

Oxydoréduction

COURS • C03 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	9
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	11

Ce que tu dois savoir faire

- Définir un oxydant, un réducteur, une oxydation et une réduction en termes de transfert d'électrons.
- Identifier les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur et le noter Ox/Red.
- Écrire la demi-équation électronique d'un couple, y compris en milieu acide avec H^+ et H_2O .
- Établir l'équation d'une réaction d'oxydoréduction à partir de deux demi-équations, en éliminant les électrons.
- Reconnaître les oxydants et réducteurs usuels (métaux, ions métalliques, dioxygène, dihalogènes, permanganate, dichromate, eau oxygénée, eau de Javel, thiosulfate, vitamine C).
- Décrire le principe d'un titrage par oxydoréduction : réaction support, équivalence, repérage par changement de couleur.
- Écrire et exploiter la relation à l'équivalence pour déterminer une concentration ou une masse.
- Rédiger le protocole d'un titrage et justifier le choix de la verrerie.

Cours

1. Oxydants, réducteurs, oxydation et réduction

Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution bleue de sulfate de cuivre, on observe un dépôt rouge de cuivre métallique sur la lame et une décoloration progressive de la solution. Un test aux ions hydroxyde révèle l'apparition d'ions zinc Zn^{2+} . Les ions cuivre Cu^{2+} sont devenus des atomes de cuivre Cu , et des atomes de zinc Zn sont devenus des ions Zn^{2+} . Des électrons sont passés du zinc aux ions cuivre : c'est une **réaction d'oxydoréduction**.

Définitions :

- Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons.
- Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons.
- Une **oxydation** est une **perte** d'électrons par un réducteur.

- Une **réduction** est un **gain** d'électrons par un oxydant.

Dans l'exemple, Cu^{2+} est l'oxydant : il capte deux électrons et subit une réduction. Zn est le réducteur : il cède deux électrons et subit une oxydation.

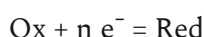
Attention au vocabulaire : l'oxydant est réduit, le réducteur est oxydé. L'oxydant « fait » l'oxydation de l'autre espèce et subit lui-même une réduction.

Les électrons n'existent pas libres en solution aqueuse : ceux que perd le réducteur sont immédiatement captés par l'oxydant. Une oxydation s'accompagne donc toujours d'une réduction, d'où le nom d'oxydoréduction.

2. Couples oxydant/réducteur et demi-équations électroniques

Quand l'ion Cu^{2+} capte deux électrons, il devient Cu ; inversement, Cu peut céder deux électrons pour redonner Cu^{2+} . Ces deux espèces sont **conjuguées** : elles forment un **couple oxydant/réducteur**, noté Ox/Red, l'oxydant toujours écrit en premier. Ici, le couple est Cu^{2+}/Cu .

On associe à chaque couple une **demi-équation électronique**, qui traduit le passage formel de l'une à l'autre forme :



Le signe « = » rappelle que l'échange peut se faire dans les deux sens, selon le partenaire de la réaction. Une demi-équation ne décrit pas une réaction réelle : elle décrit une possibilité d'échange d'électrons.

Exemples de couples simples :

Couple	Demi-équation
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- = \text{Zn}$
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- = \text{Fe}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3 e^- = \text{Al}$
H^+/H_2	$2 \text{H}^+ + 2 e^- = \text{H}_2$
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2 e^- = 2 \text{I}^-$
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2 e^- = 2 \text{Cl}^-$
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 e^- = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Une même espèce peut appartenir à deux couples différents, en jouant le rôle d'oxydant dans l'un et de réducteur dans l'autre. C'est le cas de l'ion fer(II), réducteur dans $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et oxydant dans Fe^{2+}/Fe , ou de l'eau oxygénée H_2O_2 , oxydant dans $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et réducteur dans $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

3. Écrire une demi-équation en milieu acide

Beaucoup d'oxydants usuels contiennent de l'oxygène (ion permanganate MnO_4^- , ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Leur demi-équation fait intervenir l'eau et les ions hydrogène H^+ du milieu acide. On applique une méthode en quatre étapes, qui assure la conservation des éléments et des charges.

Écrire une demi-équation en milieu acide

Écrire Ox = Red et équilibrer l'élément principal



Équilibrer l'oxygène avec des molécules H_2O



Équilibrer l'hydrogène avec des ions H^+

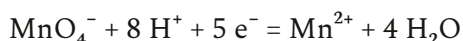


Équilibrer les charges avec des électrons e^- du côté de l'oxydant

Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Exemple : couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

1. Élément principal : $\text{MnO}_4^- = \text{Mn}^{2+}$ (un manganèse de chaque côté).
2. Oxygène : 4 atomes à gauche, donc 4 H_2O à droite : $\text{MnO}_4^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
3. Hydrogène : 8 atomes à droite, donc 8 H^+ à gauche : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$.
4. Charges : à gauche $-1 + 8 = +7$; à droite $+2$. Il faut 5 électrons à gauche :



Vérification : à gauche $-1 + 8 - 5 = +2$, à droite $+2$.

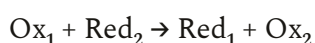
Autres demi-équations en milieu acide à savoir établir :

- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: $\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- ClO^-/Cl^- : $\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
- NO_3^-/NO : $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (vitamine C) : $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

Les électrons sont toujours du côté de l'oxydant, puisque c'est lui qui les capte. Si tu trouves des électrons du côté du réducteur, c'est que tu as inversé les deux formes du couple.

4. Équation d'une réaction d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydoréduction est un **transfert d'électrons** entre l'oxydant d'un couple (Ox_1/Red_1) et le réducteur d'un autre couple (Ox_2/Red_2) :



Pour établir l'équation :

1. On écrit la demi-équation de chaque couple dans le sens où elle se produit : réduction de Ox_1 (électrons à gauche), oxydation de Red_2 (électrons à droite).
2. On multiplie chaque demi-équation par un nombre entier de façon que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons captés.
3. On additionne membre à membre ; les électrons disparaissent.
4. On simplifie les H^+ et H_2O présents des deux côtés, puis on vérifie éléments et charges.

Les électrons n'apparaissent JAMAIS dans l'équation d'une réaction d'oxydoréduction : ils sont tous transférés de l'un à l'autre.

Exemple : oxydation des ions fer(II) par les ions permanganate en milieu acide. Réduction : $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$ ($\times 1$) Oxydation : $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ ($\times 5$) Somme : $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$ Vérification des charges : à gauche $-1 + 8 + 5 \times 2 = +17$; à droite $+2 + 5 \times 3 = +17$.

Exemple : action d'un acide sur l'aluminium. Réduction : $2 H^+ + 2 e^- = H_2$ ($\times 3$) Oxydation : $Al = Al^{3+} + 3 e^-$ ($\times 2$) Somme : $2 Al + 6 H^+ \rightarrow 2 Al^{3+} + 3 H_2$ On a échangé 6 électrons, plus petit multiple commun de 2 et 3.

Une réaction d'oxydoréduction ne se produit pas entre deux couples quelconques : il faut qu'elle soit spontanée, ce que l'on peut vérifier expérimentalement. Par exemple, le zinc réduit les ions cuivre(II), mais le cuivre ne réduit pas les ions zinc. La prévision du sens d'évolution à partir de grandeurs tabulées sera vue en Terminale et en PASS. En Première, l'énoncé indique quels couples réagissent, ou l'expérience le montre.

5. Oxydants et réducteurs usuels

Certains oxydants et réducteurs sont omniprésents au laboratoire, dans la vie courante et dans le vivant.

Espèce	Rôle	Couple	Repère
Dioxygène O_2	oxydant	O_2/H_2O	respiration, corrosion, combustions
Ion permanganate MnO_4^-	oxydant	MnO_4^-/Mn^{2+}	solution violette, Mn^{2+} quasi incolore
Ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$	oxydant	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	orange vers vert, toxique
Diode I_2	oxydant	I_2/I^-	jaune à brun en solution, bleu avec l'empois d'amidon
Dichlore Cl_2	oxydant	Cl_2/Cl^-	désinfection de l'eau
Ion hypochlorite ClO^-	oxydant	ClO^-/Cl^-	eau de Javel, désinfectant
Eau oxygénée H_2O_2	oxydant (et réducteur)	H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2	antiseptique

Espèce	Rôle	Couple	Repère
Ions H^+	oxydant	H^+/H_2	les acides attaquent de nombreux métaux
Métaux Zn, Fe, Al, Mg	réducteurs	M^{n+}/M	s'oxydent en ions
Ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$	réducteur	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	dosage du diiode
Ion iodure I^-	réducteur	I_2/I^-	forme du diiode avec les oxydants
Acide ascorbique $C_6H_8O_6$	réducteur	$C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$	vitamine C, antioxydant alimentaire

Les métaux sont des réducteurs : un atome métallique a tendance à perdre des électrons pour former un cation. Les métaux nobles (or, platine, argent, cuivre dans une moindre mesure) sont peu réducteurs : ils ne sont pas attaqués par les acides comme l'acide chlorhydrique. Les métaux comme le magnésium, l'aluminium, le zinc ou le fer réagissent avec les ions H^+ en dégageant du dihydrogène, que l'on reconnaît à la légère détonation qu'il produit au contact d'une flamme.

Un **antioxydant** est un réducteur qui protège une autre espèce en s'oxydant à sa place, en réagissant avec le dioxygène ou d'autres oxydants. La vitamine C ajoutée à un jus de fruit limite ainsi son brunissement.

Repérer une espèce oxydante ou réductrice

métal seul : réducteur

cation métallique : oxydant

ion très oxygéné à forte charge du métal (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$) : oxydant

dihalogène (Cl_2 , I_2) : oxydant

ion halogénure (Cl^- , I^-) : réducteur

Repères complémentaires, sans séquence causale

6. Titrage par oxydoréduction : principe

Titrer une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa quantité de matière (ou sa concentration) à l'aide d'une réaction chimique avec une espèce de concentration connue. Le titrage est une méthode **destructive** : l'espèce titrée est consommée.

On place dans un erlenmeyer un volume V_1 , mesuré à la pipette jaugée, de la solution à titrer (le **réactif titré**, de concentration C_1 inconnue). On verse progressivement, à l'aide d'une burette graduée, une

solution de concentration C_2 connue (le **réactif titrant**). La réaction qui se produit entre eux est la **réaction support du titrage**. Elle doit être :

- **totale** : le réactif limitant est entièrement consommé à chaque ajout ;
- **rapide** : l'état final est atteint dès que la goutte est versée et mélangée ;
- **unique** : aucune autre réaction ne consomme le réactif titrant.

Au cours du titrage, le réactif limitant change :

- avant l'équivalence, le réactif titrant versé est entièrement consommé : il est limitant ;
- après l'équivalence, tout le réactif titré a été consommé : il est devenu limitant, et le titrant versé s'accumule.

L'**équivalence** est l'état du système pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support. On note VE le volume de titrant versé à l'équivalence, appelé **volume équivalent**.

Où en est le titrage ?

avant l'équivalence : le titrant versé est limitant, il disparaît

après l'équivalence : le titré est épuisé, le titrant s'accumule

Repères complémentaires, sans séquence causale

7. Relation à l'équivalence

Pour une réaction support $a A + b B \rightarrow \text{produits}$, où A est le réactif titré et B le réactif titrant, le mélange est stœchiométrique à l'équivalence :

$$n_0(A) / a = nE(B) / b$$

où $n_0(A) = C_1 \times V_1$ est la quantité initiale de réactif titré, et $nE(B) = C_2 \times VE$ la quantité de titrant versée à l'équivalence. D'où :

$$C_1 \times V_1 / a = C_2 \times VE / b, \text{ soit } C_1 = (a / b) \times C_2 \times VE / V_1$$

Justification par le tableau d'avancement : à l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés, donc $n_0(A) - a \cdot xE = 0$ et $nE(B) - b \cdot xE = 0$. En éliminant xE , on retrouve la relation.

Les coefficients stœchiométriques de la réaction support figurent dans la relation à l'équivalence : écrire $C_1 V_1 = C_2 VE$ n'est juste que si $a = b$. C'est l'erreur la plus fréquente dans les titrages par oxydoréduction, où les coefficients 2 ou 5 sont courants.

Exemple court : pour le titrage des ions fer(II) par le permanganate, $a = 5$ (Fe^{2+}) et $b = 1$ (MnO_4^-) : $n_0(\text{Fe}^{2+}) / 5 = nE(\text{MnO}_4^-) / 1$, soit $n_0(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times C_2 \times VE$.

8. Repérer l'équivalence par un changement de couleur

En oxydoréduction, plusieurs espèces sont colorées, ce qui permet souvent de repérer l'équivalence sans indicateur extérieur.

- **Titration par le permanganate** : la solution violette de MnO_4^- versée se décolore instantanément tant que l'espèce titrée est présente (les ions Mn^{2+} formés sont quasiment incolores). À l'équivalence, la goutte suivante de permanganate n'est plus consommée : **une teinte rose violacée persiste** dans l'erlenmeyer. Le permanganate joue le rôle de son propre indicateur. On acidifie le milieu avec de l'acide sulfurique, car les ions H^+ sont des réactifs de la demi-équation ; on n'utilise pas l'acide chlorhydrique, dont les ions chlorure Cl^- seraient eux aussi oxydés par le permanganate, ce qui fausserait le titrage (la réaction support ne serait plus unique).
- **Titration du diiode par le thiosulfate** : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. La solution jaune brun de diiode pâlit au fur et à mesure. Pour mieux voir la fin, on ajoute près de l'équivalence quelques gouttes d'**empois d'amidon** (ou de thiodène), qui donne avec le diiode une couleur bleu nuit intense. **L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur bleue**, la solution devenant incolore.
- **Titration d'un réducteur par le diiode** (comme la vitamine C) : le diiode versé est consommé et la solution reste incolore ; à l'équivalence, le diiode s'accumule et, en présence d'empois d'amidon, **une couleur bleue persiste**.

Protocole type :

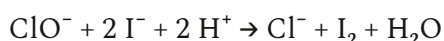
1. Rincer la burette avec la solution titrante, la remplir, chasser la bulle d'air et ajuster le zéro.
2. Prélever V_1 de solution titrée à la pipette jaugée (rincée avec cette solution) et le verser dans un erlenmeyer ; ajouter éventuellement l'acide ou l'indicateur.
3. Placer l'erlenmeyer sous la burette, sur un agitateur magnétique.
4. Faire un premier titrage rapide, millilitre par millilitre, pour encadrer VE.
5. Refaire un titrage précis, goutte à goutte au voisinage de l'équivalence, et noter VE au moment du changement de couleur persistant.

L'erlenmeyer est préféré au bécher car son col resserré limite les projections lors de l'agitation.

Ajouter de l'eau distillée dans l'erlenmeyer ne change pas le résultat : cela ne modifie pas la quantité de réactif titré.

9. Titration indirecte

Quand l'espèce à doser ne réagit pas de façon simple avec un titrant coloré, on la fait d'abord réagir totalement avec un réactif en excès, puis on titre le produit formé. Par exemple, pour doser l'ion hypochlorite de l'eau de Javel, on ajoute un excès d'ions iodure en milieu acide :



puis on titre le diiode formé par le thiosulfate. Chaque ion ClO^- a produit une molécule de diiode, donc $n(\text{ClO}^-) = n(\text{I}_2)$ formé. On enchaîne ainsi deux relations stœchiométriques, une pour chaque réaction.

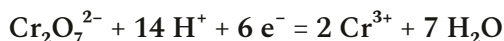
Exemples résolus

Exemple 1 : établir la demi-équation du couple ion dichromate / ion chrome(III)

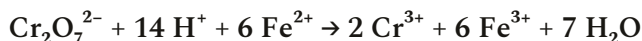
Énoncé. Établir la demi-équation électronique du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu acide, puis l'équation de l'oxydation des ions fer(II) par les ions dichromate.

Résolution. Étape 1, élément principal : deux atomes de chrome à gauche, donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{Cr}^{3+}$. Étape 2, oxygène : 7 atomes à gauche, donc 7 H_2O à droite : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$. Étape 3, hydrogène : 14

atomes à droite, donc 14 H^+ à gauche : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ = 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$. Étape 4, charges : à gauche $-2 + 14 = +12$; à droite $2 \times (+3) = +6$. Il faut 6 électrons à gauche.



Équation avec le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: la réduction du dichromate capte 6 électrons, l'oxydation d'un ion fer(II) en cède 1. On multiplie la seconde par 6 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^- = 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ $6 \text{ Fe}^{2+} = 6 \text{ Fe}^{3+} + 6 \text{ e}^-$



Vérification des charges : à gauche $-2 + 14 + 12 = +24$; à droite $6 + 18 = +24$.

Exemple 2 : lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre

Énoncé. On introduit 0,654 g de poudre de zinc dans 50,0 mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} . Données : $M(\text{Zn}) = 65,4$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La transformation est totale. a) Écrire les demi-équations et l'équation de la réaction. Identifier oxydant et réducteur. b) Déterminer le réactif limitant. c) Calculer la masse de cuivre déposé, la masse de zinc restante et la concentration finale en ions Zn^{2+} . d) Décrire l'aspect final du système.

Résolution. a) Réduction : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ e}^- = \text{Cu}$. Oxydation : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{ e}^-$. Même nombre d'électrons, on additionne : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$. Cu^{2+} est l'oxydant (il est réduit), Zn est le réducteur (il est oxydé).

b) $n_0(\text{Zn}) = 0,654 / 65,4 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n_0(\text{Cu}^{2+}) = 0,100 \times 0,0500 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Coefficients égaux à 1 : **Cu^{2+} est limitant, $x_{\text{max}} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$.**

c) $m(\text{Cu}) = 5,00 \times 10^{-3} \times 63,5 = 0,318 \text{ g}$. $n(\text{Zn}) \text{ restant} = 1,00 \times 10^{-2} - 5,00 \times 10^{-3} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$, soit $m = 5,00 \times 10^{-3} \times 65,4 = 0,327 \text{ g}$. $[\text{Zn}^{2+}] = 5,00 \times 10^{-3} / 0,0500 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

d) Tous les ions Cu^{2+} ont été consommés : la solution, initialement bleue, devient incolore (les ions Zn^{2+} et SO_4^{2-} sont incolores). Il reste un mélange de cuivre rouge et de zinc gris.

0,318 g de cuivre déposé ; 0,327 g de zinc restant ; $[\text{Zn}^{2+}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exemple 3 : titrage des ions fer(II) par le permanganate

Énoncé. On titre $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ions fer(II), acidifiée par de l'acide sulfurique, par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La teinte violette persiste à partir de $\text{VE} = 12,4 \text{ mL}$. a) Écrire l'équation de la réaction support. b) Expliquer comment est repérée l'équivalence. c) Établir la relation à l'équivalence et calculer la concentration C_1 en ions fer(II).

Résolution. a) $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{ H}^+(\text{aq}) + 5 \text{ Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{ Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\ell)$ (établie au paragraphe 4).

b) Avant l'équivalence, les ions MnO_4^- versés sont limitants et entièrement consommés : la solution ne prend pas la teinte violette. Après l'équivalence, les ions Fe^{2+} sont épuisés, le permanganate versé n'est plus consommé : la teinte violette persiste. L'équivalence correspond à la première goutte qui donne une teinte persistante.

c) À l'équivalence, le mélange est stœchiométrique : $n_0(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-) / 1$. Donc $C_1 \times V_1 = 5 \times C_2 \times \text{VE}$, et $C_1 = 5 \times C_2 \times \text{VE} / V_1 = 5 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 12,4 / 10,0 = 0,124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Les volumes apparaissent sous forme de rapport : on peut les laisser en mL.

$C_1 = 0,124 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions fer(II).

Méthodes et pièges

- Méthode pour une demi-équation : élément principal, puis O avec H_2O , puis H avec H^+ , puis charges avec e^- du côté de l'oxydant ; vérifie toujours la charge totale de chaque membre.
- Méthode pour une équation : multiplie les demi-équations pour égaliser les électrons échangés, additionne, simplifie, puis vérifie éléments et charges. S'il reste un e^- , tu as fait une erreur.
- Ne confonds pas « oxydant » et « oxydé » : l'oxydant est réduit, le réducteur est oxydé.
- Écris toujours l'oxydant en premier dans un couple : Cu^{2+}/Cu et non Cu/Cu^{2+} .
- Dans la relation à l'équivalence, divise chaque quantité par son coefficient stœchiométrique : $n_0(\text{titré})/a = nE(\text{titrant})/b$. Écrire $C_1V_1 = C_2VE$ sans réfléchir est le piège classique.
- Dans un titrage au permanganate, on acidifie avec l'acide sulfurique, jamais avec l'acide chlorhydrique.
- Le volume équivalent se lit à la burette au premier changement de couleur PERSISTANT, pas à la première trace fugace.
- Pour un titrage indirect, enchaîne les relations stœchiométriques des deux réactions, sans en sauter une.
- Ne mets pas d'électrons dans l'équation bilan, et pas de signe « = » : la réaction s'écrit avec une flèche.

Vers le PASS

En PASS, l'oxydoréduction est quantifiée par le potentiel d'oxydoréduction : chaque couple est caractérisé par un potentiel standard, et la relation de Nernst permet de prévoir le sens des réactions et de calculer la tension d'une pile. Ces outils servent directement en biochimie : la chaîne respiratoire mitochondriale est une suite de couples (NAD^+/NADH , FAD/FADH_2 , cytochromes, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) rangés par potentiel croissant, et les nombres d'oxydation permettent de suivre l'oxydation du glucose. Les titrages rédox (permanganate, iodométrie) restent des classiques des QCM, souvent avec un piège sur les coefficients de la relation à l'équivalence.

Suite en PASS : Oxydoréduction et électrochimie

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Pour chacun des couples suivants, indiquer l'oxydant et le réducteur, puis écrire la demi-équation électronique : Ag^+/Ag ; Al^{3+}/Al ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; I_2/I^- ; Cl_2/Cl^- .
2. Écrire en milieu acide les demi-équations électroniques des couples : a) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; c) NO_3^-/NO ; d) $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$.
3. Pour chaque transformation, dire s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction, et si l'espèce de départ joue le rôle d'oxydant ou de réducteur : a) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; b) $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$; c) $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; d) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$.

4. Établir les équations des réactions suivantes à partir des demi-équations : a) les ions argent Ag^+ réagissent avec le cuivre Cu pour donner de l'argent et des ions Cu^{2+} ; b) l'aluminium réagit avec les ions H^+ pour donner des ions Al^{3+} et du dihydrogène.
5. Le diiode réagit avec les ions thiosulfate. À l'aide des couples I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, écrire l'équation de la réaction, puis indiquer l'oxydant et le réducteur.

Niveau 2 : type bac

6. On titre $V_1 = 10,0$ mL d'une solution antiseptique contenant du diiode par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent vaut $VE = 15,0$ mL. Donnée : $M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - a) Écrire l'équation de la réaction support. b) Comment repère-t-on l'équivalence ? Quel est le rôle de l'empois d'amidon ? c) Établir la relation à l'équivalence et calculer la concentration en diiode. d) En déduire la concentration en masse de diiode.
7. Une eau oxygénée commerciale est diluée dix fois. On titre $V_1 = 10,0$ mL de la solution diluée, acidifiée, par du permanganate de potassium à $C_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La teinte persiste pour $VE = 17,6$ mL. Donnée : $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - a) À partir des couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, établir l'équation de la réaction support. b) Établir la relation à l'équivalence. c) Calculer la concentration de la solution diluée, puis celle de la solution commerciale. d) Calculer la concentration en masse de l'eau oxygénée commerciale.
8. On veut titrer 20,0 mL d'une solution d'ions fer(II) de concentration voisine de $0,060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution de dichromate de potassium à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en milieu acide.
 - a) Rappeler l'équation de la réaction support (voir exemple 1). b) Établir la relation à l'équivalence. c) Prévoir le volume équivalent. La burette de 25 mL convient-elle ? d) Comment évolue la couleur de la solution dans l'erlenmeyer pendant le titrage ? ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ orange, Cr^{3+} vert.)
9. On place 0,327 g de grenaille de zinc dans 50,0 mL d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions H^+ . Données : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. La transformation est totale.
 - a) Écrire les demi-équations et l'équation de la réaction. b) Déterminer le réactif limitant. c) Calculer le volume de gaz dégagé et proposer un test pour l'identifier. d) Pourquoi une lame de cuivre plongée dans le même acide ne provoque-t-elle aucun dégagement gazeux ?

Niveau 3 : vers le PASS

10. Titrage indirect d'une eau de Javel. On dilue dix fois une eau de Javel commerciale. On prélève 10,0 mL de solution diluée, on ajoute un excès d'iodure de potassium et d'acide : $\text{ClO}^- + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Le diiode formé est titré par du thiosulfate de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $VE = 11,2$ mL.
 - a) Vérifier que l'équation proposée est ajustée (éléments et charges). b) Établir la relation entre la quantité d'ions ClO^- et la quantité de thiosulfate versée à l'équivalence. c) Calculer la concentration en ions hypochlorite de l'eau de Javel commerciale. d) Pourquoi l'iodure doit-il être en excès ?
11. Un comprimé de vitamine C (acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) porte l'indication « 250 mg ». On le dissout dans de l'eau et on complète à 200,0 mL. On titre 10,0 mL de cette solution par du diiode à $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon ; $VE = 13,9$ mL. Équation : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$. Données : $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - a) Retrouver cette équation à partir des demi-équations des couples $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et I_2/I^- . b) Comment repère-t-on l'équivalence ? c) Calculer la masse d'acide ascorbique dans le comprimé. d)

Calculer l'écart relatif à l'indication de l'étiquette.

12. Étalonnage d'une solution de permanganate. On dissout 0,126 g d'acide oxalique dihydraté $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 126,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans de l'eau acidifiée et on titre toute la solution par le permanganate de potassium de concentration inconnue C ; $VE = 20,0 \text{ mL}$. Le couple de l'acide oxalique est $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

a) Écrire la demi-équation du couple $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en milieu acide. b) Établir l'équation de la réaction support avec le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. c) Établir la relation à l'équivalence et calculer C .

13. Un complément alimentaire contient du sulfate de fer(II). L'étiquette indique 80 mg de fer par comprimé. On dissout un comprimé en milieu acide sulfurique et on complète à 100,0 mL. On titre 20,0 mL de cette solution par le permanganate à $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Donnée : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Prévoir le volume équivalent si l'étiquette est exacte. b) On mesure $VE = 13,8 \text{ mL}$. Calculer la masse de fer dans un comprimé et l'écart relatif à l'étiquette. c) Un élève a acidifié la solution avec de l'acide chlorhydrique. Son volume équivalent est-il plus grand ou plus petit que 13,8 mL ? Justifier.

Corrigés

1. Ag^+ oxydant, Ag réducteur : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$.

Al^{3+} oxydant, Al réducteur : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Al}$. Fe^{3+} oxydant, Fe^{2+} réducteur : $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$. I_2 oxydant, I^- réducteur : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$. Cl_2 oxydant, Cl^- réducteur : $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$. Dans chaque cas, l'oxydant est la forme qui capte les électrons, écrite du côté des e^- .

2. a) Oxygène : 2 à gauche, donc 2 H_2O ; hydrogène : 4 à droite, 2 dans H_2O_2 , donc 2 H^+ ; charges : +2 à gauche, 0 à droite, donc 2 e^- . $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$.

b) 2 H_2O pour l'oxygène, 4 H^+ pour l'hydrogène, charges +4 contre 0, donc 4 e^- . $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$. c) Oxygène : 3 à gauche, 1 dans NO , donc 2 H_2O ; hydrogène : 4 H^+ ; charges : -1 + 4 = +3 à gauche, 0 à droite, donc 3 e^- . $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$. d) Oxygène : 4 à gauche, 2 dans SO_2 , donc 2 H_2O ; 4 H^+ ; charges : -2 + 4 = +2 à gauche, 0 à droite, donc 2 e^- . $\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

3. a) Fe perd 2 électrons : **oxydation, Fe est réducteur.**

b) Cl_2 gagne 2 électrons ($\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$) : **réduction, Cl_2 est oxydant.** c) MnO_4^- gagne 5 électrons : **réduction, MnO_4^- est oxydant.** d) $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$: H_2O_2 perd des électrons, **oxydation, H_2O_2 joue ici le rôle de réducteur** (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$).

4. a) Réduction : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$ ($\times 2$) ; oxydation : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$. $2 \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. Charges : +2 de chaque côté.

b) Réduction : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$ ($\times 3$) ; oxydation : $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$ ($\times 2$). $2 \text{Al}(\text{s}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$. Charges : +6 de chaque côté.

5. Réduction : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$. Oxydation : $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{e}^-$. Même nombre d'électrons :

$\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$. Charges : -4 de chaque côté. I_2 est l'oxydant, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ le réducteur.

6. a) $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

b) Le diiode, jaune brun, est consommé ; près de l'équivalence on ajoute de l'empois d'amidon qui forme avec le diiode une couleur bleu nuit très visible. **L'équivalence est repérée par la disparition de la couleur bleue.** L'empois rend visible une très faible quantité de diiode. c) À l'équivalence : $n_0(\text{I}_2) / 1 = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2$, soit $C_1 \times V_1 = C_2 \times VE / 2$. $C_1 = C_2 \times VE / (2 V_1) = 1,00 \times 10^{-2} \times 15,0 / (2 \times 10,0) = 7,50 \times 10^{-3}$

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. d) $C_m = C_1 \times M = 7,50 \times 10^{-3} \times 253,8 = 1,90 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

7. a) Réduction : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\times 2$). Oxydation : $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ($\times 5$).

Somme : $2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2 + 10 \text{H}^+$. On simplifie les H^+ :

$2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$. Vérification : O : $8 + 10 = 18$ et $10 + 8 = 18$; H : $6 + 10 = 16$ et 16 ; charges : $-2 + 6 = +4$ et $+4$. b) $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) / 5 = n\text{E}(\text{MnO}_4^-) / 2$, soit $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = (5/2) \times C_2 \times \text{VE}$. c) $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,5 \times 2,00 \times 10^{-2} \times 17,6 \times 10^{-3} = 8,80 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Solution diluée : $C = 8,80 \times 10^{-4} / 0,0100 = 8,80 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Solution commerciale (facteur 10) : $C_0 = 0,880 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. d) $C_m = 0,880 \times 34,0 = 29,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

8. a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$.

b) $n_0(\text{Fe}^{2+}) / 6 = n\text{E}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) / 1$. c) $n_0(\text{Fe}^{2+}) = 0,060 \times 0,0200 = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$, donc $n\text{E}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1,2 \times 10^{-3} / 6 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ et $\text{VE} = 2,0 \times 10^{-4} / 0,010 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ L} = 20 \text{ mL}$. **La burette de 25 mL convient**, avec une marge suffisante. d) Avant l'équivalence, le dichromate orange versé est réduit en Cr^{3+} vert : la solution devient progressivement verte. Après l'équivalence, le dichromate orange s'accumule : **la teinte vire du vert vers un vert brunâtre puis orangé** ; le changement est peu net, c'est pourquoi on utilise en pratique un indicateur rédox avec le dichromate.

9. a) Réduction : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$; oxydation : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$. $\text{Zn(s)} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$.

b) $n_0(\text{Zn}) = 0,327 / 65,4 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $n_0(\text{H}^+) = 0,10 \times 0,0500 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. Hypothèses : $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ pour Zn, $5,0 \times 10^{-3} / 2 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ pour H^+ . **Les ions H^+ sont limitants, $x_{\text{max}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$** . c) $V(\text{H}_2) = 2,5 \times 10^{-3} \times 24,0 = 6,0 \times 10^{-2} \text{ L} = 60 \text{ mL}$. **Test : une flamme approchée du gaz recueilli dans un tube produit une légère détonation**, caractéristique du dihydrogène. d) **Le cuivre est un métal peu réducteur : il n'est pas oxydé par les ions H^+** , la réaction entre Cu et H^+ n'est pas spontanée.

10. a) Éléments : Cl 1 = 1 ; O 1 = 1 ; I 2 = 2 ; H 2 = 2. Charges : $-1 - 2 + 2 = -1$ à gauche, -1 à droite.

L'équation est ajustée.

b) Première réaction : $n(\text{I}_2) \text{ formé} = n(\text{ClO}^-)$. Titrage : $n(\text{I}_2) = n\text{E}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2$. **Donc $n(\text{ClO}^-) = n\text{E}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 = C_2 \times \text{VE} / 2$** . c) $n(\text{ClO}^-) = 0,100 \times 11,2 \times 10^{-3} / 2 = 5,60 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans 10,0 mL de solution diluée, soit $5,60 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Eau de Javel commerciale : $C_0 = 10 \times 5,60 \times 10^{-2} = 0,560 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. d) **Il faut que tout l'ion hypochlorite soit transformé en diiode** : l'iodure doit être en excès pour que ClO^- soit le réactif limitant de la première réaction, sinon $n(\text{I}_2)$ serait inférieur à $n(\text{ClO}^-)$.

11. a) Réduction : $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{I}^-$. Oxydation : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$. Somme : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$.

b) Avant l'équivalence, le diiode versé est consommé et la solution reste incolore. Après, le diiode s'accumule : **une couleur bleue persistante apparaît** grâce à l'empois d'amidon. c) Relation : $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ dans 10,0 mL = $n(\text{I}_2) = 5,00 \times 10^{-3} \times 13,9 \times 10^{-3} = 6,95 \times 10^{-5}$ mol. Dans 200,0 mL (20 fois plus) : $n = 20 \times 6,95 \times 10^{-5} = 1,39 \times 10^{-3}$ mol. $M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0 = 176,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. $m = 1,39 \times 10^{-3} \times 176,0 = 0,245 \text{ g}$, soit **245 mg**. d) Écart relatif : $(250 - 245) / 250 = 0,02$, soit **2 %**.

12. a) Carbone : $2 \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; oxygène équilibré ($4 = 4$) ; hydrogène : 2H^+ à gauche ; charges : $+2$ à gauche, 0 à droite, donc 2e^- . $2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

b) Réduction : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\times 2$). Oxydation : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ ($\times 5$). Somme simplifiée ($16 \text{H}^+ - 10 \text{H}^+ = 6 \text{H}^+$) : $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Vérification : O : $8 + 20 = 28$ et $20 + 8 = 28$; H : $10 + 6 = 16$ et 16 ; charges : $+4$ de chaque côté. c) $n(\text{acide oxalique}) = 0,126 / 126,0 = 1,00 \times 10^{-3}$ mol (une mole de solide dihydraté apporte une mole de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Relation : $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) / 5 = n(\text{MnO}_4^-) / 2$, donc $n(\text{MnO}_4^-) = (2/5) \times 1,00 \times 10^{-3} = 4,00 \times 10^{-4}$ mol. $C = 4,00 \times 10^{-4} / 20,0 \times 10^{-3} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

13. a) $n(\text{Fe})$ par comprimé = $0,080 / 55,8 = 1,43 \times 10^{-3}$ mol ; dans 20,0 mL (cinquième de la solution) : $2,87 \times 10^{-4}$ mol. Relation : $n(\text{Fe}^{2+}) / 5 = n(\text{MnO}_4^-)$, donc $n(\text{MnO}_4^-) = 5,73 \times 10^{-5}$ mol et $V_E = 5,73 \times 10^{-5} / 4,00 \times 10^{-3} = 1,43 \times 10^{-2} \text{ L}$, soit **14,3 mL**.

b) $n(\text{MnO}_4^-) = 4,00 \times 10^{-3} \times 13,8 \times 10^{-3} = 5,52 \times 10^{-5}$ mol ; $n(\text{Fe}^{2+})$ dans 20,0 mL = $5 \times 5,52 \times 10^{-5} = 2,76 \times 10^{-4}$ mol ; dans le comprimé : $5 \times 2,76 \times 10^{-4} = 1,38 \times 10^{-3}$ mol ; $m = 1,38 \times 10^{-3} \times 55,8 = 77,0 \text{ mg}$. Écart relatif : $(80 - 77,0) / 80 = 0,038$, soit **environ 4 %**. c) Les ions chlorure sont oxydés par le permanganate : une partie du titrant est consommée par Cl^- en plus de Fe^{2+} . **Il faut verser davantage de permanganate : le volume équivalent mesuré est plus grand**, ce qui surestime la masse de fer. La réaction support n'est plus unique.