

TP7 : Réactions redox

1. Résumé

Ce TP nous expose le fonctionnement des réactions redox et leur utilisation dans l'analyse par titrage de solutions de concentrations inconnue.

2. Introduction

On commence par une série d'expériences illustrant des réactions d'oxydoréduction qui ont des domaines assez différents. Toujours grâce à des REDOX nous pourrions déterminer, en les titrant, les concentrations d'hypochlorite contenu dans un échantillon de Javel du commerce et de la vitamine A contenue dans une pastille au commerce. Selon les rapports molaire et les types de réactions, nous verrons différentes méthodes de calcul de ces concentrations.

3. Méthodologie

3.1 Quelques réactions redox exemplaires

Ici les mesures n'ont pas besoin d'une grande précision. Et les manipulations se font sous chapelle.

Préparation de l'oxygène :

Prendre un Erlenmeyer de 500mL et introduire 20 mL de H₂O₂ 10%. Rajouter une pointe de spatule de KMnO₄ (env. 20 mg) et couvrir avec un verre de montre. L'ajout de 10 mL de H₂O₂ 10% peut renouveler l'atmosphère d'O₂ par une nouvelle réaction. Observer et noter la réaction.

Combustion dans une atmosphère d'oxygène :

L'Erlenmeyer est maintenant rempli d'O₂ y introduire une allumette (allumée) puis une pelote de laine de fer précédemment allumée. Observer et noter la réaction.

Oxydation de la glycérine :

Mettre un petit bécher dans un de 400mL, y introduire 0.5g de KMnO₄ bien pulvérisé et rajouter quelques gouttes de glycérine. Refaire l'expérience mais cette fois avec un petit bloc de KMnO₄. Attention la réaction est spontanée. Observer et noter la réaction.

Réduction de l'eau par l'aluminium :

1. Mettre un petit bécher qui servira de support aux éprouvettes dans un bécher de 400mL. Prendre une éprouvette et y introduire 2 mL de NaOH 4M et 2 mL d'eau. Rajouter une spatule de poudre d'aluminium. Allumer le gaz qui en sort (c'est de l'hydrogène). Attention a ne pas diriger l'éprouvette dans votre direction. Observer et note la réaction.
2. Une expérience similaire peut être faite pour révéler la présence de nitrate. Prendre deux éprouvettes et introduire dans la 1^{er} 2 mL de NaNO₃ 0.2M et dans l'autre 2 mL d'eau (elle servira de témoin). Ajouter dans les deux éprouvettes quelques gouttes de NaOH 4M et une spatule de poudre d'aluminium. Approcher un papier indicateur vers les éprouvettes. L'ammoniac est révélé par la coloration bleue du papier indicateur. Observer et note la réaction.

Réduction du nitrite par l'acide sulfurique :

Prendre deux éprouvettes remplir une avec 2 mL de KNO₂ 0.2M et l'autre avec 2 mL d'eau elle sera le témoin. Ajouter dans les deux 1 mL NH₃SO₃ 0.5M. Un gaz se forme dans celle contenant le nitrite c'est de l'azote on peut essayer de l'allumer mais ça ne marche pas. Cette réaction très spécifique permet de différencier les nitrates des nitrites. Observer et note la réaction.

Oxydation des ions halogénures :

Prendre quatre éprouvettes et remplir respectivement de 2ml de solution 0.2M de KCl de KBr KI et la dernière qui servira de témoin de 2 mL d'eau. Ajouter dans chaque éprouvette 0.5 mL de solution H₂SO₄ 4M et 2 mL de solution H₂O₂ 10%. Après avoir mélangé, ajouter dans chaque éprouvettes 1 mL de toluène. Observer et note la réaction. Ce procédé permet de bien différencier les ions halogénures.

Le miroir d'argent :

Dans un bécher de 10 mL introduire 3 mL de AgNO₃ 0.1M et ajouter goutte à goutte du NH₃ 4M jusqu'à la dissolution du précipité qui se forme initialement. Rajouter 0.3 mL de NaOH 4M goutte à goutte pour dissoudre la précipité formé. Finalement introduire 50 mg de glucose (du sucre peut être utilisé). Mélanger en chauffant doucement. Observer et note la réaction.

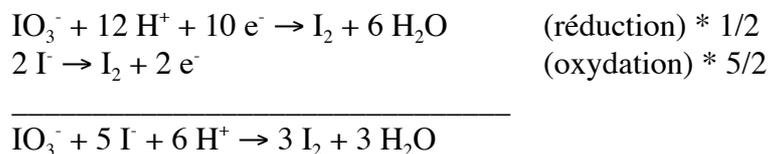
3.2 Etalonnage d'une solution de thiosulfate

Tous les titrages de ce TP vont se faire avec une solution de thiosulfate (S₂O₃²⁻). Le sel de base dont la solution est issue est le thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃). Ce sel étant hygroscopique, il est donc nécessaire d'en connaître l'exacte concentration en l'étalonnant avec un standard primaire de concentration connue, l'iodate de potassium (KIO₃).

Tout d'abord, mettre au moins 1.3 g d'iodate de potassium (KIO₃) à sécher dans une étuve pendant 30 min à 120°C. Sortir le sel et le refroidir à vide dans un dessiccateur. Cela à pour but d'avoir un sel parfaitement sec pour calculer précisément sa concentration future.

Peser donc environ exactement la quantité nécessaire de sel pour avoir 250 mL d'une solution de iodate (IO_3^-) de 0.02 M.

La formation de iode (I_2) en solution est le fruit d'une réaction redox entre le iodate (IO_3^-) et le iodure (I^-), telle que :



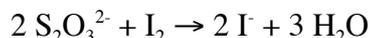
Peser environ exactement la quantité nécessaire de sel KI pour avoir 500 mL d'une solution de iodure (I^-) de 0.2 M.

N.b. La molarité de cette solution est dix fois plus élevée que celle de l'iodate, cela pour travailler avec un excès de iodure, l'iodate étant comme cela le réactif limitant, l'on est sûr qu'il est totalement transformé en iode.

Pipeter exactement 10 mL de la solution de KIO_3 dans un bécher de taille moyenne. Ajouter une pipette Pasteur d'acide sulfurique (H_2SO_4) 4 M (pour fournir les H^+ nécessaires à la réaction vue ci-dessus). Ajouter exactement 10 mL de la solution de KI et mélanger avec un agitateur. La solution devient brune.

Peser précisément le thiosulfate de sodium pour avoir une solution de 500 mL 0.05 M. Calculer la concentration exacte afin de comparer avec celle que l'on va obtenir par titrage.

Le thiosulfate transforme l'iode en iodure selon la réaction redox :



Le point d'équivalence est atteint lors de la disparition de l'iode transformé en iodure. Comme vu ci-dessus, l'iode a une couleur prononcée caractéristique brune. Mais le virage se ferait alors de façon trop brutale. Pour avoir une coloration plus persistante il faut ajouter un indicateur : l'amidon.

Mélanger 1 mg d'amidon avec env. 50 mL d'eau et chauffer pour dissoudre. Ajouter 50 mL d'eau et filtrer.

Faire le titrage. Ajouter une pipette Pasteur d'amidon aux trois-quart du titrage, lorsque la coloration brune s'éclaircit.

Répéter la procédure 5 fois, calculer les concentrations du thiosulfate trouvées élaborer un tableau de résultats avec les statistiques habituelles (moyenne, écart-type, erreur).

De la première réaction, on a : $n_{\text{IO}_3^-} = 1/3 n_{\text{I}_2}$

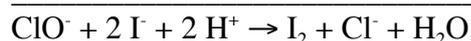
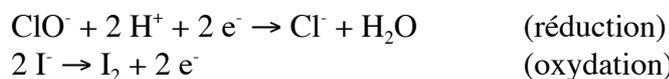
De la deuxième : $n_{\text{I}_2} = 1/2 n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$

Donc $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2*3 n_{\text{IO}_3^-} = 6 n_{\text{IO}_3^-}$

3.3 Dosage de l'hypochlorite dans un agent de blanchiment

Solution d'hypochlorite connue

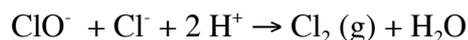
Tout comme l'ion iodate, l'ion hypochlorite ClO^- oxyde l'ion iodure en iode selon la réaction redox :



Dans cette équation, la relation est $n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{I}_2}$ et l'on sait que $n_{\text{I}_2} = 1/2 n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$.
Donc $n_{\text{ClO}^-} = 1/2 n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$.

Pipeter 2 mL d'une solution d'hypochlorite de sodium NaOCl de concentration connue 135 g/L dans un ballon jaugé et compléter à 50 mL.

Une odeur de chlore typique des piscines peut être décelée. Elle est issue de la réaction



Pipeter 10 mL de la solution d'hypochlorite ainsi préparée dans un petit bécher. Ajouter une pipette Pasteur d'acide sulfurique (H_2SO_4) 4 M. Ajouter exactement 10 mL de la solution de KI et mélanger avec un agitateur. La solution devient brune.

L'iode formé est titré avec le thiosulfate, de la même façon que pour l'étalonnage. Répéter la procédure 3 fois.

Solution d'hypochlorite inconnue (dans de la Javel)

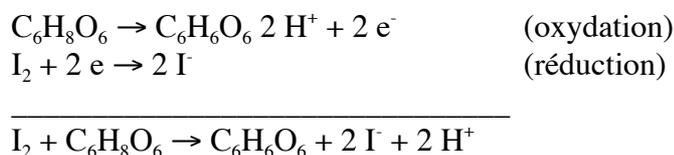
La concentration en hypochlorite indiquée est de moins de 5%. Cela équivaut à 50 g/L et donc à une concentration molaire de environ moins de 0.67 M. Pour titrer précisément il est judicieux d'estimer le nombre de moles idéal d'hypochlorite à « utiliser » afin de titrer avec environ 10 à 30 mL de thiosulfate. 20 mL de thiosulfate représentent environ 0.001 mole. Le rapport étant de 1 à 2, il faudrait environ 0.002 moles d'hypochlorite. Si $V = 10$ mL, alors $c = 0.2$ M.

Admettons que la concentration initiale d'hypochlorite dans la Javel soit d'environ 0.5 M. Il faudrait diluer de 2 à 3 fois.

Malheureusement, n'ayant pas encore cette connaissance durant l'exécution du TP, nous avons dilué la javel par 10 pour des raisons de commodités, ce qui donne une concentration d'environ 0.05 M. 10 mL de cette solution donnent 0.0005 moles. Il faudra donc 0.00025 moles de thiosulfate pour arriver au point d'équivalence. Cela équivaut à environ 5 mL. Cela donne un facteur d'imprécision peut-être plus élevé qu'autrement.

3.4 Dosage de la vitamine C

La vitamine C, appelée aussi acide ascorbique, est capable de réduire (c'est un anti-oxydant) l'iode et ion iodure selon la réaction redox :



L'acide ascorbique faisant l'inverse de la réaction de l'iodate, la mesure de la concentration d'acide ascorbique s'effectuera par un titrage en retour après avoir ajouté de l'acide ascorbique à la solution de iodate/iodure et donc retransformé une certaine quantité d'iode en iodure.

Le rapport molaire de l'iode transformé en iodure est : $n_{\text{I}^-} = n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$
Cet iode a été auparavant synthétisé selon le rapport $n_{\text{I}_2} = 3 n_{\text{IO}_3^-}$.

Cela donne une quantité totale d'iode $n_{\text{I}_{\text{tot}}} = 3 n_{\text{IO}_3^-} - n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}$
Ce iode sera titré par le thiosulfate selon le rapport : $n_{\text{I}_2} = 1/2 n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$.

Un système à deux équation peut dès lors être créé où $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = 3 n_{\text{IO}_3^-} - 1/2 n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$
 $= 6/2 n_{\text{IO}_3^-} - 1/2 n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$.

Solution d'acide ascorbique connue

Peser précisément une quantité d'acide ascorbique nécessaire à l'élaboration de 50 mL de solution 0.1 M.

Pipeter 25 mL de la solution de KIO_3 dans un grand bécher. Ajouter deux pipettes Pasteur d'acide sulfurique (H_2SO_4) 4 M. Ajouter exactement 25 mL de la solution de KI et mélanger avec un agitateur. La solution devient brune. Ajouter exactement 10 mL de solution d'acide ascorbique. La solution reste brune, un équilibre entre iode élémentaire et iodure issue de la réaction avec la vitamine C s'est installé.

Titrer avec le thiosulfate comme dans les autres titrages. Répéter une fois le titrage.

Solution d'acide ascorbique inconnue

Dissoudre une pastille de vitamine C du commerce dans env. 10 mL d'eau. Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique pour accélérer la dissolution. Transférer la solution dans un ballon jaugé de 20 mL et compléter. La solution a une couleur jaune fluo. Ceci est important car la présence d'un colorant fera que la couleur après le point de virage sera jaune et non incolore comme précédemment.

Préparer le mélange iodate/iodure avec 15 mL de chaque solution. Ajouter exactement 10 mL de solution d'acide ascorbique. Répéter une fois le titrage.

4. Résultats

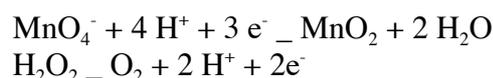
4.1 Quelques réactions redox exemplaires

Pour cette partie les résultats et la discussion seront mises ensemble.

Préparation de l'oxygène :

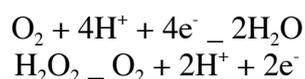
On voit apparaître dans l'Erlenmeyer l'atmosphère d'O₂ comme un brouillard.

La réaction est :



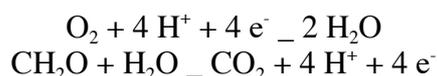
Si l'on rajoute H₂O₂ on peut renouveler l'atmosphère d'O₂

La réaction est :

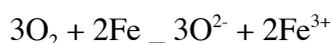
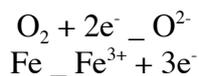


Combustion dans une atmosphère d'oxygène :

On observe la meilleure combustion de l'allumette dans l'atmosphère d'O₂ (la flamme augmente). La réaction est :

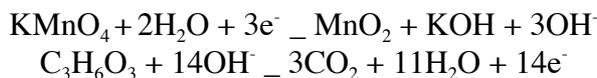


Dans le cas de la pelote de fer on remarque qu'elle ne prend pas très bien feu normalement (petite crépitement à droite à gauche). Mais elle s'embrase (devient rouge vif) dans l'atmosphère d'O₂. On remarque après la combustion que la pelote de fer est devenue plus sombre. La réaction est :



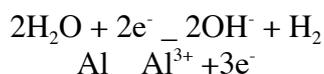
Oxydation de la glycérine :

Le KMnO_4 plus de la glycérine forme une réaction spontanée qui dégage si le KMnO_4 est en poudre de la fumée et une flamme. Si le KMnO_4 est en bloc il y aura alors une petite explosion suivie de fumée. La réaction est :

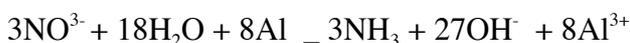
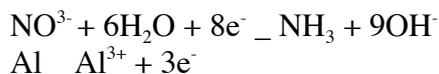


Réduction de l'eau par l'aluminium :

1. On remarque que l'hydrogène qui sort de l'éprouvette s'enflamme si on l'allume. La réaction est :

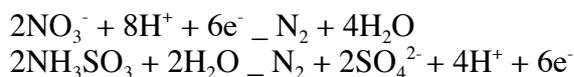


2. En approchant un papier indicateur de l'éprouvette (celle qui ne contient pas de l'eau). On remarque qu'il devient vert pH 9 du à l'ammoniac gazeux qui s'échappe. Normalement on peut aussi sentir son odeur mais dans ce cas nous n'avons pas senti grand-chose. La réaction est :



Réduction du nitrite par l'acide sulfurique :

Dans l'éprouvette contenant le KNO_2 et le NH_3SO_3 un gaz se forme, c'est de l'azote. La réaction est :



On peut essayer de l'allumer mais ça ne marche pas. Heureusement car sinon on serait pas là étant donné que l'air est composé à 78% de N_2

Oxydation des ions halogénures :

Voici une liste des couleurs obtenues pour les différents halogénures :

KCl : incolore

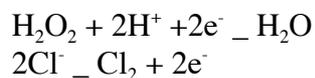
KBr : jaune pâle

KI : rouge sang

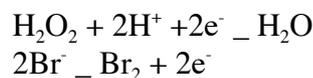
(H_2O : incolore éprouvettes teste)

Les réactions sont :

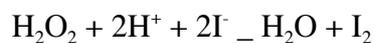
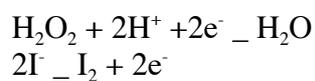
Pour KCl



Pour KBr



Pour KI



Le miroir d'argent :

On voit un miroir se former sur le fond du bêcher qui n'est rien d'autre que du Ag^+ réduit en Ag selon la réaction suivante :



4.2 Etalonnage d'une solution de thiosulfate

Solutions :

	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KIO_3	KI
MM (g/mol)	248	214	166
Volume (L)	0.5	0.25	0.5
masse pesée (g)	6.1956	1.0653	16.8220
concentration (mol/L)	0.0500	0.0199	0.2027

Etalonnage d'une solution de thiosulfate

Numéro d'expérience	Concentration de KIO_3 (mol/L)	Volume de KIO_3 (L)	Volume S_2O_3 utilisé (L)	Concentration de S_2O_3 (mol/L)
1	0.0199	0.0100	0.0229	0.0522
2	0.0199	0.0100	0.0229	0.0522
3	0.0199	0.0100	0.0227	0.0526
4	0.0199	0.0100	0.0228	0.0524
5	0.0199	0.0100	0.0228	0.0524
Moyenne				0.0524
Écart type				0.0002
CV				0.0037
erreur (%)				0.3671

4.3 Dosage de l'hypochlorite dans un agent de blanchiment**Solution d'hypochlorite de concentration connue**

Avec la masse molaire, on peut convertir la concentration massique en concentration molaire.
 Concentration massique = 135 g/L Concentration molaire = 1.812 M.

	NaOCl
MM (g/mol)	74.5
Volume final (L)	0.0500
Volume prélevé (L)	0.0020
concentration initiale (M)	1.8120
concentration finale (M)	0.0725

Dosage de l'hypochlorite : dans une solution connue

Numéro d'expérience	Concentration de S_2O_3 (mol/L)	Volume de S_2O_3 (L)	Volume NaOCl (L)	Concentration de NaOCl (mol/L)
1	0.0524	0.0175	0.0100	0.0459
2	0.0524	0.0176	0.0100	0.0461
3	0.0524	0.0178	0.0100	0.0466
Moyenne				0.0462
Écart type				0.0004
CV				0.0087
erreur				0.8663

Solution d'hypochlorite de concentration inconnue (Javel)

Tableau solution de Javel

NaOCl	
MM (g/mol)	74.5
Concentration théorique	<5%
Concentration massique (g/L)	<50
Concentration molaire (mol/L)	<0.67
Volume prélevé (L)	0.005
Dilué	10 fois

Dosage de l'hypochlorite dans un agent de blanchiment

	Concentration S ₂ O ₃ (mol/L)	Volume S ₂ O ₃ (L)	Volume NaOCl (L)	Concentration de NaOCl (mol/L) dans la solution titrée (diluée 10 fois)	Concentration de NaOCl (mol/L) dans la Javel	Concentration massique de NaOCl (g/L) dans la Javel	Pourcentage de NaOCl dans la Javel
1	0.0524	0.0109	0.0100	0.0285	0.2853	21.2554	2.1255
2	0.0524	0.0107	0.0100	0.0280	0.2801	20.8654	2.0865
3	0.0524	0.0110	0.0100	0.0288	0.2879	21.4504	2.1450
			Moyenne	0.0284	0.2844	21.1904	2.1190
			Écart type	0.0004			
			CV	0.0141			
			erreur	1.4057			

4.4 Dosage de la vitamine C**Solution d'acide ascorbique connue**

Tableau des données théoriques:

C ₆ H ₈ O ₆	
MM (g/mol)	176
Volume final (L)	0.0500
Masse pesée (g)	0.8754
Volume prélevé (L)	0.0020
Concentration (M)	0.0995

Dosage de la Vitamine C

	Concentration de S2O3 (mol/L)	Volume de S2O3(L)	Concentration de IO ³⁻ (mol/L)	Volume de IO3- (L)	Volume (L) C6H8O6	Concentration de C6H8O6 (mol/L)
1	0.0524	0.0187	0.0199	0.0250	0.0100	0.1003
2	0.0524	0.0185	0.0199	0.0250	0.0100	0.1008
					Moyenne	0.1006
					Écart type	0.0004
					CV	0.0037
					erreur	0.3681

Solution d'acide ascorbique inconnue

Tableau de données théoriques

	C ₆ H ₈ O ₆
MM (g/mol)	176
Volume final (L)	0.0200
Masse théorique contenue dans une tablette (g)	0.0900
Tablettes utilisées (L)	1.0000
Concentration (M)	0.0255

Dosage de la vitamine C

	Concentration de S2O3 (mol/L)	Volume de S2O3(L)	Concentration de IO ³⁻ (mol/L)	Volume de IO3- (L)	Volume C6H8O6 (L)	Concentration de C6H8O6 (mol/L)	Concentration massique de C6H8O6 (g/L)	Masse de C6H8O6 dans une pastille (g)
1	0.05235	0.023	0.01990	0.015	0.01	0.02935	5.16516	0.1033032
2	0.05235	0.0229	0.01990	0.015	0.01	0.02961	5.211228	0.10422456
					Moyenne	0.02948	5.18819	0.10376
					Écart type	0.00019		
					CV	0.00628		
					erreur	0.62787		

5. Discussion

5.2 Etalonnage d'une solution de thiosulfate

Concentration théorique = 0.0500 M ± 0.0001

Concentration moyenne mesurée par titrage = 0.0524 M ± 0.0002

La concentration mesurée est un peu plus élevée que celle calculée théoriquement. Cela est peut-être dû à une évaporation.

5.3 Dosage de l'hypochlorite dans un agent de blanchiment

Solution d'hypochlorite de concentration connue

Concentration molaire théorique = $0.0725 \text{ M} \pm 0.0001 \text{ M}$

Concentration molaire mesurée = $0.0462 \text{ M} \pm 0.0001 \text{ M}$

Nous voyons ici une très grande différence entre la concentration mesurée et celle calculée.

Solution d'hypochlorite de concentration inconnue (Javel)

Concentration annoncée = 5 %

Concentration mesurée = 2.12 %

Cela montre une concentration réelle moindre de plus de la moitié de celle annoncée.

5.4 Dosage de la vitamine C

Solution d'acide ascorbique connue

Concentration théorique calculée = $0.0995 \text{ M} \pm 0.0001 \text{ M}$

Concentration mesurée = $0.1006 \text{ M} \pm 0.0001 \text{ M}$

La concentration mesurée est un peu plus élevée que celle calculée, toutefois l'écart reste minime.

Solution d'acide ascorbique inconnue

Masse de Vitamine C dans une pastille, valeur annoncée = 90 mg

Concentration théorique selon annoncé = $0.0255 \text{ M} \pm 0.0001 \text{ M}$

Concentration mesurée = $0.0295 \text{ M} \pm 0.0001 \text{ M}$

Masse de Vitamine C dans une pastille, valeur mesurée = 103.8 mg

La concentration mesurée est un peu plus grande (13.8 mg) que celle annoncée. Une fluctuation de la sorte est plausible en raison de la valeur indicative de la concentration annoncée et non absolue.

6. Conclusion

Par ce TP, nous avons vu le fonctionnement important des redox et leur présence très fréquente de ces mécanismes dans le monde qui nous entoure.

Nous avons vu comment les réactions d'oxydoréduction peuvent être utilisées dans le titrage de solutions de concentration inconnue.

Le principe du titrage repose sur la synthèse d'iode élémentaire (naturellement coloré) redevenant du iodure par ajout du réactif titrant, le thiosulfate.

Pour le dosage de la vitamine C, il a fallu effectuer un titrage inverse car l'acide ascorbique retransforme l'iode en iodure. La différence est donc l'iode titré. La concentration en vitamine C correspond à l'iode retransformé qui n'est pas titré.