

Les dosages rédox

I - Introduction, définitions

Ils sont réalisés pour déterminer la concentration dans une solution d'une espèce ayant des propriétés oxydo-réductrices. La réaction de dosage doit être quantitative (différence de potentiel entre les deux couples suffisante), unique (pas d'autres espèces susceptibles de réagir avec la solution titrante ou les espèces formées) et rapide.

A l'**équivalence**, les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométrique, c'est à dire que la quantité d'électrons que peut capter l'oxydant est alors égale à la quantité d'électrons qu'est susceptible de céder le réducteur.

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

- ◆ un des réactifs ou l'un des produits est coloré (MnO_4^- , $I_2 \dots$) et l'apparition de la couleur du produit ou la disparition de la couleur du réactif indique l'équivalence ;
- ◆ suivi de l'évolution du potentiel des couples oxydo-réducteurs, l'équivalence se traduisant par **un saut de potentiel** ;
- ◆ à l'aide d'indicateurs colorés d'oxydoréduction.

II - Indicateurs colorés d'oxydoréduction

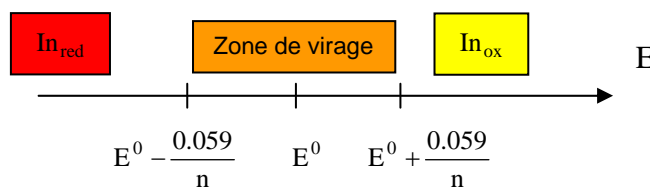
On en distingue deux types :

- ◆ les indicateurs rédox généraux c'est à dire des substances qui changent de couleur lorsqu'elles sont oxydées ou réduites
- ◆ les indicateurs spécifiques

2.1 Les indicateurs rédox généraux

La demi équation d'oxydo-réduction s'écrit : $In_{ox} + ne^- \rightleftharpoons In_{red}$

La relation de Nernst pour ce couple s'écrit : $E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]}$ à 25°C et en identifiant les activités aux concentrations. La forme oxydée de l'indicateur prédomine, et sa couleur aussi lorsque $\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} \geq 10$. La forme réduite prédomine lorsque $\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} \leq \frac{1}{10}$. Ceci se traduit en terme de potentiel par le diagramme de prédominance ci-dessous :



Exemple : les complexes du fer II avec les orthophénantrolines : $[Fe(phen)_3]^{2+}$ complexe rouge et $[Fe(phen)_3]^{3+}$ complexe bleu.

2.2 Les indicateurs spécifiques

Ce sont des espèces chimiques qui en s'associant avec le réducteur ou l'oxydant forment des espèces colorées ; on peut citer l'amidon qui colore en bleu foncé les solutions contenant du diiode ou les ions thiocyanates SCN^- qui colorent en rouge les solutions contenant des ions Fe^{3+} par formation du complexe $[FeSCN]^{2+}$.

III - Titrage d'oxydo-réduction par potentiométrie

Le potentiel des couples oxydo-réducteurs en présence varie au cours du dosage puisque les concentrations de ces espèces varient. Puisque l'on ne peut mesurer que des différences de potentiel, on mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode indicatrice inerte vis à vis des espèces en solution, généralement en platine.

Nous allons présenter ci-dessous la méthode permettant de déterminer les expressions du potentiel avant, à et après l'équivalence dans le cas du **dosage par une solution oxydante** (couple ox_1/red_1 , concentration c_1 , volume versé v_1) **d'une solution réductrice** (couple ox_2/red_2 , concentration c_2 , volume v_2). C'est à partir de ces expressions qu'a été réalisé l'Applet Java. Vous pouvez, si vous le désirez les utiliser pour tracer vos courbes de dosage $E=f(v_{red})$ à l'aide de logiciels comme, Excel, Sigmaplot ou Mathcad. Ces relations sont établies pour des dosages où :

- ◆ **toutes les espèces sont dissoutes,**
- ◆ **en identifiant les activités des espèces à leurs concentrations,**
- ◆ **à pH=0** pour les couples dont la valeur du potentiel dépend du pH.

Les demi-équations d'oxydo-réduction des deux couples s'écrivent en omettant d'éventuelles molécules d'eau et des ions H_3O^+ puisque pH=0.



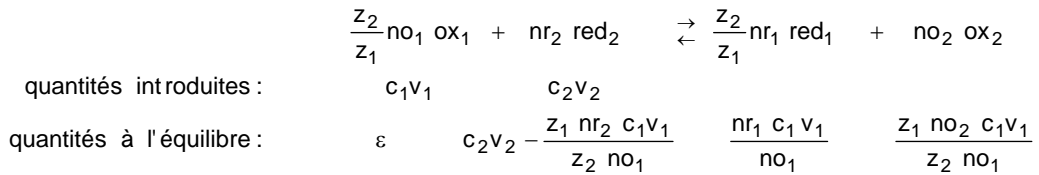
L'équation-bilan s'écrit donc : $\frac{z_2}{z_1} no_1 ox_1 + nr_2 red_2 \rightleftharpoons \frac{z_2}{z_1} nr_1 red_1 + no_2 ox_2$

◇ **L'équivalence** est atteinte lorsque le nombre d'électrons que peut capter l'oxydant est égale au nombre d'électrons susceptible d'être cédé par le réducteur c'est à dire : $\frac{z_2 c_2 v_2}{nr_2} = \frac{z_1 c_1 v_{\text{éq}}}{no_1}$.

Le volume à l'équivalence s'écrit donc : $v_{\text{éq}} = \frac{z_2 no_1 c_2 v_2}{z_1 nr_2 c_1}$

◇ **Avant l'équivalence** le potentiel s'écrit à partir de l'expression du potentiel du couple ox_2/red_2 (la concentration en ox_1 est infinitésimale et impossible à exprimer) :

Bilan de matière :



Les concentrations des espèces s'écrivent :

$$[red_2] = \frac{c_2 v_2 - \frac{z_1 nr_2 c_1 v_1}{z_2 no_1}}{v_2 + v_1}, \quad [ox_2] = \frac{z_1 no_2 c_1 v_1}{z_2 no_1 (v_2 + v_1)} \quad \text{et} \quad [red_1] = \frac{nr_1 c_1 v_1}{no_1 (v_2 + v_1)} \quad \text{avec} \quad [ox_1] \approx 0.$$

Le potentiel s'écrit donc:

$$E = E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \log \frac{[ox_2]^{no_2}}{[red_2]^{nr_2}}$$

$$= E_2^0 + \frac{0,059}{z_2} \left[no_2 \log \left(\frac{z_1 no_2 c_1 v_1}{z_2 no_1 (v_2 + v_1)} \right) - nr_2 \log \left(\frac{c_2 v_2}{v_2 + v_1} - \frac{z_1 nr_2 c_1 v_1}{z_2 no_1 (v_2 + v_1)} \right) \right]$$

◇ **A l'équivalence,**

D'après le bilan de matière, $n red_1 \text{ formé} = \frac{nr_1 c_1 v_{\text{éq}}}{no_1}$ et $[red_1] = \frac{nr_1 c_1 v_{\text{éq}}}{no_1 (v_{\text{éq}} + v_2)}$

et $n ox_2 \text{ formé} = \frac{z_1 no_2 c_1 v_{\text{éq}}}{z_2 no_1}$ et $[ox_2] = \frac{z_1 no_2 c_1 v_{\text{éq}}}{z_2 no_1 (v_{\text{éq}} + v_2)}$.

Nous avons vu d'autre part que $\frac{z_2 c_2 v_2}{nr_2} = \frac{z_1 c_1 v_{\text{éq}}}{no_1}$, c'est à dire, $no_1 z_2 c_2 v_2 = nr_2 z_1 c_1 v_{\text{éq}}$ ou encore, $no_1 z_2 n red_2 \text{ initial} = nr_2 z_1 nox_1 \text{ versé}$.

Or $n red_2 \text{ initial} = n red_2 \text{ restant} + \frac{nr_2}{no_2} nox_2 \text{ formé}$ et $nox_1 \text{ versé} = nox_1 \text{ restant} + \frac{no_1}{nr_1} n red_1 \text{ formé}$.

On obtient alors, $no_1 z_2 (n red_2 \text{ restant} + \frac{nr_2}{no_2} nox_2 \text{ formé}) = nr_2 z_1 (nox_1 \text{ restant} + \frac{no_1}{nr_1} n red_1 \text{ formé})$, c'est à dire

$$n_{o1} z_2 (n_{red_2} \text{ restant} + \frac{n_{r_2} z_1 n_{o_2} c_1 v_{\text{éq}}}{n_{o_2} z_2 n_{o_1}}) = n_{r_2} z_1 (n_{ox_1} \text{ restant} + \frac{n_{o_1} n_{r_1} c_1 v_{\text{éq}}}{n_{r_1} n_{o_1}})$$

$$n_{o1} z_2 (n_{red_2} \text{ restant} + \frac{n_{r_2} z_1 c_1 v_{\text{éq}}}{z_2 n_{o_1}}) = n_{r_2} z_1 (n_{ox_1} \text{ restant} + c_1 v_{\text{éq}})$$

On obtient donc : $n_{o1} z_2 n_{red_2} \text{ restant} = n_{r_2} z_1 n_{ox_1} \text{ restant}$ soit : $\frac{[ox_1]}{[red_2]} = \frac{n_{o1} z_2}{n_{r_2} z_1}$

Le potentiel s'écrit :

$$E_{\text{éq}} = E_1^0 + \frac{0.059}{z_1} \log \frac{[ox_1]^{n_{o1}}}{[red_1]^{n_{r_1}}} = E_1^0 + 0.059 \log \frac{[ox_1]^{n_{o1}/z_1}}{[red_1]^{n_{r_1}/z_1}}$$

$$\text{ou } E_{\text{éq}} = E_2^0 + \frac{0.059}{z_2} \log \frac{[ox_2]^{n_{o_2}}}{[red_2]^{n_{r_2}}} = E_2^0 + 0.059 \log \frac{[ox_2]^{n_{o_2}/z_2}}{[red_2]^{n_{r_2}/z_2}}$$

On peut alors écrire : $(\frac{z_1}{n_{o1}} + \frac{z_2}{n_{r_2}}) E_{\text{éq}} = \frac{z_1}{n_{o1}} E_1^0 + \frac{z_2}{n_{r_2}} E_2^0 + 0.059 \log \frac{[ox_1]^{n_{o1}/z_1}}{[red_1]^{n_{r_1}/z_1}} \frac{[ox_2]^{n_{o_2}/z_2}}{[red_2]^{n_{r_2}/z_2}}$

C'est à dire : $(\frac{z_1}{n_{o1}} + \frac{z_2}{n_{r_2}}) E_{\text{éq}} = \frac{z_1}{n_{o1}} E_1^0 + \frac{z_2}{n_{r_2}} E_2^0 + 0.059 \log \frac{n_{o1} z_2}{n_{r_2} z_1} \frac{z_1 n_{o_2} c_1 v_{\text{éq}}}{z_2 n_{o1} (v_{\text{éq}} + v_2)} \frac{no_2/nr_2}{nr_1 c_1 v_{\text{éq}}/no_1}$

$$E_{\text{éq}} = \frac{z_1 \frac{E_1^0}{n_{o1}} + z_2 \frac{E_2^0}{n_{r_2}} + 0.059 \left[\log \frac{n_{o1} z_2}{n_{r_2} z_1} + \frac{n_{o_2}}{n_{r_2}} \log \frac{z_1 n_{o_2} c_1 v_{\text{éq}}}{z_2 n_{o1} (v_2 + v_{\text{éq}})} - \frac{n_{r_1}}{n_{o1}} \log \frac{n_{r_1} c_1 v_{\text{éq}}}{n_{o1} (v_2 + v_{\text{éq}})} \right]}{\frac{z_1}{n_{o1}} + \frac{z_2}{n_{r_2}}}$$

◇ **Après l'équivalence**, le potentiel s'écrit à partir de l'expression du potentiel du couple ox1/red1 (la concentration en red2 est infinitésimale et impossible à exprimer) :

Bilan de matière :

	$\frac{z_2}{z_1} n_{o1} ox_1 + n_{r_2} red_2$	\rightleftharpoons	$\frac{z_2}{z_1} n_{r_1} red_1 + n_{o_2} ox_2$
quantités introduites :	$c_1 v_1 \quad c_2 v_2$		
quantités à l'équilibre :	$c_1 (v_1 - v_{\text{éq}}) \quad \varepsilon$		$\frac{n_{r_1} c_1 v_{\text{éq}}}{n_{o1}} \quad \frac{z_1 n_{o_2} c_1 v_{\text{éq}}}{z_2 n_{o1}}$

Les concentrations des espèces s'écrivent donc :

$$[ox_1] = \frac{c_1 (v_1 - v_{\text{éq}})}{v_2 + v_1}, \quad [red_1] = \frac{n_{r_1} c_1 v_{\text{éq}}}{n_{o1} (v_2 + v_1)} \text{ et } [ox_2] = \frac{z_1 n_{o_2} c_1 v_{\text{éq}}}{z_2 n_{o1} (v_2 + v_1)}$$

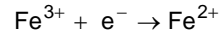
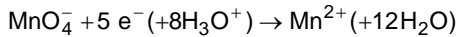
Le potentiel s'écrit donc :

$$E = E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{z_1} \log \frac{[ox_1]^{n_{o1}}}{[red_1]^{n_{r_1}}} = E_1^0 + \frac{0.059}{z_1} \left[n_{o1} \log \left(\frac{c_1 (v_1 - v_{\text{éq}})}{(v_2 + v_1)} \right) - n_{r_1} \log \left(\frac{n_{r_1} c_1 v_{\text{éq}}}{n_{o1} (v_2 + v_1)} \right) \right]$$

Exemple du dosage d'une solution contenant des ions Fe²⁺ par une solution de permanganate MnO₄⁻.

Solution oxydante : couple MnO₄⁻/Mn²⁺ (E⁰₁=1,51V)

Solution réductrice : couple Fe³⁺/Fe²⁺ (E⁰₂=0,77V)



On a donc n_{o1}=1, n_{r1}=1, z₁=5,

n_{o2}=1, n_{r2}=1 et z₂=1

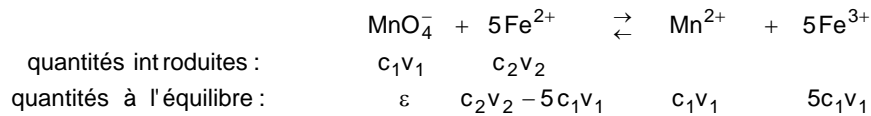
L'équation-bilan s'écrit : $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} (+8\text{H}_3\text{O}^+) \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} (+12\text{H}_2\text{O})$

◇ **L'équivalence** est atteinte lorsque le nombre d'électrons que peut capter l'oxydant est égale au nombre d'électrons susceptible d'être cédé par le réducteur c'est à dire : $c_2 v_2 = 5 c_1 v_{\text{éq}}$.

Le **volume à l'équivalence** s'écrit donc : $v_{\text{éq}} = \frac{c_2 v_2}{5 c_1}$.

◇ **Avant l'équivalence** le potentiel s'écrit à partir de l'expression du potentiel du couple Fe³⁺/Fe²⁺ (la concentration en MnO₄⁻ est infinitésimale et impossible à exprimer) :

Bilan de matière :



Les concentrations des espèces s'écrivent :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{c_2 v_2 - 5 c_1 v_1}{v_2 + v_1}, [\text{Fe}^{3+}] = \frac{5 c_1 v_1}{v_2 + v_1} \text{ et } [\text{Mn}^{2+}] = \frac{c_1 v_1}{v_2 + v_1} \text{ (voir figure 2)}$$

Le potentiel s'écrit donc : $E = E_2 = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_2^0 + 0,059 \log \frac{5 c_1 v_1}{c_2 v_2 - 5 c_1 v_1}$ (voir figure 1).

On remarque qu'à la demi-équivalence, (lorsque $v_1 = \frac{v_{\text{éq}}}{2}$), on a $E = E_2^0$ (voir figure 1).

◇ **A l'équivalence** :

d'après le bilan de matière, $n \text{Mn}^{2+} \text{ formé} = c_1 v_{\text{éq}} \text{ et } [\text{Mn}^{2+}] = \frac{c_1 v_{\text{éq}}}{v_{\text{éq}} + v_2}$

$$\text{et } n \text{Fe}^{3+} \text{ formé} = 5 c_1 v_{\text{éq}} \text{ et } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{5 c_1 v_{\text{éq}}}{v_{\text{éq}} + v_2}$$

Nous avons vu d'autre part que $c_2 v_2 = 5 c_1 v_{\text{éq}}$ ou encore, $n \text{Fe}^{2+} \text{ initial} = 5 n \text{MnO}_4^- \text{ versé}$.

Or $n \text{Fe}^{2+} \text{ initial} = n \text{Fe}^{2+} \text{ restant} + n \text{Fe}^{3+} \text{ formé}$ et $n \text{MnO}_4^- \text{ versé} = n \text{MnO}_4^- \text{ restant} + n \text{Mn}^{2+} \text{ formé}$.

On obtient alors, $n \text{Fe}^{2+} \text{ restant} + n \text{Fe}^{3+} \text{ formé} = 5 (n \text{MnO}_4^- \text{ restant} + n \text{Mn}^{2+} \text{ formé})$,

c'est à dire $n \text{Fe}^{2+} \text{ restant} + 5 c_1 v_{\text{éq}} = 5 (n \text{MnO}_4^- \text{ restant} + c_1 v_{\text{éq}})$

On obtient donc : $n \text{Fe}^{2+} \text{ restant} = 5 n \text{MnO}_4^- \text{ restant}$ soit : $5 [\text{MnO}_4^-] = [\text{Fe}^{2+}]$

Le potentiel s'écrit :

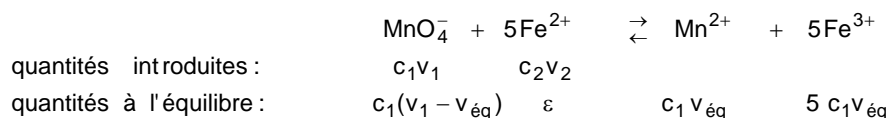
$$E_{\text{éq}} = E_1^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_2^0 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

On peut alors écrire : $6 E_{\text{éq}} = 5 E_1^0 + E_2^0 + 0,059 \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}$

C'est à dire : $6 E_{\text{éq}} = 5 E_1^0 + E_2^0$ donc $E_{\text{éq}} = \frac{5 E_1^0 + E_2^0}{6}$ (voir figure 1)

Après l'équivalence, le potentiel s'écrit à partir de l'expression du potentiel du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (la concentration en Fe^{2+} est infinitésimale et impossible à exprimer) :

Bilan de matière :



Les concentrations des espèces s'écrivent donc :

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{c_1(v_1 - v_{\text{éq}})}{v_2 + v_1}, \quad [\text{Mn}^{2+}] = \frac{c_1 v_{\text{éq}}}{v_2 + v_1} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{5 c_1 v_{\text{éq}}}{v_2 + v_1} \quad (\text{voir figure 2}).$$

Le potentiel s'écrit donc: $E = E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{5} \log \left[\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] = E_1^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{v_1 - v_{\text{éq}}}{v_{\text{éq}}}$ (voir figure 1)

On remarque qu'à la double équivalence (lorsque $v_1 = 2v_{\text{éq}}$), on a $E = E_1^0$ (voir figure 1).

$$E = f(V_{\text{MnO}_4^-}) \quad \text{avec} \quad c_1 = 0.02\text{M}, \quad c_2 = 0.1\text{M} \quad \text{et} \quad v_2 = 10\text{mL}$$

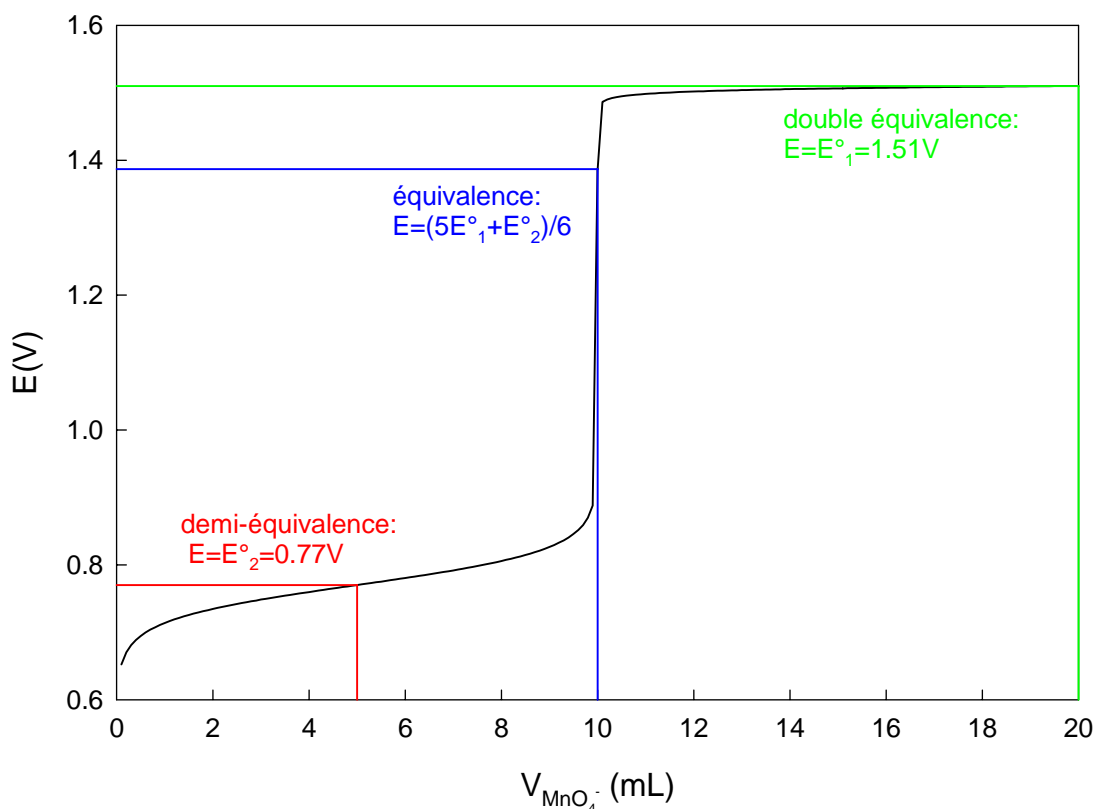


Figure 1

Potentiel et concentrations des diverses espèces au cours du dosage

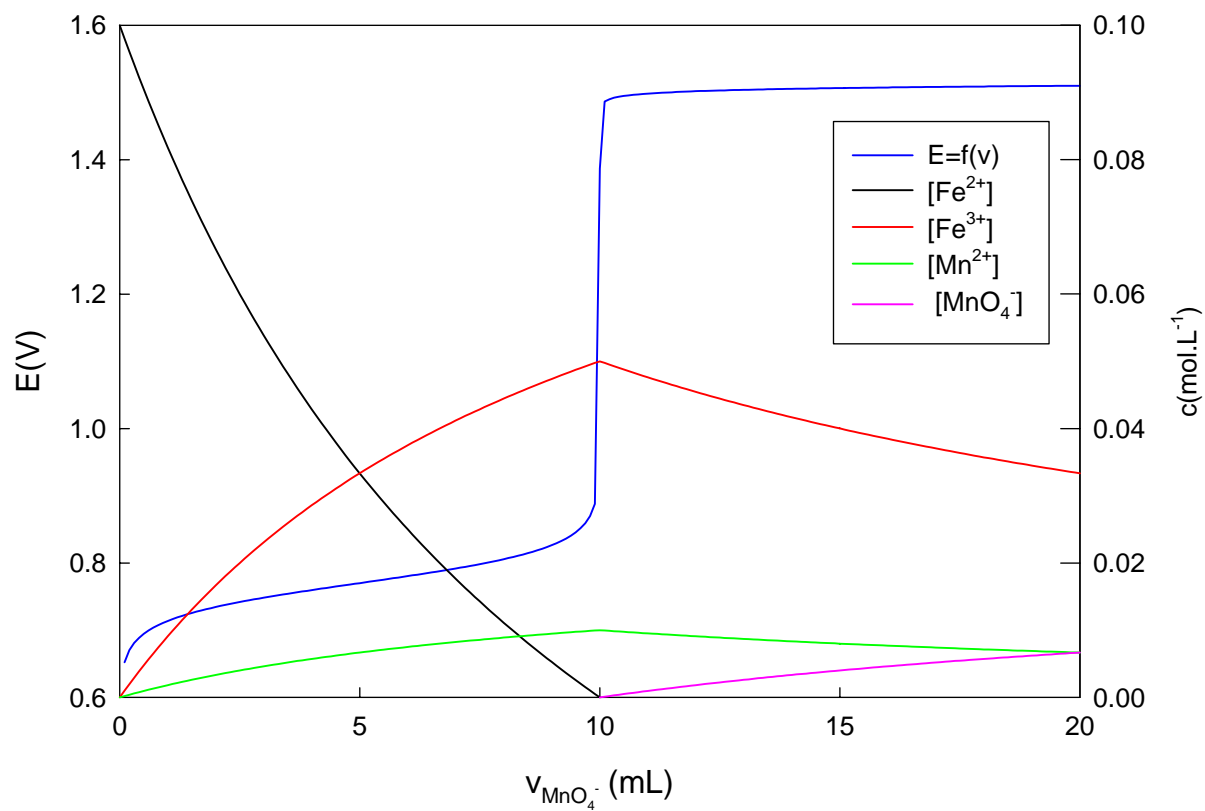


Figure 2