

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.

I. 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 $E = E_{1\text{éq}} = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \times \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_1]_{\text{éq}}} \right)$ et $E = E_{2\text{éq}} = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \times \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_2]_{\text{éq}}} \right)$

♥ Potentiel à l'équilibre

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

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

II. Titrage D'oxydoréduction

- 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.
- 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.

II.1. Titrage Potentiométrique

• Lorsque un titrage d'oxydoréduction 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.

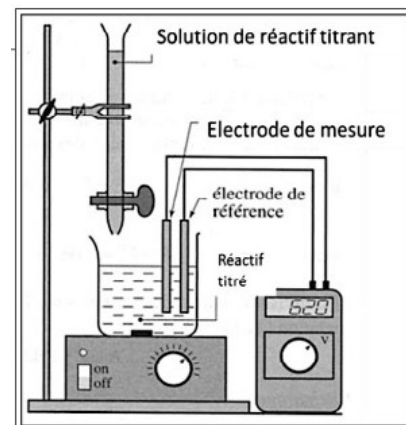
↳ une électrode de référence de potentiel connu et constant, le plus souvent une Électrode au Calomel Saturé.

• 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 : $U_{\text{affichée}} = V_{\text{borne V}} - V_{\text{borne COM}}$ soit $U_{\text{affichée}} = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}}$



♥ Mesure de titrage

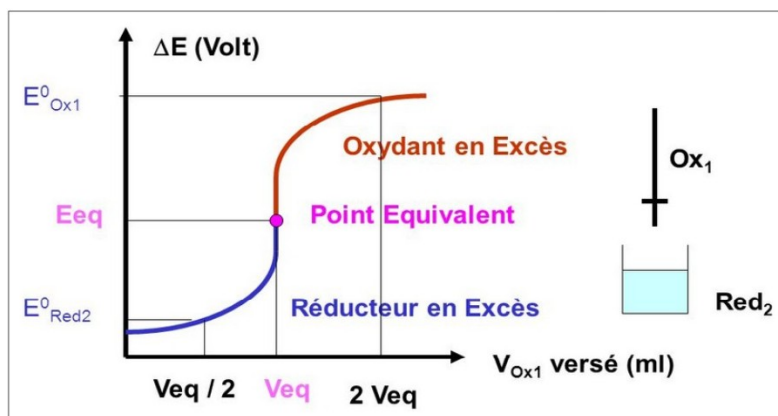
Le potentiel de la solution lors d'un titrage potentiométrique est : $E = U_{\text{affichée}} + E_{\text{référence}}$.

II.2. 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 $\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})}$.

♥ Points particuliers

• 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, $E = E^0(\text{Ox}_{1(\text{aq})} / \text{Red}_{1(\text{aq})})$