

ⵜⴰⵎⴰⵔⴰⵏⵜ ⵏ ⵉⵎⴰⵔⴰⵏⵜ  
ⵜⴰⵎⴰⵔⴰⵏⵜ ⵏ ⵉⵎⴰⵔⴰⵏⵜ ⵏ ⵉⵎⴰⵔⴰⵏⵜ  
ⵏ ⵉⵎⴰⵔⴰⵏⵜ ⵏ ⵉⵎⴰⵔⴰⵏⵜ ⵏ ⵉⵎⴰⵔⴰⵏⵜ



المملكة المغربية  
وزارة التربية الوطنية  
والتعليم الأولي والرياضة

المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين لجهة الدار البيضاء مكناس

Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation de la Région Casablanca-Settat

# Oydo-réduction

# PLAN

01

Définition de  
d'oxydoréduction

02

Piles et potentiels  
d'électrode

03

Différents types  
d'électrode

04

Piles  
et accumulateurs

05

Sens d'évolution  
d'un système

06

Théorie du principe  
de titrage redox

# Introduction

La rouille est formée à cause d'une réaction chimique entre le métal de fer et le dioxygène de l'air en présence de l'humidité . Même chose pour le métal de cuivre et d'autres métaux , ces types de réaction s'appellent réaction d'oxydoréduction , qui ne se limitent pas seulement pour les métaux.

**01**

# **Définition de d'oxydoréduction**

# Oxydation

Il y a une **oxydation** lorsqu'une espèce chimique **M** se transforme en une espèce **L** en **cédant des électrons** selon l'équation :



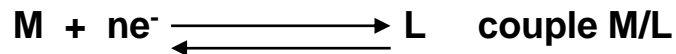
- ❖ L'espèce M est appelée réducteur ou forme réduite
- ❖ L'espèce L est appelée oxydant ou forme oxydée
- ❖ Le phénomène est appelé oxydation

Cette équation peut encore s'écrire:



# Réduction

Il y a **réduction** quand une espèce **M** se transforme en une espèce **L** en **captant des électrons** selon la réaction :



- ❖ L'espèce M est appelée oxydant ou forme oxydée.
- ❖ L'espèce L est appelée réducteur ou forme réduite.
- ❖ Le phénomène est appelé réduction.

Cette équation peut encore s'écrire:

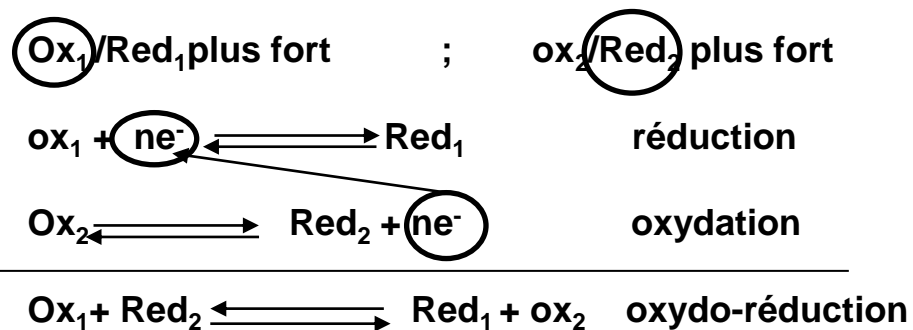


# Oxydo-réduction

Dans l'oxydation ou réduction, un oxydant est d'autant plus fort qu'il fixe facilement des électrons et un réducteur est d'autant plus fort qu'il libère des électrons.

Quand on mélange deux couples redox ( $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ ,  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$ ), il y a une réaction dans laquelle l'**oxydant le plus fort capte les électrons** et le réducteur le plus fort cède des électrons.

Exemple :



# Coefficients stœchiométriques de la réaction d'oxydo-réduction



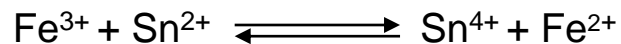
La réduction de l'ion  $\text{MnO}_4^-$  (ion permanganate).

Il faut d'abord déterminer les espèces chimiques intervenant dans la réaction ; pour cela il faut connaître leur concentration, le pH de la solution et la force des couples redox en présence

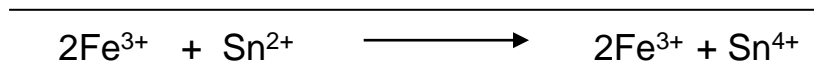
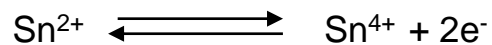
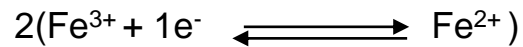
- Si le milieu est acide, la forme réduite est l'ion manganeux  $\text{Mn}^{2+}$ . Le couple sera  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .
- Si le milieu est neutre, la forme réduite est le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  et le couple sera  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ .
- Si le milieu est basique, la forme réduite est l'ion manganate  $\text{MnO}_4^{2-}$  et le couple sera alors :  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ .



**Exemple :** Soit à équilibrer la réaction:



On a les couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



# Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation d'un élément dans une molécule est un nombre algébrique qu'on lui attribue de telle sorte que la somme des nombres d'oxydation des éléments soit **nulle** pour une molécule **neutre** ou bien égale à sa **charge électrique** pour les **ions**.

## Exemple :

Détermination du degré d'oxydation du soufre dans  $\text{SO}_2$ .

$$x + 2(-2) = 0 \Rightarrow x = +4$$

S(+IV)

Détermination du degré d'oxydation du soufre dans  $\text{SO}_4^{2-}$ .

$$x + 4(-2) = -2$$

$$x - 8 = -2 \Rightarrow x = +6$$

S(+VI)

Détermination du degré d'oxydation de Mn dans  $\text{MnO}_4^-$ .

Soit  $x$  son degré d'oxydation.

$$x + 4(-2) = -1$$

$$x - 8 = -1 \Rightarrow x = -1 + 8 = +7$$

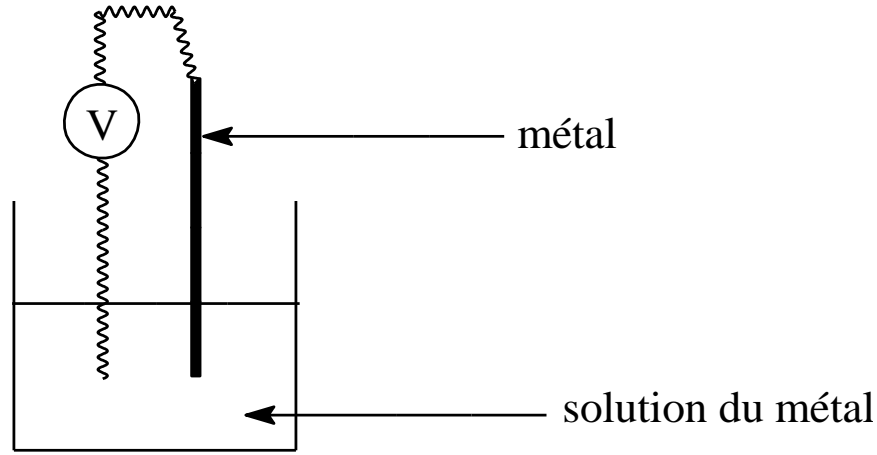
Mn (+VII)

02

# **Piles et potentiels d'électrode**

# Potentiel d'électrode

Par convention, le potentiel pris par une électrode métallique par rapport à sa solution est appelé potentiel électrode.

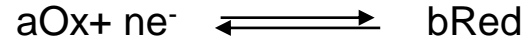


$$V = |V_{\text{solution}} - V_{\text{métal}}| = e$$

Le potentiel électrode est fonction des activités (ou concentrations pour des solutions diluées) des deux constituants du couple redox.

## Loi de Nernst

La réaction du couple redox Ox/Red



$a$  et  $b$  = coefficients stœchiométriques.

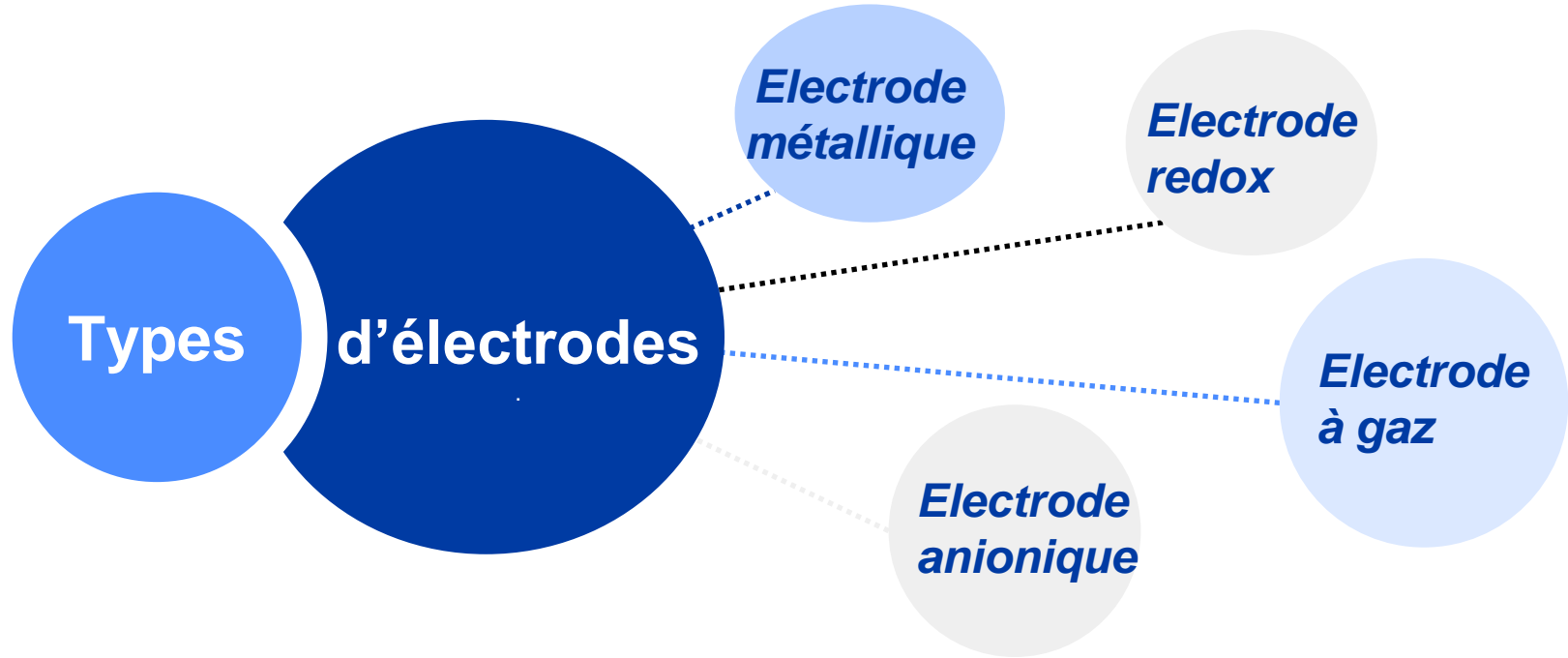
Le potentiel  $e$  (Volt) lié à ce couple s'écrit selon la loi de Nernst:

$$e = e^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \text{ (Loi de Nernst)}$$

**03**

# **Différents types d'électrode**

# Types d'électrodes

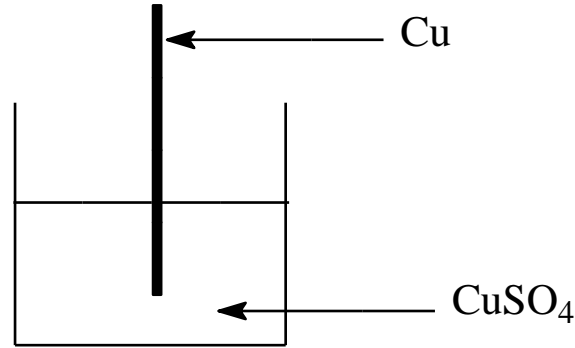




## Electrode métallique (cationique)

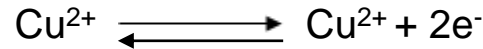
Le métal plonge dans une solution de ces propre ions.

un fil de cuivre plongé dans une solution de sulfate de cuivre.



$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

La loi de Nernst s'écrit:



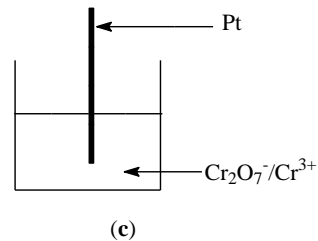
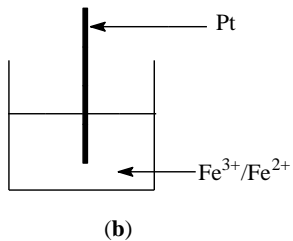
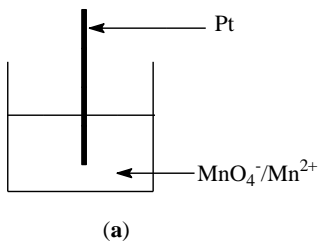
$$e = e^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} + \frac{0,06}{5} \log [\text{H}^+]^8$$

$$e = e^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] + \frac{0,06}{5} \log [\text{H}^+]^8$$

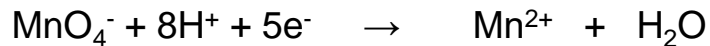
# Electrode redox

C'est un métal inattaquable (platine, or) qui plonge dans une solution contenant les deux formes conjuguées d'un couple. En chimie, on utilise très souvent le platine.

**Exemple :**  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  (en milieu acide), le platine y plonge.



(a)



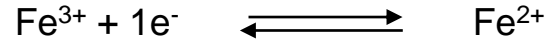
$$e = e^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Le potentiel dépend aussi du pH.

$$e = e^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{0,06}{5} \log [\text{H}^+]^8$$

$$e = e^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - \frac{0,06 \times 8}{5} \text{pH}$$

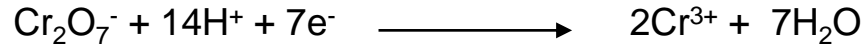
(b)



$$e = e^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + \frac{0,06}{5} \log [\text{H}^+]^8$$

La plupart des oxydants qui ont des atomes d'oxygène. Leur réduction se passe en milieu acide pour donner de l'eau.

(c)



$$e = e^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^-/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{7} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^-][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

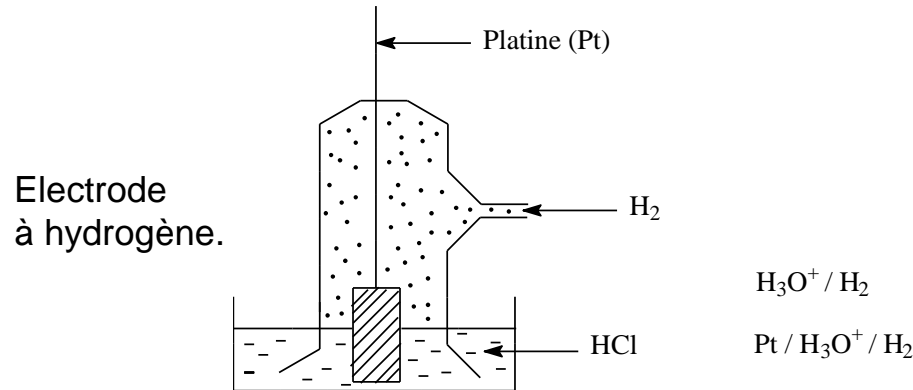
$$e = e^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^-/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{7} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^-]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} + \frac{0,06}{7} \log [\text{H}^+]^{14}$$

$$e = e^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^-/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{7} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^-]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} - \frac{0,06 \times 14}{7} \text{pH}$$

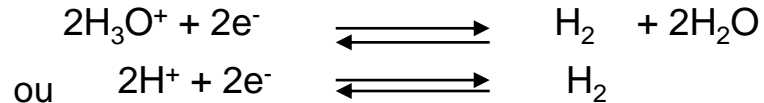
## Electrode à gaz

Dans le cas où l'une des formes est à l'état gazeux, on utilisera un métal inattaquable plongeant dans une solution contenant des ions de l'élément gazeux. On envoie dans la solution le gaz considéré sous une pression donnée.

**Exemple :** électrode à hydrogène.



L'équation redox  
s'écrit:



Dans ce cas

$$e = e^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2]}$$

On sait que

$$[H_2] = K \cdot p_{H_2} ;$$

$K = \text{constante de Henry}$

$$e = e^o(H_3O^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H_3O^+]^2}{K \cdot p_{H_2}}$$

$$e = e^o(H_3O^+/H_2) - \frac{0,06}{1} \log K + \frac{0,06}{1} \log \frac{[H_3O^+]}{\sqrt{p_{H_2}}}$$

$$e = e'^o(H_3O^+/H_2) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[H_3O^+]}{(p_{H_2})^{1/2}} = e'^o(H_3O^+/H_2) - \frac{0,06}{1} pH - \frac{0,06}{1} \log p_{H_2}$$

$$e = e'^o(H_3O^+/H_2) - 0,06pH - 0,03 \log p_{H_2}$$

On obtient l'électrode normale d'hydrogène quand la  $[H_3O^+] = 1 \text{ mol/L}$  et la pression de l'hydrogène est  $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ .

Dans ce cas, l'électrode est appelée **électrode normale d'hydrogène : ENH**.

$$e = e'^o(H_3O^+/H_2) = 0 \text{ Volt} = \text{potentiel de référence}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [H_3O^+] = 1 \text{ mol/l} \\ p_{H_2} = 1 \text{ atm} \end{array} \right\} = \text{E N H}$$

**Par définition, le potentiel normal d'hydrogène = 0. C'est l'électrode de référence.**

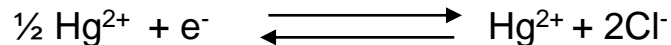
## Electrode anionique

Elle est constituée par un métal recouvert d'un de ses sels peu soluble qui plongent dans un électrolyte ayant un ion (anion) commun avec le sel peu soluble.

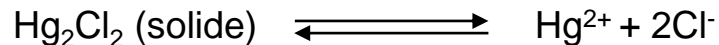
### Electrode au calomel

C'est du mercure (Hg), recouvert par le chlorure mercureux  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .  
 $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ .

On a la réaction d'oxydation d'une part:



et l'équilibre d'autre part :



A partir de l'oxydation, nous pouvons écrire :

$$e = e^0(Hg_2^{2+}/Hg) + \frac{0,06}{1} \log [Hg_2^{2+}]^{1/2}$$

$$e = \left[ e^0(Hg_2^{2+}/Hg) + \frac{0,06}{1} \log \sqrt{Ks} \right] - \frac{0,06}{1} \log [Cl^-]$$

$$e = e^0(Hg_2Cl_2) - \frac{0,06}{1} \log [Cl^-]$$

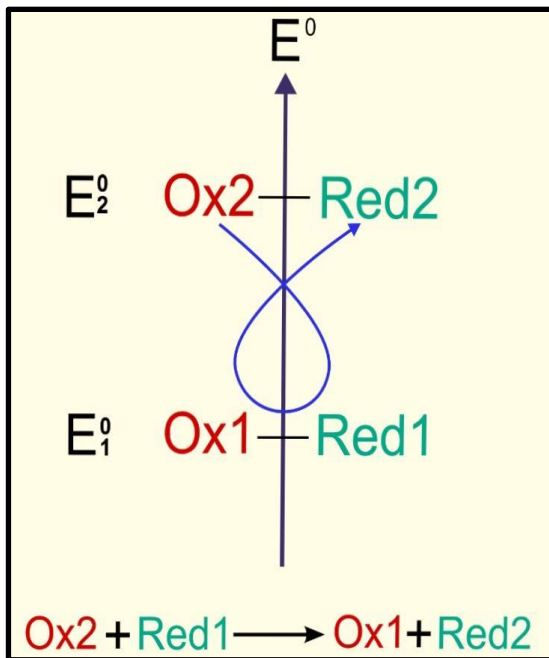
$$\text{avec} \quad e^0(Hg_2Cl_2) = e^0(Hg_2^{2+}/Hg) + \frac{0,06}{1} \log \sqrt{Ks}$$



04

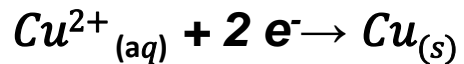
**Piles  
et  
accumulateurs**

# Classification des potentiels normaux



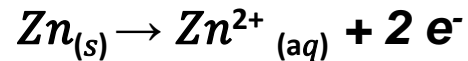
Le potentiel normal  $E^0$  d'une électrode mesure la force oxydoréductrice du couple redox associé. Un oxydant est d'autant plus fort que le potentiel normal du couple auquel il appartient est élevé. Inversement, un réducteur est d'autant plus fort que le potentiel normal du couple auquel il appartient est plus faible.

# Classification des potentiels normaux



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

**Le Zn est plus oxydant que le Cu**

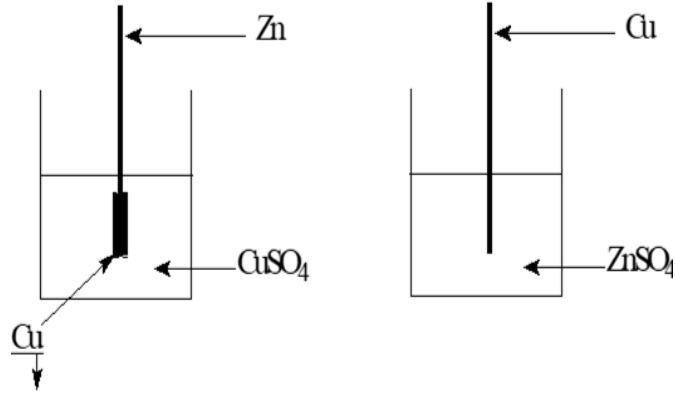


$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,76\text{V}$$

**L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est plus réducteur  
que l'ion  $\text{Zn}^{2+}$**

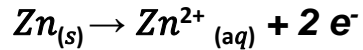
# Pile électrique (pile Daniell)

Quand on plonge du **Zn** dans une solution de **CuSO<sub>4</sub>**, le cuivre se dépose sur le **Zn**

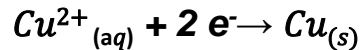


Si on plonge un bâton de cuivre dans une solution de **ZnSO<sub>4</sub>**, aucune réaction n'a lieu

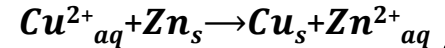
(+) cathode



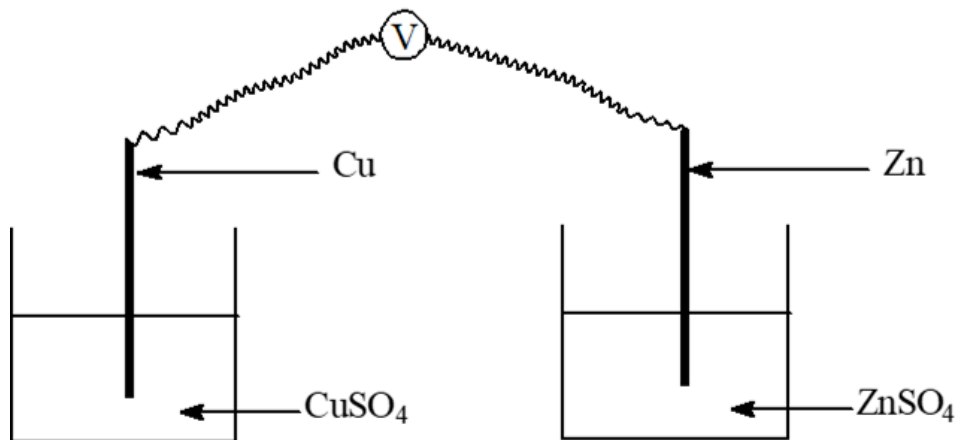
(-) anode



Reaction globale



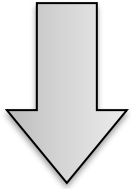
# Expérience de Daniell



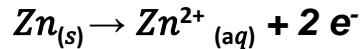
Cette réaction nous montre que les particules actives sont des électrons allant du couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  au couple redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . Daniell eût l'idée de séparer les deux couples redox à partir des électrodes redox correspondants. Il les joint par un fil électrique

# Pile électrique (pile Daniell)

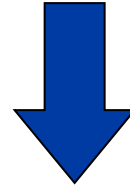
Dans la solution  $\text{ZnSO}_4$



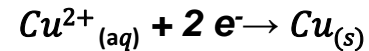
Plus de charges positives



Dans la solution  $\text{CuSO}_4$



Plus de charges négatives



aucun courant ne passe. Cela s'explique car si le courant passait, il y aurait eu plus de charges positives dans la solution de  $\text{ZnSO}_4$ . De même, il y aurait plus de charges négatives dans la solution de  $\text{CuSO}_4$ .

# Force électromotrice (f.e.m.) d'une pile

Quand on  
ferme le  
circuit, le  
courant passe  
du (+)  
**cathode** vers  
le (-) **anode**

$$E = E_1^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,06 / 2 \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E = E_2^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + 0,06 / 2 \log [\text{Zn}^{2+}]$$

# Force électromotrice (f.e.m.) d'une pile

Quand la pile  
débite du courant  
électrique, on a  
pour la f.e.m la  
valeur  $E = E_1 - E_2$

$$E = E^\circ + 0,06 / 2 \log [Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$$

Avec

$$E = E_1^\circ (Cu^{2+}/Cu) - E_2^\circ (Zn^{2+}/Zn)$$



# La constante d'équilibre

$$E^o - \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{K} = 0$$

$$\log K = E^o \times \frac{2}{0,06} \Rightarrow 10^{\log K} = 10^{E^o \times \frac{2}{0,06}}$$

On peut en déduire la valeur de la constante d'équilibre

$$K = 10^{\left(E^o \times \frac{2}{0,06}\right)}$$

Ainsi, quand la pile débite, toutes les concentrations sont à l'état dynamique, c'est-à-dire  $[Zn^{2+}]$  augmente pendant que  $[Cu^{2+}]$  diminue.

Quand la pile débite  
 $Cu^{2+}_{aq} + Zn_s \rightarrow Cu_s + Zn$



$$K = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

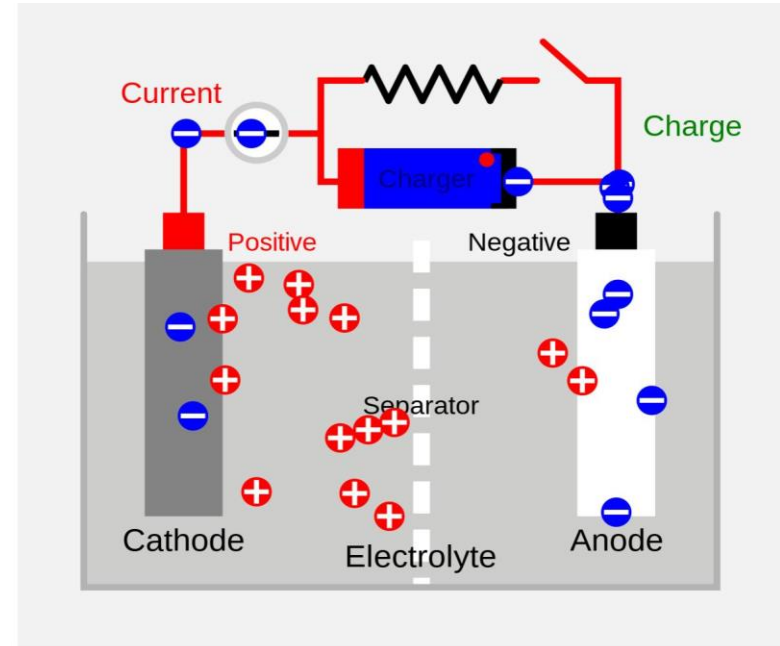
Par conséquent,  
quand la pile ne  
débite plus, on peut  
écrire



$$0 = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{K}$$

# Définition et principe de l'accumulateur

On peut définir un accumulateur comme une pile rechargeable, c. a. d qui après une décharge il est possible de reproduire l'état initial des électrodes en appliquant aux bornes de la chaîne une différence de potentiel opposée à E.



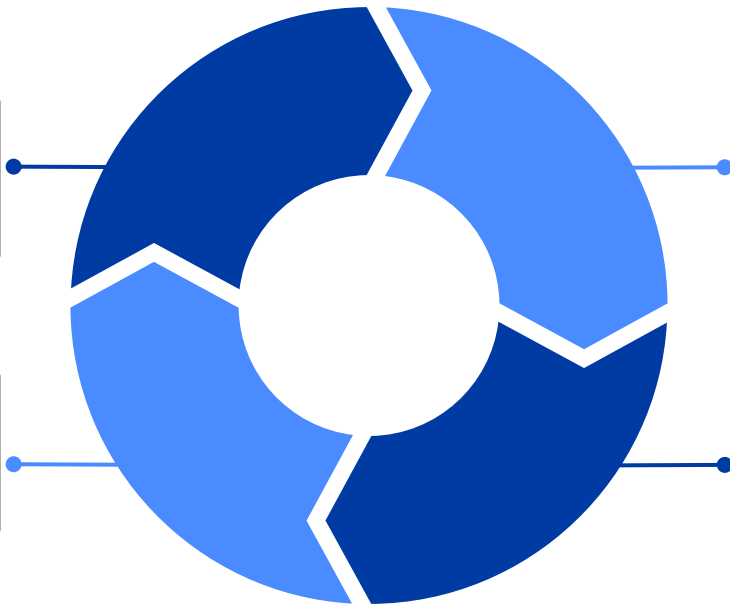
# Les paramètres caractéristiques d'un accumulateur

✓ Son rendement coulombique : rapport de la quantité d'électricité

✓ Sa capacité en (A.h) , quantité maximale d'électricité qu'il peut fournir

✓ Sa puissance spécifique massique  $\text{WKg}^{-1}$  et volumique  $\text{Wl}^{-1}$

✓ Son énergie spécifique massique en  $\text{WhKg}^{-1}$  et volumique  $\text{Whl}^{-1}$ .



# Les différents types d'accumulateurs

## Types d'accumulateurs

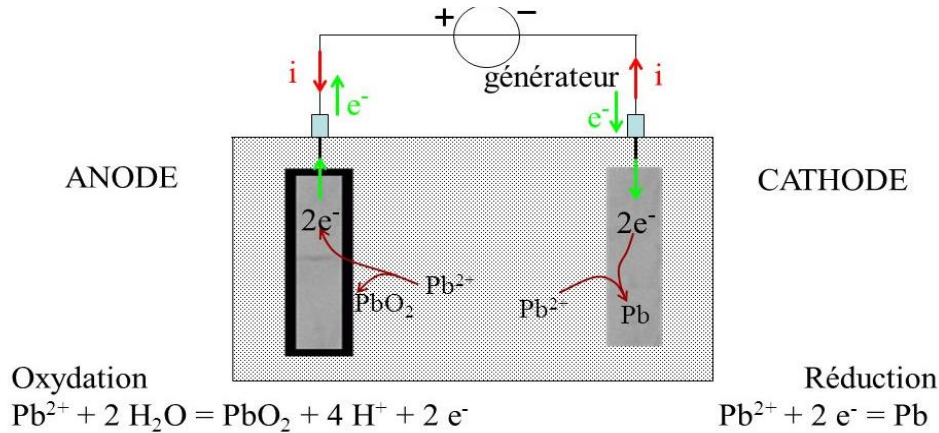
```
graph TD; A[Types d'accumulateurs] --> B[Accumulateur au plomb (Plante)]; A --> C[Accumulateur alcalin]; A --> D[Accumulateur argent-zinc];
```

**Accumulateur au plomb  
(Plante):**  $+PbO_2 // H_2SO_4 / Pb$

**Accumulateur alcalin au fer-nickel et  
au fer –cadmium –nickel :**  
 $+ Ni_2O_3, nH_2O // KOH / (Fe, Cd) -$

**Accumulateur argent –zinc.**  
 $+ Ag / AgO // KOH / Zn -$

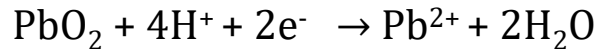
# Etude d'un accumulateur au plomb



En milieu sulfurique, le plomb possède trois états d'oxydation stables sous la forme Pb ;  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{PbO}_2$ .

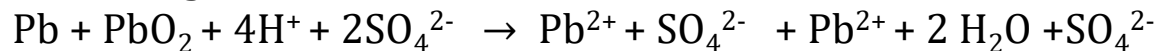


$$E^0 = -0.13 \text{ V}$$



$$E^0 = 1.45 \text{ V}$$

Reaction globale :

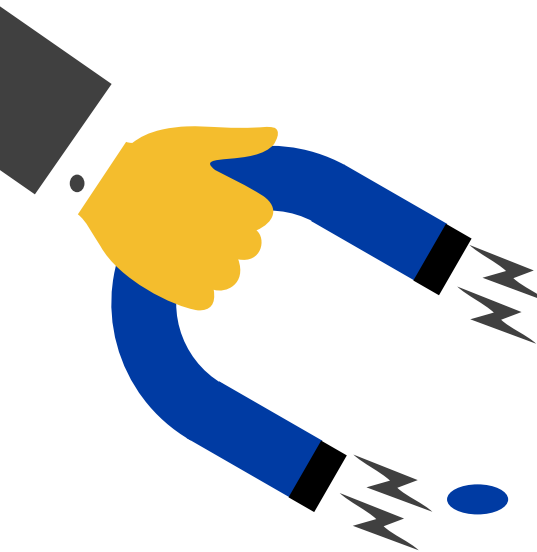


**05**

**Sens d'évolution  
d'un système**

# Notion de base

## Système chimique



Un système chimique est un ensemble d'espèces chimiques susceptibles de réagir entre elles. Son état sera décrit en précisant :

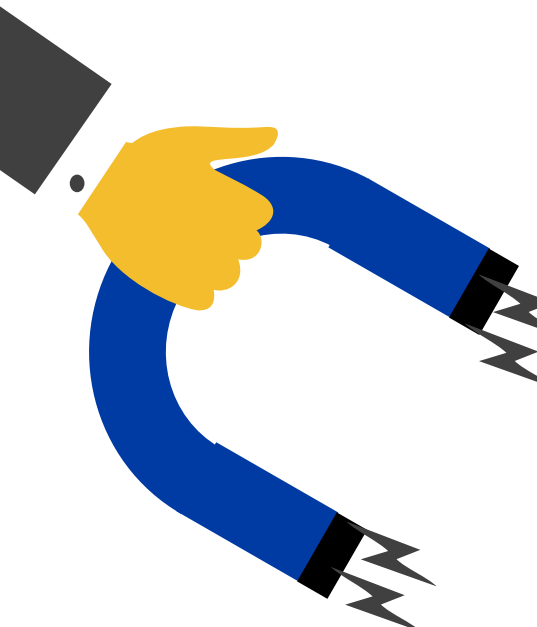
- La nature et la quantité de matière des espèces chimiques présentes ;
- L'état physique : solide (s), liquide (l), gazeux (g), en solution aqueuse (aq)
- La température  $T$  et la pression  $P$  du système

Un **système chimique** peut être modifié : c'est ce qu'on appelle **une transformation chimique** .



# Notion de base

## Transformation chimique



Un système chimique subit une transformation chimique, la nature et la quantité de matière des espèces chimiques sont différentes à l'état initial et à l'état final.

Les espèces introduites sont appelées « réactifs », et les espèces obtenues après la transformation à l'état final sont appelées « produits »

# Critère d'évolution spontanée d'un système

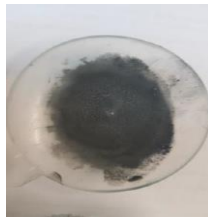


Lame de cuivre

10 mL solution  
aqueuse de  
sulfate de zinc  
( $Zn^{2+}_{(aq)}$ ;  $SO_4^{2-}_{(aq)}$ )  
0,10 mol.L<sup>-1</sup>



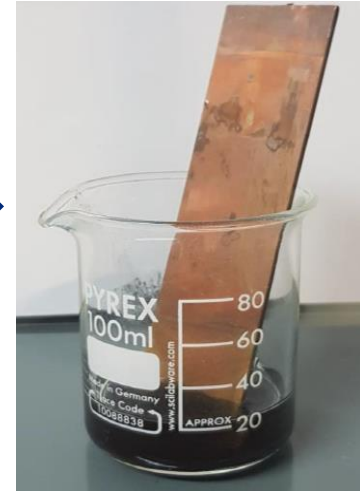
10 mL de solution  
aqueuse de sulfate de  
cuivre  
( $Cu^{2+}_{(aq)}$ ;  $SO_4^{2-}_{(aq)}$ )  
0,10 mol.L<sup>-1</sup>



Poudre de zinc

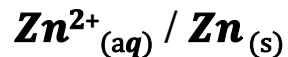
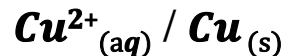


## État initial

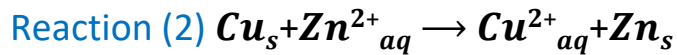
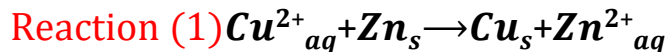
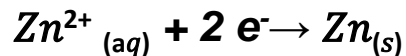
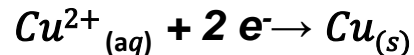


## Critère d'évolution spontanée d'un système

Deux couples oxydant – reduteur  
mis en jeu :

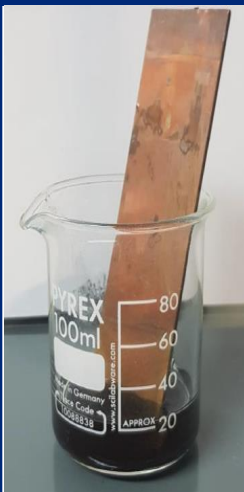


Deux demi-équations  
électroniques associées :



# Critère d'évolution spontanée d'un système

## État initial



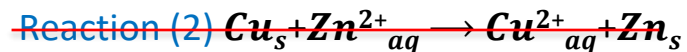
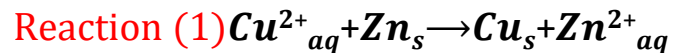
- Cu (s) métallique
- Zn (s) métallique
- $\text{Cu}^{2+}$  ions cuivre
- $\text{Zn}^{2+}$  ions zinc
- $\text{SO}_4^{2-}$  (aq) ions sulfate
- $\text{H}_2\text{O}$  (l) Espèces spectatrices



## État final



- Cu (s) métallique
- Zn (s) métallique
- $\text{Cu}^{2+}$  ions cuivre non détectables
- $\text{Zn}^{2+}$  ions zinc
- $\text{SO}_4^{2-}$  (aq) ions sulfate
- $\text{H}_2\text{O}$  (l)



# Quotient de la réaction

Le quotient de la réaction est une grandeur qui caractérise un système chimique dans un état donné, sa valeur nous renseigne sur l'évolution du système étudié.



$$Q_r = \frac{[C]^{\textcolor{red}{c}} \cdot [D]^{\textcolor{red}{d}}}{[A]^{\textcolor{red}{a}} \cdot [B]^{\textcolor{red}{b}}}$$

Par convention dans l'expression de  $Q_r$ , il ne figure que les concentrations molaires des espèces dissoutes (le solvant "eau" ou les solides n'interviennent pas).

# Quotient de la réaction

Le quotient de la réaction  $Q_r$  est associé à l'équation d'une réaction écrite dans un sens donné.

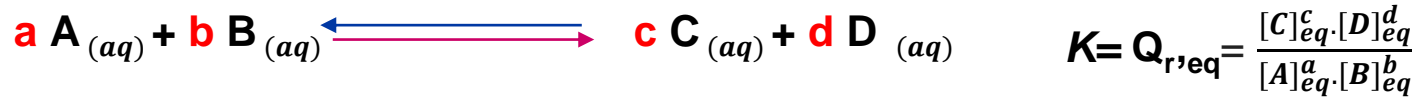
Si on écrit l'équation dans l'autre sens, son quotient de réaction est l'inverse du précédent :



$$Q'_r = \frac{[A]^{\textcolor{red}{a}} \cdot [B]^{\textcolor{red}{b}}}{[C]^{\textcolor{red}{c}} \cdot [D]^{\textcolor{red}{d}}} = \frac{1}{Q_r}$$

# Quotient de la réaction à l'état d'équilibre

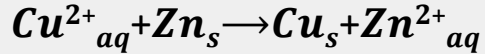
À l'équilibre les concentrations molaires des espèces chimiques deviennent constantes et le quotient de la réaction prend une valeur constante qui s'appelle la constante d'équilibre :  $K = Q_{r,eq}$



La constante d'équilibre dépend uniquement de la température.

## Critère d'évolution spontanée d'un système

### Réaction 1



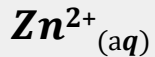
$$K_1 = 4 \times 10^{36}$$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = \frac{0,1}{0,1} = 1$$

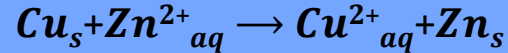
$Q_{r,i} \neq K_1$  donc évolution spontanée du système

$$Q_{r,i} < K_1$$

Donc évolution dans le sens de formation de cuivre métallique Cu(s) et d'ions zinc



### Réaction 2



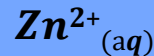
$$K_2 = 1 / K_1 = 2,5 \times 10^{-37}$$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Zn}^{2+}]_i} = \frac{0,1}{0,1} = 1$$

$Q_{r,i} \neq K_2$  donc évolution spontanée du système

$$Q_{r,i} > K_2$$

Donc évolution dans le sens de formation de cuivre métallique Cu(s) et d'ions zinc

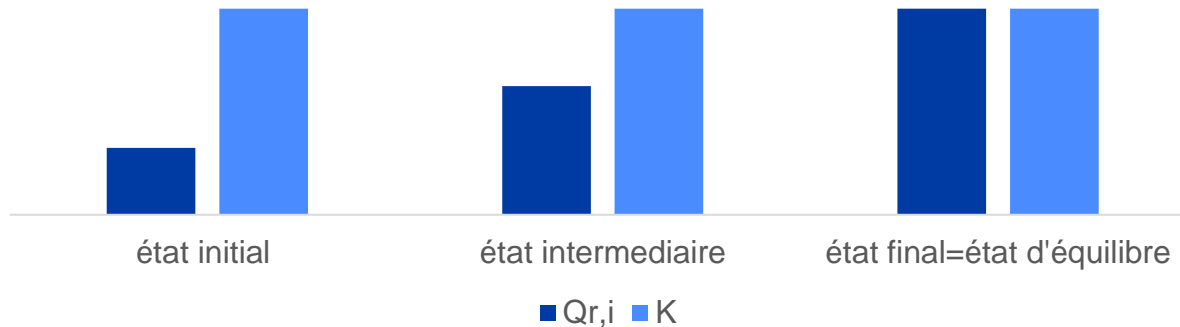




# Détermination du sens d'évolution spontanée d'un système.

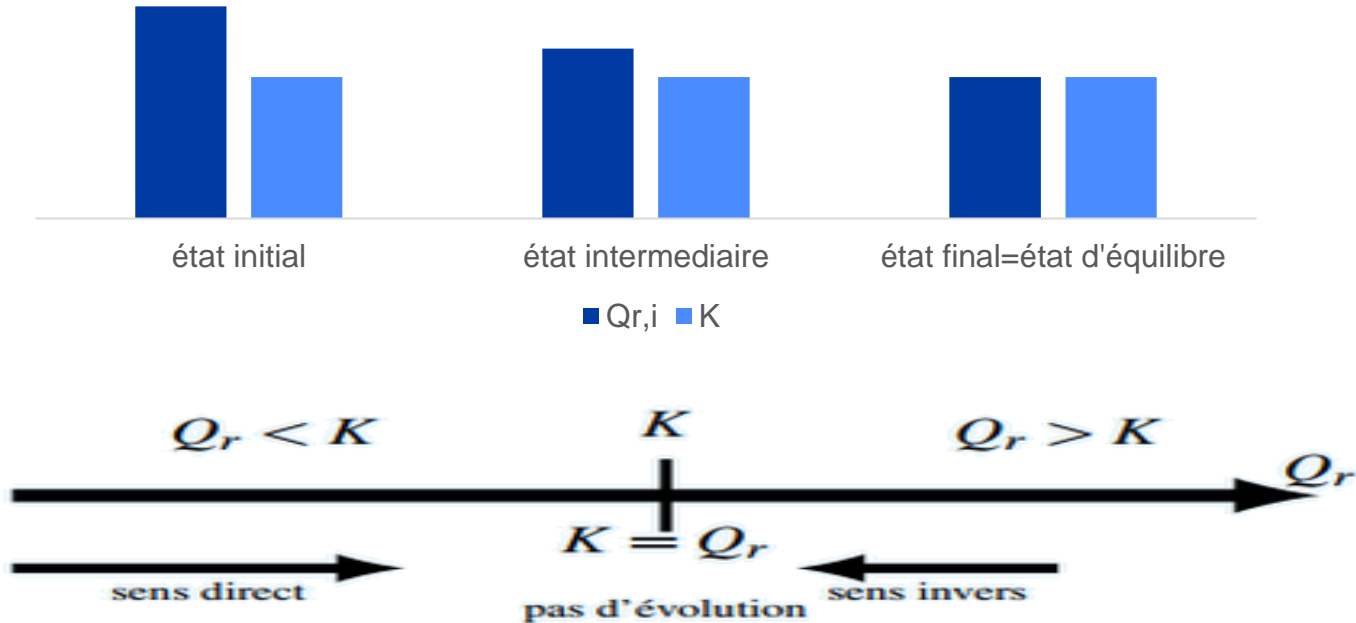
Un système chimique va évoluer de façon que  $Q_r$  tend vers la valeur de la constante d'équilibre  $K$  :  
On en distingue trois cas :

- $K = Q_{r,eq}$  : Le système est en équilibre et n'évolue dans aucun sens : la composition du système ne varie plus
- $K > Q_r$  : L'évolution spontanée se produit dans le sens direct (1) (sens de consommation des réactifs)



# Détermination du sens d'évolution spontanée d'un système.

- $K < Q_r$  : L'évolution spontanée se produit dans le sens inverse (2) (sens de consommation des Produits).



06

# **Théorie du principe de titrage redox**

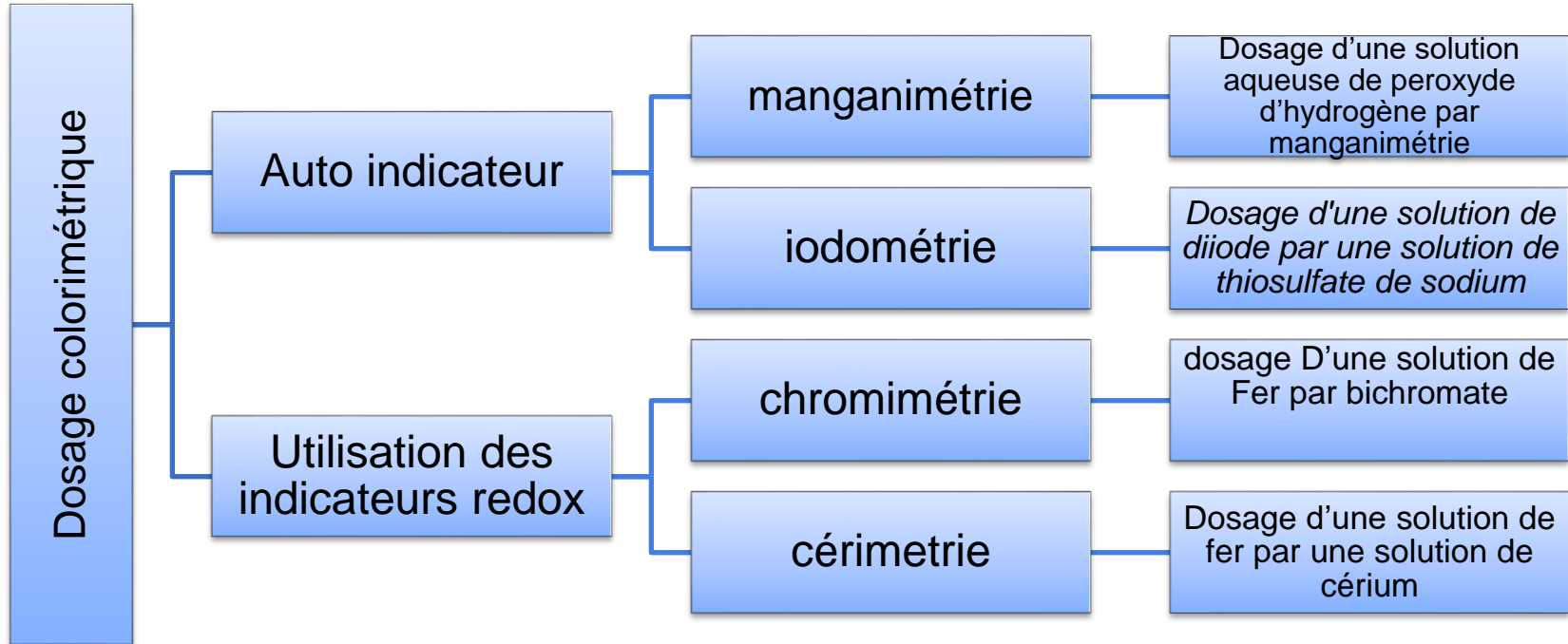
# Définition

La réaction support d'un titrage redox est donc une réaction d'oxydoréduction

## Méthodes de suivi

Un titrage redox peut être suivi par **colorimétrie** si l'équivalence peut être repérée par un changement de couleur. Dans le cas contraire, il est possible de suivre le titrage par **potentiométrie**. Cette méthode présente également l'avantage d'être plus précise que la colorimétrie.

# Dosage colorimétrique



# Exemples d'indicateurs colores redox

Indicateur	Couleur en milieu oxydant	Couleur en milieu réducteur	$E^0$
Acide diphénylamine sulfonique	Rouge-violet	Incolore	0,85
Acide N phénylanthranilique	Rouge-pourpre	Incolore	0,9
Bleu de méthylène	Bleu	Incolore	0,53
Diphénylamine	Violet	Incolore	0,76
Phénanthroline ferreuse	Bleu-pâle	Rouge	1,14

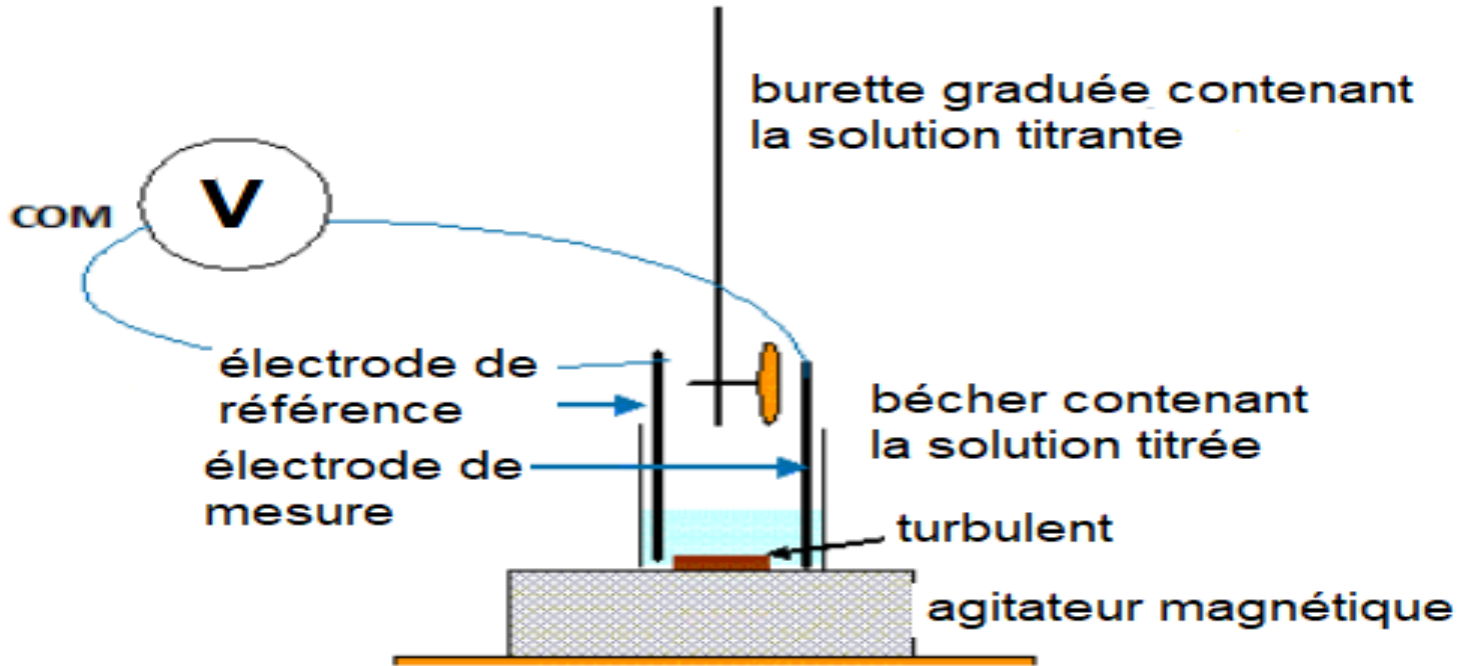
Le couple rédox Indicateur choisit doit avoir son Potentiel de Référence très proche du Potentiel correspondant au Point Equivalent du titrage

# Dosage potentiométrique

Un **titrage potentiométrique** est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel d'une solution en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

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

# Schéma du montage



Un voltmètre mesure la ddp (différence de potentiel) entre les 2 électrodes :

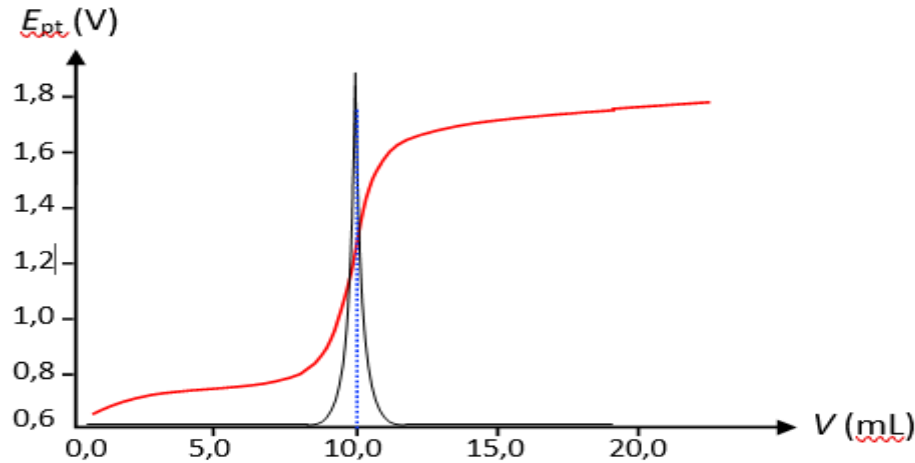
$$fem = E_{mesure} - E_{réf}$$



- Une électrode indicatrice choisie selon la nature des constituants physico-chimiques des couples mis en jeu au cours du titrage :
  - Electrode de platine si tous les constituants sont des solutés
  - Ou métal réducteur de l'un des couples mis en jeu.  
*Exemple* : l'électrode d'argent permet de mesurer la concentration des ions  $\text{Ag}^+$ .
  - Ou électrode de verre dans le cas d'une mesure de pH (électrode spécifique aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ )
  
- Une électrode de référence de potentiel fixe. Il en existe plusieurs, par exemple :
  - L'électrode au calomel saturé : ECS.
  - L'électrode au sulfate mercurieux.
  - L'électrode au chlorure d'argent.

Après chaque ajout de réactif titrant, on mesure  $e$ , on peut ainsi suivre l'évolution du potentiel  $E$  des couples mis en jeu ( $E$  est un potentiel d'équilibre, il peut être exprimé avec la relation de Nernst) au cours du titrage.

On exploite le dosage à partir du tracé  $e = f(V_{\text{titrant versé}})$ .



Le volume versé à l'équivalence est déterminé par la **méthode de la courbe dérivée**. Il correspond à l'abscisse de l'extremum de la courbe dérivée  $\frac{dE}{dV}$ .

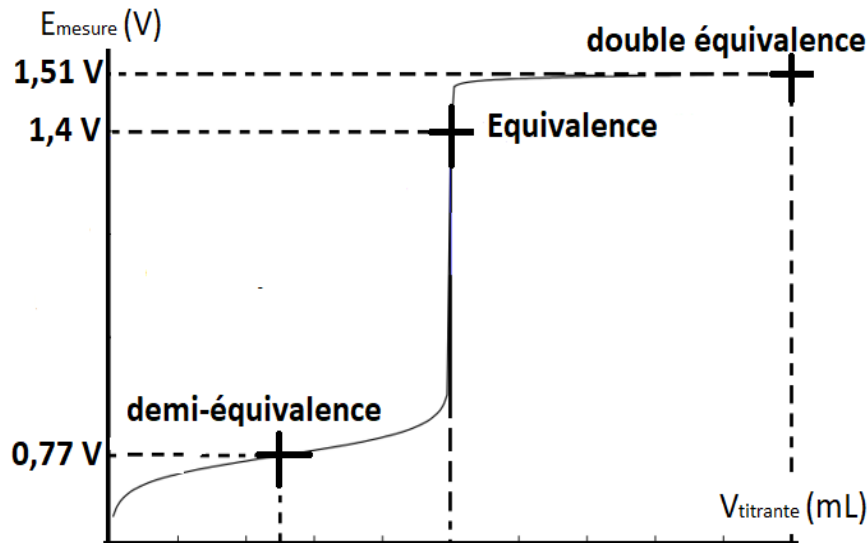
# Détermination des potentiels standards des couples redox mis en jeu

À la **demi-équivalence** ( $V = V_{\text{éq}}/2$ ) ,

le potentiel mesuré est égal au potentiel standard du couple auquel appartient l'espèce titrée.

À la **double équivalence** ( $V = 2 * V_{\text{éq}}$ ) ,

le potentiel mesuré est égal au potentiel standard du couple auquel appartient l'espèce titrante.



Courbe théorique du dosage des ions permanganate par les ions fer II

**MERCI DE  
VOTRE  
ATTENTION**