



**Faculté de Médecine d'Alger – Département de Pharmacie
LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE**

GÉNÉRALITÉS SUR L'OXYDORÉDUCTION

Dr. Yacine SELLAM

Introduction

Alors que dans le cas des réactions acido-basiques, il y a transfert de protons entre un acide (donneur de H^+) et une base (accepteur de H^+).

Dans les réactions d'oxydoréduction, il y a transfert de charges électriques entre un donneur et un accepteur d'électrons.

Ce transfert peut avoir lieu de deux manières différentes :

- ❖ Entre une espèce chimique en solution et un métal conducteur de courant électrique (électrode) → **Réaction électrochimique.**
- ❖ Entre deux espèces chimiques en solution (oxydant et réducteur) → **Réaction chimique d'oxydoréduction.**



Plan du cours

(Partie 01) Fondements des réactions d'oxydoréduction.

- (1.1) Nombre d'oxydation.
- (1.2) Couple d'oxydoréduction.
- (1.3) Equilibre d'oxydoréduction.
- (1.4) Cas particulier des réactions d'oxydoréduction.

(Partie 02) Potentiel d'électrode et réactions d'oxydoréduction.

- (2.1) Electrode et potentiel d'électrode.
 - (2.2) Cellule galvanique, potentiel standard et oxydoréduction.
 - (2.3) Paramètres influençant le potentiel standard.
- FOCUS : Diagramme de POURBAIX.

(Partie 03) Titrages impliquant une réaction d'oxydoréduction.

- (3.1) Conditions d'une analyse titrimétrique.
- (3.2) Courbe de titrage par oxydoréduction.
- (3.3) Détermination du point d'équivalence.



(1) Fondements des réactions d'oxydoréduction



(1) Fondements des réactions d'oxydoréduction

(1.1) Nombre d'oxydation :

- ❖ Le nombre d'oxydation d'un élément caractérise son état d'oxydation.
- ❖ C'est un nombre algébrique entier noté en chiffre romain.

(a) Il est égal à la charge de l'élément lorsqu'il est seul.

[Ex. : dans Na^+ : Na(I) , dans Cl^- : Cl(-I) , dans Mg^{2+} : Mg(II)]

(b) Dans un édifice polyatomique, on utilise la formule suivante :

$\Sigma(\text{nombre oxydation élément « i »} \times \text{nombre éléments « i »}) = \text{charge de l'édifice}$

[Ex. : dans MnO_4^- : Mn(VII) , dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: Cr(VI)]

De manière générale : H (I), sauf dans H_2 (0) et les hydrures [Ex.: NaH] (-I).

De manière générale : O (-II), sauf dans H_2O_2 (-I), O_2 (0), F_2O (II).

Attention : cas des oxydes métalliques [Ex. : 1.Fe (II) et 2.Fe (III) dans Fe_3O_4]



(1) Fondements des réactions d'oxydoréduction (suite)

(1.2) Couple d'oxydoréduction :

❖ Un couple d'oxydoréduction est constitué de deux espèces où seul un élément voit son nombre d'oxydation varier [Ex.: Mg^{2+}/Mg , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$]

L'espèce où l'élément en question possède **le nombre d'oxydation le plus élevé** est appelée **OXYDANT** → **Accepteur d'électron(s)**.

L'espèce où l'élément possède **le nombre d'oxydation le plus faible** est appelée **RÉDUCTEUR** → **Donneur d'électron(s)**.

Les deux espèces sont en équilibre : $\text{OXYDANT} + n\text{e}^- \xrightleftharpoons[\text{②}]{\text{①}} \text{RÉDUCTEUR}$

La réaction dans le sens (1) est dite **RÉDUCTION** → **Gain d'électron(s)**

La réaction dans le sens (2) est dite **OXYDATION** → **Cession d'électron(s)**



(1) Fondements des réactions d'oxydoréduction (suite)

Couple Ox/Red	Equilibre de réduction
H^+/H_2	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$
Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$
I_2/I^-	$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$
Br_2/Br^-	$Br_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Br^-$
ClO^-/Cl^-	$ClO^- + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + H_2O$
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

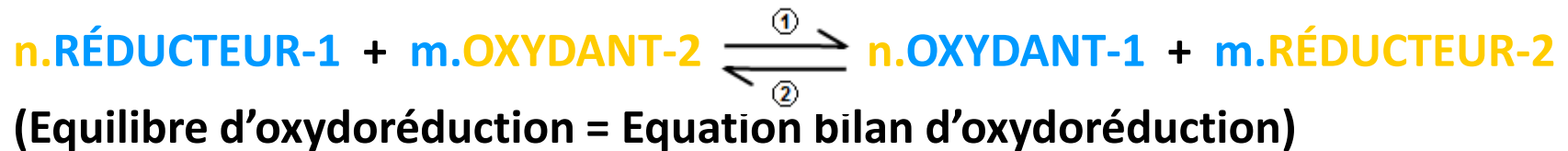
TABLEAU N°1 : Exemples de couples d'oxydoréduction.



(1) Fondements des réactions d'oxydoréduction (suite)

(1.3) Equilibre d'oxydoréduction :

- ❖ Un éq. d'oxydoréduction est un transfert d'électrons entre deux antagonistes.
- ❖ Il implique deux couples oxydant/réducteur.



Cte d'équilibre thermodynamique : $K = \frac{[\text{OXYDANT-1}]_e^n \cdot [\text{RÉDUCTEUR-2}]_e^m}{[\text{RÉDUCTEUR-1}]_e^n \cdot [\text{OXYDANT-2}]_e^m}$



(1) Fondements des réactions d'oxydoréduction (suite)

(1.3) Equilibre d'oxydoréduction (suite) :

L'énergie de GIBBS permet de prévoir le sens de la réaction d'oxydoréduction :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \cdot \ln Q \quad \rightarrow \quad \text{Quand } \Delta G \approx 0 : \text{ la réaction est à l'équilibre (2)}$$

Où : « ΔG° » est l'E. de Gibbs dans les conditions standards de P et T° (J).

« R » est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

« T » est la température absolue (K).

« Q » est le quotient réactionnel (rapport des concentrations).

A l'état d'équilibre : « $\Delta G = 0$ » et « $Q = K$ » \rightarrow $\Delta G^\circ = RT \cdot \ln K$

Autrement : $\Delta G = RT \cdot \ln(K/Q)$

Quand $Q < K \rightarrow$ Réaction spontanée dans le sens (1)

Quand $Q > K \rightarrow$ Réaction spontanée dans le sens (2)

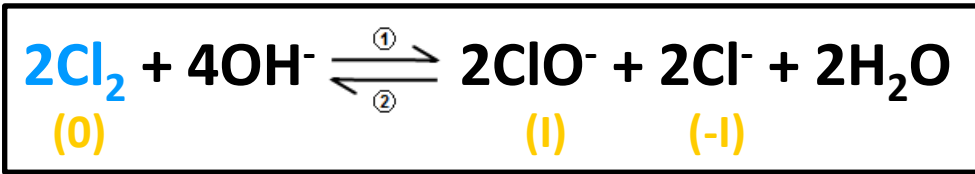


(1) Fondements des réactions d'oxydoréduction (suite)

(1.4) Cas particulier des réactions d'oxydoréduction :

- ❖ Lorsqu'une espèce appartient aux deux couples impliqués dans une réaction d'oxydoréduction : **Oxydant dans l'un, Réducteur dans l'autre.**
- ❖ **Passage** de l'élément de cette espèce, dont le N.O. varie, **d'un état d'oxydation vers deux états d'oxydation différents ou vice versa.**

Exemple :



La réaction dans le sens (1) est dite : **Dismutation.**
 La réaction dans le sens (2) est dite : **Commutation.**

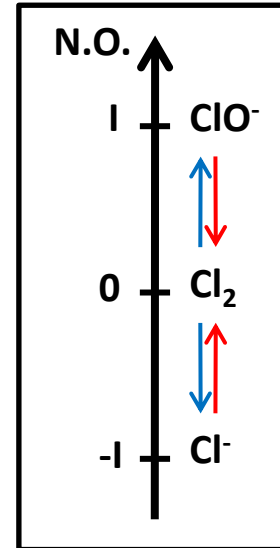


Diagramme de Latimer



(2) Potentiel d'électrode et réactions d'oxydoréduction



(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction

(2.1) Electrode et potentiel d'électrode :

❖ Définition :

Une électrode est constituée par un couple d'oxydoréduction (Ox/Red).

❖ Classification des électrodes :

Une électrode de première espèce est composée d'un métal réducteur plongeant dans une solution aqueuse contenant sa forme oxydée.

[Ex.: Zn/Zn^{2+} ; Cu/Cu^{2+}]

Une électrode de seconde espèce est composée d'un métal non oxydable plongeant dans une solution aqueuse contenant les deux espèces du couple d'oxydoréduction

[Ex.: $\text{Pt}/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$; $\text{Pt}/\text{H}_2, \text{H}^+$]



(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

(2.1) Electrode et potentiel d'électrode (suite) :

Il existe un équilibre entre les deux espèces du couple formant l'électrode :

Ex.1 : Dans le cas d'une électrode métallique de première espèce (Zn/Zn²⁺) :



Ex.2 : Dans le cas d'une électrode de seconde espèce (Pt/Fe²⁺, Fe³⁺) :



De manière plus générale : $\text{Red} \xrightleftharpoons[\textcircled{2}]{\textcircled{1}} \text{Ox} + \text{ne}^-$

D'une part : $\Delta G = \Delta G^\circ - RT \cdot \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}) \dots (1)$

De l'autre : $\Delta G = -nF \cdot E$ et $\Delta G^\circ = -nF \cdot E^\circ \dots (2)$

(Où : « F » est la constante de Faraday ; « E » le potentiel d'électrode)



(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

(2.1) Electrode et potentiel d'électrode (suite) :

❖ L'équation de NERNST donne le potentiel électrique d'une électrode :

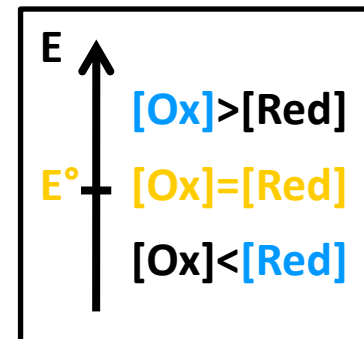
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}) \quad \rightarrow \quad E = E^\circ + (0,059/n) \cdot \text{Log}([Ox]/[Red])$$

Où : « E » est le potentiel d'électrode (V).

« E° » est le potentiel d'électrode standard (V).

« R » est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

« T » est la température absolue (K).



Ex.1 : Dans le cas d'une électrode métallique de première espèce (Zn/Zn²⁺) :

Le potentiel d'électrode s'écrit : $E = E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + (0,059/2) \cdot \text{Log}[\text{Zn}^{2+}]$

Ex.2 : Dans le cas d'une électrode de seconde espèce (Pt/Fe²⁺, Fe³⁺) :

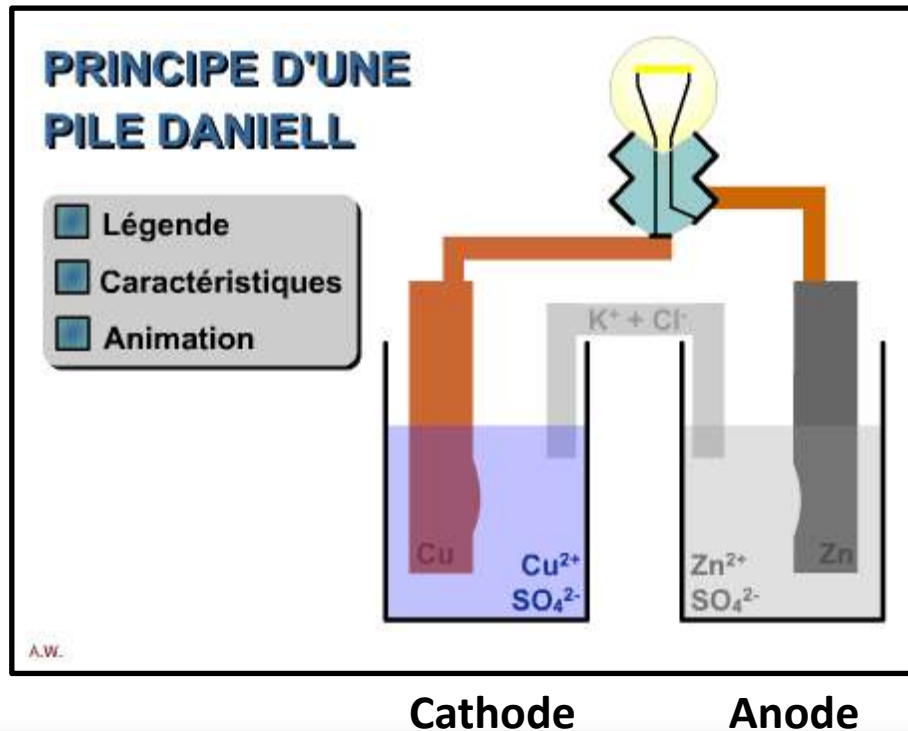
Le potentiel d'électrode s'écrit : $E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,059 \cdot \text{Log}([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$



(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

(2.2) Cellule galvanique et potentiel d'électrode standard :

❖ La cellule galvanique (ou pile) est un dispositif qui permet de produire de l'énergie électrique à partir de l'énergie chimique libérée par la réaction spontanée d'oxydoréduction.



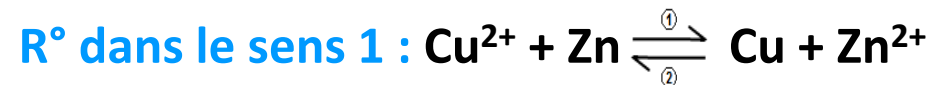
Une pile est caractérisée par sa (f.e.m.) :

$$\text{f.e.m.} = \Delta E = E^{(+)} - E^{(-)} \geq 0$$

$$E^{(+)} = E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} + (0,059/2) \cdot \text{Log}[\text{Cu}^{2+}] \searrow$$

$$E^{(-)} = E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + (0,059/2) \cdot \text{Log}[\text{Zn}^{2+}] \nearrow$$

La f.e.m. (t_0) due essentiellement à la ΔE°



$$\Delta E = \Delta E^{\circ} - (0,059/2) \cdot \text{Log}([\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}])$$

A l'équilibre : $\Delta E = 0$

Soit que : $\Delta E^{\circ} = (0,059/2) \cdot \text{Log}K$



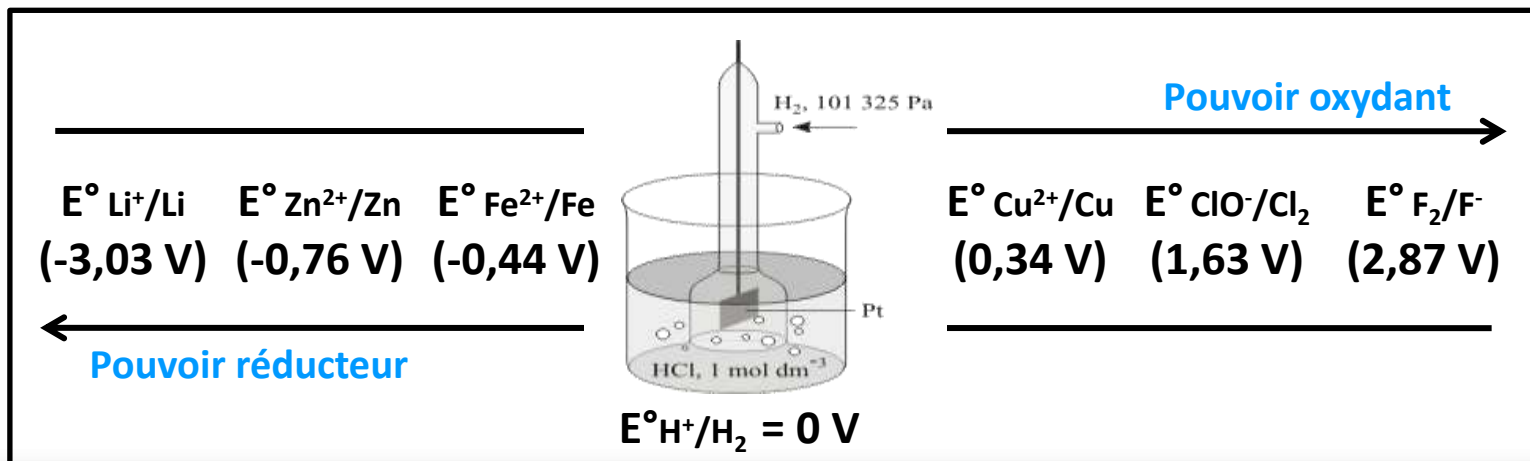
(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

(2.2) Cellule galvanique et potentiel d'électrode standard (suite) :

- ❖ La réaction d'oxydoréduction a lieu spontanément dans le sens de la réduction de l'oxydant associé au potentiel standard le plus élevé.
- ❖ La position de la réaction à l'équilibre est déterminée par l'écart entre les potentiels d'électrode standards des deux couples d'oxydoréduction.

Il est donc utile de disposer d'une échelle des potentiels standards.

On choisit comme référence l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH) : $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$

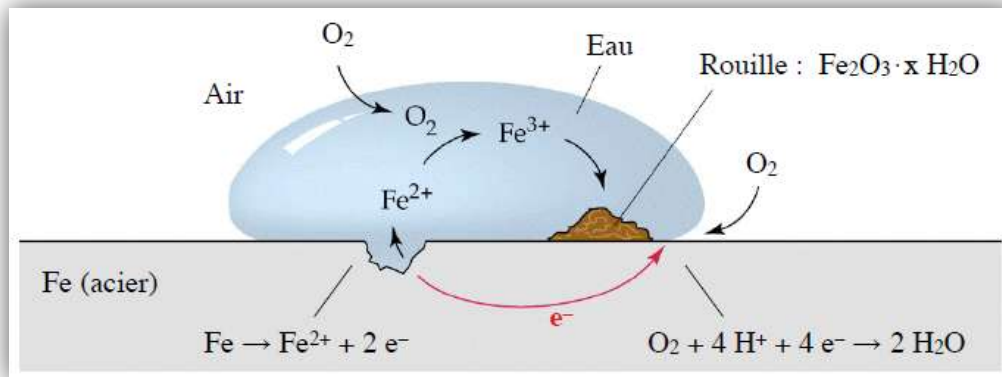


(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

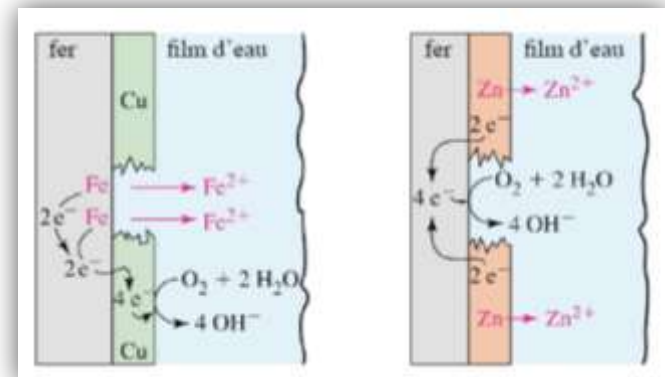
(2.2) Cellule galvanique et potentiel d'électrode standard (suite) :

❖ L'échelle des potentiels standards permet de prévoir et d'expliquer les phénomènes d'oxydoréduction :

Exemple : Corrosion du fer



$E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$ ($E^\circ \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = -0,42 \text{ V}$) $E^\circ \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,23 \text{ V}$



$E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$

$E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$

L'eau n'est pas responsable de l'oxydation du fer mais l'oxygène de l'air.

Le contact avec un métal **plus oxydant** (cuivre) accélère la corrosion du fer.

Le contact avec un métal **plus réducteur** (zinc) protège le fer de la corrosion.



(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

(2.3) Paramètres influençant le potentiel standard :

❖ La formation d'un précipité affecte le potentiel d'électrode standard.

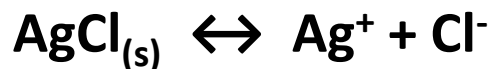
Précipitation de l'oxydant → Diminution du potentiel standard.

Précipitation du réducteur → Augmentation du potentiel standard.

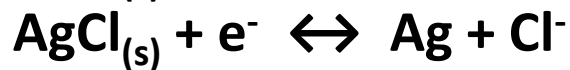
Exemple : Electrode $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(s)}$



$$E = E^\circ + 0,059 \cdot \text{Log}[\text{Ag}^+]$$



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \rightarrow [\text{Ag}^+] = K_{sp}/[\text{Cl}^-]$$



$$E = (E^\circ - 0,059pK_{sp}) - 0,059 \cdot \text{Log}[\text{Cl}^-]$$

Le potentiel standard du couple « $\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}$ » est plus faible que le potentiel standard du couple « Ag^+/Ag ».



(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

(2.3) Paramètres influençant le potentiel standard (suite) :

❖ La formation d'un complexe affecte également le potentiel standard.

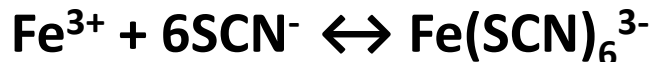
Complexation de l'oxydant → Diminution du potentiel standard.

Complexation du réducteur → Augmentation du potentiel standard.

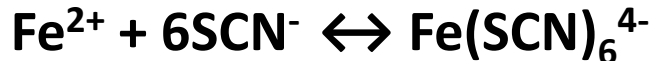
Exemple : Couple $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}$



$$E = E^\circ + 0,059 \cdot \text{Log}([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$$



$$K_{s1} = [\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}] / [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]^6$$



$$K_{s2} = [\text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}] / [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{SCN}^-]^6$$



($\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ est le plus stable)

$$E = (E^\circ + 0,059(\text{p}K_{s1} - \text{p}K_{s2})) + 0,059 \cdot \text{Log}([\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}] / [\text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}])$$

Le potentiel standard du couple « $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{SCN})_6^{4-}$ » est plus faible que le potentiel standard du couple « $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ».

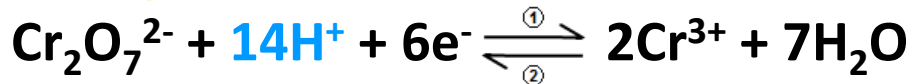


(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

(2.3) Paramètres influençant le potentiel standard (suite) :

❖ **Le pH** intervient dans tous les équilibres d'oxydoréduction qui font apparaître des ions hydrogène ou hydroxyles.

Exemple :



$$E = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + (0,059/6) \cdot \text{Log}([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}]^2)$$

$$E = (E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - 0,1377 \cdot \text{pH}) + (0,059/6) \cdot \text{Log}([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{Cr}^{3+}]^2)$$

On appelle la valeur $(E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - 0,1377 \cdot \text{pH})$: **[Relation linéaire entre E°' et pH]**

Potentiel standard apparent du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$, symbolisé « E°' $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ »

Plus le pH est élevé → Plus E°' est faible → Plus le pouvoir oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est faible.
(Pouvoir oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ maximum lorsque le pH = 0 : $E^{\circ'}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,35 \text{ V}$)



(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

FOCUS FOCUS FOCUS >>> DIAGRAMME DE POURBAIX <<< FOCUS FOCUS FOCUS

(2.3) Paramètres influençant le potentiel standard (suite) :

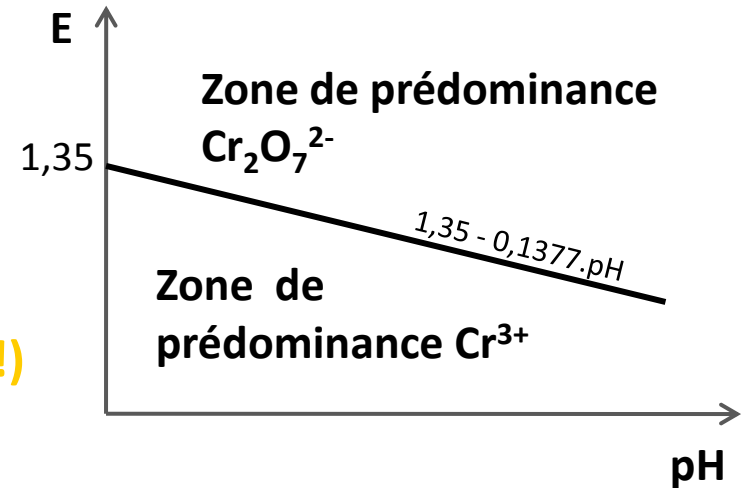
Diagramme E-pH du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$:

Comme : $E - E^\circ = 0,0098 \cdot \text{Log}([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{Cr}^{3+}]^2)$

Quand $E > E^\circ$: prédominance de $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

Quand $E < E^\circ$: prédominance de $[\text{Cr}^{3+}]$

La droite doit correspondre à : $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}]$ (!)



Si on s'intéresse à la prédominance de l'élément « Cr », au niveau de la droite :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_T/4 ; [\text{Cr}^{3+}] = C_T/2 \rightarrow E = (1,35 - 0,1377 \cdot \text{pH}) + 0,0098 \cdot \text{Log}((C_T/4)/(C_T/2)^2)$$

Soit que : $E = (1,35 - 0,1377 \cdot \text{pH}) - 0,0098 \cdot \text{Log}C_T$ (équation de la droite limite)

Lorsque le $\text{pH} = 0 \rightarrow E = 1,35 - 0,0098 \cdot \text{Log}C_T$



(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

FOCUS FOCUS FOCUS >>> DIAGRAMME DE POURBAIX <<< FOCUS FOCUS FOCUS

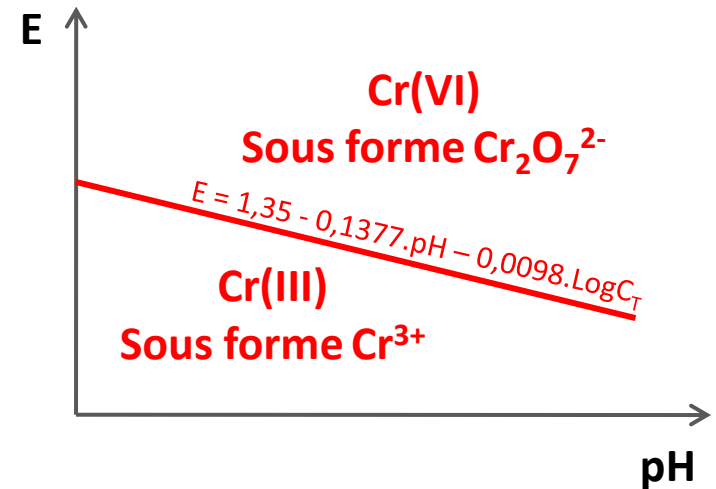
(2.3) Paramètres influençant le potentiel standard (suite) :

Diagramme E-pH du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$:

Au niveau de la droite : $[\text{Cr(VI)}] = [\text{Cr(III)}]$

Au dessus de la droite : Prédominance de Cr(VI)

En dessous de la droite : Prédominance de Cr(III)



Si on s'intéresse à la prédominance de l'élément « Cr », au niveau de la droite :

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_T/4 ; [\text{Cr}^{3+}] = C_T/2 \rightarrow E = (1,35 - 0,1377 \cdot \text{pH}) + 0,0098 \cdot \text{Log}((C_T/4)/(C_T/2)^2)$$

Soit que : $E = (1,35 - 0,1377 \cdot \text{pH}) - 0,0098 \cdot \text{Log}C_T$ (équation de la droite limite)

Lorsque le $\text{pH} = 0 \rightarrow E = 1,35 - 0,0098 \cdot \text{Log}C_T$



(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

FOCUS FOCUS FOCUS >>> DIAGRAMME DE POURBAIX <<< FOCUS FOCUS FOCUS

Pour ce qui est du diagramme E-pH de l'élément chrome (Cr) :

En tenant compte de la zone de stabilité de l'eau :



$$E = 1,23 + (0,059/4) \cdot \text{Log}(\text{P}_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4)$$

Pour : $\text{P}_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$

$$E = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} \text{ (équation de la droite O}_2/\text{H}_2\text{O)}$$

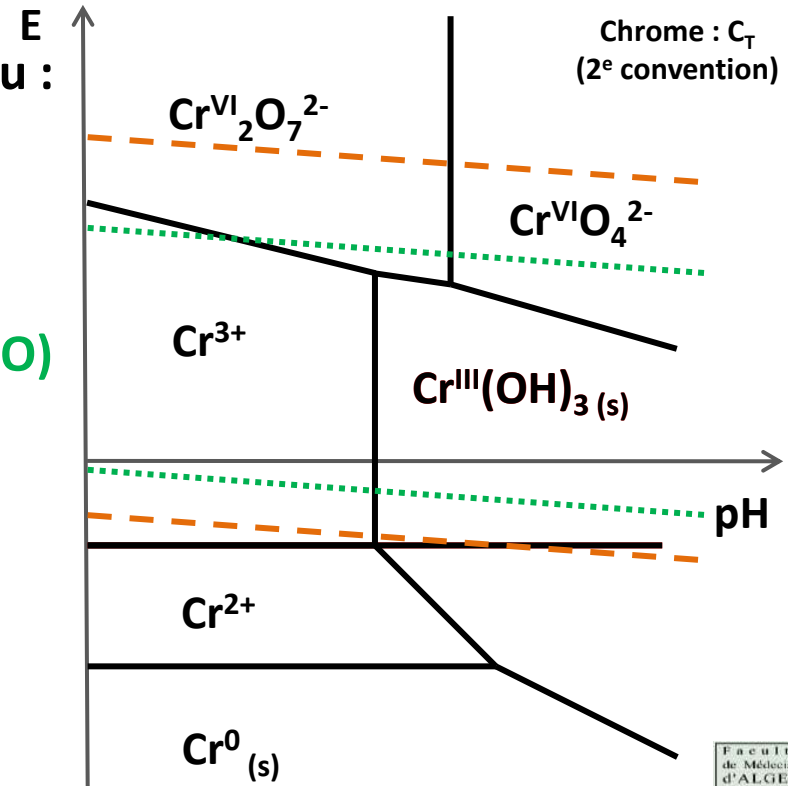


$$E = 0 + (0,059/2) \cdot \text{Log}([\text{H}^+]^2 / \text{P}_{\text{H}_2})$$

Pour : $\text{P}_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$

$$E = -0,059 \cdot \text{pH} \text{ (équation de la droite H}_2\text{O/H}_2)$$

Zone de stabilité de l'eau en pratique
(plus étendue du fait de blocages cinétiques)

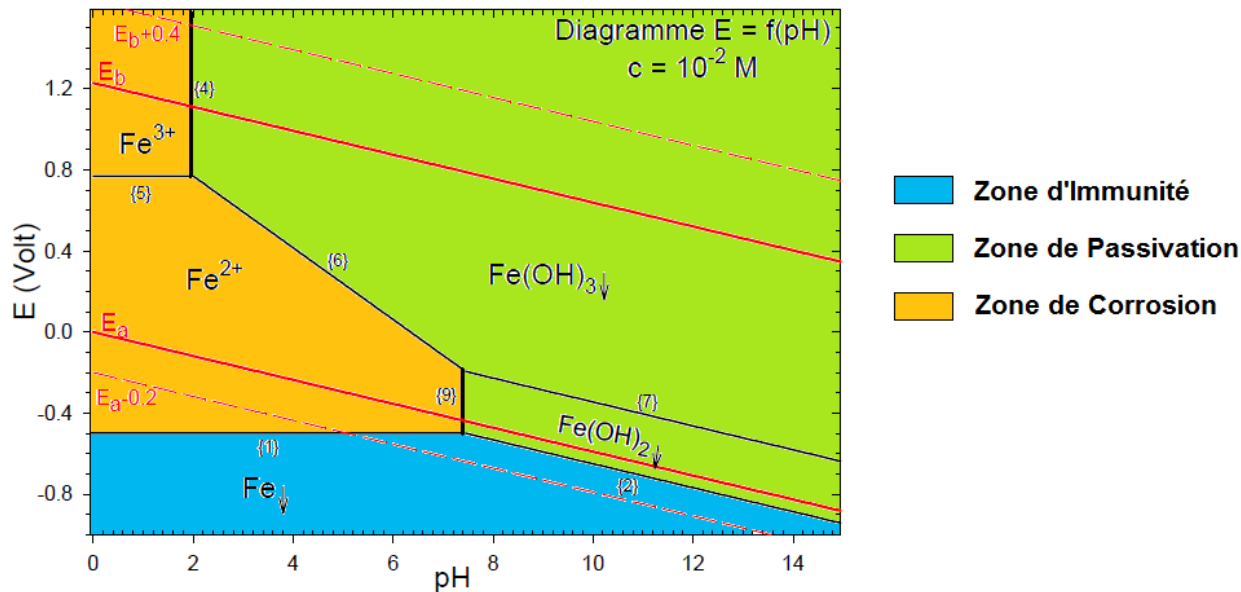


(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

FOCUS FOCUS FOCUS >>> DIAGRAMME DE POURBAIX <<< FOCUS FOCUS FOCUS

Quelle est l'utilité des diagrammes potentiel-pH ?

- (1) Connaître les espèces présentes en fonction de « E » du « pH » et du solvant.
- (2) Déceler l'existence d'une réaction de dismutation/commutation.
- (3) Prévoir le sens des réactions d'oxydoréduction.
- (4) Savoir si les réactions sont quantitatives ou pas en fonction du pH.

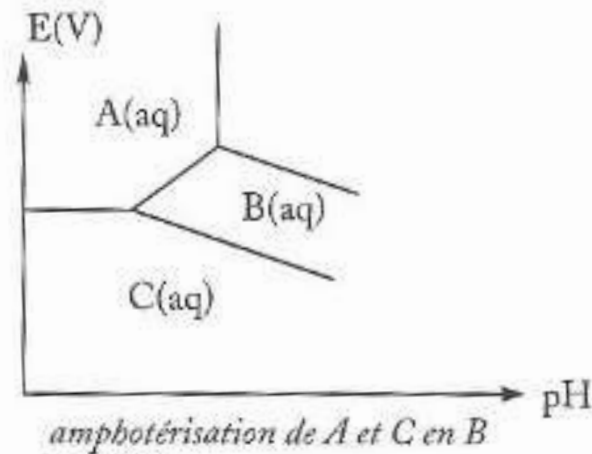
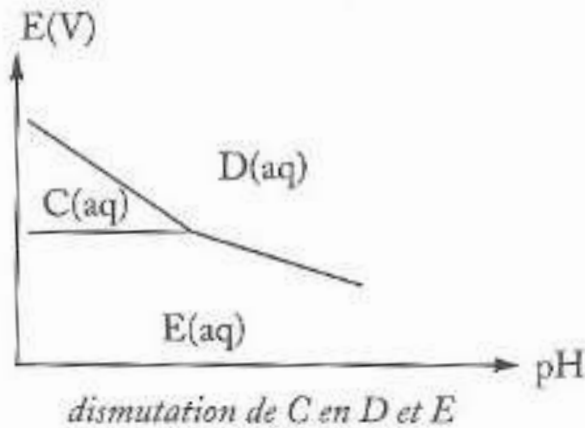


(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

FOCUS FOCUS FOCUS >>> DIAGRAMME DE POURBAIX <<< FOCUS FOCUS FOCUS

Quelle est l'utilité des diagrammes potentiel-pH ?

- (1) Connaître les espèces présentes en fonction de « E » du « pH » et du solvant.
- (2) Déceler l'existence d'une réaction de dismutation/commutation.
- (3) Prévoir le sens des réactions d'oxydoréduction.
- (4) Savoir si les réactions sont quantitatives ou pas en fonction du pH.

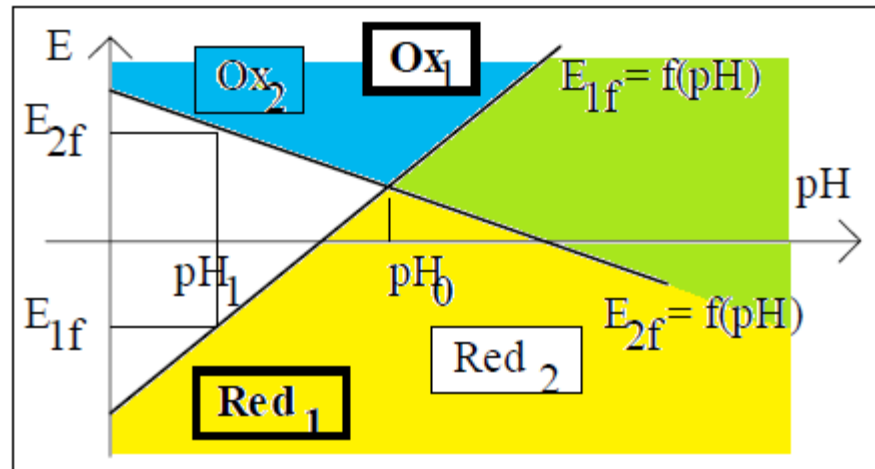


(2) Potentiel d'électrode et oxydoréduction (suite)

FOCUS FOCUS FOCUS >>> DIAGRAMME DE POURBAIX <<< FOCUS FOCUS FOCUS

Quelle est l'utilité des diagrammes potentiel-pH ?

- (1) Connaître les espèces présentes en fonction de « E » du « pH » et du solvant.
- (2) Déceler l'existence d'une réaction de dismutation/commutation.
- (3) Prévoir le sens des réactions d'oxydoréduction.
- (4) Savoir si les réactions sont quantitatives ou pas en fonction du pH.



$\text{pH} < \text{pH}_0$: Réaction dans le sens 1 : $\text{RED-1} + \text{OX-2} \xrightleftharpoons[\text{②}]{\text{①}} \text{OX-1} + \text{RED-2}$
 $\Delta E \geq 0,3$: Réaction quasi-totale dans le sens 1



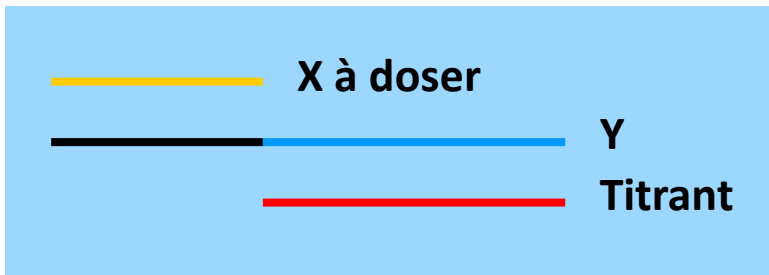
(3) Titrages impliquant une réaction d'oxydoréduction

(3) Titrages impliquant une oxydoréduction

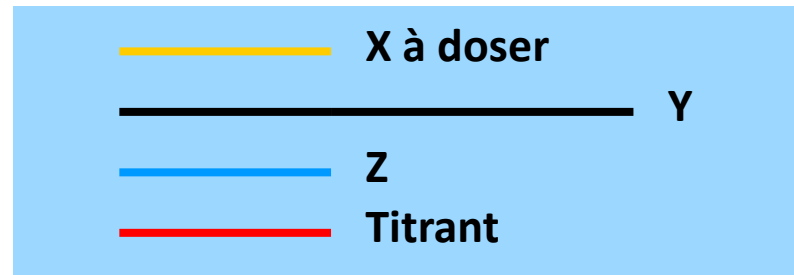
(3.1) Conditions d'une analyse titrimétrique :

- (1) La substance à doser doit réagir totalement avec le réactif titrant et dans des proportions stochiométriques.
- (2) La réaction doit être relativement rapide. Cependant, le recours à un catalyseur peut s'avérer nécessaire, dans certains cas, pour accélérer la réaction.
- (3) Il doit exister un indicateur pour déterminer le point de fin de titrage.

Autrement, on peut tenter de recourir à une méthode indirecte :



Titration en retour



Titration par substitution



(3) Titrages impliquant une oxydoréduction

(3.2) Courbe de titrage redox :

On ajoute progressivement à une solution d'un réducteur RED₂ des quantités croissantes d'une solution d'un oxydant OX₁, tel que la réaction est pratiquement totale de gauche à droite :



Pour des solutions suffisamment diluées, la loi de NERNST appliquée aux deux couples redox donne pour expressions :

$$E_1 = E_1^\circ + (0,059/n) \cdot \text{Log}([\text{OX}_1]/[\text{RED}_1]) \rightarrow n_2 \cdot E_1 = n_2 \cdot E_1^\circ + (0,059/n) \cdot \text{Log}([\text{OX}_1]^{n_2}/[\text{RED}_1]^{n_2})$$

$$E_2 = E_2^\circ + (0,059/n) \cdot \text{Log}([\text{OX}_2]/[\text{RED}_2]) \rightarrow n_1 \cdot E_2 = n_1 \cdot E_2^\circ + (0,059/n) \cdot \text{Log}([\text{OX}_2]^{n_1}/[\text{RED}_2]^{n_1})$$

Comme les deux couples sont mélangés dans la même solution :

$$n_2 \cdot E_1 + n_1 \cdot E_2 = n_2 \cdot E_1^\circ + n_1 \cdot E_2^\circ + (0,059/n) \cdot \text{Log}([\text{OX}_1]^{n_2} \cdot [\text{OX}_2]^{n_1} / [\text{RED}_1]^{n_2} \cdot [\text{RED}_2]^{n_1})$$



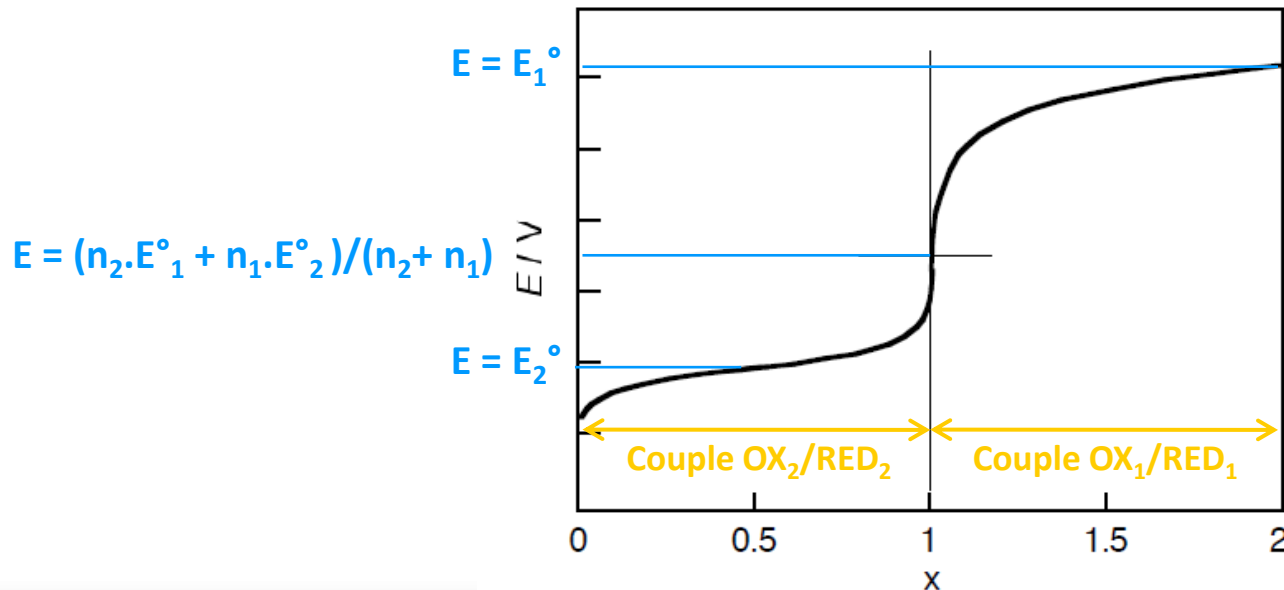
(3) Titrages impliquant une oxydoréduction

(3.2) Courbe de titrage redox :

Au point d'équivalence : $[OX_1]=[RED_2]$; $[OX_2]=[RED_1]$; $E_1 = E_2$
 Soit : $(n_2 + n_1) \cdot E = n_2 \cdot E_1^\circ + n_1 \cdot E_2^\circ \rightarrow E = (n_2 \cdot E_1^\circ + n_1 \cdot E_2^\circ) / (n_2 + n_1)$

A la demi-équivalence : $[OX_1] \approx 0$; $[RED_2] = [OX_2] \rightarrow E = E_2^\circ$

Au double de l'équivalence : $[RED_2] \approx 0$; $[OX_1] = [RED_1] \rightarrow E = E_1^\circ$



$X < 1$:

$$E = E_2^\circ + (0,059/n) \cdot \text{Log}(Q_1/Q_2 - Q_1)$$

$X > 1$:

$$E = E_1^\circ + (0,059/n) \cdot \text{Log}(Q_1 - Q_2/Q_2)$$

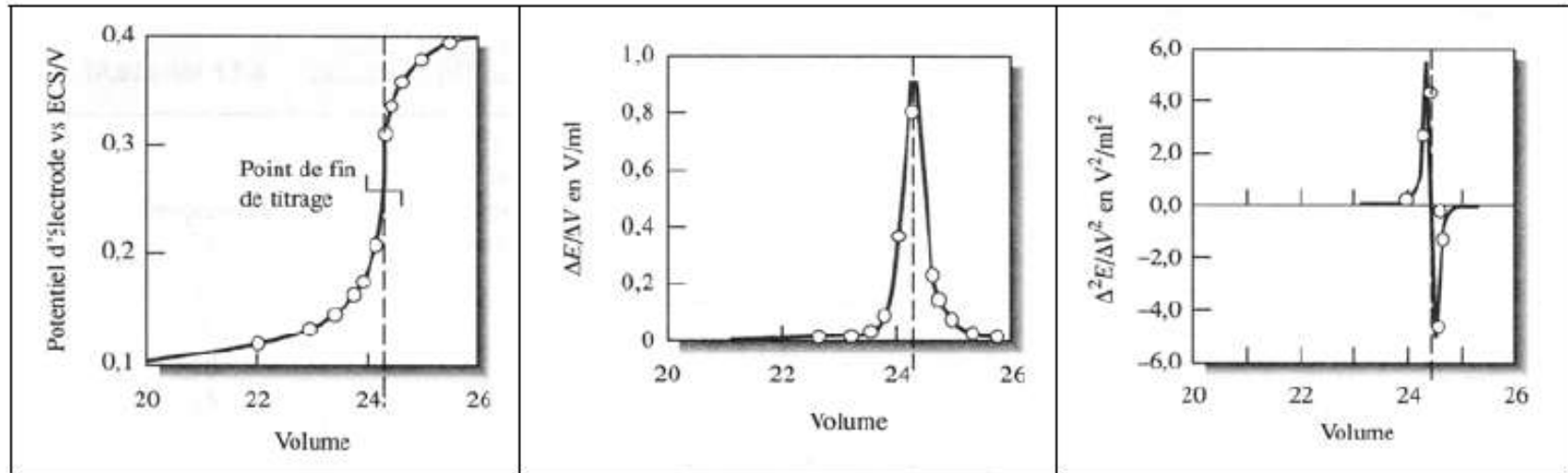
Q_1 : quantité de OX_1 ajoutée.

Q_2 : quantité de RED_2 initiale.

(3) Titrages impliquant une oxydoréduction

(3.3) Détermination du point d'équivalence :

❖ Le titrage peut être effectué en traçant la courbe de titrage $E=f(V)$, en mesurant le potentiel d'une électrode de Pt en équilibre avec la solution par rapport à celui d'une électrode de référence (ECS par exemple).



Courbe ordre 0

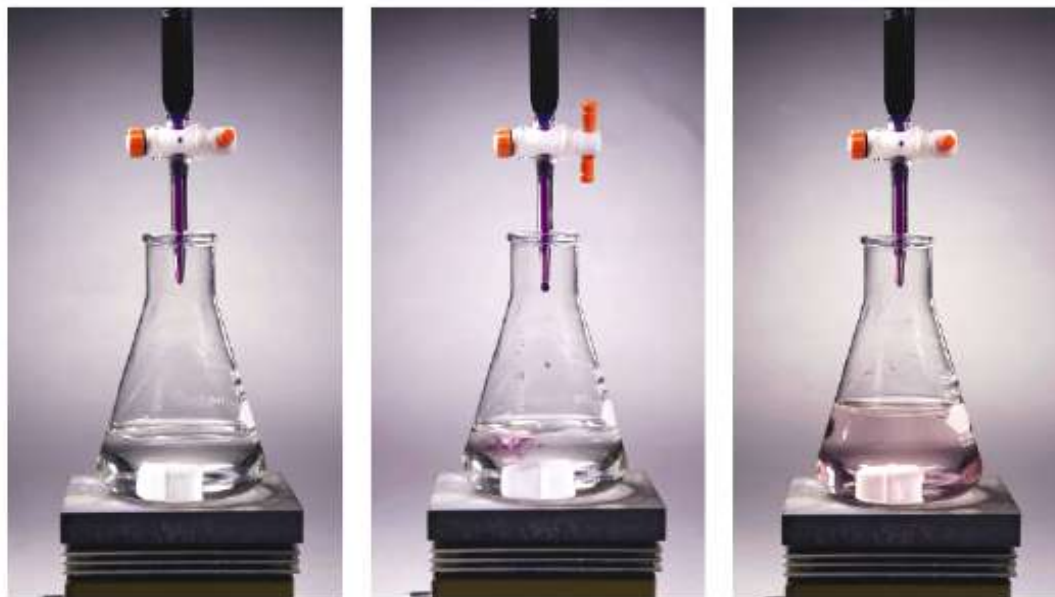
Première dérivée

Seconde dérivée

(3) Titrages impliquant une oxydoréduction

(3.3) Détermination du point d'équivalence :

❖ Le point d'équivalence peut également être détecté par l'emploi d'une solution titrante colorée, comme le permanganate de potassium, dont un léger excès est facilement visible.



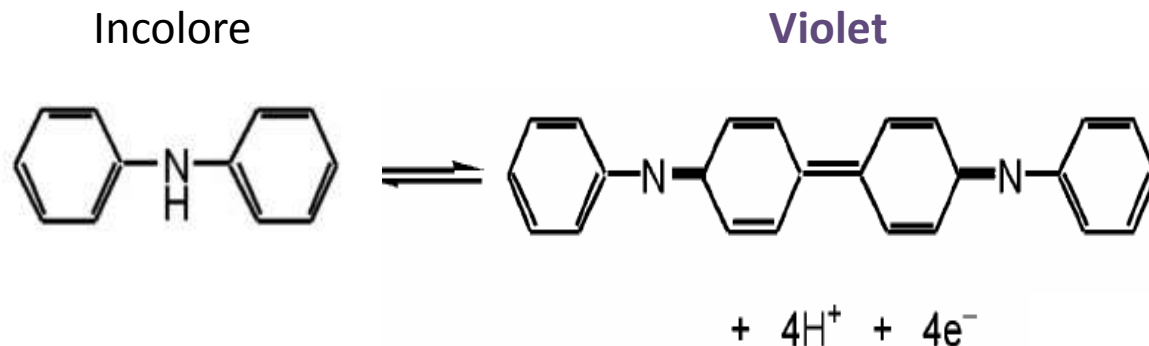
Léger excès
(coloration)



(3) Titrages impliquant une oxydoréduction

(3.3) Détermination du point d'équivalence :

❖ L'emploi d'indicateurs redox colorés permet de généraliser la méthode.



Exemple : Diphénylamine ($E^\circ = + 0,76 \text{ V}$)

Références bibliographiques

- ♣ GUERNET (Michel & Elisabeth), “ **Equilibres en solution aqueuse** ”, Editions Masson, 1996.
- ♣ JEFFERY (G. H.), BASSETT (J.), MENDHAM (J.) & DENNEY VOGEL (R. C.), “ **VOGEL's Textbook of quantitative chemical analysis : 6th edition** ”, 2006.
- ♣ KIEL (Melania), “ **L'oxydoréduction** ” Editions De Boeck, 2010.
- ♣ LE MARÉCHAL (J.F.), “ **La chimie Expérimentale** ”, Editions Dunod, 2000.



Merci pour votre attention
Vos questions sont les bienvenues

