

CHIMIE DES SOLUTIONS AQUEUSES

Chapitre 5 : Réactions d'oxydo-réduction (2^{ème} partie)

4 Titrages par oxydo-réduction

Exemple : titrage d'une solution d'ions Fe^{2+} par une solution d'ions Ce^{4+} .

$E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77\text{ V}$ et $E^o(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,74\text{ V}$.

Le suivi de la réaction peut s'effectuer par **potentiométrie** en utilisant une électrode de mesure et une électrode de référence. L'équivalence sera alors repérée par un **saut de potentiel** ou un changement de couleur de la solution.

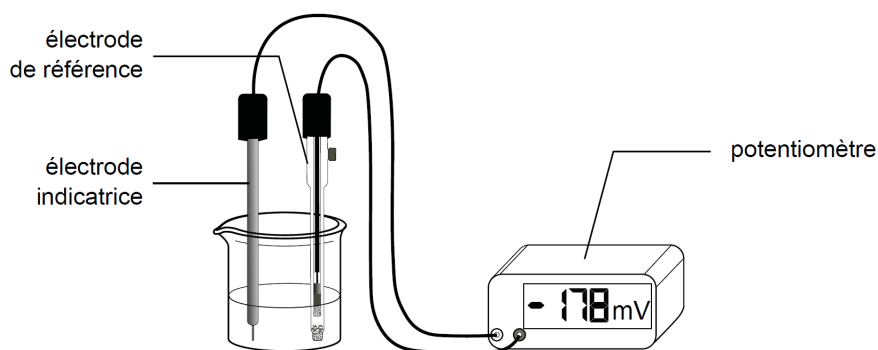
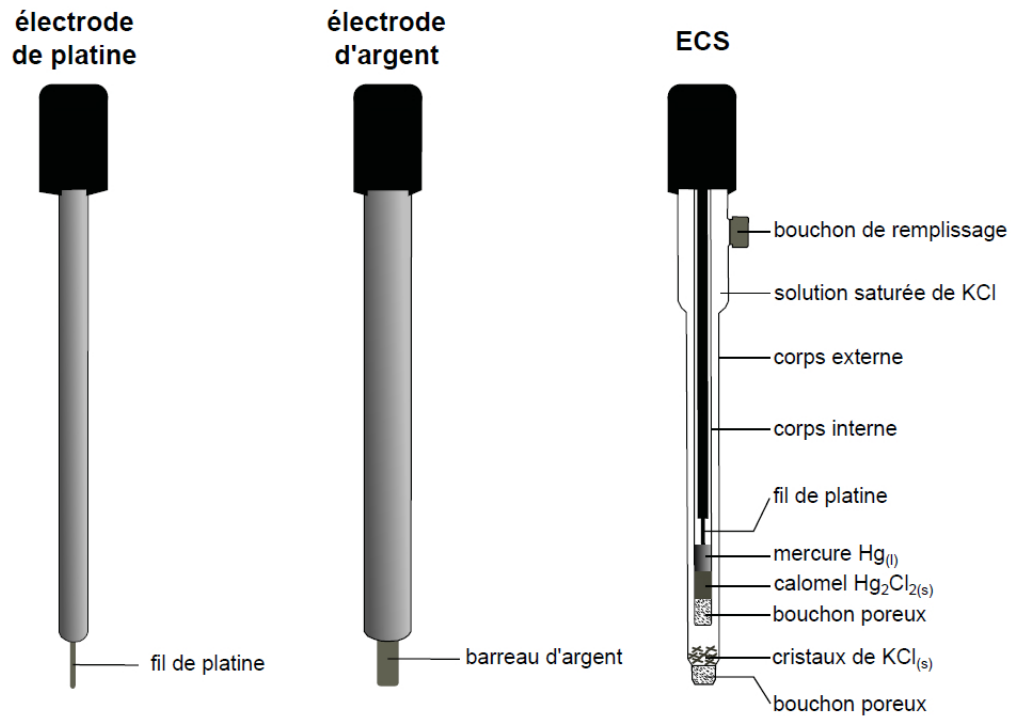


Schéma d'un montage potentiométrique.

4.1 Types d'électrodes

On rencontre différents types d'électrodes selon la nature du conducteur métallique et des espèces oxydantes ou réductrices.



★ **Électrode de première espèce :**

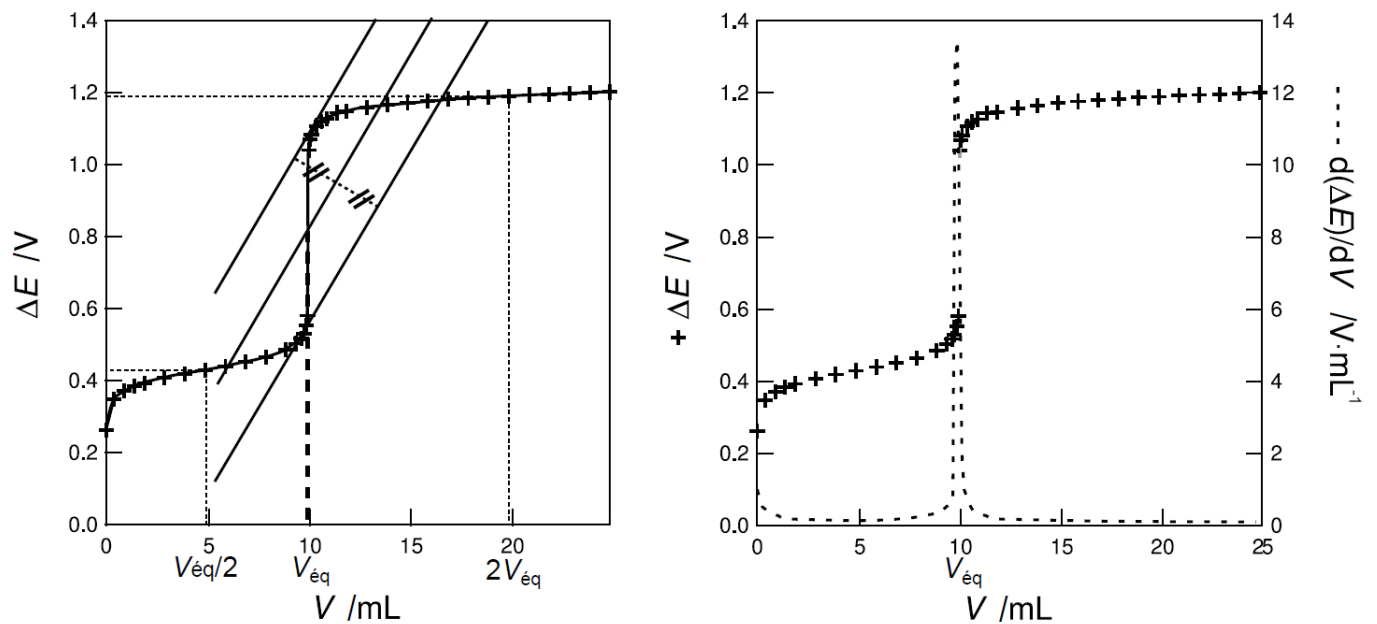
★ **Électrode de deuxième espèce :**

★ Électrode de troisième espèce :

4.2 Suivi potentiométrique

On utilise une électrode de platine comme électrode de mesure et une électrode au calomel saturé comme l'électrode de référence.

Exemple : titrage cérimétrique des ions Fe^{2+} , évolution du potentiel d'électrode de platine en fonction E en fonction du volume V de Ce^{4+} versé.



4.3 Suivi colorimétrique

L'équivalence peut être repérée par un indicateur coloré d'oxydo-réduction introduit en faible quantité. Il s'agit d'un couple Ox / Red dont les deux formes ont des couleurs différentes. Il est caractérisé par son potentiel standard E^o . Un indicateur coloré d'oxydo-réduction est adapté à un titrage si le potentiel à l'équivalence est proche de son potentiel standard.

Indicateur	E^o_{ESH} (V) à 25°C et $pH = 0$	Couleur oxydant	Couleur réducteur
Ferroïne	1,06	bleu	rouge
2,6-dichloroindophénol	0,67	bleu	incolore
Bleu de méthylène	0,53	bleu	incolore

Exemple : dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+} . Utilisation de l'orthophénanthroline ferreuse : passage du rouge au bleu à l'équivalence. $E^o(Fe(ophen)_3^{3+}/Fe(ophen)_3^{2+}) = 1,04 V$.

Exemple : dosage du diode par une solution de thiosulfate en présence d'empois d'amidon (ou thiodène) : décoloration (bleu \rightarrow incolore) à l'équivalence.

Leçons abordées dans ce chapitre :

- \rightarrow LC 5 : Oxydants et réducteurs
- \rightarrow LC 6 : Chimie analytique quantitative et fiabilité
- \rightarrow LC 7 : Évolution spontanée d'un système chimique
- \rightarrow LC 20 : Détermination de constantes d'équilibre
- \rightarrow LC 22 : Évolution et équilibre