

POTENTIOMETRIE EN DOSAGE REDOX

On rappelle qu'un potentiel n'est défini en solution qu'à la condition qu'un COUPLE REDOX soit présent en solution. Lorsque la solution est en équilibre, ce potentiel est calculable par la relation de Nernst, qui fait intervenir les concentrations des espèces oxydante ET réductrice d'un même couple en solution.

Après l'écriture de la 1/2 équation relative au couple étudié on peut écrire la relation de Nernst :

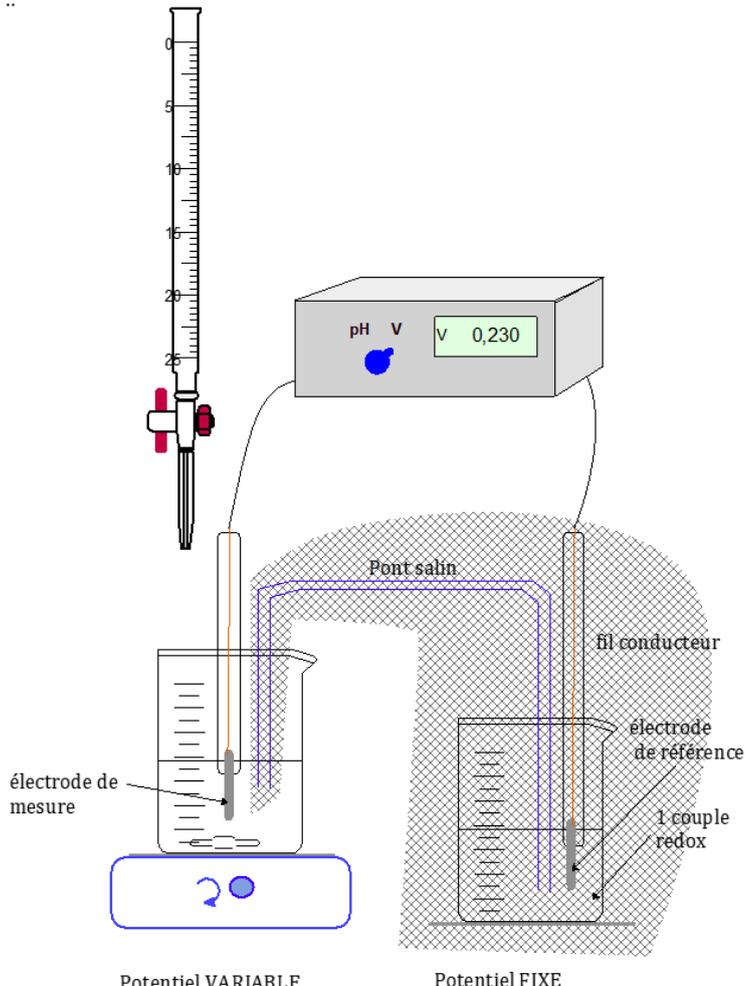
$$E_{Nernst} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \text{où "ox" représente le produit des activités des espèces du côté de l'oxydant}$$

$$\text{où "red" représente le produit des activités des espèces du côté du réducteur}$$

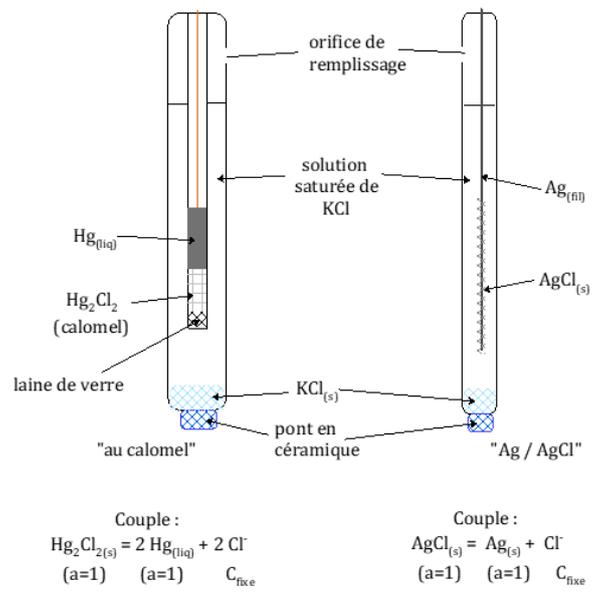
UNICITE DU POTENTIEL : Si plusieurs couples sont présents en solution, à l'équilibre, leurs potentiels sont EGAUX. On parle du potentiel en solution, du potentiel à l'équilibre, calculable par la relation de Nernst, applicable à chaque couple présent, et donnant la même valeur de l'unique potentiel.

On appelle dosage redox un dosage réalisé via une réaction REDOX de dosage. Ainsi, des couples redox sont obligatoirement présents en solution, et à l'équilibre le potentiel de la solution parfaitement défini, calculable, mesurable.

Un potentiomètre ne peut mesurer qu'une DIFFERENCE de potentiels. Il faut donc 2 électrodes branchées au potentiomètre. L'une de ces électrodes sera une électrode de potentiel FIXE , et CONNU, que l'on appellera ELECTRODE DE REFERENCE, de sorte qu'il sera possible de suivre l'évolution du potentiel de l'autre, dont on fera en sorte qu'elle donne le potentiel en solution. L'électrode qui plongera dans la solution de dosage doit être INERTE, et seulement refléter le potentiel de la solution : elle sera appelée l'ELECTRODE DE MESURE, dont le potentiel variera au cours du dosage. Le métal choisi est en général du PLATINE, inerte et d'un coût « raisonnable ».



Electrodes de référence "miniaturisées"



MONTAGE UNIVERSEL, version « du pauvre »

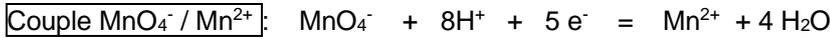
Mais la partie grisée du montage peut être miniaturisée et appelée par abus de langage « **électrode de référence** ». Cette électrode de référence contient la totalité des éléments indiqués dans la partie grisée. La plus courante actuellement est appelée « électrode Ag/AgCl ». Une plus ancienne est « l'électrode au calomel ». Ce sont toutes les 2 des électrodes de référence, que l'on plonge directement dans la solution de dosage (leur pont est en contact seul, en réalité). Vous devez savoir les décrire, et justifier que leur potentiel est constant.

Prévision de l'allure des courbes de dosage redox :

Rappel : potentiel standard apparent :

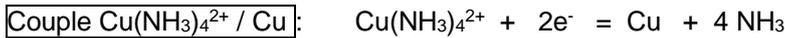
On appelle potentiel standard apparent la valeur du potentiel lorsque les activités des entités contenant l'élément oxydé et réduit du couple valent 1.

Exemples :



Nernst : $E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log [H^+]^8 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = E^\circ_{app} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$

Avec $a(MnO_4^-)=1$ et $a(Mn^{2+})=1$ $\Rightarrow E = E^\circ_{app} = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log [H^+]^8 = E^\circ - 0,096pH$



Nernst : $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4} = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log [NH_3]^4 + \frac{0,06}{2} \log [Cu(NH_3)_4^{2+}] = E^\circ_{app} + \frac{0,06}{2} \log [Cu(NH_3)_4^{2+}]$

Avec $a(Cu(NH_3)_4^{2+}) = 1$ ($a(Cu_s) = 1$ d'office) $\Rightarrow E = E^\circ_{app} = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log [NH_3]^4 = E^\circ + 0,03pNH_3$

Le potentiel standard apparent est donc une valeur qui dépend à la fois de E° et des conditions expérimentales (pH, concentration en ligand, etc...) fixées. La seule variabilité du potentiel est alors liée à la variation des concentrations des espèces actives redox. **Pour les couples « simples » , $E^\circ = E^\circ_{app}$.**

Recherche de l'allure d'une courbe potentiométrique de dosage redox :

On peut procéder exactement de la même façon qu'en dosage A / B pour prévoir la courbe $E_{solution} = f(v)$. Attention, la courbe $E_{potentiometre}$ sera décalée puisque $E_{potentiometre} = E_{solution\ dosage} - E_{référence}$.

Dosage par un oxydant : la courbe $E = f(v)$ sera croissante :

- Faire le bilan des réducteurs dosables en solution : soit n leur nombre
- Chaque dosage provoque un plateau à la hauteur du potentiel standard apparent du couple du réducteur dosé.
- La courbe se termine par un plateau à la hauteur du potentiel standard apparent du couple de l'oxydant dosant.
- On prévoit donc (n+1) plateaux de dosage.
- Joindre ces plateaux par des quasi verticales qui marquent les équivalences.

Dosage par un réducteur : la courbe sera décroissante :

- Inverser les mots oxydant et réducteurs dans la méthode précédente

Un indicateur redox est un mélange d'espèces d'un même couple redox de couleurs différentes, dont un au moins a une couleur très intense, même à très faible concentration. Le changement de couleur devant indiquer la variation de potentiel entre 2 plateaux, il convient que le E° de ce couple soit intermédiaire entre les 2 potentiels de plateaux avant et après l'équivalence.

Les sauts à l'équivalence en redox sont très marqués en général.

Exemple : Dosage de Fe^{2+} par MnO_4^- : 1 réducteur à doser $\Rightarrow 1+1 = 2$ plateaux, courbe croissante, car ox ajouté.

