

Séquence 7

Les dosages d'oxydoréduction

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 ..) : l'apparition de la couleur du produit ou la disparition de la couleur du réactif indique l'équivalence.
- Un indicateur coloré est ajouté dans certains cas dans la solution titrée

(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

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

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

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

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

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

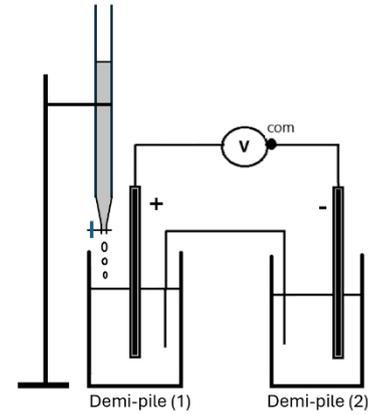
- Avant l'équivalence, la solution dans l'erenmeyer est incolore : les ions permanganate versés, en défaut, réagissent entièrement avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2
- Après l'équivalence, tous le peroxyde d'hydrogène à réagit avec les ions permanganate : la solution dans l'erenmeyer devient rose car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

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

C. Le dosage potentiométrique

C.1. Généralités

- On réalise une pile en associant 2 demi-piles et on ajoute une burette au dispositif expérimental comme l'indique le schéma ci-contre.
- La burette contient une solution capable de réagir avec les espèces présentes dans la demi-pile (1).



Lorsque l'on verse cette solution:

- Les espèces présentes dans le bécher (1) évoluent : certaines apparaissent, certaines disparaissent....
- D'après la relation de Nernst, le potentiel E^+ de l'électrode change en fonction des concentrations des espèces dans le bécher : $E^+ = E^0 + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[ox]^a}{[red]^b}$
- La f.e.m ($e = E^+ - E^-$) relevée par le voltmètre change

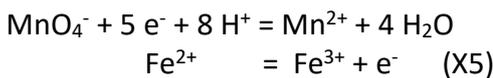
↳ Etudions le dosage des ions Fe^{2+} par les ions MnO_4^-

C.2. Constitution du dispositif expérimental

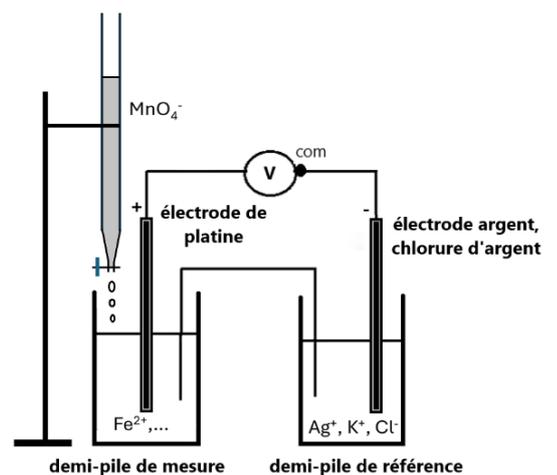
	Demi-pile (1)	Demi-pile (2)
Dénomination	demi-pile de mesure	demi-pile de référence
Nature de l'électrode	Electrode de platine $Pt_{(s)}$	Electrode d'argent $Ag_{(s)}$ et de chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$
Nature de l'électrolyte	Solution contenant initialement les ions fer $Fe^{2+}_{(aq)}$	solution contenant les ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$, potassium $K^+_{(aq)}$ et sodium $Na^+_{(aq)}$

La burette contient une solution de permanganate de potassium ($MnO_4^-_{(aq)}; K^+_{(aq)}$)

↳ Lorsque l'on verse la solution de permanganate de potassium, les ions MnO_4^- réagissent avec les ions Fe^{2+} présents initialement dans le bécher (1) suivant la réaction :



Le bécher va donc contenir au cours du dosage les ions MnO_4^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .



C.3. Evolution de la fem « e » relevée par le voltmètre

Potentiels des électrodes	
Electrode de mesure	Electrode de référence
Potentiel qui va varier suivant la nature des espèces présentes dans le bécher	Potentiel fixe : $E^- = E_{référence} = 0,199 \text{ V}$

$$e = E^+ - E^- = E_{mesure} - E_{référence} = E_{mesure} - 0,199$$

La valeur de « e » va donc dépendre de la valeur du potentiel de l'électrode de mesure E_{mesure}

Lorsque $v_{titrante} = 0$

- La réaction n'a pas débuté entre les ions MnO_4^- et les ions Fe^{2+} .
- Le bécher (1) contient les ions Fe^{2+} initialement introduits. Les ions Fe^{3+} sont également présents dans la solution mais dans une concentration extrêmement faible. En effet, il y a toujours un équilibre chimique entre Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les solutions aqueuses. La solution contient donc déjà le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
- Le potentiel mesuré au début du dosage est donc un potentiel d'équilibre, déterminé par le rapport des concentrations de Fe^{3+} et Fe^{2+} selon l'équation de Nernst.

Avant l'équivalence

- On commence à verser la solution de permanganate
- Les ions MnO_4^- versés réagissent entièrement. Le bécher contient des ions Fe^{2+} (dont la concentration baisse) et des ions Fe^{3+} (dont la concentration augmente)
- La valeur du potentiel de l'électrode est donné par la relation de Nernst liée au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E^+ = E_{mesure} = 0,77 + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

- Le rapport $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ augmente $\rightarrow E_{mesure}$ augmente $\rightarrow e = E_{mesure} - 0,199$ augmente également

Avant l'équivalence : Le potentiel augmente donc lentement à mesure que le permanganate est ajouté. Sa valeur reste proche du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ soit 0,77 V

• **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.**

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

Après l'équivalence

- Tous les ions Fe^{2+} ont disparu. Les ions MnO_4^- sont donc en excès.
- La solution contient les espèces MnO_4^- , Mn^{2+} et Fe^{3+} .
- La valeur du potentiel de l'électrode est donné par la relation de Nernst liée au couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

$$E^+ = E_{\text{mesure}} = 1,51 + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

- $[\text{MnO}_4^-]$ augmente $\rightarrow E_{\text{mesure}}$ augmente $\rightarrow e = E_{\text{mesure}} - 0,199$ augmente également

Après l'équivalence : Le potentiel augmente donc lentement à mesure que le permanganate est ajouté. Sa valeur reste proche du potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ soit de 1,51 V

• **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.

• **A la double équivalence**, on peut montrer que l'on a le potentiel standard du couple contenant l'espèce titrante (soit ici $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$)

A l'équivalence

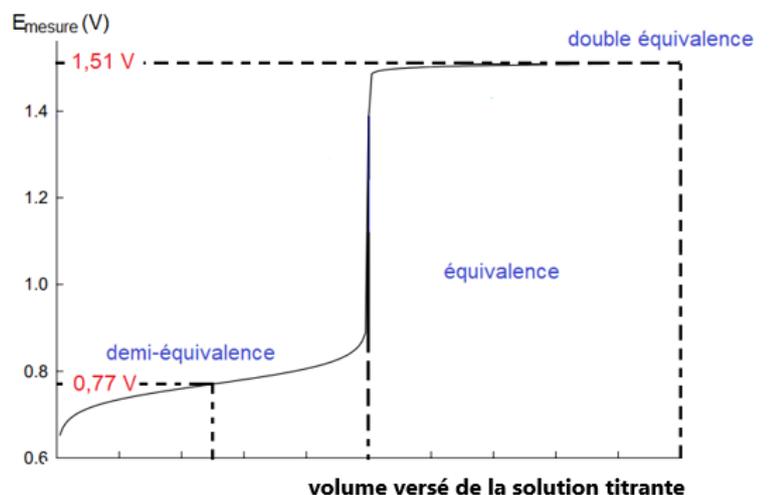
- Le potentiel varie brusquement car la différence des potentiels standards est grande : le potentiel qui était proche du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se rapproche brusquement du potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

• **Pour déterminer précisément le point d'équivalence**, on trace la dérivée de la courbe. Le point d'équivalence correspond au pic de la courbe dérivée.

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.

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

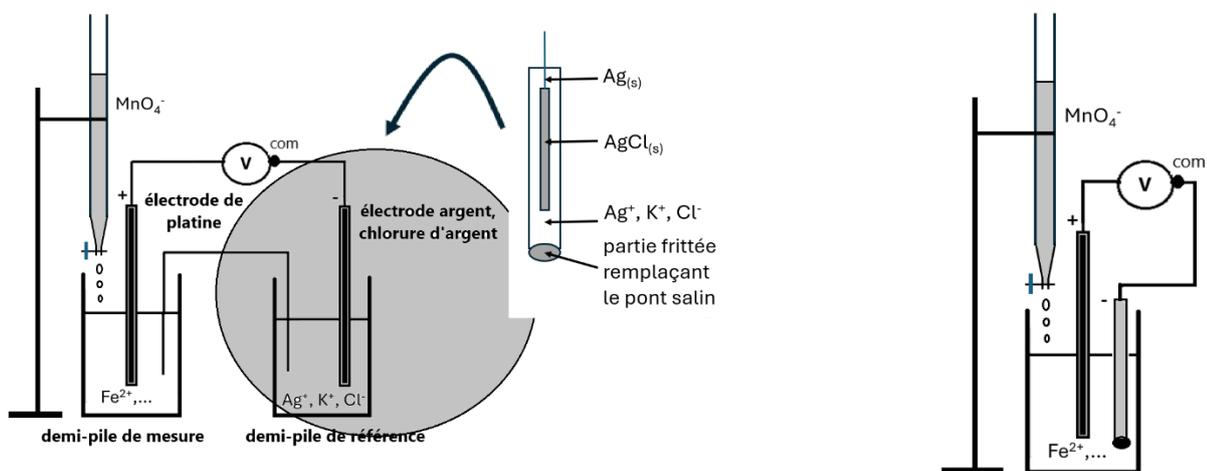
- Des réactions parasites modifient ces valeurs (par ex, la réaction entre les ions SO_4^{2-} venant de l'acide sulfurique et les ions Fe^{3+} abaisse le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).
- La cinétique (vitesse) de la réaction de transfert de charge entre les espèces réductrices et oxydantes influe sur les valeurs des potentiels
- Des traces d'oxygène dissous ou d'autres impuretés peuvent également influencer sur le potentiel.



C.4. Réalisation pratique du dosage

- Dans la pratique, on ne réalise pas le montage décrit précédemment avec les 2 demi-piles séparées par un pont salin

↪ On remplace la demi-pile de référence par un dispositif plus simple à utiliser :



↪ On dispose même d'une électrode dite combinée qui regroupe les 2 électrodes. C'est ce dispositif que l'on utilise au laboratoire : il n'y a donc plus qu'une seule électrode dans le bécher....

VOIR TP

