

Cette séquence s'appuie sur la notion de **titrages** (T<sup>le</sup>STL.PCM)

La notion d'équivalence établie pour les titrages colorimétrique ou pH-métrique, de même que les méthodes de calcul des concentrations lors d'un titrage direct ou indirect s'appliquent aux titrages redox.

### Objectifs

- Interpréter l'allure d'une courbe de titrage potentiométrique.
- Déterminer la valeur d'un potentiel standard à partir d'une courbe de titrage potentiométrique, la valeur du potentiel de référence étant donnée.
- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage direct.
- Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de données d'un titrage indirect, les étapes de la démarche étant explicitées.

### 1. Évolution d'un équilibre redox : potentiel d'une solution à l'équilibre

• Soit l'équilibre redox :  $n_2 \text{Ox}_{1(\text{aq})} + n_1 \text{Red}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_{1(\text{aq})} + n_1 \text{Ox}_{2(\text{aq})}$ .

↳ On constitue une pile dont l'équation de fonctionnement est celle de cet équilibre et on branche un voltmètre à ses bornes. Le voltmètre affiche la différence de potentiel des deux électrodes  $E_1 - E_2$ . Comme la pile ne débite pas, il n'y a pas d'électrons échangés et le système n'évolue pas. Le système reste hors équilibre et  $E_1 - E_2 \neq 0$ .

↳ Lorsque la pile débite ou si l'on met directement en présence les espèces des couples  $\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})}$  et  $\text{Ox}_{2(\text{aq})} / \text{Red}_{2(\text{aq})}$ , le système évolue alors spontanément en sorte qu'à l'équilibre  $E_{1(\text{éq})} = E_{2(\text{éq})}$ .

• On parle alors du potentiel de la solution, qui est unique, et vaut  $E = E_{1\text{éq}} = E_{2\text{éq}}$ . Il peut être calculé indifféremment avec  $E = E_{1\text{éq}} = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}_1]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_1]_{\text{éq}}}\right)$  ou  $E = E_{2\text{éq}} = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_2]_{\text{éq}}}\right)$ .

**Le potentiel d'une solution à l'équilibre est unique et :**

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}_1]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_1]_{\text{éq}}}\right) = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_2]_{\text{éq}}}\right)$$

### 2. Titration redox

• Un titrage redox est un titrage dont la réaction support est une réaction d'oxydo-réduction. Le repérage de l'équivalence peut se faire de deux manières :

↳ par colorimétrie, lorsque la disparition totale du réactif titré ou l'excès d'un produit, modifie la couleur de la solution lors du passage à l'équivalence. On utilise plus rarement des indicateurs colorés redox.

↳ par suivi du potentiel de la solution.

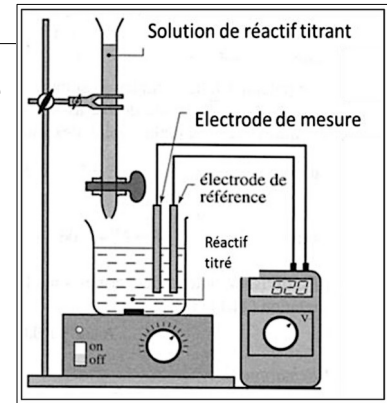
### 3. Spécificité d'un titrage potentiométrique

• Lorsque un titrage redox est suivi par potentiométrie, il s'accompagne du tracé du potentiel de la solution en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

• Il faut mesurer le potentiel de la solution tout au long du titrage et deux électrodes sont alors nécessaires :

↳ une électrode de platine, dont le potentiel est celui de la solution qui varie avec la composition du système.

↳ une électrode de référence de potentiel connu et constant, le plus souvent une Électrode au Calomel Saturé.



• Le voltmètre mesure donc la f.é.m. notée  $U_{\text{affichée}}$ , de la pile constituée de l'électrode de platine plongeant dans la solution et de l'électrode de référence.

↳ L'électrode de référence est reliée à la borne COM du voltmètre ; l'électrode de mesure à la borne V.

La tension  $U_{\text{affichée}}$  par le voltmètre est alors :

$$U_{\text{affichée}} = V_{\text{borne V}} - V_{\text{borne COM}} \text{ soit}$$

$$U_{\text{affichée}} = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}} \text{ et enfin :}$$

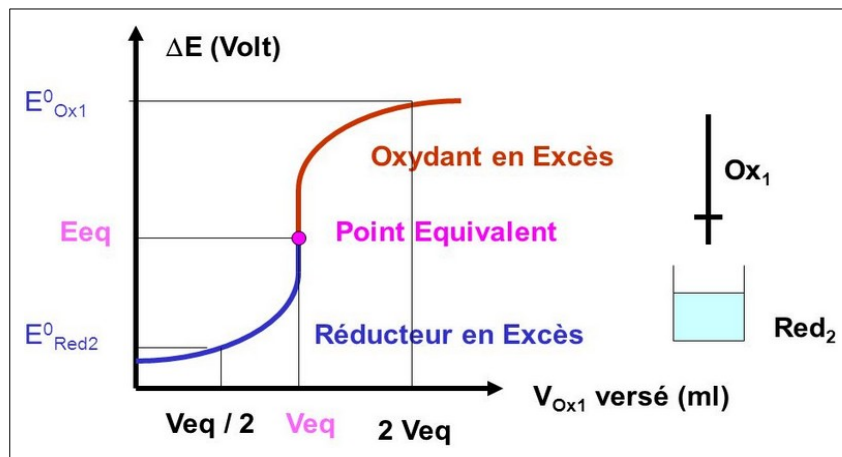
**| Le potentiel de la solution lors d'un titrage potentiométrique est :  $E = U_{\text{affichée}} + E_{\text{référence}}$**

### 4. Courbe potentiométrique

• Le réducteur  $\text{Red}_{2(\text{aq})}$  du couple  $\text{Ox}_{2(\text{aq})} / \text{Red}_{2(\text{aq})}$ , est dosé par l'oxydant  $\text{Ox}_{1(\text{aq})}$  du couple  $\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})}$ .

↳ Réaction de titrage :  $n_2 \text{Ox}_{1(\text{aq})} + n_1 \text{Red}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons n_2 \text{Red}_{1(\text{aq})} + n_1 \text{Ox}_{2(\text{aq})}$

↳ Potentiel de la solution :  $E = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}_1]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_1]_{\text{éq}}}\right) = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \times \log\left(\frac{[\text{Ox}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_2]_{\text{éq}}}\right)$



• Les courbes des titrages potentiométriques présentent un saut de tension important à l'équivalence.

↳ Avant l'équivalence, le réactif titré  $\text{Red}_{2(\text{aq})}$  est encore présent en excès. Le système contient  $\text{Red}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{Ox}_{2(\text{aq})}$  et  $\text{Red}_{1(\text{aq})}$ . Le potentiel de la solution est voisin de celui du couple  $\text{Ox}_{2(\text{aq})} / \text{Red}_{2(\text{aq})}$ .

↳ Après l'équivalence, le réactif titrant  $\text{Ox}_{1(\text{aq})}$  est ajouté en excès. Le système contient  $\text{Ox}_{1(\text{aq})}$ ,  $\text{Red}_{1(\text{aq})}$  et  $\text{Ox}_{2(\text{aq})}$ . Le potentiel de la solution est voisin de celui du couple  $\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})}$ .

• Deux points particuliers sont à connaître :

↳ À la demi équivalence,  $E = E^0(\text{Ox}_{2(\text{aq})} / \text{Red}_{2(\text{aq})})$

↳ À la double équivalence,  $E = E^0(\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})})$