

Fiche 11 : Les dosages d'oxydoréduction

A : Présentation des dosages d'oxydoréduction	P 1
B : Les dosages colorimétriques		
1. Réactifs ou produits colorés	P 1
2. Les indicateurs colorés	P 2
C : Les dosages potentiométriques		
1. Principe du dosage	P 3
2. Allure de la courbe	P 3
3. Exemple d'application	P 5

A : Présentation des dosages d'oxydoréduction

• **Les dosages d'oxydoréduction**, appelés également **dosages rédox**, sont utilisés pour déterminer la concentration, dans une solution, d'une espèce ayant des propriétés oxydantes ou réductrices. Comme dans tous les dosages **il faut déterminer le passage à l'équivalence** (à l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques).

↳ **La détection de l'équivalence peut être réalisée de différentes manières :**

(1) Par un changement de couleur

- Un des réactifs ou l'un des produits est coloré (MnO_4^- ; I_2 ..) et l'apparition e la couleur du produit ou la disparition de la couleur du réactif indique l'équivalence.
- A l'aide d'indicateurs colorés d'oxydoréduction

(2) Par un suivi de l'évolution du potentiel des couples oxydo-réducteurs intervenant lors de la réaction : on parle alors de dosages potentiométriques

B : Les dosages colorimétriques

► ► (1). Réactifs ou produits colorés

• Dans les dosages d'oxydoréduction, les réactifs (ou les produits) sont très souvent colorés. On utilise cette couleur pour déterminer le passage à l'équivalence

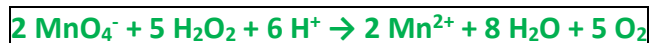
Exemple : dosage du diiode par les ions thiosulfate $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

Dans cette réaction toutes les espèces, à part le diiode (marron) sont incolores :

- Avant l'équivalence, la solution dans l'erlenmeyer contient le diiode marron
- Après l'équivalence, tous le diiode à réagit avec les ions thiosulfate : la solution dans l'erlenmeyer est incolore

↳ On détecte donc le passage à l'équivalence lorsque la solution marron (diiode) dans l'erlenmeyer devient incolore (disparition du diiode)

Exemple : dosage de l'eau oxygénée par les ions permanganate



Dans cette réaction toutes les espèces, à part les ions permanganate (violet) sont incolores :

- Avant l'équivalence, la solution dans l'erlenmeyer est incolore : les ions permanganate versés, en défaut, réagissent entièrement avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2
- Après l'équivalence, tous le peroxyde d'hydrogène à réagit avec les ions permanganate : la solution dans l'erlenmeyer devient rose car les ions permanganate sont en excès

↳ On détecte donc le passage à l'équivalence lorsque la solution incolore dans l'erlenmeyer devient rose pâle (ions permanganate en excès)

► ► (2). Les indicateurs colorés

- On en distingue 2 types
 - Les indicateurs spécifiques
 - Les indicateurs rédox généraux

Les indicateurs spécifiques

- Les indicateurs spécifiques sont des espèces qui en s'associant avec le réducteur ou l'oxydant forment des espèces colorées :

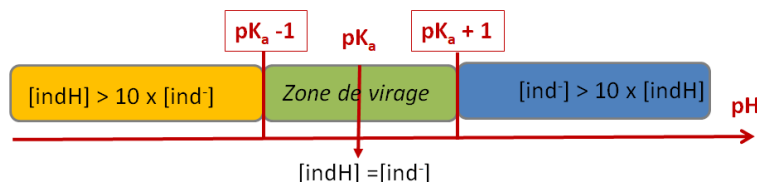
Exemple :

- L'amidon colore en bleu foncé les solutions contenant du diiode
- Les ions thiocyanate SCN^- colorent en rouge les solutions contenant des ions Fe^{3+}

Les indicateurs colorés rédox généraux

* Rappel : les indicateurs colorés utilisés dans les dosages acido-basiques

- Les indicateurs colorés utilisés dans les dosages acide-base sont composés par un couple acide/base dont les formes acide et base n'ont pas les mêmes couleurs.
- La proportion de la forme acide IndH et de la forme basique Ind^- dépend du pH de la solution



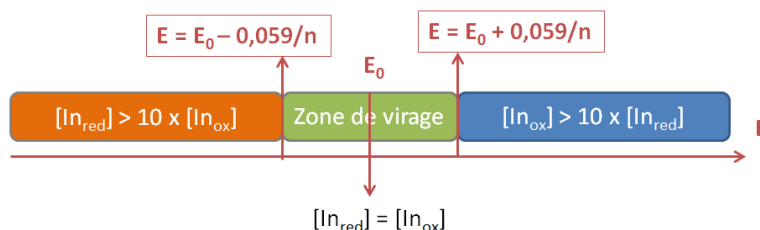
- L'indicateur doit être choisi de telle façon que le pH lors du passage à l'équivalence du dosage soit compris dans la zone de virage de l'indicateur coloré

• **Les indicateurs colorés d'oxydoréduction sont des couples oxydant/réducteur dont la forme oxydée et la forme réduite sont de couleurs différentes.** Ils sont caractérisés, non par leur constante d'acidité comme l'étaient les indicateurs colorés acido-basiques, mais par leur potentiel standard, E_0 .

La proportion de la forme oxydée, Ox, et de la forme réduite, Red, dépend, pour une température donnée, du potentiel d'oxydoréduction du couple.

De même que pour les indicateurs acido-basiques, la zone de virage de l'indicateur peut être définie en faisant l'hypothèse que la couleur de la forme réduite (ou oxydée) prédomine lorsque $[In_{Red}] > 10[In_{Ox}]$ (ou $[In_{Ox}] > 10 [In_{Red}]$), la zone de virage d'un indicateur d'oxydoréduction est donnée par l'intervalle de potentiel : $\left[E^0 - \frac{0,059}{n}; E^0 + \frac{0,059}{n} \right]$

• L'indicateur coloré doit être choisi de telle façon que, lors du titrage, le potentiel du couple oxydant/réducteur en solution soit compris dans l'intervalle de la zone de virage.



• Le principe de ces indicateurs est donc le même que celui des indicateurs acido-basiques.

↳ Ils sont cependant moins fréquemment utilisés pour repérer une équivalence ou une fin de titrage :

- Car, comme vu dans le paragraphe précédent, dans les titrages d'oxydoréduction les plus courants, l'un des partenaires du titrage est coloré et joue lui-même le rôle d'indicateur
- Par ailleurs, contrairement à l'échange de protons qui est (presque) toujours rapide, l'échange d'électrons peut être lent, ce qui restreint la famille des indicateurs d'oxydoréduction.

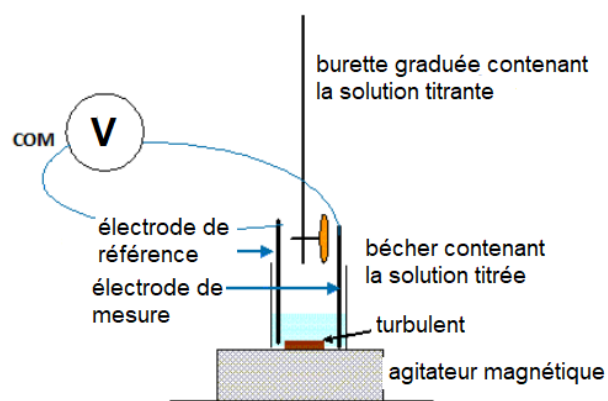
C : Les dosages potentiométriques

► ► (1). Principe du dosage

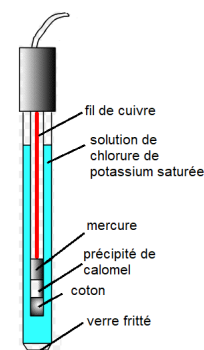
• Dans un dosage potentiométrique, comme dans tous les dosages, on verse dans un bécher la solution à titrer et dans la burette la solution titrante.

• On place 2 électrodes dans le bécher :

- **Une électrode « dite de mesure »** (en général une électrode de platine)
- **Une électrode « dite de référence »**. Cette électrode est une demi-pile à part entière, dont le potentiel est connu et reste stable



Electrodes de référence		
Electrodes de référence	Composition	Potentiel
Chlorure d'argent	$Ag(s), AgCl(s), KCl_{(sat)}$	$E_0 = 0,199 \text{ V}$
Calomel saturé (E.C.S.)	$Hg(l), Hg_2Cl_2(s), KCl_{(sat)}$	$E_0 = 0,248 \text{ V}$
Sulfate mercurieux	$Hg(l), Hg_2SO_4(s), K_2SO_4_{(sat)}$	$E_0 = 0,650 \text{ V}$



• **Le système constitue donc une pile :**

- La 1^{ère} demi-pile est constituée par l'électrode de référence
- La 2^{ème} demi-pile est constituée par le fil de platine dans le milieu réactionnel

• Un voltmètre mesure la tension « e » (= ddp différence de potentiel) entre les 2 électrodes

$$e = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}} \quad \text{le potentiel de l'électrode de mesure est donc } E_{\text{mesure}} = e + E_{\text{référence}}$$

• On trace ensuite la courbe donnant les variations de « e » en fonction du volume de solution titrante versée

Remarque :

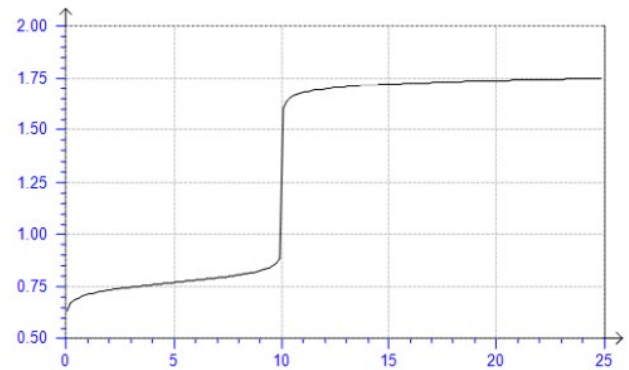
On a : $e = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}}$

↳ le potentiel de l'électrode de mesure est donc $E_{\text{mesure}} = e + E_{\text{référence}}$

Or la valeur de $E_{\text{référence}}$ est connue (voir tableau ci-dessus) : on peut donc également tracer la courbe donnant les variations de E_{mesure} en fonction du volume de solution titrante versée

► ► (2). **Allure de la courbe**

• Quelque soit la courbe tracée $e = f(V_{\text{titrante versée}})$ ou $E_{\text{mesure}} = f(V_{\text{titrante versée}})$, la courbe présente 2 plateaux avant et après l'équivalence, et un fort saut de tension au moment de l'équivalence.



- **Avant l'équivalence**, le bécher contient essentiellement l'espèce titrée : **le potentiel de la solution est très proche du potentiel du couple OX/RED contenant l'espèce titrée.**
 - **Après l'équivalence**, le bécher ne contient plus de l'espèce titrée, mais il contient l'espèce titrante : **le potentiel de la solution est très proche du potentiel du couple OX/RED contenant l'espèce titrante.**
- ↳ **Le volume versé à l'équivalence se détermine** grâce à la position du point d'inflexion de la courbe ou à la position du maximum de la courbe dérivée dE/dV

Remarque :

La pH-métrie est un cas particulier de potentiométrie. L'électrode indicatrice est alors une électrode de verre dont le potentiel dépend du pH de la solution : $E_{\text{verre}} = a \cdot \text{pH} + c$.

La force électromotrice lue sur le millivoltmètre dépend alors du pH de manière affine :

$$e = E_{\text{verre}} - E_{\text{ref}} = a \cdot \text{pH} + b$$

Pour évaluer a et b , on étalonne le pH-mètre à l'aide de deux solutions tampon.

On utilise souvent une électrode combinée dans laquelle sont contenues l'électrode de verre et l'électrode de référence.

Dans le cas d'un dosage potentiométrique, pour déterminer l'équivalence du dosage, on utilise la méthode des tangentes SEULEMENT DANS LE CAS où les coefficients stœchiométriques des réactifs sont de 1.

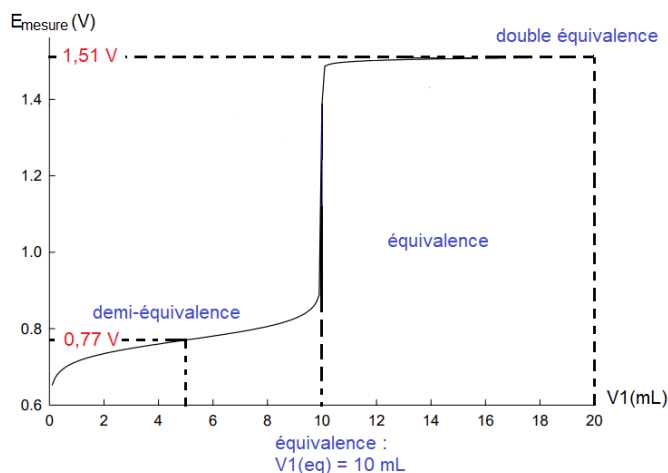
► ► (3). Exemple d'application

- Etudions l'exemple du **dosage des ions fer Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^-**

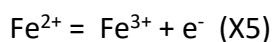
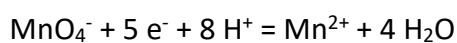
On dose $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'ions fer II de **concentration inconnue C_2** , par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$MnO_4^-/Mn^{2+} : E_1^0 = 1,51 \text{ V}$$

$$Fe^{3+}/Fe^{2+} : E_2^0 = 0,77 \text{ V}$$



Equation de la réaction de dosage :



↳ **A l'équivalence :** Les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{MnO_4^-} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{5} \rightarrow C_1 \times V_{1(eq)} = \frac{C_2 \times V_2}{5} \rightarrow C_2 = \frac{5 \times C_1 \times V_{1(eq)}}{V_2}$$

La courbe nous permet de déterminer le volume versé à l'équivalence : $V_{1(eq)} = 10 \text{ mL}$

$$\hookrightarrow C_2 = \frac{5 \times 0,02 \times 10}{10} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

↳ **A la demi-équivalence :** On peut montrer que l'on a le potentiel standard du couple contenant l'espèce titrée (soit ici Fe^{3+}/Fe^{2+})

↳ **A la double équivalence :** On peut montrer que l'on a le potentiel standard du couple contenant l'espèce titrante (soit ici MnO_4^-/Mn^{2+})

Remarque :

On trouve rarement les valeurs exactes des potentiels standards des couples à la demi-équivalence et à la double équivalence :

- Des réactions parasites modifient ces valeurs (par ex, la réaction entre les ions SO_4^{2-} venant de l'acide sulfurique et les ions Fe^{3+} abaisse le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+}).

- Les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales s'expliquent aussi par l'existence d'une micro-intensité circulant dans le circuit (on obtient les valeurs des potentiels standards lorsque l'intensité est rigoureusement nulle)

- La cinétique (vitesse) de la réaction de transfert de charge entre les espèces réductrices et oxydantes influe également sur les valeurs des potentiels