 (excès) et on chauffe à 60°C – 70°C .
- On titre par 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 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 KMnO_4 .
- c) Donner deux raisons expérimentales justifiant le chauffage modéré lors de cette standardisation.

Exercice

B — Dosage de l'antiseptique par permanganométrie

On titre l'antiseptique après dilution. **Manip B**

- On prélève $V_0 = 10,00$ mL d'antiseptique, puis on dilue à $V_f = 250,0$ mL dans une fiole jaugée.
- On prélève un aliquot $V_a = 25,00$ mL de la solution diluée, on acidifie (H_2SO_4 en excès), puis on titre par KMnO_4 .
- Volumes d'équivalence (3 essais) : 18,62 mL, 18,55 mL, 18,60 mL.
- a) Calculer $V_{\text{eq,B}}$ et l'écart maximal.
- b) En utilisant l'équation de dosage (équation (a)), 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.
- c) En déduire la concentration molaire C_0 de H_2O_2 dans l'antiseptique initial.
- d) Convertir C_0 en titre massique :
 - en % m/V (g de H_2O_2 pour 100 mL d'antiseptique),
 - puis en % m/m en utilisant $\rho = 1,010 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.
- e) Citer trois sources d'erreurs/biais spécifiques à ce dosage redox et indiquer le sens probable (surestimation / sous-estimation).

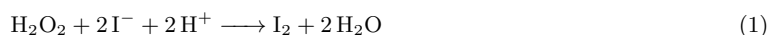
Exercice

C — Confirmation iodométrique (discussion d'interférences)

On soupçonne la présence d'un composé réducteur dans la matrice (stabilisant oxydable) pouvant aussi consommer MnO_4^- en milieu acide, ce qui fausserait le dosage permanganométrique.

Pour confirmer et corriger cette interférence, on réalise un dosage iodométrique de H_2O_2 dans la même matrice.

Rappels iodométrie



- a) Expliquer qualitativement pourquoi un réducteur parasite provoque une interférence positive (surestimation du titre) en permanganométrie.
- b) Proposer une stratégie iodométrique (avec essai à blanc) pour corriger l'effet de matrice.
- c) À partir des équations ci-dessus, établir la relation stœchiométrique entre $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ et $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ à l'équivalence.

Exercice

D — Synthèse et validation

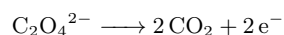
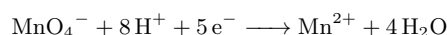
- a) Le fabricant annonce une concentration de 3,0 % (m/m) en H_2O_2 . Le résultat obtenu en partie B est-il conforme aux spécifications ?
- b) En cas de non-conformité, quelle méthode (permanganométrie ou iodométrie) serait la plus fiable pour trancher ? Justifier.
- c) Pourquoi la standardisation du KMnO_4 est-elle nécessaire avant le dosage, alors que sa concentration est préparée théoriquement ?

Correction détaillée

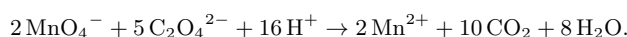
Solution

A — Standardisation

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



PPCM des électrons = 10, d'où :



b) — 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 stœchiométrie 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 :

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

c) — **Pourquoi chauffer ?**

- À température ambiante, l'oxydation de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ par 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 Mn^{2+} formée (effet d'auto-accélération) : le chauffage aide à atteindre rapidement un régime réactionnel net et reproductible.

Solution

B — Dosage de H_2O_2

a) — **Moyenne et fidélité**

$$V_{\text{eq,B}} = \frac{18.62 + 18.55 + 18.60}{3} = 18,59 \text{ mL}.$$

Écart maximal :

$$\Delta V_{\text{max}} = 18.62 - 18.55 = 0,07 \text{ mL}.$$

b) — **Quantités de matière via l'équation de dosage** À l'équivalence, d'après l'équation (a) :

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

Moles de permanganate versées sur l'aliquot :

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

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 :

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

c) — **Concentration molaire dans l'antiseptique initial**

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

d) — **Conversion en % m/V puis % m/m** Masse de H_2O_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 :

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

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 :

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

e) — **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 MnO_4^- (interférence positive en milieu acide) $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ surestimé.
- Décomposition préalable de H_2O_2 (lumière, traces métalliques, stockage) avant titrage $\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ sous-estimé.

Solution

Partie C — Iodométrie et blanc

a) — **Pourquoi biais positif en permanganométrie ?** Toute espèce réductrice oxydable par KMnO_4 en milieu acide consomme une partie du titrant, augmentant le volume à l'équivalence et simulant une quantité plus élevée de H_2O_2 (interférence positive).

b) — **Stratégie iodométrique avec blanc**

- Ajouter un excès connu de I^- en milieu acide : H_2O_2 libère I_2 selon l'équation (1).
- Doser le I_2 formé par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ selon l'équation (2) (amidon proche de l'équivalence).
- Réaliser un **blanc matrice** (mêmes réactifs, même procédure, mais sans H_2O_2 ou avec H_2O_2 détruit) pour quantifier la libération/consommation d'iode due uniquement à la matrice, puis corriger le résultat.

c) — **Lien stoechiométrique** $n(\text{H}_2\text{O}_2) / n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ D'après l'équation (1) : 1 mole de H_2O_2 produit 1 mole de I_2 .

D'après l'équation (2) : 1 mole de I_2 consomme 2 moles de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Donc :

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

Solution

Partie D — Synthèse et validation

a) — **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.

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

- Elle est plus spécifique à H_2O_2 (la réduction de I_2 par d'autres réducteurs est moins probable qu'avec 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.

c) — **Nécessité de la standardisation** La standardisation du KMnO_4 est indispensable car :

- Le KMnO_4 n'est pas un étalon primaire : il peut contenir des impuretés (dioxyde de manganèse 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 rédox, 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 rédox 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 rédox 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.