

## LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

### 1. Intérêts et définition

#### 1.1. Introduction :

Les réactions d'oxydoréduction mettent en jeu un transfert électronique. Les équilibres rédox sont étroitement liés aux équilibres acido-basiques, de précipitation et de complexation.

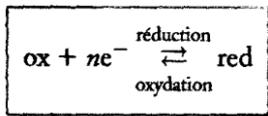
Les réactions d'oxydoréduction sont présentées dans un grand nombre d'applications : piles et batteries électrochimiques, corrosion et protection contre la corrosion des métaux, antiseptiques et désinfectants, combustions ...

Il existe deux types de réactions d'oxydoréduction : les réactions en solution aqueuse et les réactions par voie sèche (sans eau). Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement aux réactions en solution aqueuse. La relation de *Nernst* permettra d'étudier, de façon quantitative, l'influence des réactions acidobasiques, de précipitation et de complexation sur l'évolution d'un système rédox et de justifier les protocoles mis en œuvre pour réaliser des titrages d'oxydoréduction.

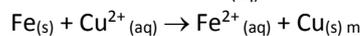
#### 1.2. Définition d'une réaction d'oxydo-réduction :

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'électron(s).

C'est une réaction caractérisée par un transfert d'électrons entre un oxydant et un réducteur.

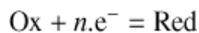


Ex : réaction entre Fe et  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$



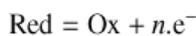
#### Définition d'un oxydant :

Un oxydant est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de capter un ou plusieurs électrons lors d'une réaction chimique.



#### Définition d'un réducteur :

Un réducteur est une espèce chimique (molécule ou ion) capable de céder un ou plusieurs électrons lors d'une réaction chimique.



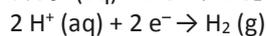
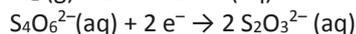
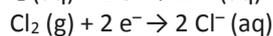
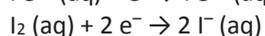
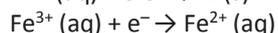
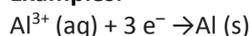
#### Définition d'une oxydation :

Une oxydation est une perte d'électrons.

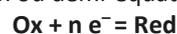
#### Définition d'une réduction :

Une réduction est un gain d'électrons.

#### Exemples:



Ces deux définitions sont complémentaires : à tout oxydant **Ox** correspond un réducteur **Red** selon le schéma formel, appelé demi-équation d'oxydoréduction ou demi-équation électronique :



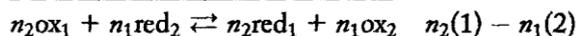
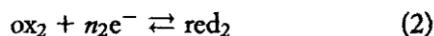
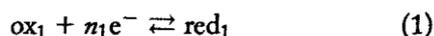
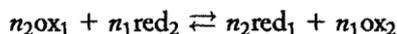
Cette écriture traduit la possibilité de passage de Ox à Red et réciproquement par transfert d'électrons.

Cette écriture est formelle puisque les électrons n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse.

L'oxydant et les réducteurs ainsi reliés sont dits **conjugués** : ils forment un **couple rédox**, noté **Ox / Red**.

Pour savoir si, au cours d'une réaction, une espèce a été réduite ou oxydée, on peut :

- chercher son espèce conjuguée et écrire l'équation formelle d'échange d'électrons.
- utiliser les **nombre d'oxydation**.



### 1.3. Nombres d'oxydation

#### Définitions :

Le **nombre d'oxydation** (noté **n.o.**) ou **degré d'oxydation** permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément, que cet élément soit seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Le nombre d'oxydation est un **nombre entier algébrique**, noté en chiffres romains.

- Tous les composés à l'état naturel ont un degré d'oxydation nul : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cu, Fe.....
- L'oxygène combiné à un degré d'oxydation égal à (-II) sauf dans le cas où l'oxygène est lié au fluor ou son degré d'oxydation est (+II) et dans les peroxydes où le degré d'oxydation est (-I) ; exemple : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- L'hydrogène combiné à un degré d'oxydation égal à (+I) sauf dans le cas des hydrures métalliques ou il est à l'état d'oxydation (-I) ; exemples : LiH, NaH, CaH<sub>2</sub>.
- La somme des degrés d'oxydation est égale à la charge algébrique de l'espèce.

Précisons les règles qui permettent de le déterminer.

#### Première règle :

**Le nombre d'oxydation d'un élément dans une espèce monoatomique est égal à la charge algébrique de cette espèce.**

#### Exemples :

Pour le métal Na, n.o = 0 ; pour l'ion Fe<sup>3+</sup>, n.o = + III. Pour l'ion Cl<sup>-</sup>, n.o = - I ; pour l'ion O<sup>2-</sup>, n.o = - II.

#### Deuxième règle :

Quand deux éléments sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'élément le plus électronégatif (Tableau 1).

Le nombre d'oxydation de chaque élément est alors égal au nombre de charge fictif qui lui est ainsi attribué.

Tableau 1 : Électronégativité de Pauling  $\chi_p$  de quelques éléments.

élément	$\chi$	élément	$\chi$
F	4,0	C	2,5
O	3,5	H	2,2
Cl	3,2	Fe	1,8
N	3,0	Al	1,6
Br	2,9	Mg	1,3
I	2,7	Li	1,0
S	2,6	Na	0,9

Pour déterminer le nombre d'oxydation d'un élément dans un édifice, il faut :

- établir la représentation de Lewis de cet édifice ;
- attribuer le (ou les) doublet(s) de liaison à l'atome le plus électronégatif ;
- faire le bilan des charges.

Ainsi :

- Le nombre d'oxydation des éléments d'un corps simple est nul.
- Dans la molécule d'eau, le nombre d'oxydation de l'hydrogène est + I, celui de l'oxygène est de - II

Dans la plupart des composés oxygénés, l'oxygène, élément divalent, est lié à des atomes moins électronégatifs que lui; son nombre d'oxydation vaut alors n.o. (O) = - II. En revanche, dans le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou eau oxygénée, comme dans tous les peroxydes, n.o. (O) = - I

Dans la plupart des composés hydrogénés, l'hydrogène, élément *monovalent*, est lié à des atomes plus électronégatifs que lui (*schéma 3 a*) ; son nombre d'oxydation vaut alors n.o. (H) = + I.

En revanche, dans les hydrures métalliques (LiH, NaH), l'hydrogène est lié à des éléments moins électronégatifs que lui, alors n.o. (H) = -1.

**Troisième règle :**

Dans un édifice polyatomique, la conservation de la charge impose que la somme algébrique des nombres d'oxydation multipliés par le nombre des atomes de l'élément présent dans la formule de l'édifice soit égale à la charge globale de l'édifice.

Exemples :

Dans CO : n.o.(C) + n.o.(O) = 0 avec n.o.(O) = -II, n.o.(C) = II.

Dans CO<sub>2</sub> : n.o.(C) + 2 n.o.(O) = 0 avec n.o.(O) = -II, n.o.(C) = IV.

Dans C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> : 2 n.o.(C) + 4 n.o.(O) = -II avec n.o.(O) = -II, n.o.(C) = III.

Suivant le composé considéré, un élément peut prendre de très nombreuses valeurs de nombre d'oxydation

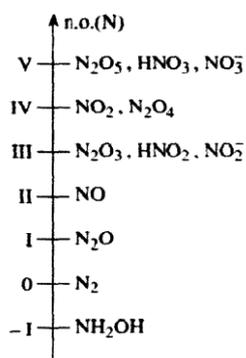
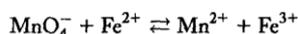


Schéma 1 : Nombre d'oxydation de l'azote dans divers dérivés azotés.

**1.4. Ecriture de réaction d'oxydoréduction :**

Comme les réactions rédox ne font pas apparaître les électrons dans le bilan, elles sont plus complexes à équilibrer que les autres réactions chimiques. Il faut suivre un certain nombre d'étapes indispensables.

Exemple : de la réaction entre les ions permanganate et les ions fer (II) :



**1<sup>re</sup> étape** : détermination des deux couples rédox mis en jeu : MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>.

**2<sup>e</sup> étape** : détermination du nombre d'oxydation de l'élément oxydé ou réduit dans les deux couples :

- le manganèse dans MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> : n.o. (Mn) = +VII.

- le manganèse dans Mn<sup>2+</sup> : n.o. (Mn) = +II.

- le fer dans Fe<sup>3+</sup> : n.o. = +III.

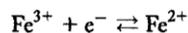
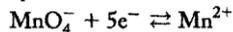
- le fer dans Fe<sup>2+</sup> : n.o. = +II.

**3<sup>e</sup> étape** : écriture des deux demi-équations électroniques ; le nombre d'électron(s) échangé(s) est égal à la différence de nombre d'oxydation de l'élément dans les deux espèces du couple :

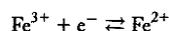
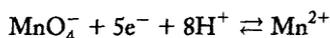
- pour Mn, Δn.o. = 5 soit 5 électrons échangés.

- pour Fe, Δn.o. = 1 soit 1 électron échangé.

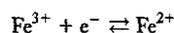
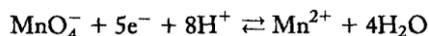
On peut donc écrire :



Pour la conservation de l'électro neutralité, on ajoute au besoin des ions H<sup>+</sup>, soit :

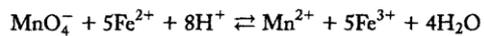
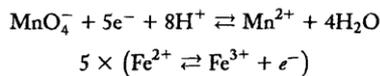


Pour la conservation de la matière, on ajoute au besoin des molécules d'eau :



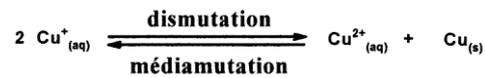
On obtient l'écriture finale des demi-équations électroniques.

**4<sup>e</sup> étape** : combinaison des demi-équations électroniques pour éliminer les électrons de l'équation-bilan :



### 1.6. Dismutation et médiامتutation :

Une dismutation est une réaction au cours de laquelle un même composé est à la fois oxydé et réduit (espèce amphotère du point de vue rédox, appelé aussi ampholyte oxydoréduction)

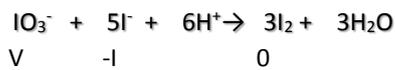


La réaction dans le sens direct s'appelle une dismutation : une espèce seule peut se dismuter.

Dans le sens indirect, la réaction est une médiامتutation ou rétrodismutation : il faut être deux pour faire une médiامتutation.

### 1.7. La Rétrodismutation (amphotérisation) :

Réaction entre deux espèces chimiques dans lesquelles un atome ou groupe fonctionnel était initialement présent à des degrés d'oxydation différents pour donner une espèce chimique avec un seul degré d'oxydation pour cet élément.



### 1.8. Normalité, equivalent:

Equivalent-gramme : c'est la masse molaire (de l'oxydant ou le réducteur) divisée par le nombre d'électrons qu'il gagné (oxydant) ou qu'il perd (réducteur) :  $eqg = M / ne^-$

Exemple :  $\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$   $eqg = M / 5$

Normalité : est donnée par le nombre d'équivalent-grammes de soluté par litre de solution (ég.g/l)

### 1.9. Lien avec le tableau périodique :

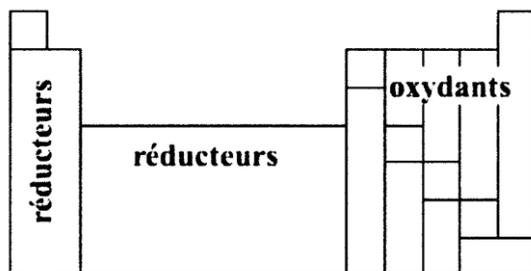
A droite du tableau, il y a les oxydants (du côté des non métaux), et de l'autre côté sont des réducteurs.

Les métaux en général sont susceptibles de perdre des électrons. Formation de cations métalliques.

- Un grand nombre de réducteurs rencontrés sont des métaux : Cu, Fe, Zn... Ils se situent dans la partie gauche ou centrale de la classification. Leurs atomes ont tendance à céder des électrons.

- Les éléments correspondants à des oxydants se situent dans la partie droite de la classification : I<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>...

Les atomes de ces éléments ont tendance à gagner des électrons.



### Vie pratique :

Antiseptiques => oxydants.

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (eau oxygénée)
- I<sub>2</sub> (teinture d'iode)
- MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (dakine)

## 2. POTENTIEL D'OXYDORÉDUCTION :

### 2.1. Introduction

Un couple rédox donné est caractérisé par son potentiel d'oxydoréduction E<sub>ox/red</sub>.

Ce potentiel quantifie l'aptitude de l'oxydant ou du réducteur du couple à intervenir dans des réactions d'oxydoréduction.

Pour définir le potentiel d'oxydoréduction, il faut introduire les notions d'électrode rédox ou demi-pile, de pile électrochimique (association de deux demi-piles) et définir une demi-pile de référence.

## 2.2. Demi-pile électrochimique, électrode rédox :

Le potentiel rédox  $E_{ox/red}$  d'un couple est défini comme le potentiel d'une électrode métallique en contact avec les deux espèces du couple redox. Le système constitué de l'électrode métallique, l'oxydant et le réducteur est appelé « demi-pile » ou électrode rédox.

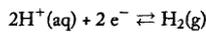
**Remarque :** le réducteur du couple peut jouer le rôle du conducteur métallique.

## 2.3. Pile électrochimique, conventions d'écriture

L'association de deux demi-piles constitue une **pile électrochimique**. Par convention, la force électromotrice f.e.m. de la pile est la différence de potentiel entre la demi-pile placée à droite (borne positive) et la demi-pile placée à gauche (borne négative).

## 2.4. Demi-pile ou électrode de référence

**Description de l'électrode de référence :** le couple  $H^+_{aq}/H_2$  correspond la demi-équation rédox :



Dans les conditions standard,  $pH = 0$ ,  $[H^+_{aq}] = 1 \text{ mol/l}$  et  $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$ , le potentiel de l'électrode de référence  $E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$  par convention à toute température. C'est une électrode purement théorique, hypothétique et irréalisable expérimentalement. Cependant on se rapproche des conditions énoncées ci-dessus dans « L'électrode normale à hydrogène » ENH.

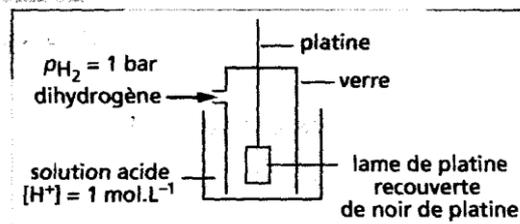


Schéma 2 : L'électrode normale à hydrogène (ENH)

## 2.5. Définition du potentiel d'oxydoréduction

C'est une définition pratique du potentiel d'électrode qui fait intervenir la f.e.m. d'une pile électrochimique.

### Définition :

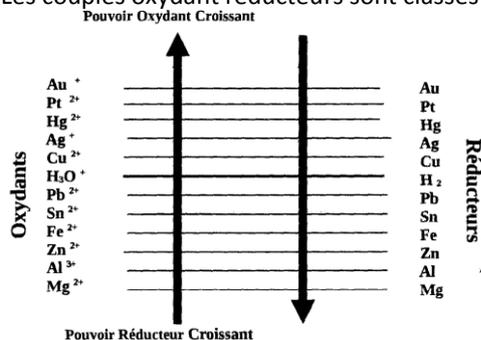
Le potentiel d'une électrode est égal à la f.e.m. d'une pile dans laquelle l'électrode de référence est l'électrode normale à hydrogène (demi-pile de gauche) et où le couple redox, dont on veut définir le potentiel, constitue la demi-pile de droite.

## 2.6. Potentiel rédox standard $E^\circ_{ox/red}$

C'est le potentiel d'une électrode redox, par rapport à l'électrode normale à hydrogène, dans laquelle les constituants du couple sont pris dans leur état standard de référence à la température considérée.

## 2.7. Classification électrochimique des couples (redox) :

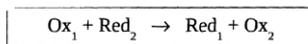
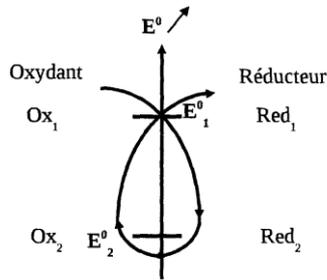
Les couples oxydant réducteurs sont classés d'après leur pouvoir oxydant ou réducteur



Pour chaque couple oxydant réducteur, les oxydants sont à gauche (les plus puissants en haut) et les réducteurs sont à droite (les plus puissants en bas)

## 2.8. Règle du « gamma X » :

La classification électrochimique permet de prévoir la réaction entre 2 couples oxydant réducteurs en utilisant la règle du Gamma



$$E_1^\circ > E_2^\circ$$

Règle du  $\gamma$

### 2.9. Equation de Nernst :

L'équation de Nernst permet de calculer le potentiel d'un couple rédox

Equation de Nernst : définition

Soit la demi-pile :  $a\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons b\text{Red}$

À 25 °C, pour des espèces dissoutes en solution, la loi de Nernst s'écrit :

L'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

Avec :

E : le potentiel en Volt

E°: le potentiel standard en Volt

R : constante des gaz parfaits - R = 8,3145 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>

T : la température en Kelvin (K)

F : la constante de Faraday = 96 485 C·mol<sup>-1</sup>

N : le nombre d'électron échangés

Rappel mathématique : fonction logarithme de base a :  $\log_a x = \ln x / \ln a$

$$\ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{red}]} = \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{red}]} \times \ln 10$$

On en déduit le terme (RT/F).  $\ln 10 = 0.059$

Equation de Nernst dans la condition standard

L'équation de Nernst s'écrit dans les conditions standard (P= 1atm, T° = 25°C)

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

A savoir :

Pour les corps purs solide, la concentration est remplacée par « 1 »

La relation de Nernst est issue du calcul de l'enthalpie libre du système

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

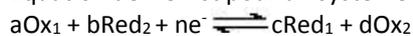
Exemples :

$$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na} \rightarrow E = E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Na}^+]}{1}$$

$$\text{Fe}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \rightarrow E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow E = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Equation de Nernst pour un système rédox



L'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}$$

### 2.10. Échelle des potentiels standards :

Le potentiel standard  $E^\circ_{\text{ox/red}}$  est caractéristique du pouvoir rédox d'un couple donné.

On montre que plus la valeur de  $E^\circ$  est élevée, plus l'oxydant du couple est fort et plus le réducteur est faible.

Inversement, plus la valeur de  $E^\circ$  est faible et plus le réducteur du couple est fort.

On place le couple de référence  $\text{H}^+/\text{H}_2$  sur cette échelle de potentiel standard, sachant que

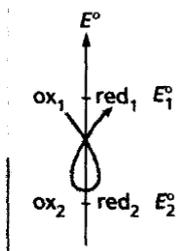
$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ .

On peut ainsi classer les principaux couples rédox entre eux comme dans le tableau ci-dessous.

ox/red	$\text{F}_2/\text{F}^-$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_3^-/\text{NO}$	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	
$E^\circ$ (V/ENH)	3,05	1,76	1,51	1,36	1,23	0,96	0,80	0,77	
ox/red	$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Li}^+/\text{Li}$
$E^\circ$ (V/ENH)	0,62	0,34	0,08	0,00	-0,13	-0,44	-0,76	-2,71	-3,04

**Utilisation de l'échelle des  $E^\circ$  :** elle permet de prévoir le sens des réactions rédox. Lorsque l'on met en présence les espèces de deux couples rédox, la réaction se produit toujours entre l'oxydant le plus fort des deux couples et le réducteur le plus fort.

Pour l'exemple ci-contre,  $E_1^\circ > E_2^\circ$ . La réaction se produira dans le sens :  $\text{ox}_1 + \text{red}_2 \rightarrow \text{red}_1 + \text{ox}_2$



### 2.11. Prédiction des réactions d'oxydo-réduction

#### 1. Comparaison des potentiels standards :

Une réaction spontanée est une réaction qui se fait seule sans apport d'énergie extérieur, c'est à dire qui se produit naturellement.

Si on met en présence l'oxydant 1 du couple ( $\text{ox}_1/\text{red}_1$ ) avec le réducteur 2 du couple ( $\text{ox}_2/\text{red}_2$ ), pour qu'il y ait réaction spontanée, il faut que le potentiel  $E_{(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)}$  soit supérieur au potentiel  $E_{(\text{Ox}_2/\text{Red}_2)}$ .

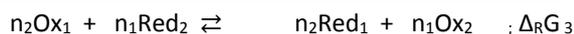
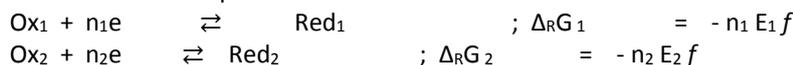
Les différents couples d'oxydant/réducteur ont été classés au sein de table. Cette classification se base sur une propriété mesurée de façon empirique. Il s'agit du potentiel standard de réduction.

Par convention, le potentiel standard de réduction du couple  $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  a été fixé à 0 volt. Les autres couples sont classés par-rapport à cette référence. Ces potentiels standards sont mesurés selon des conditions particulières de pression : 1 bar, de concentration : 1 mol/l et de température : 25°C.

Notation : Le potentiel standard se note :  $E^\circ$

#### 2. Sens des réactions

Soient les deux couples :



Si la réaction se fait dans le sens 1 :  $\Delta_R G_3 = n_2 \Delta_R G_1 - n_1 \Delta_R G_2 < 0$

$$E_2 - E_1 = \frac{n_2 \Delta_R G_1 - n_1 \Delta_R G_2}{n_1 n_2 f} = \frac{\Delta_R G}{n_1 n_2 f} < 0$$

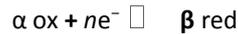
donc :

$E_1 > E_2$

C'est - à - dire le couple  $\text{Ox}_1 / \text{Red}_1$  oxyde le couple  $\text{Ox}_2 / \text{Red}_2$

### 3. THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION

À un couple rédox caractérisé par la demi-équation électronique :



On associe une variation d'enthalpie libre conventionnelle rédox de demi-réaction  $\Delta_r G^{\circ}_{\text{ox/red}}$  liée au potentiel d'électrode standard :

$$\Delta_r G^{\circ}_{\text{ox/red}} = -n F E^{\circ}_{\text{ox/red}}$$

**Remarque :**  $\Delta_r G^{\circ}_{\text{ox/red}}$  correspond à la réaction écrite dans le sens conventionnel  $\text{ox} \rightarrow \text{red}$ .

Pour une réaction chimique donnée :



On relie l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^{\circ}_{(T)}$  à la f.e.m. d'une pile constituée par les deux demi-piles  $\text{ox}_1/\text{red}_1$  (borne +) et  $\text{ox}_2/\text{red}_2$  (borne -)

$$\Delta_r G^{\circ}_{(T)} = -n F E^{\circ}_{(T)} = -n F (E^{\circ}_+ - E^{\circ}_-)$$

$$\Delta_r G^{\circ}_{(T)} = -n F (E^{\circ}_{\text{ox}_1/\text{red}_1} - E^{\circ}_{\text{ox}_2/\text{red}_2})$$

$n$  est le nombre d'électrons échangés.

#### 3.1. Constante d'équilibre de réaction rédox

On peut donc relier  $E^{\circ}_{(T)}$  f.e.m. de la pile à la constante d'équilibre de la réaction selon :

$$E^{\circ}_{(T)} = \frac{0,06}{n} \log K^{\circ}_{(T)}$$

Ou encore

$$K^{\circ}_{(T)} = 10^{\frac{n}{0,06} (E^{\circ}_{\text{ox}_1/\text{red}_1} - E^{\circ}_{\text{ox}_2/\text{red}_2})}$$

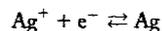
### 4. FACTEURS INFLUENÇANT LES RÉACTIONS REDOX

L'introduction d'une nouvelle espèce chimique susceptible de réagir avec une espèce d'un couple rédox, en formant un précipité ou un complexe, peut modifier grandement les propriétés rédox du couple initial. Nous verrons également que pour les espèces ayant des propriétés acido-basiques, l'intervention du pH peut être déterminante. Cela nous conduira à introduire la notion de potentiel standard apparent et à tracer les diagrammes potentiel-pH.

#### 4.1. Influence de la précipitation

Soit le couple rédox de l'argent  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ , de potentiel standard  $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ V/ENH}$ .

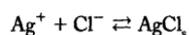
La demi-équation électronique du couple est :



et la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+]$$

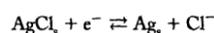
En présence d'ions chlorure, les ions argent forment un précipité très peu soluble selon :



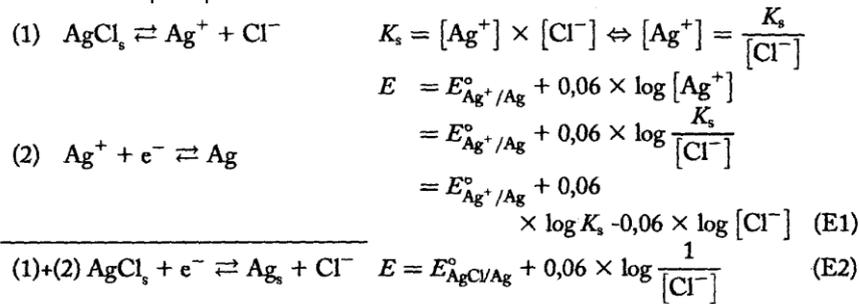
De produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-10} \text{ à } 25 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

En présence d'un excès d'ions chlorure, les ions argent deviennent minoritaires et le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  est remplacé par le nouveau couple  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  de demi-équation électronique :



Cette demi-équation électronique correspond à la superposition de la demi-équation du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et de la réaction de dissociation du précipité selon :



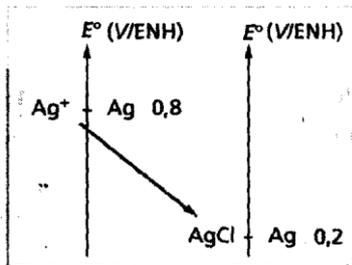
$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log K_s = 0,8 + 0,06 \times \log 10^{-10} = 0,2 \text{ V/ENH}$$

Par identification des relations (E1) et (E2), il vient :

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \cdot \log K_s = 0,8 + 0,06 \cdot \log 10^{-10} = 0,2 \text{ V/ENH}$$

Au final, on substitue le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  de potentiel standard 0,8 V/ENH par le couple  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  de potentiel standard 0,2 V/ENH. La diminution du potentiel standard traduit la diminution de la force oxydante de l'argent au nombre d'oxydation (I) quand on remplace  $\text{Ag}^+$  par  $\text{AgCl}$ .

De manière générale, la précipitation de l'oxydant du couple diminue le potentiel standard, alors que la précipitation du réducteur augmente le potentiel standard.

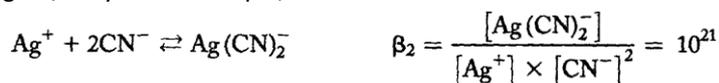


#### 4.2. Influence de la complexation :

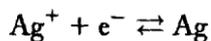
En présence d'espèces pouvant former des complexes avec l'oxydant, le nouveau couple aura son potentiel standard abaissé. Par contre, si l'on complexe le réducteur, on augmente le potentiel standard du nouveau couple.

##### Exemple :

Couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  en présence d'ions cyanure  $\text{CN}^-$ . Ces derniers forment un complexe très stable avec les ions argent, l'oxydant du couple, selon :

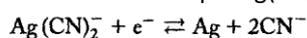


Au couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log [\text{Ag}^+]$$

Se substitue le couple  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}$  :



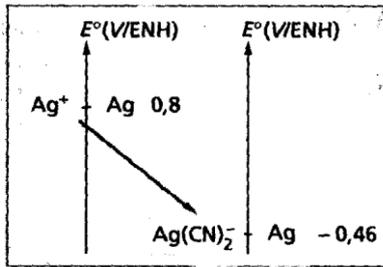
$$E = E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

Avec :

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,8 \text{ V/ENH}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}}^\circ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \times \log \frac{1}{\beta_2} \\
 &= 0,8 + 0,06 \times \log \frac{1}{10^{21}} = -0,46 \text{ V/ENH}
 \end{aligned}$$

La complexation de l'oxydant du couple abaisse fortement le potentiel standard.

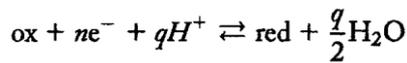


### 4.3. Influence du pH

#### • Potentiel standard apparent

Lorsque dans un couple redox, une espèce (ou les deux) a des propriétés acido-basiques, la demi-équation électronique fait intervenir les ions de l'eau  $H^+$  ou  $OH^-$ . Le pH de la solution peut alors influencer les propriétés oxydo-réductrices des espèces du couple.

Pour un couple ox/red, on écrit la demi-équation générale :



Avec la loi de Nernst :

$$E = E_{ox/red}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox] \cdot [H^+]^q}{[red]}$$

E est fonction de  $E^{\circ}$ , des concentrations des espèces du couple redox, mais aussi du pH.

On écrit :

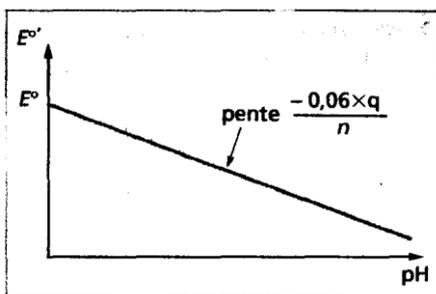
$$E = E_{ox/red}^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log [H^+]^q + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

$$E = E_{ox/red}^{\circ} - \frac{0,06q}{n} pH + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Lorsque  $[red]=[ox]=1 \text{ mol/l}$  (condition standard)

$$E = E_{ox/red}^{\circ} - \frac{0,06q}{n} pH = E^{\circ'}$$

$E^{\circ'}$  est appelé potentiel standard apparent du couple redox. C'est une fonction affine du pH. On peut tracer son évolution en fonction du pH.



#### Exemple :

Soit la réaction de réduction :  $MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$

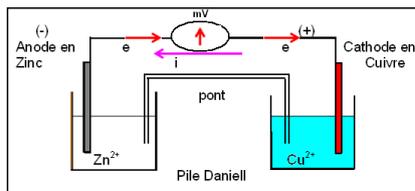
$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[H_3O^+]^8 [MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

$$E = E^{\circ} - 0,096pH + 0,012 \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$$

On appelle le potentiel apparent  $E' = E^{\circ} - 0,096 pH$  fonction du pH.

**5. LES PILES ELECTROCHIMIQUE:**

On réalise la pile suivante :

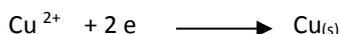


Le millivoltmètre mesure le potentiel aux bornes de la pile qui est constituée de :

- Une lame de zinc plongeant dans une solution aqueuse de ZnSO<sub>4</sub> à 1mol/l.
- Un tube de jonction électrolytique (KCl) fermant le circuit électrique, la conduction et l'équilibre des charges sont assurés par le déplacement des ions K<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>.

On constate expérimentalement que les électrons circulent de la lame de zinc vers la lame de cuivre, le courant circule en sens inverses. Par convention les électrons circulent des potentiels faibles aux potentiels élevés ; il en résulte :

- Que l'électrode de cuivre constitue le pôle positif de la pile, elle est appelée cathode, elle est siège d'une réaction de réduction.



- Que l'électrode de zinc constitue le pôle négatif de la pile, elle est appelée anode, elle est siège d'une réaction d'oxydation



Tant que le millivoltmètre est de très grande résistance le passage de courant est très faible de sorte que la d-d-p lue est constante, la concentration des ions est constante en solution, si au contraire la pile débite il y a consommation du zinc et d'ions cuivriques selon :

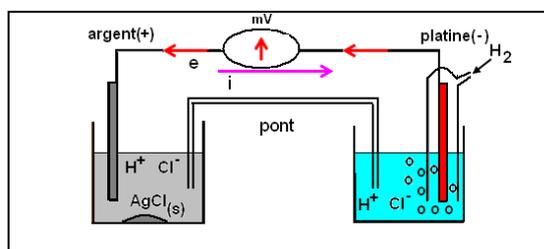


Par convention, on convient de présenter une pile par le schéma suivant :

**Anode / Solution // Solution / Cathode**

Le trait oblique représente la frontière entre deux phases distinctes. Le double trait oblique indique une séparation par une paroi poreuse ou un pont électrolytique.

**Exemple :**



On remarque un dépôt d'argent sur l'électrode d'argent ; donner la polarité de la pile et les réactions d'oxydation et de réduction :

- Anode (-) siège de la réaction d'oxydation :



- Cathode (+) siège de la réaction de réduction :



Schéma: Pt / H<sub>2</sub>:1atm; HCl 1M // AgCl; HCl 1 M / Ag

## 6. LA CHAÎNE ELECTROCHIMIQUE :

La pile s'écrit conventionnellement ainsi :



- ❖ Est une notation abrégée qui donne une description complète de la cellule.
- ❖ Elle inclut la nature des électrodes, la nature et la concentration des deux couples rédox impliqués, et éventuellement la nature de la jonction électrolytique.
- ❖ Dans une chaîne électrochimique, les constituants de l'anode sont toujours présentés à gauche et ceux de la cathode à droite.
- ❖ La phase frontière qui sépare l'électrode et la solution est appelée une interface.

## 6. DOSAGES RÉDOX

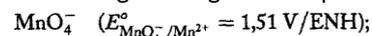
Les réactions de dosages rédox peuvent être suivies par **colorimétrie** ou par **potentiométrie**.

Dans le premier cas, on repère l'équivalence par le changement de couleur d'un indicateur coloré d'oxydoréduction. Dans le second cas, on suit l'évolution de la différence de potentiel entre une électrode rédox, dont la valeur dépend des espèces dosées, et une électrode de référence de potentiel constant. L'évolution du potentiel de l'électrode de travail enregistre une brusque variation à l'équivalence permettant de déterminer avec une grande précision le volume correspondant.

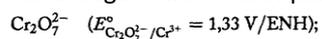
### 6.1. Principaux dosages rédox

Suivant l'agent titrant utilisé, on classe les dosages rédox par familles :

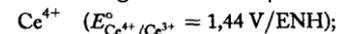
– les dosages manganométriques utilisant l'ion permanganate :



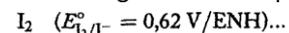
– les dosages chromométriques avec l'ion dichromate :



– les dosages cérimétriques avec l'ion cérium IV :



– les dosages iodométriques avec le diiode :



### 6.2. Indicateurs colorés redox

Les indicateurs colorés rédox sont constitués par les deux formes conjuguées (de coloration différente) d'un couple rédox. Suivant les potentiels des solutions où ils sont placés, potentiel fixé par d'autres espèces en quantité plus importante, la forme oxydante ou réductrice est prédominante, et colore la solution. Leur principe de fonctionnement est donc relativement identique aux indicateurs colorés acido-basiques.

– On repère l'équivalence à leur changement de couleur.

– Ils doivent être introduits en petite quantité pour ne pas perturber le dosage.

– Ils sont choisis en fonction de leur potentiel de virage, qui doit se situer dans la zone de saut de potentiel observé à l'équivalence.

Il faut tout même savoir, que les indicateurs colorés rédox sont souvent spécifiques à un type de dosage dans la mesure où ils sont associés à un agent titrant (empois d'amidon et diiode(I<sub>2</sub>), orthophénantroline ferreuse et ions Fe<sup>+2</sup>). Leur choix et leur emploi ne sera pas aussi simple que les indicateurs colorés acido-basiques.

Dans les dosages manganométriques, les ions MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, de couleur violette, jouent à la fois le rôle d'agent titrant et d'indicateur coloré. Ils sont en effet réduits en ions Mn<sup>+2</sup> incolores au cours du dosage. La première goutte de solution titrant en excès colore le milieu en rose et permet de repérer l'équivalence.

Le tableau suivant regroupe les principaux indicateurs colorés rédox.

nom	couleur		potentiel de virage (pH = 0)
	forme réduite	forme oxydée	
rouge neutre	incolore	rouge violet	0,24
bleu de méthylène	incolore	bleu	0,53
Iode - empois d'amidon	incolore	bleu	0,62
diphénylaminosulfonate de baryum	incolore	violet	0,84
Orthophénantroline ferreuse (ferroïne)	rouge	bleu pâle	1,06

### 6.3. Dosage Potentiométrique. Exemple de courbe de dosage

Exemple : La courbe du dosage cérimétrique d'une solution contenant des ions  $Fe^{+2}$

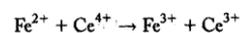
Soit une solution contenant des ions  $Fe^{+2}$  de titre inconnu. On ajoute une solution contenant des ions  $Ce^{+4}$  de titre connu.

Les couples rédox mis en jeu sont :



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V/ENH} \text{ et } E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} = 1,70 \text{ V/ENH.}$$

Il se produit la réaction :



La constante d'équilibre de la réaction est égale à :

$$K = 10^{\frac{E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ}}{0,06}} = 10^{\frac{1,70 - 0,77}{0,06}} = 3,2 \cdot 10^{15}$$

La différence des potentiels standards étant grande, on vérifie que la réaction est quasi totale.

La fraction d'équivalence  $x$ , fraction de la quantité de  $Ce^{+4}$  nécessaires pour neutraliser exactement  $Fe^{+2}$ , s'écrit :

$$x = \frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{introduit}}}{n_{Ce^{4+}}^{\text{équivalent}}} = \frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{introduit}}}{n_{Fe^{2+}}^{\text{initial}}} \Rightarrow n_{Ce^{4+}}^{\text{introduit}} = x \times n_{Fe^{2+}}^{\text{initial}}$$

À l'équivalence  $x = 1$ .

- Solution initiale, pour  $x = 0$  : c'est une solution contenant des ions  $Fe^{+2}$  uniquement. Le potentiel est bas mais non calculable en théorie. Expérimentalement, comme il s'est formé une petite quantité d'ions  $Fe^{+3}$  par réaction avec le dioxygène dissous dans l'eau, on mesure une valeur de potentiel au début du dosage.

- Avant l'équivalence, pour  $x < 1$  :

Il reste des ions  $Fe^{+2}$  ; tous les ions  $Ce^{+4}$  introduits sont réduits. On a formé des ions  $Fe^{+3}$  et  $Ce^{+3}$ . C'est le couple  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  majoritaire qui impose le potentiel et s'écrit selon la loi de Nernst :

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Avec :

$$[Fe^{2+}] = \frac{n_{Fe^{2+}}^{\text{initial}} - n_{Ce^{4+}}^{\text{introduit}}}{V_{\text{total}}} = \frac{n_{Fe^{2+}}^{\text{initial}} \times (1 - x)}{V_{\text{total}}} \text{ et } [Fe^{3+}] = \frac{n_{Ce^{4+}}^{\text{introduit}}}{V_{\text{total}}} = \frac{x \times n_{Fe^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}}$$

D'où :

$$E = 0,77 + 0,06 \times \log \frac{x}{1-x}$$

On remarque que pour  $x = 0,5$ , à la demi-équivalence, le potentiel est égal à :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77 \text{ V/ENH}$$

• À l'équivalence,  $x = 1$  : on a introduit autant d'ions  $\text{Ce}^{+4}$  qu'il y avait d'ions  $\text{Fe}^{+2}$ . Ces deux espèces sont consommées selon la réaction de dosage et deviennent ultra minoritaires.

Cependant elles restent en quantités stœchiométriques et vérifient la relation :

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}] = \varepsilon$$

Par ailleurs, les quantités d'ions  $\text{Fe}^{+3}$  et  $\text{Ce}^{+3}$  formés peuvent être calculées par :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}}$$

L'expression du potentiel sera obtenue en combinant les lois de Nernst des deux couples rédox selon :

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

$$2 \times E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \times \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$$

Après simplification dans le logarithme, il vient :

$$E = \frac{1}{2} \times (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}) = \frac{1}{2} \times (0,77 + 1,70) = 1,24 \text{ V/ENH}$$

• Après l'équivalence, pour  $x > 1$  : tous les ions  $\text{Fe}^{+2}$  sont oxydés et il y a un excès de  $\text{Ce}^{+4}$  en plus des ions  $\text{Fe}^{+3}$  et  $\text{Ce}^{+3}$  formés jusqu'à l'équivalence. Le couple  $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$  permet de calculer le potentiel selon la relation :

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} + 0,06 \times \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

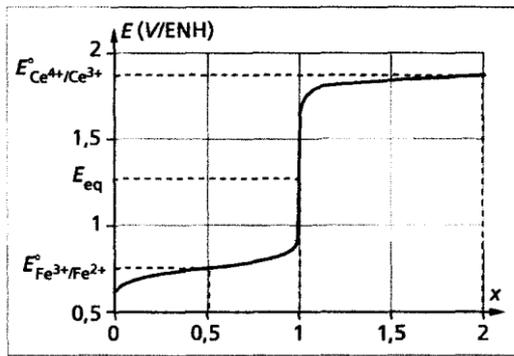
$$\text{avec } [\text{Ce}^{4+}] = \frac{n_{\text{Ce}^{4+}}^{\text{introduit}} - n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}} \times (x - 1)}{V_{\text{total}}} \text{ et } [\text{Ce}^{3+}] = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{initial}}}{V_{\text{total}}}$$

$$\text{d'où } E = 1,70 + 0,06 \times \log \frac{x-1}{1} = 1,70 + 0,06 \times \log (x - 1)$$

On remarque qu'au double de l'équivalence  $x = 2$ , le potentiel est égal à :  $E = E^{\circ} (\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}) = 1,70 \text{ V/ENH}$

La figure représente l'évolution du potentiel en fonction de  $x$ .

La courbe  $E = f(x)$  présente des points d'inflexion à la demi-équivalence et à l'équivalence. On observe le saut de potentiel caractéristique permettant de repérer l'équivalence.



### 7. LES APPLICATIONS DE L'OXYDOREDUCTION :

- Dosage de nombreux produits minéraux et diverses molécules organiques d'intérêt pharmaceutique (matières premières).
- Antiseptiques et désinfectants :  
Le principe actif des antiseptiques et des désinfectants est un oxydant : eau de javel ( $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$ ), eau iodée ( $\text{I}_2/\text{I}^-$ ), eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ )
- Réactions redox en biologie :  
Ces réactions se produisent dans tous les milieux chimiques et biologiques :  $\text{NAD}^+/\text{NADH}$  (nicotinamide adénine dinucléotide), pyruvate/lactate
- Les méthodes titrimétriques sont classées par types de réactifs d'oxydoréduction : manganométrie, la cerimétrie, l'halogénométrie et la périodimétrie

## METHODES D'ANALYSE TITRIMÉTRIQUE EN OXYDOREDUCTION

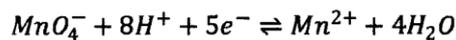
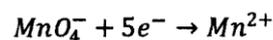
**Manganimétrie :****I- Introduction :**

Les dosages manganimétrique mettent en jeu le pouvoir oxydant de l'ion permanganique  $MnO_4^-$  :

- La réaction se réalise en milieu acide.
- Le sel de potassium est le seul utilisé  $KMnO_4$
- L'emploi d'indicateur de fin réaction est inutile, la coloration de la solution de  $KMnO_4$  est suffisante (rose → incolore).
- L'ion  $MnO_4^-$  est un oxydant très énergétique :  $E^\circ (MnO_4^-/Mn^{2+}) = +1,15 V$  à  $PH=0$ .
- Le  $KMnO_4$  est un oxydant fort vis-à-vis de la plupart des systèmes redox.

**II- Rôle du PH :****a- Milieu Acide :**

En milieu acide la réaction est bien définie : ion  $MnO_4^-$  se réduit en  $Mn^{2+}$



$$E = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

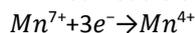
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - \frac{0,059}{5} \times 8PH$$

$$[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] \Rightarrow E = E' = E^\circ - \frac{0,059}{5} \times 8PH$$

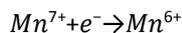
$E$  augmente quand  $E'$  augmente  $\Rightarrow PH$  diminue, cela vaut dire :  $MnO_4^-$  est plus oxydant quand  $PH$  diminue.

**b- Milieu neutre ou alcalin :**

- Milieu neutre ou faiblement alcalin :



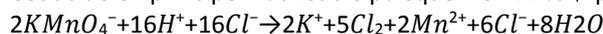
- Milieu très alcalin :



En milieu neutre ou alcalin la réaction est moins régulière, elle s'arrête à des stades variables ; il est nécessaire d'utiliser une technique de dosage.

**Manganimétrie en milieu acide :****a- Acide chlorhydrique HCl :**

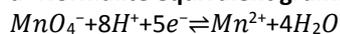
Cet acide en principe inutilisable puisque l'ion  $MnO_4^-$  peut oxyder les ions  $Cl^-$  avec libération de  $Cl_2$

**b- Acide nitrique  $HNO_3$  :**

Les ions  $NO_3^-$  ne gênent pas, néanmoins,  $HNO_3$  commercial contient toujours des ions  $NO_2^-$  qui réduit le  $KMnO_4$  donc l'acide nitrique n'est pas utilisable.

**c- Acide sulfurique et phosphorique :**

Ces deux acides  $H_2SO_4$  et  $H_3PO_4$  sont généralement utilisés dans tous les dosages manganimétrique.

**IV- Préparation des solutions titrées «  $KMnO_4$  » :****a- Normalité équivalent gramme :**

$$eq\ g = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,60$$

- On prépare en général des solutions de  $KMnO_4$  0,1N

- Le  $KMnO_4$  n'est pas utilisé comme étalon, en effet ce soluté se réduit en présence d'impureté organique.

**b- Préparation :**

On prépare une solution (3,25 g) de  $KMnO_4$  dans un litre d'eau distillé. On conserve la solution dans des flacons soigneusement lavés et on laisse reposée pendant quelque jour.

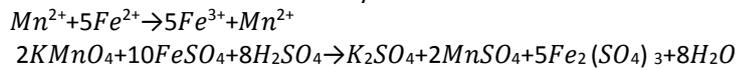
**c- Etalonnage :**

Il existe deux sortes d'étalons réducteurs :

- Etalons minéraux (sels ferreux, arsénites)
- Etalons organiques (acide oxalique et oxalates)

**1- Sels ferreux :**

Cette réaction est basée sur l'oxydation des sels ferreux :



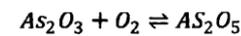
Exemple :  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  sel de Mohr.

$$eq\ g = \frac{M}{1} = \frac{392,13}{1}$$

Une solution 0.1 N  $\Rightarrow$  39.21 g/l

**2- Sel arsénieux :**

Anhydride arsénieux  $As_2O_3$  est utilisé comme étalon car sa pureté est de l'ordre de 99,90 % à 98%.



$$eq\ g = \frac{M}{4} = \frac{197,8}{4} = 49,45$$

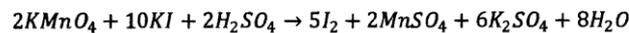
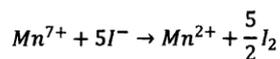
On prépare une solution de 0,1 N par pesée exact de 4,948g de  $As_2O_3$  préalablement desséché dans un litre d'eau.

**3- Acide oxalique et oxalates :**

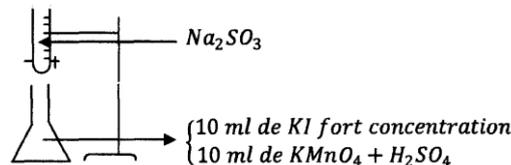
L'acide oxalique et oxalates sont oxydés par  $KMnO_4$  à l'état de gaz carbonique et de l'eau

**4-Iodométrie :**

En milieu acide le  $KMnO_4$  oxyde  $KI$  ( $I^-$ ) en  $I_2$ , l'iode libéré peut-être dosé par  $Na_2S_2O_3$  (dosage en retour)



$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{eq}(V_{burette})}{10ml}$$



**V- Application :**

**1- Chimie analytique minérale :**

- Dosage des sels ferreux, oxydation de  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$
- Dosage des sels ferriques, Il est nécessaire de réduire  $Fe^{+3}$  au  $Fe^{2+}$  en utilisant  $Mn^{2+}$
- Dosage des peroxydes
- Dosage des nitrites :

**2- Chimie analytique organique :**

- Dosage des ions oxalates

**Halogenométrie :**

**I- Introduction :**

L'halogenométrie repose sur les propriétés oxydoréduction du système constitué par l'halogène et l'halogénure correspondant chlore, brome et iode.

**II- Potentiel redox :**

**a-Milieu acide :**

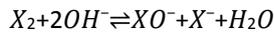
- Le chlore est un oxydant énergétique :  $E^\circ (Cl_2/Cl^-) = +1,36\ V$   $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$
- Le brome est moins oxydant :  $E^\circ (Br_2/Br^-) = 1,08\ V$
- L'iode est peut oxydant :  $E^\circ (I_2/I^-) = +0,53\ V$

Le chlore oxyde les  $Br^-$  et les  $I^-$  en excès dans une solution avec libération quantitative de  $Br_2$  et  $I_2$

Le brome n'oxyde que les iodures.

**b- Milieu alcalin :**

Les halogènes donnent en milieu alcalin une réaction de dismutation avec formation d'halogénure et d'hypohalogénites.



$$E^\circ_{ClO^-/Cl^-} = +0,89V, E^\circ_{BrO^-/Br^-} = +0,76V, E^\circ_{IO^-/I^-} = +0,49V$$

**A- Chlorométrie :**

Il n'existe pas de technique analytique usuelle utilisant le pouvoir oxydant de l'eau de chlore Celle-ci agit comme du chlore gazeux. Il est impossible d'obtenir des solutions suffisamment concentrées et le titre des solutions est instable.

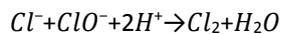
Dans certains cas il est possible d'utiliser des solutions d'hypochlorite de sodium  $NaClO$  ou  $(KClO)$  en milieu alcalin. Les hypochlorites sont alors des oxydants puissants :  $ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$

Dans l'industrie, on utilise largement le pouvoir oxydant des hypochlorites alcalins (chlorure + hypochlorites) Exemple : Eau de javel

**Préparation :** c'est l'action de chlore sur une base



➤ L'action d'un acide sur le mélange  $Cl^- + ClO^- \rightarrow$  c'est la réaction inverse a lieu :



➤ **Degré chlorométrique :**

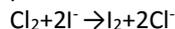
Le degré chlorométrique français correspond au volume du chlore exprimé en litre dans les conditions normale de température et de pression capable d'être libéré par 1000g de substance.

Exemple : Un chlorure décolorant  $Cl^- + ClO^-$  titrant 10° chlorométrique sera capable de libérer 10 litres de  $Cl_2/1000g$ .

**Principe de dosage :**

**Méthode de Bunsen :**

En milieu acétique, les hypochlorites donnent naissance à du chlore qui en présence d'un excès d'iodure de potassium libère une quantité équivalente d'iode



L'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium

**B- Bromométrie:**

Cette méthode utilise soit :

- Le pouvoir oxydant du brome ou sa propriété de se fixer sur les doubles liaisons des composés organiques en milieu acide
- Le pouvoir oxydant de l'ion hypobromite sur certaines composées organiques en milieu alcalin.

**Réactifs utilisés :**

- L'eau de brome n'est pas utilisée en raison de la faible solubilité de l'halogène
- Solution de bromate-bromure, cette solution réalisée à partir de bromate de potassium et d'un excès de bromure de potassium. En milieu acide il y'a libération de brome.
- $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$  Le bromate de potassium  $KBrO_3$  est un étalon

$$(M = 167,0)$$

$$Eq\ g = \frac{M}{6} = 27,83$$

On prépare en générale des solutions de 0,1N de  $KBrO_3$  on dissout 2,783g de  $KBrO_3$  et 12g de  $KBr$  dans 1000 ml au moment de l'emploi, on acidifie le milieu par un acide fort

**Application :**

La Bromométrie a peu d'application en analyse minérale mais peut être utile en analyse organique :

- Milieu acide :

- Dosage des composés aromatiques.

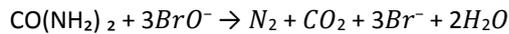
Exemple : Phénols, Amines aromatique ....

- Fixation de brome sur les doubles liaisons

Exemple : dosage du sécobarbital sodique.

**Milieu alcalin :**

Exemple : l'urée est oxydée par l'hypobromite de sodium en excès avec libération d'azote gazeux dont le volume est mesuré.

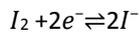


Le gaz carbonique est fixé à l'état de carbonate par la soude en excès.

**C- Iodométrie :**

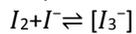
**1- Introduction :**

L'iodométrie met en jeu le pouvoir oxydant de l'iode  $E^\circ (\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,5345\text{V}$



En raison de la très faible solubilité de l'iode dans l'eau et sa grande solubilité en présence de  $\text{I}^-$  on utilise des solutions iodo-iodurées

En présence d'un excès d'iodure, il se forme un complexe  $\text{I}_3^-$  (ion périodure)



L'agent oxydant est donc l'anion complexe  $[\text{I}_3^-]$

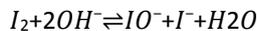


- Dans tous les cas, l'eq g correspond à l'atome gramme d'iode
- $E^\circ \text{I}_2/2\text{I}^-$  et  $E^\circ ([\text{I}_3^-]/3\text{I}^-)$  sont voisines. Donc pour plus de commodité toutes les équations faisant intervenir l'anion  $[\text{I}_3^-]$  seront assimilées aux réactions mettant en jeu  $\text{I}_2$

**2- Influence du pH :**

Le *PH* prend une grande importance dans les réactions rédox de  $\text{I}_2/\text{I}^-$

- En milieu acide :  $E^\circ \text{I}_2/\text{I}^- = 0,534\text{V}$  donc le système  $\text{I}_2/\text{I}^-$  est peut oxydant.
- En milieu alcalin : apparait une réaction de dismutation



**3-Indicateurs :**

Le point d'équivalence peut alors être mis en évidence en utilisant l'une des propriétés suivantes :

- La coloration propre brune de la solution aqueuse (due à l'ion  $[\text{I}_3^-]$ )
- La coloration de la solution d'iode dans le chloroforme  $\text{CHCl}_3$  ou le tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$  quelques gouttes du solvant donne une couleur rose violacée.
- La coloration avec l'emploi d'amidon donne une couleur bleu-violacée.

**4- Solutions titrés :**

**a- Solutions d'iode :**

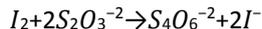
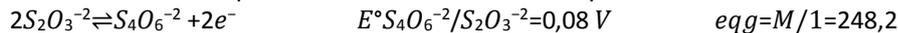
- L'iode est très peu soluble dans l'eau, il est nécessaire d'ajouter un excès d'iodure
- L'équivalent correspond à l'atome gramme d'iode
- Bien que  $\text{I}_2$  est libéré très pur par l'industrie ce métalloïde n'est pas utilisé comme étalons

**Préparation pour 1 litre de solution 0, 1N :**

On mélange 18,75g de  $\text{I}_2$  avec 25g de  $\text{KI}$  en présence d'une petite quantité d'eau jusqu'à la dissolution totale d' $\text{I}_2$ , le volume amené à 1000ml → titration.

**b- Solution de thiosulfate de sodium :**

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  n'est pas un étalon en raison de son hydratation :



On prépare en générale des solutions de titre approximatif de 0,1N par pesée, puis on titre par une solution de normalité connus.

**5- Etalons utilisé en Iodométrie :**

**1- Etalons réducteurs :**

- Anhydride arsénieux  $\text{As}_2\text{O}_3$  (voir manganimétrie)
- Sulfate d'hydrazine :  $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$

**Etalons oxydants :**

- En présence d'un excès de  $\text{KI}$  et de protons  $\text{H}^+$  l'ion  $\text{IO}_3^-$  libère 3 molécules d'iode et mettant en jeu  $6\text{e}^-$

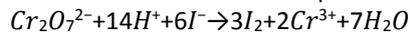


Pour 1 litre de solution 0,1 N 3,567g de  $\text{KIO}_3$  15g de  $\text{KI}$

- Bromate de potassium  $KBrO_3$   $M=167,01$

Il est possible d'utiliser le  $KBrO_3$  préalablement desséché à  $120-150^\circ C$   $BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + Br^- + 3H_2O$   
 $Eq\ g (KBrO_3) = M/6 = 167,01/6 = 27,835$

- Chromate acide de potassium  $K_2Cr_2O_7$   $M=294,2$



Le  $Na_2S_2O_3$  est ajouté à la burette. Le point d'équivalence est mis en évidence à l'aide d'emplois d'amidon (dosage en retour) bleu  $\rightarrow$  vert pâle.

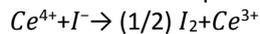
### 3- Etalons secondaires :

- Solutions de  $KMnO_4$  titré (dosage en retour)



$I_2$  libéré sera titré par  $Na_2S_2O_3$  (dosage en retour)

- Sels sériques :



$I_2$  libéré sera titré par  $Na_2S_2O_3$

### 6- Application :

- Dosage des composés réducteurs :
- Tous les composés dont  $E^\circ < E^\circ I_2/I^-$  peuvent être dosés par  $I_2$
- Ex : dosage des sulfures :  $H_2S + I_2 \rightarrow S + 2H^+ + 2I^-$
- Dosage des composés oxydants :  $E^\circ > E^\circ I_2/I^-$

Exemple : Dosage de  $KMnO_4$  (dosage en retour)  $\Rightarrow$  manganimétrie

- Milieu alcalin :  $IO^-/I^-$

Exemple : Dosage des cyanures :  $CN^- + IO^- \rightarrow CNO^- + I^-$

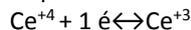
- Analyse organique : oxydation des substances organique par l'iode

Exemple : la fonction aldéhyde est oxydée en fonction acide en mettant en jeu  $2e^-$

### LA CERIMETRIE :

La cérimétrie est basée sur les propriétés oxydantes du CERIUM tétravalent, le système  $Ce^{+4}/Ce^{+3}$  à un potentiel normal élevé : de 1.28 à 1.70 V en solution acide fort 1N.

Le potentiel varie selon l'acide utilisé : la réaction générale d'oxydoréduction :



L'équivalent correspond à l'atome- gramme de cérium, c'est un oxydant fort comparable au permanganate ou au bicarbonate.

#### **Solutions titrées :**

Les sels de cérium les plus utilisées

- Le nitrate céri-ammoniaque  $(NH_4)_4Ce(NO_3)_6$
- Le sulfate cérique anhydre  $Ce(SO_4)_2$

Les solutions 0.1N sont préparées, soit en milieu sulfurique 1 à 3 M soit en milieu perchlorique

#### **Etalonnage :**

On dispose d'étalons réducteurs minéraux (sels ferreux, arsénites, ferrocyanures), ou organiques (Acide oxalique, oxalates).

#### **Indicateurs colorés :**

Les indicateurs utilisables sont :

- Acide para diphénylamine sulfonique
- Acide N-phénylanthranilique
- Ferroïne (orthophénantroline ferreux)

#### **Application :**

Analyse minérale :

- Dosage des sels ferreux
- Des peroxydes
- Des nitrites

Analyse organique :

- Les acides
- Les alcools

- Les aldéhydes
- Les polyalcools

Les dosages s'effectuant en retour (oxydations généralement lentes)

#### **Chromimétrie**

Méthode de l'analyse titrimétrique fondée sur le pouvoir oxydant de l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en milieu acide ( $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ ).

Exemple : dosage de l'éthanol dans le sang après distillation ou évaluation par alcootest.

#### **PERIODIMETRIE**

Ensemble des méthodes titrimétriques fondées sur l'utilisation du pouvoir oxydant des acides périodiques  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , etc., où l'iode est à l'état d'oxydation +VII. Dans la réaction de titrage, l'iode est réduit régulièrement à l'état +V, selon la demi-réaction redox :



Les acides périodiques sont des oxydants très forts ( $E^\circ \approx 1,65 \text{ V}$ ). Les titrages sont en retour et doivent être conduits dans des conditions expérimentales très précises. L'excès d'acide périodique est apprécié par deux méthodes : **1-** la méthode de Fleury et Lange : après réaction en milieu acide sulfurique, le pH est amené à une valeur de 7 à 8 par addition d'hydrogénocarbonate de potassium puis de l'iodure de potassium est ajouté. Dans ces conditions, les ions iodate formés n'oxydent pas les iodures, mais les ions periodate restants le peuvent. On procède donc à une iodimétrie. L'iode formé est titré avec une solution d'acide arsénieux ;

**2-** la méthode de Malaprade : on ajoute au milieu réactionnel fortement acide de l'iodure de potassium. Dans ces conditions, l'acide périodique en excès et les ions iodate (ainsi que l'acide iodique) formés oxydent les iodures en iode, titré au thiosulfate. L'iode formé provenant de l'oxydation par les iodates est obtenu en opérant par rapport à un blanc.

À l'heure actuelle, méthode surtout utilisée en analyse organique quantitative : dosages des  $\alpha$ -glycols, polyols, certains sucres,  $\alpha$ -cétols,  $\alpha$ -aminoalcools. Pharmacopée européenne : dosages du glycérol, sorbitol, mannitol, etc.