

Les dosages d'oxydoréduction



• **Les dosages d'oxydoréduction**, (= **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**

(1) Les dosages colorimétriques

• Dans le cas d'un dosage colorimétrique, le passage à l'équivalence est détecté par un changement de couleur.

Un des réactifs ou l'un des produits est coloré (MnO_4^- ; I_2 ..) et l'apparition de la couleur du produit ou la disparition de la couleur du réactif indique 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)

• On peut également utiliser des indicateurs colorés d'oxydoréduction

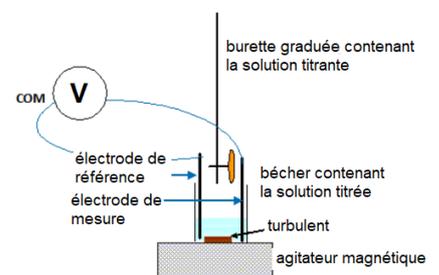
(2) Les dosages potentiométriques

• 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

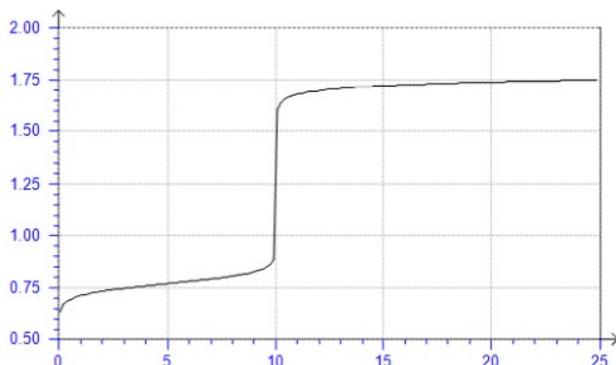
• **Le système constitue donc une pile :**



- La 1^{ère} demi-pile est constituée par l'électrode de référence
- La 2^{de} 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

$$e = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}}$$

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



On trace soit $e = f(V_{\text{titrante versée}})$

soit $E_{\text{mesure}} = f(V_{\text{titrante versée}})$

La courbe présente 2 plateaux avant et après l'équivalence, et un fort saut de tension au moment de l'équivalence.

↳ **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**

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.

• **Avant l'équivalence**, le bécher contient essentiellement l'espèce titrée : **le potentiel de la solution est très proche du potentiel standard du couple OX/RED contenant l'espèce titrée.**

On peut montrer qu'à la demi-équivalence du dosage, le potentiel de la solution est égal au potentiel standard 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.**

On peut montrer qu'à la double équivalence du dosage, le potentiel de la solution est égal au potentiel standard du couple OX/RED contenant l'espèce titrante

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