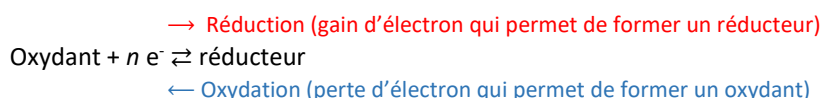


B.O. Oxydants et réducteurs usuels.

I. Notions de base. Oxydant / réducteur.



II. Quelques couples usuels. (qui apparaissent fréquemment dans les exercices de baccalauréat).

Couple $O_2(g)/H_2O(l)$: Oxydation de l'eau	$2 H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$
Couple $ClO^-(aq) / Cl^-(aq)$: Réduction de l'hypochlorite	$ClO^- + 2H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$
Couple I_2 / I^- : oxydation des ions iodures	$2I^- = I_2 + 2e^-$
Couple H_2O_2 / H_2O : réduction de l'eau oxygénée	$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ = 2H_2O$
Couple $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ oxydation de l'ion thiosulfate en ion tétrathionate	$S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2e^-$
Couple MnO_4^- / Mn^{2+} réduction des ions permanganate en ion manganèse	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$

III. Un extrait de sujet de baccalauréat. (E3C première) Production et stockage du dihydrogène

Les couples d'oxydo-réduction mis en jeu pour l'obtention de dihydrogène lors de l'électrolyse de l'eau sont les suivants :

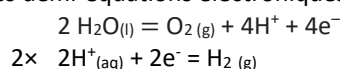
- $O_2(g) / H_2O(l)$
- $H^+(aq) / H_2(g)$

1. Définir un oxydant et un réducteur.

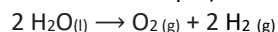
Un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

2. Écrire les demi-équations électroniques associées aux deux couples mis en jeu.



3. Ecrire l'équation modélisant l'électrolyse de l'eau (les réactions d'oxydations étant totales, les équations bilan s'écrivent avec une flèche simple)



IV. Titrage redox d'une espèce chimique : Dosage d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène par manganimétrie.

Objectif : un dosage d'eau oxygéné est utilisé pour vérifier le titre en « volumes » de la solution.

Un dosage manganimétrique fait intervenir le couple « coloré » redox : MnO_4^- / Mn^{2+}

MnO_4^- : ion permanganate, oxydant puissant, de teinte violette en solution aqueuse.

Mn^{2+} : ion manganèse (II), réducteur, incolore en solution aqueuse.

Matériel :

- matériel nécessaire pour effectuer une dilution :
 - o Une pipette jaugée de 10 mL, et une de 25 mL
 - o deux fioles jaugées 100 mL
- matériel nécessaire pour effectuer un dosage : burette et agitateur magnétique
- solutions :
 - solution de permanganate de concentration $C_{MnO_4^-} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ que l'on peut également noter $[MnO_4^-]$
 - solution commerciale d'eau oxygénée à 110 volumes.

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de formule H_2O_2 .

110 Volumes signifie qu'un 1 L liquide d'eau oxygénée dégagera 110 L de dioxygène gazeux, lors de la dismutation de l'eau oxygénée dont l'équation est : $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) = \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

- solution d'acide sulfurique de concentration $c = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$.

Mode opératoire :

1. Dilution de l'eau oxygénée :

A l'aide de deux pipettes jaugées, diluer 20 fois l'eau oxygénée commerciale à 110 V avec de l'eau distillée.

On obtient une solution S dont on veut déterminer la concentration $C_{\text{H}_2\text{O}_2} (\text{S})$

Question : Vous disposez d'un litre d'eau oxygénée. Proposer un protocole afin de préparer 100 mL d'une solution d'eau oxygénée diluée 20 fois en utilisant les pipettes jaugées proposées de votre choix.

Indiquer les différentes étapes de cette manipulation. (Pas de schéma demandé)

2. Dosage de l'eau oxygénée

Mettre dans le bécher :

- 1,00 mL de solution S
 - 10,0 mL d'acide sulfurique
 - 10,0 mL d'eau distillée
- Le mélange est incolore.

Protocole du dosage :

- Mettre dans la burette une solution aqueuse violette de permanganate de potassium de concentration connue.
- Verser la solution titrante dans le mélange à titrer, pour obtenir précisément, à la goutte près, le mélange équivalent, juste quand une légère teinte rose-violacé apparaît.
- On lit sur la burette la valeur du volume équivalent : $V_E = 9,80 \text{ mL}$

Question : dessiner (à la règle) le schéma légendé du montage de titrage en indiquant les couleurs.

Le dosage colorimétrique

► On désire titrer un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'eau oxygénée par une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration C_0 .

Etape 1

- Prélever un volume $V_r = 10,0 \text{ mL}$ d'eau oxygénée à l'aide d'une pipette jaugée préalablement rincée.
- Verser ce volume V_r dans un bécher.
- Ajouter environ 20 mL d'eau distillée.

Etape 2

- Remplir la burette graduée (préalablement rincée) avec le réactif titrant (ici le permanganate de potassium).
- Déposer un papier blanc sur l'agitateur magnétique.
- Déposer le bécher muni d'un turbulenteur sur l'agitateur magnétique

Etape 3

- Mettre l'agitation en route.
- Verser rapidement le permanganate de potassium jusqu'à ce que la couleur violette persiste.
- Noter le volume V versé.

Etape 4

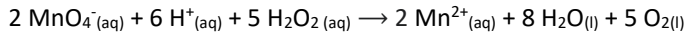
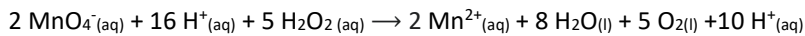
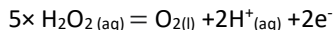
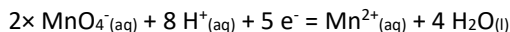
- Recommencer à nouveau le titrage depuis le début.
- Verser rapidement la solution de le permanganate de potassium jusqu'à la graduation $V - 1 \text{ mL}$.
- Par la suite repérer l'équivalence à la goutte près. Soit V_E , le volume versé alors.

$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

$C(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5 \times C_0 \times V_E}{2 \times V_r}$

Equation support du titrage :

Question : Ecrire les deux demi-équations mises en jeu, puis l'équation support du titrage.



Les ions permanganate violets ajoutés réagissent et se transforment en ions manganèse incolores. Le liquide du bécher reste donc incolore tant qu'il contient des molécules de peroxyde d'hydrogène. Lorsque le liquide prend une teinte rose violacé, c'est qu'il ne reste plus de peroxyde d'hydrogène : les ions permanganate ne peuvent pas réagir. On a atteint l'équivalence.

Détermination de la concentration molaire de l'eau oxygénée dosée.

Questions :

1. Ecrire la définition de l'équivalence et la relation entre les quantités de matières $n_{\text{MnO}_4^-}$ et $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$
A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

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

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

2. En déduire la concentration de la solution S, puis celle de la solution commerciale.

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} (S) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5 \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} (E)}{2}$$

$$\Leftrightarrow C_{\text{H}_2\text{O}_2} (S) = \frac{5 \cdot C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} (E)}{2 \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$\Leftrightarrow C_{\text{H}_2\text{O}_2} (S) = \frac{5 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 9,80}{2 \times 1,00}$$

$$\Leftrightarrow C_{\text{H}_2\text{O}_2} (S) = 4,90 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

La solution commerciale est 20 fois plus concentrée, alors $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = C_{\text{H}_2\text{O}_2} (S) \times 20 = 9,80 \text{ mol.L}^{-1}$

Détermination du titre de la solution commerciale.

Le titre d'une solution d'eau oxygénée s'exprime en Volumes.

Question : En utilisant l'équation de dismutation de l'eau oxygénée $2 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{l}) = \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ et sachant que le volume molaire d'un gaz dans ces conditions est égal à 24 L.mol^{-1} , en déduire le titre de la solution commerciale titrée.

Avec 1,0 L de solution commerciale, on peut écrire en tenant compte des coefficients stœchiométriques de la réaction de dismutation

$$\text{que } \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{1}$$

$$\Leftrightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2}$$

$$\Leftrightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2}$$

$$\Leftrightarrow n_{\text{O}_2} = \frac{9,80 \cdot 1,0}{2}$$

$$\Leftrightarrow n_{\text{O}_2} = 4,90 \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire est égal à $24,0 \text{ L.mol}^{-1}$

Alors $V_{\text{O}_2} = 4,90 \times 24 = 118 \text{ L}$

Validation du résultat pour un contrôle de qualité :

Question : A l'aide du z-score, déterminer si l'on peut considérer que le titre expérimentale de l'eau oxygénée titrée correspond bien à celui attendu théoriquement de 110 V.

On prendra comme incertitude-type, la valeur $\hat{u} = 5,0 \text{ V}$.

$$z \text{ score} = \frac{|valeur_{exp} - valeur_{théo}|}{\hat{u}} = \frac{|118 - 110|}{5} = 1,6$$

Il est inférieur à 2 donc on peut valider ce résultat.