

## Cours S2 C.7 : Dosage en oxydoréduction

### Généralités

#### Réaction de dosage et point équivalent

- Une réaction de dosage doit être rapide, unique et totale ( $K^\circ > 10^3$ ).
- Le point équivalent correspond au volume où les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage, soit :

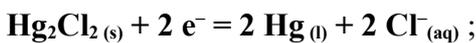
$$v_{\text{Ox}} \text{Ox} + v_{\text{Red}} \text{Red} = \text{produits} \Rightarrow \frac{n(\text{Ox})}{V_{\text{Ox}}} = \frac{n(\text{Red})}{V_{\text{Red}}}$$

#### Électrodes de référence secondaires au laboratoire

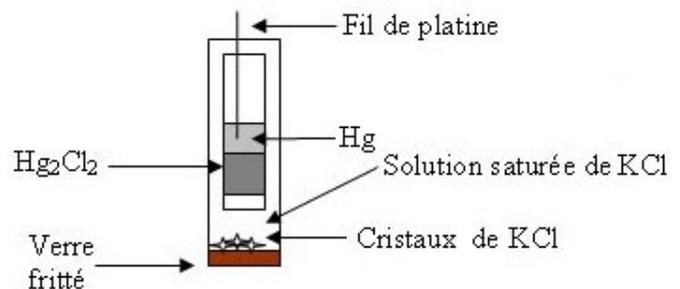
- Électrode au calomel :

Solution étudiée  $\parallel \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Pt}(\text{s})$

demi-équation électronique :



la formule de NERNST s'exprime :



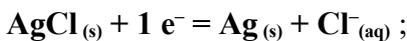
$$E(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\text{l})}) = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\text{l})}) + \frac{0,06}{2} \times \log \left( \frac{(C^\circ)^2}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

si  $[\text{Cl}^-] = \text{cste.}$ , alors  $E(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}/\text{Hg}_{(\text{l})}) = \text{cste.}$ , pour cela on utilise une solution saturée en  $\text{KCl}_{(\text{s})}$  et  $E_{\text{CS}} = 0,244 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ , on parle alors de l'électrode au calomel saturé qui sert d'électrode de référence dans un grand nombre de mesure potentiométrique.

- Électrode au chlorure d'argent :

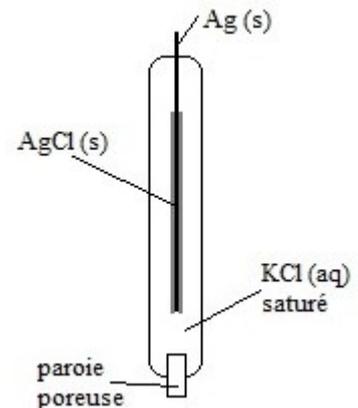
Solution étudiée  $\parallel \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \mid \text{AgCl}_{(\text{s})} \mid \text{Ag}_{(\text{s})}$

demi-équation électronique :



la formule de NERNST s'exprime :

$$E(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = E^\circ(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) + 0,06 \times \log \left( \frac{C^\circ}{[\text{Cl}^-]} \right)$$



si  $[\text{Cl}^-] = \text{cste.}$ , alors  $E(\text{AgCl}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = \text{cste.}$ , pour cela on utilise aussi une solution saturée en  $\text{KCl}_{(\text{s})}$ , cette électrode au chlorure d'argent sert d'électrode de référence interne dans les sondes pH-métriques (électrode combinée de verre).

#### Dosage potentiométrique

- On mesure avec un voltmètre (de résistance supposée infinie) une différence de potentiel (ddp) à courant nul, notée  $e$ , entre deux électrodes : une électrode de travail (platine, argent ou autre) dont on suit l'évolution du potentiel et une électrode de référence de potentiel constant :  $e = E_{\text{travail}} - E_{\text{réf.}}$

- L'électrode de travail permet de suivre l'évolution de la composition de la solution en fonction du volume  $v$  de solution titrante versée, son potentiel est une fonction du volume  $v$  :  $E_{\text{travail}} = f(v)$
- L'électrode de référence doit avoir un potentiel constant :  $E_{\text{réf}} = \text{cste}$ .
- Donc  $e$ , la ddp mesurée par le voltmètre entre les deux électrodes est une fonction du volume  $v$  :  $e_1 = f(v) - E_{\text{réf}}$ , où  $E_{\text{réf}}$  dépend de l'électrode de référence utilisée.

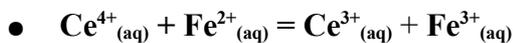
### Dosage des ions ferreux $\text{Fe}^{2+}$ par les ions cérique $\text{Ce}^{4+}$

$$E^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,71 \text{ V} ; \quad E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

#### Présentation

- On suit le dosage par potentiométrie ; on mesure la f.e.m., notée  $e$ , aux bornes de deux électrodes en fonction du volume versé à l'aide d'un millivoltmètre :
  - une électrode de platine, appelée électrode de mesure ou électrode de travail, qui est au contact de la solution de potentiel unique à l'équilibre, noté simplement  $E$  ;
  - une électrode de référence secondaire, le plus souvent une électrode au calomel saturé, de potentiel constant,  $E_{\text{CS}} = 0,24 \text{ V}$ , qui est reliée à la solution par une paroi poreuse qui sert de pont électrolytique.

Si le millivoltmètre est correctement branché :  
il mesure la f.e.m.  $e = E - E_{\text{CS}} \Leftrightarrow E = e + E_{\text{CS}}$ .  
 $e = f(v)$  est donnée ci-contre



où  $n_{\text{éch}} = 1$  et  $K^\circ = 5.10^{15}$

- Soit  $\text{Fe}^{2+}$  :  $C_0$  et  $V_0$  et  $\text{Ce}^{4+}$  :  $C_1$  et  $V$

à l'équivalence, il y a une brusque variation de la f.e.m.  $e$  qui permet de visualiser le point équivalent et le volume équivalent  $V_e$  correspondant :

$$n(\text{Fe}^{2+}) = C_0 V_0 = n(\text{Ce}^{4+}) = C_1 V_e$$

#### Indicateur coloré redox

- Il faut un couple redox dont les deux formes, oxydée et réduite, n'ont pas la même couleur et dont le potentiel standard d'oxydoréduction  $E^\circ_{\text{IC}}$  soit proche du potentiel d'oxydoréduction de la solution à l'équivalence (point d'inflexion de la courbe au saut de potentiel).

- Dans le cas du dosage étudié, on utilise le couple de la ferroïne :

$$E^\circ_{\text{IC}} = 1,06 \text{ V pour } [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} \text{ (bleu) / } [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} \text{ (rouge)}$$

**(phen) = orthophénantroline = ligand bidentate ci-contre**

