



Chapitre 4

Oxydo-réduction

1. Oxydants et réducteurs (Rappels de Tle STL – PCM)

1.1. Définition

Un **oxydant**, noté Ox, est une espèce chimique qui peut capter un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur**, noté Red, est une espèce chimique qui peut céder un ou plusieurs électrons.

Exemples :

- L'ion cuivre (II) Cu^{2+} peut capter deux électrons pour donner le cuivre Cu. L'ion Cu^{2+} est donc un oxydant.
- À l'inverse, le cuivre Cu peut céder deux électrons pour donner l'ion Cu^{2+} . Le cuivre Cu est donc un réducteur.

Remarque :

Il existe un moyen mnémotechnique permettant de ne pas confondre oxydant et réducteur. On dit que *l'oxydant prend* et que *le réducteur donne*.

1.2. Couple oxydant / réducteur et demi-équation électronique

À tout oxydant est associé un réducteur, reliés par la **demi-équation électronique** : $\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$
 n correspond au nombre d'électrons échangés.

L'oxydant et le réducteur, reliés par cette demi-équation électronique, forment alors un **couple oxydant / réducteur**, noté Ox / Red et aussi appelé couple redox.

Exemple :

L'ion cuivre (II) Cu^{2+} et l'atome de cuivre Cu forment un couple **oxydant / réducteur** noté $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$. Ils sont reliés par la demi-équation électronique : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$

Remarque :

Des protons H^+ et des molécules d'eau peuvent également intervenir dans la demi-équation électronique.

Exemple :

L'ion permanganate MnO_4^- et l'ion manganèse (II) Mn^{2+} forment un couple **oxydant / réducteur** noté $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$. Ils sont reliés par la demi-équation électronique : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{H}^+(\text{aq}) + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Dans ce second exemple, l'écriture de la demi-équation électronique est bien moins intuitive que dans le cas du cuivre. Pour l'obtenir, on peut alors utiliser la méthodologie suivante :

Étape 1 :

- On écrit de part et d'autre de la double flèche les deux partenaires du couple ;
- On assure la conservation des éléments autres que l'hydrogène et l'oxygène.



Ici, chaque espèce possède un unique atome de magnésium. Il n'est donc pas nécessaire d'ajuster avec des nombres stoechiométriques.

**Étape 2 :**

On assure la conservation de l'élément oxygène avec des molécules d'eau H₂O.



L'ion permanganate possède quatre atomes d'oxygène, la molécule d'eau un. On ajoute donc quatre molécules d'eau pour avoir le même nombre d'atomes d'oxygène de part et d'autre de la double flèche.

Étape 3 :

On assure la conservation de l'élément hydrogène avec des protons H⁺.



Une molécule d'eau possède deux atomes d'hydrogène. Puisqu'il y a quatre molécule d'eau à droite de la double flèche, on ajoute huit protons à gauche pour assurer la conservation en élément hydrogène.

Étape 4 :

On assure la conservation de la charge électrique avec des électrons e⁻.



À gauche de la double flèche, il y a initialement une charge négative et huit charges positives... Soit un total de sept charges positives. À droite, on dénombre uniquement deux charges positives. On ajoute ainsi 5 électrons à gauche pour rétablir la conservation de la charge.

2. Les réactions d'oxydoréduction

2.1. Définition

Dans une **réaction d'oxydoréduction**, les réactifs sont un oxydant et un réducteur de deux couples oxydant / réducteur différents. Un transfert d'électrons s'établit donc entre ces deux réactifs.

Exemple :

Les ions zinc (II) Zn²⁺(aq) sont susceptibles de réagir avec l'aluminium Al(s) pour donner le zinc Zn(s) et les ions aluminium Al³⁺(aq), selon une réaction d'oxydoréduction.

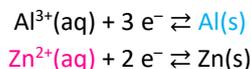
Les ions Zn²⁺(aq) appartiennent au couple : **Zn²⁺(aq) / Zn(s)**, l'aluminium Al(s) au couple : Al³⁺(aq) / **Al(s)**.

Les ions **Zn²⁺(aq)** jouent donc le rôle d'**oxydant** et l'aluminium **Al(s)** de **réducteur**.

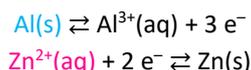
Pour obtenir l'équation de cette réaction, on peut utiliser la méthodologie suivante :

Étape 1 :

On écrit les deux demi-équations électroniques relatives aux couples oxydant / réducteur mis en jeu (voir paragraphe 1.2.).

**Étape 2 :**

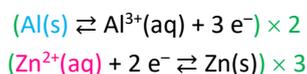
On place les réactifs à gauche des deux doubles flèches.



Pour cela, on inverse juste le sens d'écriture de la demi-équation dont le réducteur, ici **Al(s)**, joue le rôle de réactif.

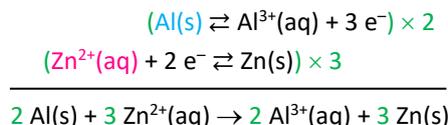
Étape 3 :

Le nombre d'électrons libérés, lors du passage de l'aluminium Al(s) aux ions Al³⁺(aq), doit être identique au nombre d'électrons captés lors du passage des ions Zn²⁺(aq) au zinc Zn(s). On multiplie ainsi chaque demi-équation électronique par un coefficient nous permettant d'aboutir à cela.



**Étape 4 :**

On additionne les deux demi-équations électroniques pour obtenir l'équation de la réaction, les électrons échangés n'apparaissant pas.

**Remarque :**

L'aluminium Al(s) est ici transformé en l'ion $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$, l'**oxydant** du couple $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) / \text{Al(s)}$. On dit que l'aluminium est **oxydé** ou encore qu'il subit une **oxydation**.

Les ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ sont eux transformés en zinc Zn(s) , le **réducteur** du couple $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn(s)}$. On dit que les ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ sont **réduits** ou encore qu'ils subissent une **réduction**.

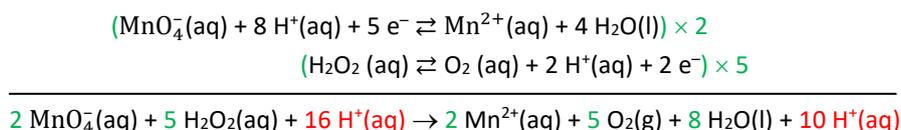
L'un des deux réactifs subit ainsi une oxydation, l'autre une réduction. D'où le nom de réaction d'oxydoréduction !

2.2. Les réactions d'oxydoréduction en milieu acide ou basique**Exemple de réaction se déroulant en milieu acide :**

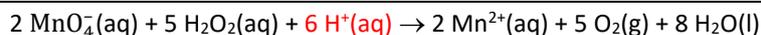
Le peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ réagit avec les ions permanganate $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$ pour donner du dioxygène gazeux $\text{O}_2(\text{g})$ et des ions manganèse (II) $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$.

Couples mis en jeu : $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

On obtient l'équation de la réaction en appliquant la méthode précédente :



Ce qui nous donne, en simplifiant par les ions $\text{H}^{+}(\text{aq})$ de part et d'autre de la flèche :



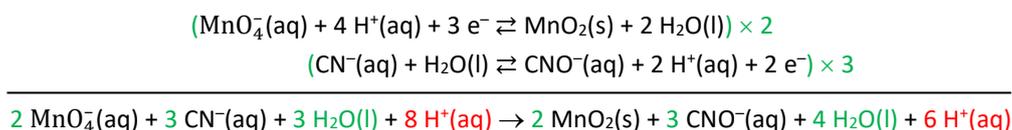
Cette réaction nécessite des protons $\text{H}^{+}(\text{aq})$. Elle se déroule donc en milieu acide. Tous les couples oxydant / réducteur ne peuvent cependant pas exister dans un tel milieu... Certains couples n'évoluent, en effet, qu'en milieu basique.

Exemple de réaction se déroulant en milieu basique :

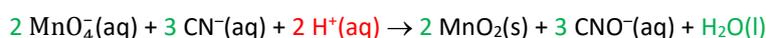
On s'intéresse désormais à l'oxydation des ions cyanure $\text{CN}^{-}(\text{aq})$ par les ions permanganate $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$.

Couples mis en jeu : $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) / \text{MnO}_2(\text{s})$ et $\text{CNO}^{-}(\text{g}) / \text{CN}^{-}(\text{aq})$

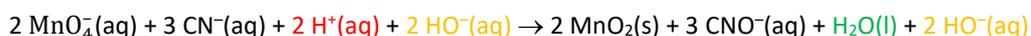
Cette réaction se déroule uniquement en milieu basique. Pour obtenir son équation, on commence par appliquer la même méthode que précédemment :



Ce qui nous donne, en simplifiant par les ions $\text{H}^{+}(\text{aq})$ et les molécules d'eau de part et d'autre de la flèche :



Une fois cette équation obtenue, on ajoute de chaque côté de la flèche autant d'ions hydroxyde $\text{HO}^{-}(\text{aq})$ qu'il y a de protons $\text{H}^{+}(\text{aq})$ dans l'équation.

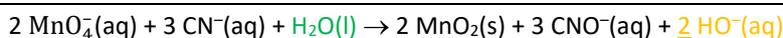




La combinaison d'un proton $\text{H}^+(\text{aq})$ avec un ion hydroxyde $\text{HO}^-(\text{aq})$ conduit à une molécule d'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. L'équation de la réaction s'écrit alors :



Ce qui, après simplification par les molécules d'eau, nous donne :

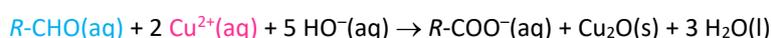


2.3. Utilisation en chimie organique

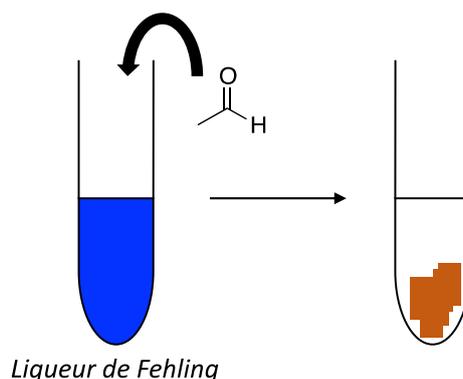
Test à la liqueur de Fehling :

Le test à la liqueur de Fehling est un test couramment utilisé en chimie organique pour mettre en évidence la présence d'aldéhyde.

La liqueur de Fehling est une solution aqueuse constituée d'ions cuivre (II) Cu^{2+} en milieu basique. Ces ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ réagissent avec les aldéhydes (de formule R-CHO) selon l'équation :

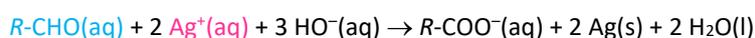


Au cours de cette réaction, l'aldéhyde est oxydé en ion carboxylate $\text{R-COO}^-(\text{aq})$ et les ions cuivre (II), conférant une couleur bleu à la solution, sont réduits en un précipité rouge brique : l'oxyde de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$.

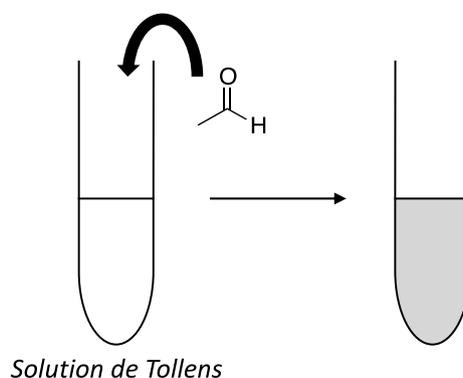


Test du miroir d'argent :

Une solution de Tollens peut également être utilisée pour caractériser les aldéhydes. Cette solution est constituée d'ions argent (I) Ag^+ en milieu ammoniacal (et donc basique...). Les ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ réagissent avec les aldéhydes selon l'équation :



Lors de cette réaction, l'aldéhyde est de nouveau oxydé en ion carboxylate $\text{R-COO}^-(\text{aq})$ et les ions argent (I) sont réduits. Un dépôt d'argent se forme alors sur les parois du tube évoquant un miroir.



3. Potentiel d'un couple oxydant / réducteur

3.1. Principe de mesure

Une pile est constituée de deux demi-piles et d'un pont salin (qui permet la circulation du courant dans la pile en assurant l'électroneutralité des solutions). Chacune de ces deux demi-piles contient les deux membres d'un couple redox auquel est associé un potentiel noté E et exprimé en volts (V). Ce potentiel peut-être positif ou négatif.

Le potentiel d'un couple redox ne peut pas être mesuré directement : seule une différence de potentiel électrique peut-être mesurée. On l'obtient alors en mesurant la différence de potentiel à vide entre une demi-pile constituée par ce couple et une autre demi-pile de potentiel fixé, appelée **électrode de référence**.

Parmi les électrodes de référence, on peut citer l'**électrode standard à hydrogène (ESH)**.

L'**ESH** fait intervenir le couple $H^+(aq) / H_2(g)$. Il s'agit d'une demi-pile constituée d'un fil de platine, au contact d'une solution contenant des ions $H^+(aq)$ et dans laquelle barbotte du dihydrogène $H_2(g)$. Par convention, son potentiel est pris égal à 0,00 V quelle que soit la température.

Remarque :

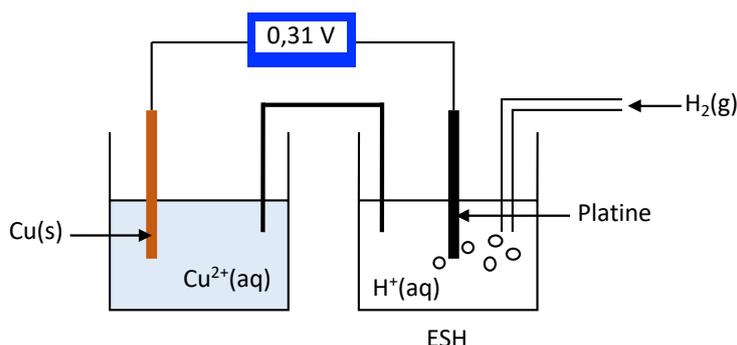
La concentration en ions $H^+(aq)$ et la pression en dihydrogène $H_2(g)$ sont ici volontairement non précisées.

Par convention, le potentiel d'un couple redox correspond à la force électromotrice (*fem* ou tension à vide) de la pile constituée par :

- une demi-pile contenant les deux membres de ce couple redox ;
- une électrode standard à hydrogène.

$$fem = E(\text{Ox/Red}) - E_{\text{ESH}} = E(\text{Ox/Red}) - 0,00 \text{ V} = E(\text{Ox/Red})$$

Illustration avec le couple $\text{Cu}^{2+}(aq) / \text{Cu}(s)$:



Le potentiel du couple $\text{Cu}^{2+}(aq) / \text{Cu}(s)$ correspond donc à la *fem* de la pile représentée ci-dessus :

Ici, $E(\text{Cu}^{2+}(aq) / \text{Cu}(s)) = 0,31 \text{ V}$

Remarque :

L'utilisation de l'ESH n'est toutefois pas facile. En pratique, on lui préférera ainsi d'autres demi-piles dont le potentiel est connu et ne dépend que de la température.

Exemple de deux autres électrodes de référence dont le potentiel est donné à 25°C :

- Électrode au calomel saturé (ECS) : 0,24 V
- Électrode au sulfate mercurieux saturé : 0,66 V



3.2. Potentiel standard d'un couple oxydant / réducteur

Le potentiel standard d'un couple redox, noté E° et exprimé en volts, correspond au potentiel de ce même couple mesuré dans des conditions dites « standards » : température égale à 25°C, pression de 1 bar, rapport des concentrations entre la forme oxydée et la forme réduite égale à 1...

Plus généralement, pour une température donnée, il s'agit d'une constante caractéristique du couple redox considéré. Comme le potentiel, il peut être positif ou négatif.

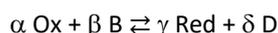
Exemples :

Couple	E° (V) à 25°C
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1,78
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	1,51
$\text{Ag}^+(\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$	0,80
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$	0,34
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$	-0,76

3.3. Relation de Nernst

Il est possible de calculer le potentiel d'un couple redox en utilisant la relation de Nernst.

On considère un couple Ox / Red dont les deux membres sont liés par la demi-équation électronique :



B et D peuvent être des protons H^+ , de l'eau H_2O ou d'autres espèces chimiques...

Le potentiel de ce couple, noté $E(\text{Ox}/\text{Red})$, est donné par la **relation de Nernst** :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \left(\frac{[\text{Ox}]_{\text{éq}}^\alpha \times [\text{B}]_{\text{éq}}^\beta}{[\text{Red}]_{\text{éq}}^\gamma \times [\text{D}]_{\text{éq}}^\delta} \right)$$

Avec :

$E(\text{Ox}/\text{red})$ le potentiel du couple (en V) ;

$E^\circ(\text{Ox}/\text{red})$ le potentiel standard du couple (en V) ;

R la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T la température (en K) ;

n le nombre d'électrons échangés ;

F la constante de Faraday, $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$[\text{Ox}]_{\text{éq}}$ la concentration de l'oxydant à l'équilibre (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

$[\text{Red}]_{\text{éq}}$ la concentration du réducteur à l'équilibre (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

A 25°C, la relation de Nernst s'écrit plus simplement :

$$E(\text{Ox}/\text{Red}) = E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \frac{0,06}{n} \times \log \left(\frac{[\text{Ox}]_{\text{éq}}^\alpha \times [\text{B}]_{\text{éq}}^\beta}{[\text{Red}]_{\text{éq}}^\gamma \times [\text{D}]_{\text{éq}}^\delta} \right)$$

Exemple :

L'ion cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et le cuivre $\text{Cu}(\text{s})$ sont liés par la demi-équation électronique : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$

À 25°C, le potentiel du couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$ s'écrit :

$$E(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]) \quad \text{avec } E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V}$$

**Remarques :**

- Définir une concentration pour une espèce solide n'a pas de sens. On la remplace alors par la valeur 1.
- La relation de Nernst n'a de sens que si les deux espèces du couple redox sont présentes au sein du système étudié.
- Une augmentation de la concentration en oxydant engendre une augmentation du potentiel. Une augmentation de la concentration en réducteur engendre une diminution du potentiel.

4. Sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction

4.1. Calcul de la constante d'équilibre

Il est possible de calculer la constante d'équilibre associée à une réaction d'oxydoréduction à partir de la valeur des potentiels standards des couples redox mis en jeu.

On considère la réaction d'oxydoréduction, mettant en jeu les couples Ox₁ / Red₁ et Ox₂ / Red₂, suivante :



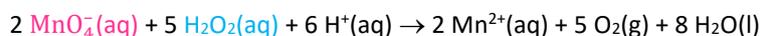
La constante d'équilibre de cette réaction se note :

$$K^\circ(T) = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E^\circ_1 - E^\circ_2)}$$

Avec E[°]₁ et E[°]₂ les potentiels standards des couples Ox₁ / Red₁ et Ox₂ / Red₂.

Exemple :

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2., le peroxyde d'hydrogène H₂O₂(aq) réagit avec les ions permanganate MnO₄⁻(aq) selon l'équation :



Le nombre d'électrons échangés est de 10.

(H₂O₂ (aq) ⇌ O₂ (aq) + 2 H⁺(aq) + 2 e⁻) × 5 → 10 électrons cédés

(MnO₄⁻(aq) + 8 H⁺(aq) + 5 e⁻ ⇌ Mn²⁺(aq) + 4 H₂O(l)) × 2 → donc 10 électrons captés

À 25°C, E°(MnO₄⁻(aq) / Mn²⁺(aq)) = 1,51 V = E[°]₁ et E°(O₂(g) / H₂O₂(aq)) = 0,69 V = E[°]₂

La constante d'équilibre s'écrit donc : K°(T) = 10 ^{$\frac{10}{0,06}(E^\circ_1 - E^\circ_2)$} et vaut à 25°C : 10 ^{$\frac{10}{0,06}(1,51 - 0,69)$} = 5.10¹³⁶

4.2. Force relative des oxydants et des réducteurs

Le potentiel standard E° caractérise l'aptitude d'un oxydant à capter des électrons ou celle d'un réducteur à en céder.

Un oxydant est d'autant plus fort qu'il capte facilement des électrons et que le potentiel standard du couple auquel il appartient est grand.

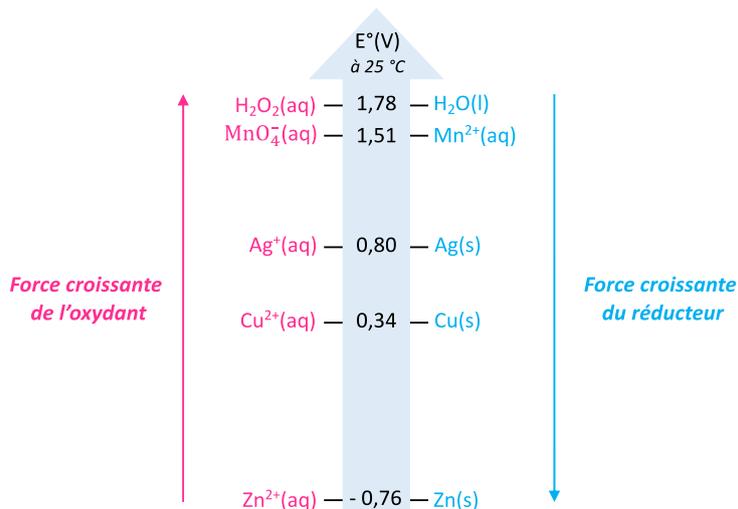
Un réducteur est d'autant plus fort qu'il cède facilement des électrons et que le potentiel standard du couple auquel il appartient est petit.

Remarque :

On retrouve cela dans l'expression de la constante d'équilibre : K°(T) = 10 ^{$\frac{n}{0,06}(E^\circ_1 - E^\circ_2)$}

Plus le potentiel standard E[°]₁ du couple auquel l'oxydant appartient est grand et plus le potentiel standard E[°]₂ du couple auquel le réducteur appartient est petit, plus la valeur de K°(T) est grande.

Les couples redox peuvent ainsi être classés sur un axe vertical en fonction de la valeur de leur potentiel standard E° :



4.3. Prédiction du sens d'évolution spontanée d'une réaction d'oxydoréduction

Rappel :

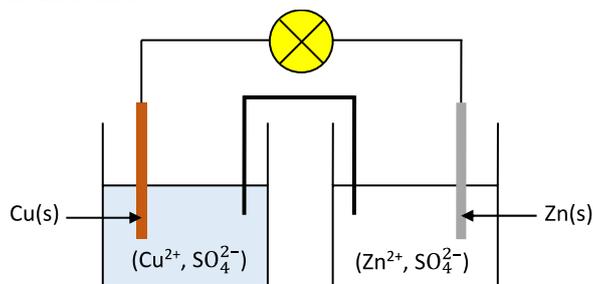
Pour savoir dans quel sens va évoluer une réaction chimique, on peut comparer la valeur du quotient de réaction Q_r à la constante d'équilibre K° ...

Dans le cas des réactions d'oxydoréduction, pour prévoir le sens d'évolution spontanée du système, on peut également comparer la valeur des potentiels de chacun des couples mis en jeu. On utilise alors la relation de Nernst.

Ainsi, une réaction d'oxydoréduction se déroule spontanément si le potentiel E_1 du couple auquel l'oxydant appartient est plus élevé que le potentiel E_2 du couple auquel le réducteur appartient ($E_1 > E_2$).

Exemple :

On considère la pile représentée ci-dessous :



$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

Les couples mis en jeu sont :

- $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$, de demi-équation électronique : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$
- $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$, de demi-équation électronique : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$

Initialement :

- $E_1 = E(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}])$
 À 25°C, $E_1 = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log(0,1) = 0,31 \text{ V}$
- $E_2 = E(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Zn}^{2+}])$
 À 25°C, $E_2 = -0,76 + \frac{0,06}{2} \log(0,1) = -0,79 \text{ V}$

On a donc $E_1 > E_2$



L'oxydant du couple de potentiel le plus élevé est donc $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et le réducteur du couple de potentiel le plus faible $\text{Zn}(\text{s})$. La réaction qui se déroule spontanément est : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ et non la réaction inverse.

Remarques :

- Souvent la comparaison des potentiels standards suffit à prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système...
- Une réaction se déroulant spontanément peut toutefois ne pas être observée si sa vitesse est trop lente : il s'agit d'un blocage cinétique.

5. Titrages redox

5.1. Définition

La réaction support d'un titrage redox est donc une réaction d'oxydoréduction.

5.2. Méthodes de suivi

Un titrage redox peut être suivi par **colorimétrie** si l'équivalence peut être repérée par un changement de couleur. Dans le cas contraire, il est possible de suivre le titrage par **potentiométrie**. Cette méthode présente également l'avantage d'être plus précise que la colorimétrie.

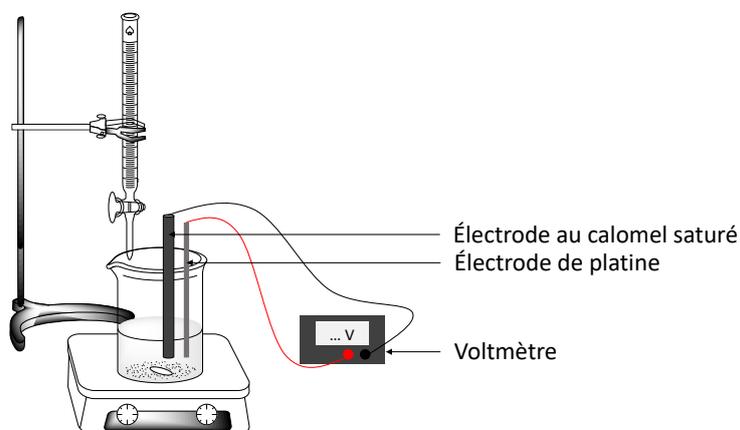
Un **titrage potentiométrique** est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel d'une solution en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

Pour cela, un bécher est rempli par la solution à titrer. Une burette contient la solution titrante. Une électrode de mesure (souvent une électrode de platine) est placée dans le bécher ainsi qu'une électrode de référence. On accède alors au potentiel de la solution en mesurant la différence de potentiel (*fem*) entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence, via un potentiomètre (= voltmètre de grande résistance interne).

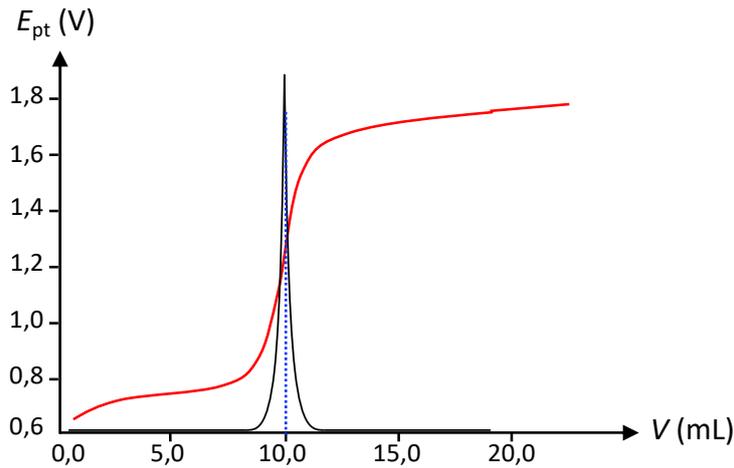
$$fem = E_{\text{mesure}} - E_{\text{réf}} \Leftrightarrow E_{\text{mesure}} = fem + E_{\text{réf}}$$

La valeur du potentiel de la solution est donnée par l'électrode de mesure.

Schéma du montage :



Si le potentiel de la solution augmente en fonction du volume *V* de solution titrante ajoutée, la courbe de titrage présente l'allure suivante.



Le volume versé à l'équivalence est déterminé par la **méthode de la courbe dérivée**. Il correspond à l'abscisse de l'extremum de la courbe dérivée $\frac{dE}{dV}$.

Remarque :

Pour déterminer correctement l'équivalence, il convient de resserrer les mesures à l'approche de l'équivalence.

5.3. Détermination des potentiels standards des couples redox mis en jeu

À la **demi-équivalence** ($V = \frac{V_{\text{éq}}}{2}$), le potentiel mesuré est égal au potentiel standard du couple auquel appartient l'espèce titrée.

À la **double équivalence** ($V = 2 \times V_{\text{éq}}$), le potentiel mesuré est égal au potentiel standard du couple auquel appartient l'espèce titrante.

Exemple :

On s'intéresse au titrage d'une solution d'ions fer (II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ par une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+(\text{aq}) ; \text{MnO}_4^-(\text{aq})$).

À la demi-équivalence, $E_{\text{mesure}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) ; \text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,77 \text{ V}$

À la double-équivalence, $E_{\text{mesure}} = E^\circ(\text{MnO}_4^-(\text{aq}) ; \text{Mn}^{2+}(\text{aq})) = 1,51 \text{ V}$

Ces deux valeurs illustrent bien une augmentation du potentiel au cours du titrage.