

Approfondissement

Réactions d'oxydoréduction

Eau oxygénée, antioxydants, protection du fer, nombres d'oxydation

6 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 3 h · calculatrice autorisée

Exercice 1 L'eau oxygénée, désinfectant qui mousse

●●●

Versée sur une plaie, l'eau oxygénée (solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2) mousse : une enzyme du sang, la catalase, accélère sa décomposition en eau et en dioxygène, qui détruit certaines bactéries.

■ **DONNÉES** Volume molaire des gaz sous 1 013 hPa : $22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 0°C ; $24,1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 20°C

- 1.1 Écrire les demi-équations électroniques des couples $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. En déduire l'équation de la décomposition : $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. Quel est le rôle particulier du peroxyde d'hydrogène dans cette réaction ?
- 1.2 Le « titre en volumes » d'une eau oxygénée est le volume de dioxygène, en litres, mesuré à 0°C sous 1 013 hPa, que libère la décomposition totale de 1 L de solution. Montrer qu'une eau oxygénée « à 10 volumes » a une concentration en peroxyde d'hydrogène voisine de $0,89 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Établir la relation générale entre le titre T et la concentration c (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
- 1.3 Un flacon « à 10 volumes » a été ouvert il y a plusieurs mois. On provoque la décomposition totale de $V = 10,0 \text{ mL}$ de sa solution en ajoutant un catalyseur : on recueille 95 mL de dioxygène à 20°C sous 1 013 hPa. Calculer le titre réel de la solution et le pourcentage de peroxyde d'hydrogène qui s'est décomposé depuis la fabrication.

Exercice 2 Le dioxyde de soufre, antioxydant du vin

●●●

Le dioxyde de soufre SO_2 (additif E220) protège le vin de l'oxydation : il réagit avec le dioxygène dissous avant les autres constituants du vin. On donne le couple $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_2(\text{aq})$; masse molaire du dioxyde de soufre : $64,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

■ **DONNÉES** Masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : O : 16,0

- 2.1 Écrire la demi-équation électronique de ce couple en milieu acide. Le dioxyde de soufre y joue-t-il le rôle d'oxydant ou de réducteur ?
- 2.2 Montrer que l'équation de la réaction du dioxyde de soufre avec le dioxygène s'écrit $2 \text{SO}_2(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$. Pourquoi qualifie-t-on le dioxyde de soufre d'« antioxydant » ?
- 2.3 Lors de la mise en bouteille, un vin dissout jusqu'à $6,0 \text{ mg}$ de dioxygène par litre. Quelle concentration en masse minimale de dioxyde de soufre faut-il pour consommer tout ce dioxygène ? Comparer à la limite réglementaire de $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour un vin rouge.
- 2.4 Le dioxyde de soufre réagit aussi avec le diiode. Écrire l'équation de cette réaction (couple $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$). Expliquer comment une solution de diiode additionnée d'empois d'amidon permet de savoir si un vin blanc contient encore du dioxyde de soufre.

Exercice 3 Quel est ce métal ?

●●●

On dispose d'une poudre d'un métal M inconnu, gris. Son ion, incolore, noté M^{k+} , donne un précipité blanc avec la soude. On verse $m = 0,654 \text{ g}$ de cette poudre dans un large excès de solution de nitrate d'argent : tout le métal réagit, et on récupère, après filtration, rinçage et séchage, $2,158 \text{ g}$ d'argent. On cherche à identifier le métal parmi Mg, Al, Fe, Ni, Cu et Zn.

■ **DONNÉES** Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Mg : 24,3 ; Al : 27,0 ; Fe : 55,8 ; Ni : 58,7 ; Cu : 63,5 ; Zn : 65,4 ; Ag : 107,9

- 3.1** Écrire, en fonction de k , la demi-équation du couple M^{k+}/M et l'équation de la réaction avec les ions argent Ag^+ .
- 3.2** Exprimer la masse molaire M du métal en fonction de k , puis examiner les cas $k = 1$, $k = 2$ et $k = 3$. Conclure. Pourquoi l'observation de la couleur de la solution permet-elle aussi d'écarter le cuivre ?

Exercice 4 Fer blanc ou acier galvanisé ?

●●●

Pour protéger le fer, on le recouvre d'étain (« fer blanc » des boîtes de conserve) ou de zinc (acier « galvanisé »). On raye jusqu'au fer une boîte de conserve et une tôle galvanisée, laissées ensuite une semaine en atmosphère humide. Sur la boîte, de la rouille apparaît dans la rayure, et l'étain reste intact ; sur la tôle, la rayure ne rouille pas, mais le zinc qui la borde est attaqué.

■ **DONNÉES** Masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Zn : 65,4

- 4.1** Pour chaque objet, indiquer le métal oxydé au niveau de la rayure. Lequel des deux revêtements protège encore le fer lorsqu'il est rayé ? Justifier.
- 4.2** Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans la rayure de la boîte de conserve (couples $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, milieu modélisé comme acide).
- 4.3** Une tôle galvanisée porte une couche de zinc d'épaisseur $20\ \mu\text{m}$ sur chaque face (masse volumique du zinc : $7,14\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). En atmosphère urbaine, le zinc est attaqué à la vitesse de $1,0\ \mu\text{m}$ par an. Estimer la durée de protection, puis la quantité de dioxygène consommée chaque année par $1,00\ \text{m}^2$ de face exposée.

Exercice 5 Milieu basique (hors programme — pour aller plus loin)

●●●

Dans une solution basique comme l'eau de Javel, ce sont les ions hydroxyde HO^- qui interviennent, et non les ions H^+ . Pour ajuster une demi-équation en milieu basique, on l'ajuste en milieu acide, puis on ajoute de part et d'autre autant d'ions HO^- qu'il y a d'ions H^+ ($\text{H}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$) et on simplifie.

- 5.1** Appliquer cette méthode au couple $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$; on doit obtenir $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + 2\text{HO}^-$.
- 5.2** Même question pour les couples $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{g})$ et $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{MnO}_2(\text{s})$.
- 5.3** L'eau de Javel est fabriquée en faisant barboter du dichlore dans de la soude. Écrire l'équation de cette réaction, qui fait intervenir les couples ClO^-/Cl_2 et Cl_2/Cl^- , et la comparer à celle qui se produit lorsqu'on mélange eau de Javel et acide.

Exercice 6 Nombres d'oxydation (hors programme — pour aller plus loin)

●●●

On attribue à chaque atome d'une entité un nombre d'oxydation (n.o.), écrit en chiffres romains, selon les règles suivantes : le n.o. de O vaut $-II$ et celui de H vaut $+I$ (sauf exceptions) ; le n.o. d'un ion monoatomique est égal à sa charge ; la somme des n.o. des atomes d'une entité est égale à sa charge. Un élément est oxydé quand son n.o. augmente, réduit quand il diminue.

- 6.1** Déterminer le n.o. du manganèse dans MnO_4^- et dans Mn^{2+} , puis celui du chrome dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et dans Cr^{3+} . Comparer la variation totale des n.o. au nombre d'électrons des demi-équations électroniques de ces couples.
- 6.2** Déterminer le n.o. moyen du soufre dans $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et dans $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Retrouver ainsi le nombre d'électrons de la demi-équation du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- 6.3** Dans H_2O_2 , l'oxygène fait exception : quel est son n.o. ? Justifier à l'aide des n.o. que le peroxyde d'hydrogène peut être à la fois oxydant et réducteur.
- 6.4** Les ions dichromate (orange) se transforment partiellement en ions chromate (jaunes) selon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$. S'agit-il d'une réaction d'oxydoréduction ?