

## Chapitre 6 : Titrage d'Oxydoréduction

### 6.1. L'essentiel sur les réactions d'oxydoréduction

Une réaction d'oxydo-réduction (ou réaction redox) est une réaction chimique dans laquelle il y a un transfert d'électrons entre deux couples Ox/Red. Les espèces chimiques impliquées

- ❖ **Un oxydant** : une espèce chimique qui capte un ou plusieurs électrons ;
- ❖ **Un réducteur** : une espèce chimique qui cède un ou plusieurs électrons.

Ces deux espèces chimiques mettent en jeu deux processus complémentaires :

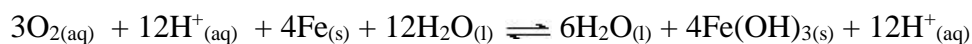
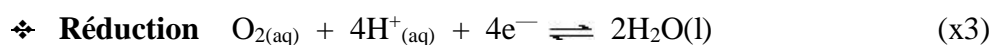
- ❖ **Réduction** : réaction au cours de laquelle **l'oxydant** gagne des électrons  $Ox + ne^- = Red$
- ❖ **Oxydation** : réaction au cours de laquelle **le réducteur** perd des électrons  $Ox = Red + ne^-$

**Équation globale** : la somme des demi-équations, équilibrée en électrons.

**Exemple 01** : Lorsque du fer se retrouve dans de l'eau, il rouille. Il se produit une réaction d'oxydoréduction entre le fer et le dioxygène dissout dans l'eau.

Couples Ox/Red:  $O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$  ;  $Fe(OH)_{3(s)}/Fe_{(s)}$

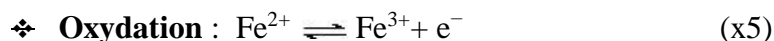
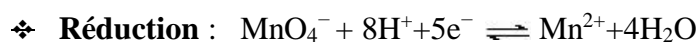
**Les demi-équations :**



**Équation globale équilibrée** :  $3O_{2(aq)} + 4Fe_{(s)} + 6H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 4Fe(OH)_{3(s)}$

**Exemple 02** : Réaction  $Fe^{2+} / MnO_4^-$  (milieu acide)

**Les demi-équations :**



**Équation globale équilibrée** :  $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O + 5Fe^{3+}$

### 6.2. Echelle d'oxydo-réduction :

Les différents couples Ox/Red ont été classés au sein d'une table. Cette classification se base sur la mesure du potentiel standard de réduction  $E^\circ$  qui correspond à  $[Ox] = [Red]$ . Par convention, le potentiel standard de réduction du couple  $H^+/H_{2(g)}$  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 mole.L<sup>-1</sup> et de température : 25°C.

Nous classerons les couples du potentiel de réduction le plus petit au potentiel de réduction le plus grand.

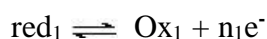
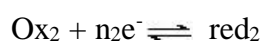
Réducteur le plus fort

Oxydant	Réducteur	E° (V)
Li <sup>+</sup>	Li	-3,04
K <sup>+</sup>	K	-2,92
Ba <sup>2+</sup>	Ba	-2,9
Ni <sup>2+</sup>	Ni	-0,257
Sn <sup>2+</sup>	Sn	-0,14
Pb <sup>2+</sup>	Pb	-0,13
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2(g)</sub>	0
O <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O	1,23
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Cr <sup>3+</sup>	1,33
Cl <sub>2(aq)</sub>	Cl <sup>-</sup>	1,39
PbO <sub>2</sub>	Pb <sup>2+</sup>	1,45
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	1,51
Au <sup>3+</sup>	Au	1,52
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	MnO <sub>2</sub>	1,69
S <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,1
F <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	2,87

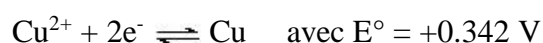
Oxydant le plus fort

© L. Miseur

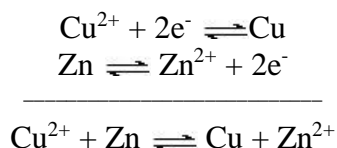
Afin de pouvoir déterminer qui jouera le rôle de réducteur ou d'oxydant, il faut regarder dans la table des potentiels standards E° la position relative des deux couples. Le couple qui possédera le potentiel de réduction le plus élevé sera réduit et le couple au potentiel le plus petit sera oxydé. Plus la différence entre les potentiels de réduction des couples sera élevée, plus la réaction sera favorisée. C'est la règle dite du « gamma » illustré par le schéma ci-dessous :



**Exemple 1:** Est-ce qu'une solution aqueuse de sulfate de cuivre va réagir avec du zinc en poudre en conditions standard ?



L'oxydant le plus fort des 2 couple est Cu<sup>2+</sup> (+0.34 > -0.76), le réducteur le plus fort est Zn. Seule une réaction entre Cu<sup>2+</sup> et Zn est possible



Donc la réaction sera possible thermodynamiquement.

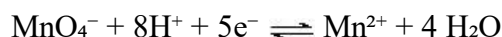
## 6.2. Les titrages d'oxydoréduction

Un titrage d'oxydo-réduction est une méthode analytique volumétrique quantitative qui permet de déterminer la concentration inconnue d'un analyte en le faisant réagir avec une solution de concentration connue (le titrant) par l'intermédiaire d'un échange d'électrons.

**Principe :** Un réactif titrant (oxydant ou réducteur) réagit quantitativement avec l'espèce à analyser selon une réaction redox stœchiométrique et rapide.

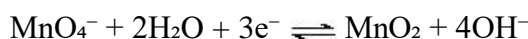
### 6.2.1. Types de titrage redox fréquents

**a. Permanganométrie :** La permanganométrie est une méthode de titrage redox basée sur une réaction d'oxydo-réduction en utilisant le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  comme agent titrant (oxydant fort). Le titrage est généralement effectué en milieu acide, où le permanganate est réduit en sel de manganèse.



Dans ce cas, l'utilisation d'un indicateur est inutile ; le point d'équivalence est déterminé par la coloration rose de la solution, due à l'ajout de la première goutte en excès de solution titrante.

En milieu neutre ou faiblement alcalin, la réduction se produit uniquement en dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) :



Les solutions de permanganate sont peu stables ; elles libèrent lentement de l'oxygène et forment du manganate de potassium ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ) et du dioxyde de manganèse, ce qui catalyse et accélère ainsi leur décomposition. Il est donc nécessaire de déterminer régulièrement la concentration exacte des solutions de permanganate.



La pratique recommandée pour étalonner exactement une solution de permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ) est d'utiliser l'oxalate de sodium ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) parce qu'il est plus stable et peu hygroscopique.



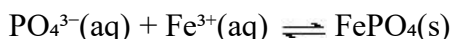
### Exemples de dosages :

- ❖ **Dosage des sels ferreux :** Les sels ferreux peuvent être titrés de manière classique ; l'oxydation en sels ferriques se produit :



Afin d'éviter que la détermination du point d'équivalence ne soit influencée par la couleur des sels ferriques formés, on ajoute, avant le titrage, la solution de Reinhardt-Zimmermann (RZ). Cette solution est composée d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et de sulfate de manganèse  $\text{MnSO}_4$  :

- L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est utilisé pour la décoloration des ions  $\text{Fe}^{3+}$  rouillés (jaune à brun-orange) qui gênent la détection du virage rose pâle au cours du titrage :



Le complexe stabilise aussi  $\text{Fe}^{3+}$  en solution et l'empêche de former des hydroxydes bruns ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

- Le sulfate de manganèse  $\text{MnSO}_4$  est un catalyseur qui accélère la réaction.  $\text{Mn}^{2+}$  intervient dans un cycle catalytique :
- ❖ Oxydation momentanée :  $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$
  - ❖ Puis réduction immédiate :  $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$

Le  $\text{Mn}^{2+}$  est régénéré c'est-à-dire catalyse sans consommation. Cela permet une réaction plus rapide et plus nette, même à froid.

❖ **Dosage des sels ferriques :**

Les sels ferriques ne peuvent évidemment pas être oxydés par le permanganate ; la première étape consiste donc à les réduire. Le chlorure stanneux est le plus souvent utilisé à cette fin :

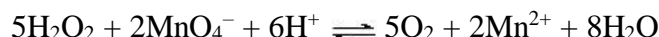


L'excès d'agent réducteur doit être éliminé afin de ne pas perturber le titrage. Le chlorure stanneux est éliminé par précipitation du calomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) avec une solution de chlorure mercurique :



Le calomel solide ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) se forme et se retire de la solution. Les sels ferreux ainsi obtenus sont ensuite titrés de manière classique.

- ❖ **Dosage du peroxyde d'hydrogène :** Le permanganate oxyde le peroxyde d'hydrogène pour former du dioxygène.



- ❖ **Dosage des substances organiques :** La manganométrie permet de déterminer la concentration de l'acide oxalique et de ses sels, du formiate, certains polyols comme le glycérol  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  et d'autres substances. L'acide oxalique, les oxalates et le formiate sont oxydés en dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$



**Exemple d'application :** 0,5258 g de chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2$ ) ont été dissous quantitativement dans une fiole jaugée de 100 mL. Pour le titrage, 20 mL de solution jaugée ont été prélevés à la pipette. La consommation moyenne de  $\text{KMnO}_4$  0,01 M était de 14,61 mL. Calculer la pureté du chlorure ferreux.

Solution : Nous avons d'abord besoin de l'équation (voir ci-dessus) :



Calculs:

Nombre de moles de  $\text{KMnO}_4$  utilisées:

$$n(\text{KMnO}_4) = C \times V = 0,01 \times (14,61/1000) = 1,461 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Nombre de moles de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les 20 mL titrés: D'après la stœchiométrie : 1  $\text{MnO}_4^-$  réagit avec 5 $\text{Fe}^{2+}$

$$n(\text{Fe}^{2+}) = 5 \times n(\text{KMnO}_4) = 5 \times 1,461 \times 10^{-4} = 7,305 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

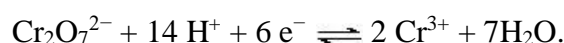
Nombre de moles de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les 100 mL:

$$n(\text{Fe}^{2+})_T = 7,305 \times 10^{-4} \times (100/20) = 3,6525 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

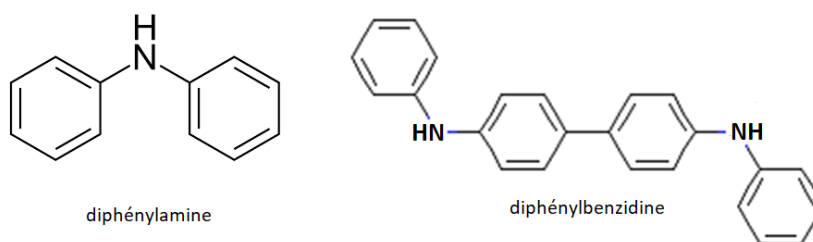
$$\text{Masse de FeCl}_2 \text{ pur correspondante: } m(\text{FeCl}_2)_{\text{pur}} = 3,6525 \times 10^{-3} \times 126,75 = 0,4629 \text{ g}$$

$$\text{Pureté} = (m(\text{FeCl}_2)_{\text{pur}} / m(\text{FeCl}_2)_{\text{pesée}}) \times 100 = (0,4629 / 0,5258) \times 100 = 88,04 \%$$

**b. Bichromatométrie :** La bichromatométrie est une méthode d'analyse volumétrique redox qui utilise le dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) comme solution titrante. Le titrage est le plus souvent effectué dans un milieu d'acide sulfurique, où le dichromate est réduit en ions chrome :



**Indicateur :** la diphénylamine est utilisée comme indicateur, qui, avec la première goutte en excès de dichromate, forme du violet de diphénylbenzidine, qui est bleu (à violet).



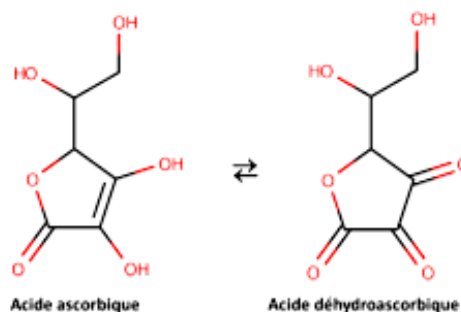
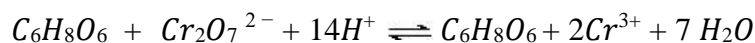
### Exemples de dosages :

- ❖ **Dosage des sels ferreux :** Le dosage du fer par titrage bichromatométrie s'effectue dans la solution de Reinhardt-Zimmermann. L'acide phosphorique complexe les ions ferriques en un complexe incolore, facilitant ainsi la détection du changement de couleur.

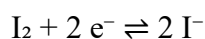


- ❖ **Dosage des substances organiques :** On peut ainsi doser, par exemple, l'acide ascorbique, la thiourée ( $\text{NH}_2\text{--CS--NH}_2$ ) et l'hydroquinone  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

L'acide ascorbique est un agent réducteur puissant. En milieu acide, il est oxydé en acide déhydroascorbique :



**c. Iodométrie :** L'iodométrie est une méthode d'analyse volumétrique redox qui exploite les propriétés réductrices et oxydantes de l'iode  $\text{I}_2 / \text{I}^-$ . Ainsi, il est possible de doser des substances réductrices et oxydantes.



L'iode élémentaire étant insoluble dans l'eau, on utilise la réaction avec l'iodure de potassium pour former du triiodure de potassium soluble :



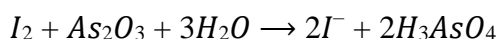
Il faut tenir compte de la volatilité de  $I_2$ , il peut s'échapper sous forme de vapeur si le récipient n'est pas bien fermé. Pour les pesées et la préparation de solutions, il est donc indispensable d'utiliser des flacons refermables, idéalement en verre brun pour limiter la photodécomposition.

L'iodométrie repose sur le fait que l'iode ( $I_2$ ) peut être réduit quantitativement par certains agents réducteurs. Les plus couramment utilisés sont :

- ❖ **Thiosulfate de sodium** ( $Na_2S_2O_3$ ) Réaction globale en solution aqueuse :



- ❖ **Trioxyde d'arsenic** ( $As_2O_3$ ) en milieu acide Réaction globale :

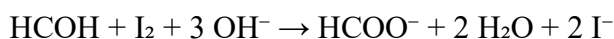
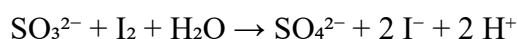


Cette méthode est moins utilisée aujourd'hui en raison de la toxicité de l'arsenic.

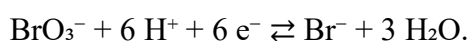
**Indicateur :** Une solution d'amidon est utilisée comme indicateur, formant un complexe supramoléculaire avec le triiodure de couleur bleue intense.

**Utilisation :** Dosage des agents réducteurs. Si la réaction est suffisamment **rapide**, un titrage **direct** avec une solution d'iode est possible. Si la réaction est **lente**, un dosage **indirect** est plus convenable. Un excès d'iode précisément connu est ajouté à l'analyte et l'iode n'ayant pas réagi est titré avec une solution volumétrique de thiosulfate.

**Exemple :** dosage des sulfites et des aldéhydes.



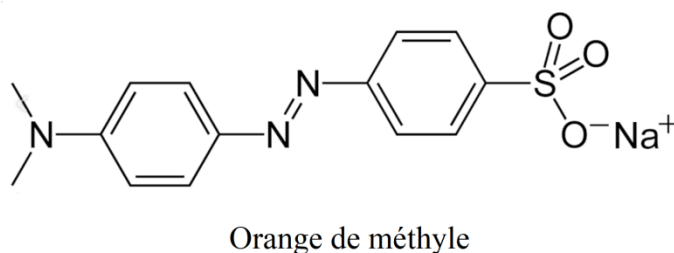
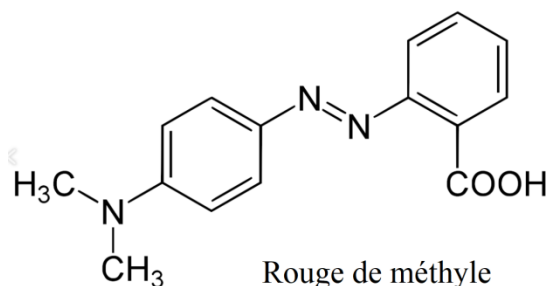
**d. Bromatométrie :** Cette méthode d'analyse volumétrique redox exploite les propriétés oxydantes du bromate de potassium,  $KBrO_3$ . En milieu acide, il est réduit en bromure :



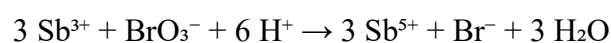
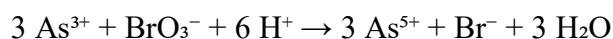
Une fois l'analyte consommé, l'excès de bromate réagit avec le bromure formé pour libérer du brome élémentaire, ce qui colore la solution en jaune. Par conséquent, l'utilisation d'un indicateur est inutile lors du titrage.



Pour une détection plus précise du point d'équivalence, on ajoute de l'orange de méthyle ou du rouge de méthyle, qui réagissent avec le brome formé et colorent la solution.



**Exemples de dosages** : La bromométrie permet de déterminer la concentration des ions arsenic et antimoine, ainsi que celle de composés organiques comme le phénol.



**Titrage indirect** : Le phénol est dosé par titrage bromométrie indirect. Un excès connu de bromure et un excès connu de bromate sont ajoutés à l'analyte. Le brome actif ( $\text{Br}_2$ ) se forme in situ par réaction du bromate avec le bromure :



Le brome formé réagit avec le phénol selon une réaction de substitution électrophile (bromation) :

Le brome n'ayant pas réagi est ensuite titré par iodométrie.

