



République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère de l'enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique



Département de Pharmacie

Laboratoire de Chimie Analytique

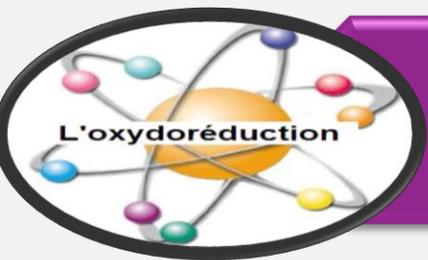
# APPLICATION DES MÉTHODES RED-OX

(Manganimétrie/Cérimétrie/ Chromimétrie)



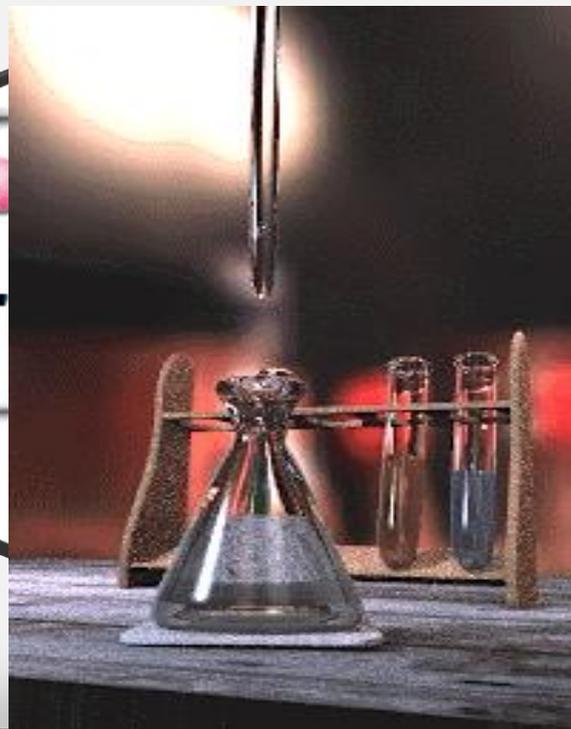
2019/2020

*Rappel sur l'oxydo-  
réduction*



# I-GÉNÉRALITÉ

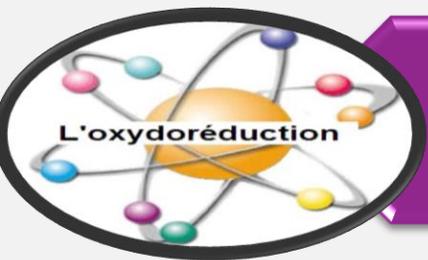
## Le titrage redox



Dosage d'un oxydant  
(réducteur)

Réducteur (oxydant)  
de concentration connue





# I-GÉNÉRALITÉ

Les R° d'ox-red ont de nombreuses applications

**Halogénométrie**

**Manganimétrie**

**Chromimétrie**  
**Cérimeétrie**

**Périodimétrie**



# MANGANIMÉTRIE





# PLAN

**I. Définition.**

---

**II. Etats d'oxydation du manganèse**

---

**III. La manganimétrie en milieu acide**

---

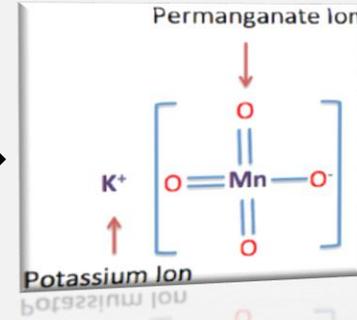
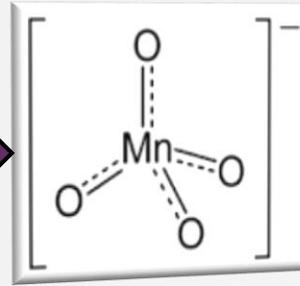
**IV. Solution titrée de permanganate de potassium**

---

**V. Applications analytiques.**

---

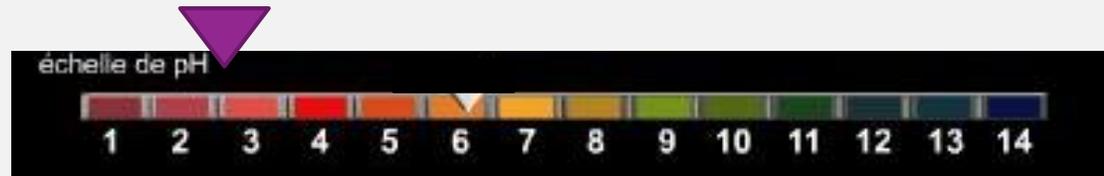
# DÉFINITION



le sel de potassium  
 $\text{KMnO}_4$

Les dosages manganométriques mettent en jeu le pouvoir oxydant de l'ion permanganique  $\text{MnO}_4^-$

La réaction se réalise pratiquement toujours en milieu acide



$E^\circ (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V à pH}=0.$

l'emploi d'un indicateur de fin de réaction est inutile,

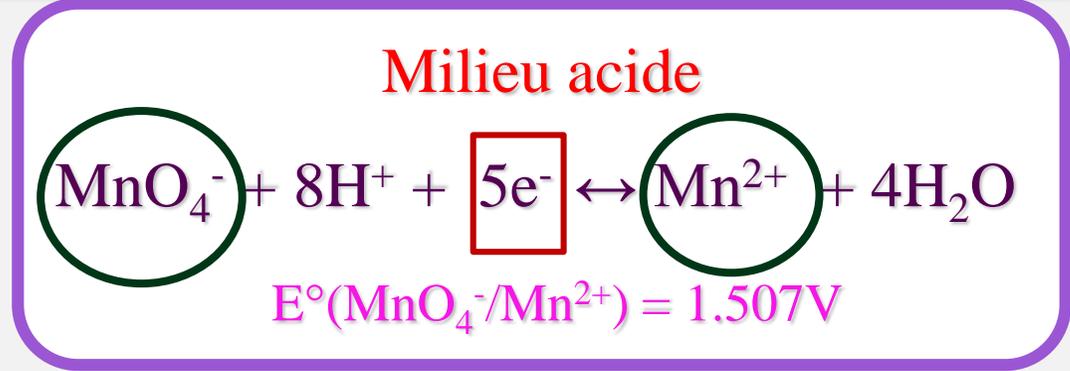
Car la coloration rose de la solution de permanganate de K étant suffisamment intense



# LES ÉTATS D'OXYDATION DU MANGANÈSE

Comme tous les métaux de transition, le manganèse comporte de nombreux degrés d'oxydation : entre (II) et (VII)

+ VII	$MnO_4^-$	Permanganate
+ VI	$MnO_4^{2-}$	Manganate
+ V	$MnO_4^{3-}$ ou $MnOCl_3$	Hypo manganoux
+ IV	$MnO_2$	Dioxyde de Manganèse
+ III	$Mn_2O_3$	Oxyde Manganique
+ II	$Mn^{2+}$	Cation Manganoux
0	Mn (métal)	Manganèse métallique



$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log [MnO_4^-] [H^+]^8 / [Mn^{2+}]$$

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{5} \log [MnO_4^-]/[Mn^{2+}] - (0,059/5 \times 8 \times pH)$$

si:  $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1M$

$$E^{\circ'} = E^\circ - (0,059/5 \times 8 \times pH) = E^\circ - 0,0944 pH$$

pH ↓                      E ↑

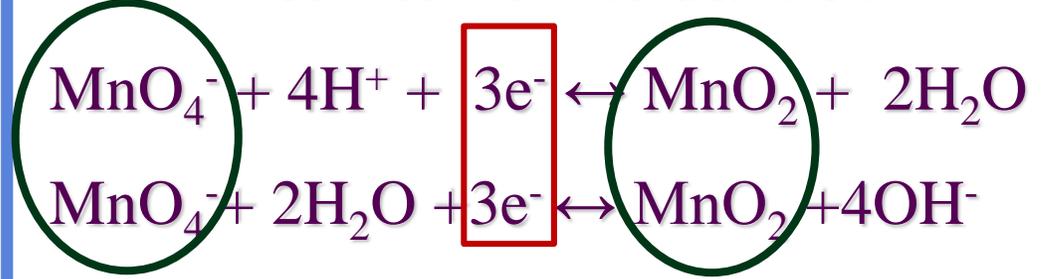
L'ion permanganate est un oxydant d'autant plus puissant que l'acidité du milieu est forte



# LES ÉTATS D'OXYDATION DU MANGANÈSE

+ VII	$\text{MnO}_4^-$	Permanganate
+ VI	$\text{MnO}_4^{2-}$	Manganate
+ V	$\text{MnO}_4^{3-}$ ou $\text{MnOCl}_3$	Hypo manganoux
+ IV	$\text{MnO}_2$	Dioxyde de Manganèse
+ III	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	Oxyde Manganique
+ II	$\text{Mn}^{2+}$	Cation Manganoux
0	Mn (métal)	Manganèse métallique

## Milieu neutre – acide/ alcalin



$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0.70\text{V}$$

L'ion permanganate est réduit à l'état tétravalent avec mise en jeu de 3 électrons:



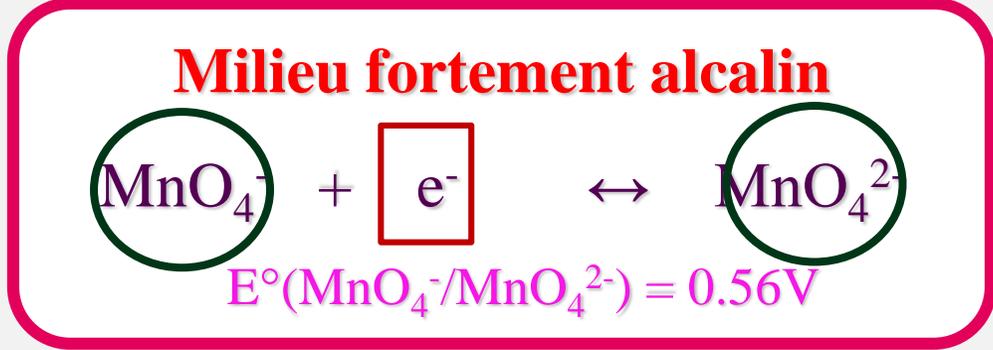
$$E^{\circ'}(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0.97\text{ V à pH} = 9.$$

L'ion  $\text{MnO}_4^-$  reste, cependant, un oxydant fort.



# LES ÉTATS D'OXYDATION DU MANGANÈSE

+ VII	$\text{MnO}_4^-$	Permanganate
+ VI	$\text{MnO}_4^{2-}$	Manganate
+ V	$\text{MnO}_4^{3-}$ ou $\text{MnOCl}_3$	Hypo manganoux
+ IV	$\text{MnO}_2$	Dioxyde de Manganèse
+ III	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	Oxyde Manganique
+ II	$\text{Mn}^{2+}$	Cation Manganoux
0	Mn (métal)	Manganèse métallique



l'ion permanganate n'est réduit qu'à l'état **d'ion manganate vert** et la réaction ne met en jeu **qu'un électron**:

$$\text{Mn}^{7+} + e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{6+}$$

$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0.56\text{V}$

**En milieu neutre ou alcalin, la réaction est moins régulière qu'en milieu acide: l'oxydation s'arrête à des stades variables; il est alors nécessaire d'utiliser une technique de dosage « en retour ».**



# MANGANIMÉTRIE EN MILIEU ACIDE

Augmenter le potentiel normal apparent du couple  $MnO_4^- / Mn^{2+}$



Acidifier le milieu



Choix de l'acide

Acide chlorhydrique

Acide nitrique

Acide sulfurique

Acide phosphorique



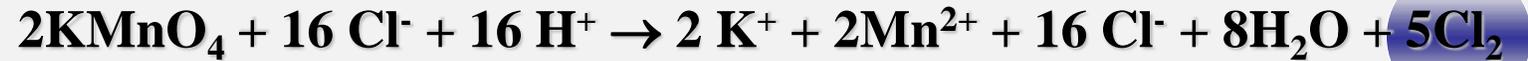
# MANGANIMÉTRIE EN MILIEU ACIDE

## Choix de l'acide

### Acide chlorhydrique

Cet acide est en principe inutilisable,

Puisque l'ion permanganate peut oxyder les ions chlorures avec libération de chlore gazeux suivant la réaction



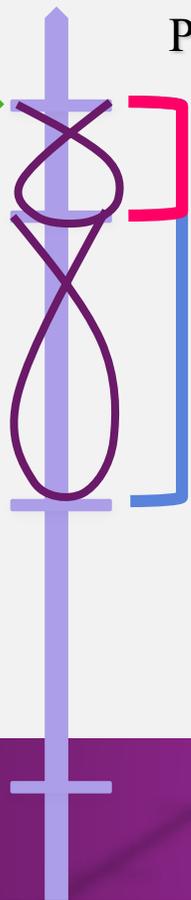
Et donc le chlore généré peut **réagir avec l'analyte réducteur** que l'on veut doser.

Toutefois, l'utilisation d'acide chlorhydrique reste recommandée dans **le cas particulier** de l'oxydation directe de **l'anhydride arsénieux** selon **la méthode de Bright**.

$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$

OX / RED





# MANGANIMÉTRIE EN MILIEU ACIDE

## Choix de l'acide

### Acide nitrique

Les ions nitriques  $\text{NO}_3^-$  ne gênent pas.



**Mais**



**L'acide nitrique commercial** contient toujours  
Des ions nitreux  $\text{NO}_2^-$



comme ce dernier anion **réduit** le permanganate



l'acide nitrique **n'est pas utilisé**





# MANGANIMÉTRIE EN MILIEU ACIDE

## Choix de l'acide

Acide sulfurique

Acide phosphorique

Ces deux acides sont en général indistinctement utilisés dans tous les dosages manganométriques.



# LES SOLUTIONS TITRÉES DE $KMnO_4$

## La préparation de la solution de permanganate de potassium

- ▶ À l'état solide, il se présente sous la forme de cristaux violets foncés presque noirs soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau bouillie.
- ▶ Des solutions de permanganate de 0,1N.

### Préparation

- ✓ 3,25g de ce sel dans de l'eau préalablement bouillie.
- ✓ On conserve la solution dans des flacons en verre fumé bien lavés et cela pendant qlq jours avant l'étalonnage et l'utilisation.
- ✓ La conservation se fait à l'abri de la lumière.





# LES SOLUTIONS TITRÉES DE $KMnO_4$

## La préparation de la solution de permanganate de potassium

### Précaution

- ▶ Eviter le contact avec des substances organiques.
- ▶ 7 à 10 jours après la préparation, le temps d'oxyder les réducteurs qui existent dans la solution.

Il faudra éliminer le précipité de  $MnO_2$  qui s'y trouve.

- ▶ Conserver la solution à l'obscurité.
- ▶ Conserver la solution en milieu neutre.





# LES SOLUTIONS TITRÉES DE $KMnO_4$

## LA STABILITÉ

- ▶ LES SOLUTIONS AQUEUSES DE  $KMnO_4$  NE SONT PAS RIGOREUSEMENT STABLES: (SENSIBILITÉ À LA LUMIÈRE)



- ▶ LE  $KMnO_4$  N'EST JAMAIS PUR, IL CONTIENT DES IMPURETÉ  $MnO_2$ .
- ▶ RÉACTIONS PARASITES AVEC DES COMPOSÉ ORGANIQUES.

**Modification du titre du permanganate.**



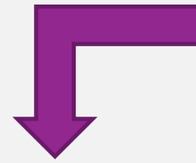
# LES SOLUTIONS TITRÉES DE $KMnO_4$

## ÉTALONNAGE

Il convient d'étonner la solution au moment de l'emploi



Il existe 2 sortes d'étalons réducteurs



**Des étalons minéraux**

- ❖ Sels ferreux
- ❖ arsénites



**Des étalons organiques**

- ❖ Acide oxalique
- ❖ oxalates



# LES SOLUTIONS TITRÉES DE $KMnO_4$

## ÉTALONNAGE

### A. Etalons minéraux:



Sels ferreux

Sulfate ferreux ammoniacal

Sel de Mohr ( $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ )

Sulfate double de fer et d'éthylène diamine

$C_2H_4(NH_2)_2, H_2SO_4, FeSO_4, 4H_2O$ .

Fer très pur





# LES SOLUTIONS TITRÉES DE $KMnO_4$

## ÉTALONNAGE

### A. Etalons minéraux:



#### Anhydride arsénieux

- On opère en milieu fortement **chlorhydrique**.
- Ajoute la solution de permanganate à la burette très lentement en agitant soigneusement.
- On commence le dosage à **froid** et on termine à une température voisine de  $60^\circ\text{C}$ .
- Il est possible, pour remplacer le chauffage, de **catalyser** la réaction par addition d'une goutte **d'iodure de potassium** ou **d'iodate de potassium**.





# LES SOLUTIONS TITRÉES DE $KMnO_4$

## ÉTALONNAGE

### B. Etalons organiques:

- On utilise soit l'**acide oxalique cristallisé à  $2H_2O$** , soit l'**oxalate de sodium anhydre**, soit le **tétraoxalate de potassium**.
- Réaction d'étalonnage est la suivante :



- **Réaction lente au début** : - Chauffage modéré .  
- Ajout de sels manganeux .



# Applications de la manganimétrie





# APPLICATION DE LA MANGANIMETRIE

## Applications minérale

Application en milieu:



Acide

- Nitrites
- Chrome
- Fer ferrique
- Fer ferreux
- Peroxyde d'Hydrogène
- Calcium



# APPLICATION DE LA MANGANIMETRIE

## Applications minérale

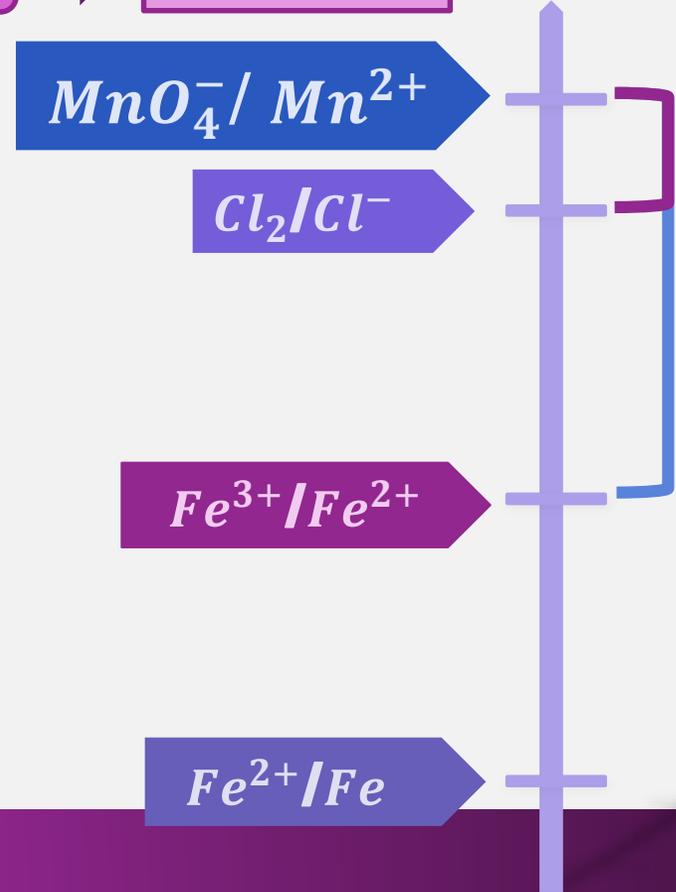
Application en milieu:



Acide

### 1. Dosage du fer ferreux:

- ▶ Dosage direct
- ▶ Oxydé régulièrement en milieu sulfurique en ions ferrique.
- ▶ Les ions chlorures perturbent le dosage en raison de leur potentiel standard supérieur à celui du Fer ferreux.





# APPLICATION DE LA MANGANIMETRIE

## Applications minérale

Application en milieu:

Acide

### 1. Dosage du fer ferreux:

Le réactif de **Zimmermann-Reinhardt** est utilisé lorsqu'un dosage de solutions de fer (II) par le permanganate de potassium, se fait en présence d'ions chlorure. Il permet d'optimiser les conditions opératoires.

**But :** diminuer le pouvoir oxydant du permanganate et augmenter le pouvoir réducteur du fer ferreux.





# APPLICATION DE LA MANGANIMETRIE

## Applications minérale

Application en milieu:

Acide

**1. Dosage du fer ferreux:** Le réactif de Zimmermann-Reinhardt est composé de:



• 80 g

**Acide phosphorique à 85 %**

• 150 mL

**Acide sulfurique concentré à 96 %**

• 150 mL

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-] [H^+]^8}$$

L'oxydation des chlorures par MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> devient négligeable  
Fe<sup>3+</sup> est complexé par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sous forme de Fe(HPO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>

La diminution de la concentration en Fe<sup>3+</sup>

Provoque un abaissement du potentiel du couple Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>



L'oxydation du Fe<sup>2+</sup> par MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> se fait sans difficulté.



# APPLICATION DE LA MANGANIMETRIE

## Applications minérale

Application en milieu:

Acide

## 2. Dosage du fer ferrique:

- ▶ Dosage indirecte
- ▶ Nécessite une réduction préalable des ions ferriques  $Fe^{3+}$ , par ( ions stanneux , l'amalgame de Zinc, l'anhydride sulfureux ou l'acide sulfhydrique )
- ▶ Les ions ferreux formé sont titrés comme précédemment





# APPLICATION DE LA MANGANIMETRIE

## Applications minérale

Application en milieu:



Acide

### 3. Dosage du Peroxyde d'Hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) : Dosage direct

Les peroxydes en solution acide diluée sont décomposés par le permanganate de potassium avec libération d'oxygène



Le titre d'une solution de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est exprimé en volume d' O<sub>2</sub> qu'un litre d' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut libérer.



# APPLICATION DE LA MANGANIMETRIE

## Applications organique:

Application en milieu:



Acide

Dosage des sucres réducteurs selon la méthode de G. Bertrand: Dosage indirecte



### 1. Ajout de la liqueur de Fehling

Réduction de la liqueur cuprotartrique en **oxyde cuivreux** (précipité rouge brique) sous chauffage.



### 2. Réduction du fer ferrique

Séparation de l'oxyde cuivreux et lavage du précipité.

Dissolution de l'oxyde cuivreux en présence de  $H_2SO_4$  et le sulfate ferrique



### 3. DOSAGE DES IONS FERREUX $Fe^{2+}$

LES IONS FERREUX SONT DOSÉS  
PAR UNE SOLUTION DE  
PERMANGANATE DE POTASSIUM  
0,1 N.





# APPLICATION DE LA MANGANIMETRIE

## Applications organique:

Application en milieu:



Acide

**Dosage des sucres réducteurs selon la méthode de G. Bertrand: Dosage indirecte**

### Résultats:

La quantité de permanganate de potassium utilisé correspond exactement à la quantité de fer ferreux formé, donc à la quantité de cuivre réduit et à la quantité de sucre réducteur présent dans la prise d'essai.

# LA CÉRIMÉTRIE





# PLAN

**Généralités**

**Les solutions titrées de cérium**

**Les indicateurs**

**Applications analytiques.**



# I-INTRODUCTION

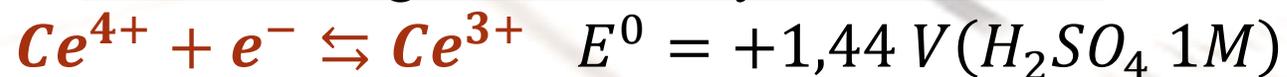
La cérimétrie repose sur l'utilisation des propriétés oxydante du **cérium tétravalent ( $Ce^{4+}$ )**.

Le système redox constitué par le cérium tétravalent et le cérium trivalent ( $Ce^{4+} / Ce^{3+}$ ) a un potentiel normal élevé : + **1,28** à + **1,70** volt en **solution acide fort 1 N**



Le potentiel **variant** selon l'acide utilisé

La réaction générale d'oxydoréduction :



fait apparaître la mise en jeu d'un électron par atome de cérium.



# I-INTRODUCTION

## Potentiel redox en fonction de la nature de l'acide

Les sels cériques ne sont solubles qu'en **milieu acide fort**, de concentration supérieure à la molarité. En milieu faiblement acide ou neutre, l'hydrolyse entraîne la précipitation.

Concentration en acide (N)	Potentiels normaux (volt)			
	HClO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl
1	1,70	1,61	1,44	1,28
2	1,71	1,62	1,44	-
4	1,75	1,61	1,43	-
6	1,82	-	-	-
8	1,87	1,56	1,42	-

Potentils normaux mesurés en milieux perchloridrique, nitrique, sulfurique et chloridrique (selon Smith et Getz)



# I-INTRODUCTION

## Avantages des solutions cériques

01

- Remarquable stabilité.
- standardisation facile.

02

- **Faible coloration** : les sels cériques sont **colorés (jaune ou orange suivant le pH)** ce qui permet de ne pas être gêné pour bien distinguer le ménisque dans les burettes ou dans d'autres instruments de titrimétrie.

03

- **Le pouvoir oxydant se manifeste vis-à-vis la plupart des substances oxydables par le permanganate de potassium.**
- **Mais les solutions de  $Ce(IV)$  n'oxydent pas l'ions chlorure et peuvent être utilisés pour titrer des solutions d'analytes dans l'acide chlorhydrique.**



# II. LES SOLUTIONS TITRÉES

## 1. Préparation

- ✓ Les solutions 0,1 N sont préparées, soit en milieu sulfurique 1 à 3 N, soit en milieu perchlorique.
- ✓ La solution se prépare en général en milieu acide concentré par chauffage puis dilution.
- ✓ Ces solutions sont colorées en jaune orangé.

Les sels de cérium couramment utilisés sont

Nitrate cériammonique  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{4+}(\text{NO}_3)_6$

Sulfate cériammonique  
 $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}^{4+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sulfate cérique  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ .



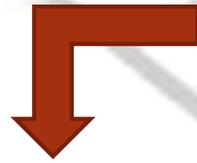
# II. LES SOLUTIONS TITRÉES

## 2. Étalonnage

Il convient d'étalonner la solution au moment de l'emploi



Il existe 2 sortes d'étalons réducteurs



**Des étalons minéraux**

- ❖ Sels ferreux
- ❖ anhydride arsenieux
- ❖ Ferrocyanure de potassium



**Des étalons organiques**

- ❖ Acide oxalique
- ❖ oxalates



# III. Indicateurs

## 1. Indicateurs colorés :

- ▶ Acide para-diphénylamine sulfonique
- ▶ Acide N-phénylanthranilique
- ▶ La ferroïne ou orthophénanthroline ferreuse est un complexe du fer

## 2. Potentiométrie



# Applications de la cérimétrie





# IV. APPLICATIONS ANALYTIQUES

## A. Analyse minérale:

Les applications de la cérimétrie sont voisines de celles de la manganimétrie en raison du potentiel redox du système mis en jeu.

### 1. Dosage des sels ferreux:

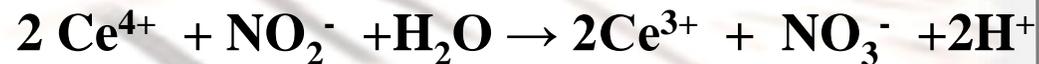
L'oxydation peut s'effectuer même en présence d'ions chlorures qui ne sont pas oxydés à froid.

### 2. Dosage des peroxydes:

Les peroxydes et les persels réagissent d'une manière comparable à celle décrite avec le permanganate de potassium.



3. Dosage des nitrites: Le dosage s'effectue en milieu sulfurique 2 M:





# IV. APPLICATIONS ANALYTIQUES

## B. Analyse organique:

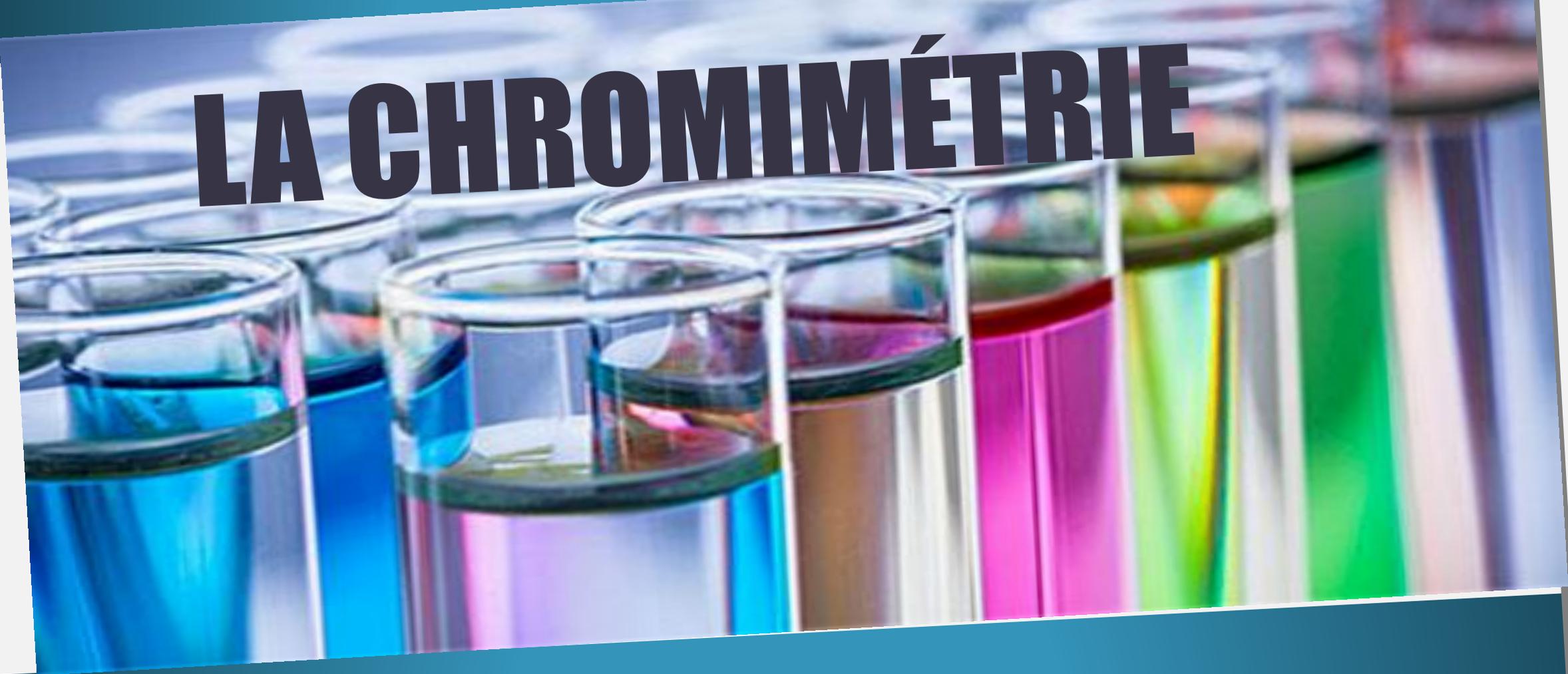
En analyse organique, les sels cériques peuvent oxyder à froid ou à chaud:

- ▶ les acides (acide lactique, acide pyruvique),
- ▶ les alcools,
- ▶ les aldéhydes,
- ▶ les polyalcools.

**Exemple:** dosage de : la vitamine C - l'isoniazide - paracétamol

**Ces oxydations étant généralement lentes, il faut utiliser des techniques 'en retour'.**

# LA CHROMIMÉTRIE





# PLAN

## I. GÉNÉRALITÉS.

---

## II. INDICATEURS REDOX

---

## III. APPLICATIONS ANALYTIQUES.

---



# I. GÉNÉRALITÉS

Repose sur les propriétés **oxydantes** du bichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Le pouvoir oxydant de l'ion bichromate se manifeste fortement en milieu acide suivant la relation générale :



Avec :

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = +1,35 \text{ V à pH} = 0$$



# I. GÉNÉRALITÉS

- ❖ Le bichromate de potassium se présente sous forme de cristaux **rouge-orangé**
- ❖ C'est un excellent étalon
- ❖ Les solutions de bichromate de potassium présentent une grande stabilité.
- ❖ Ce réactif (E0: +1,35 volt) n'oxyde pas les chlorures (E0: +1,36 volt)
- ❖ Le réactif est peu coloré → le bichromate de potassium **orangé** se réduit en sel de chrome **bleu-vert**.





# I. GÉNÉRALITÉS

Les dosages chromimétriques utilisent en général des méthodes en retour:

La substance à oxyder



excès d'ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

excès d'ions  $\text{I}^-$

$\text{I}_2$

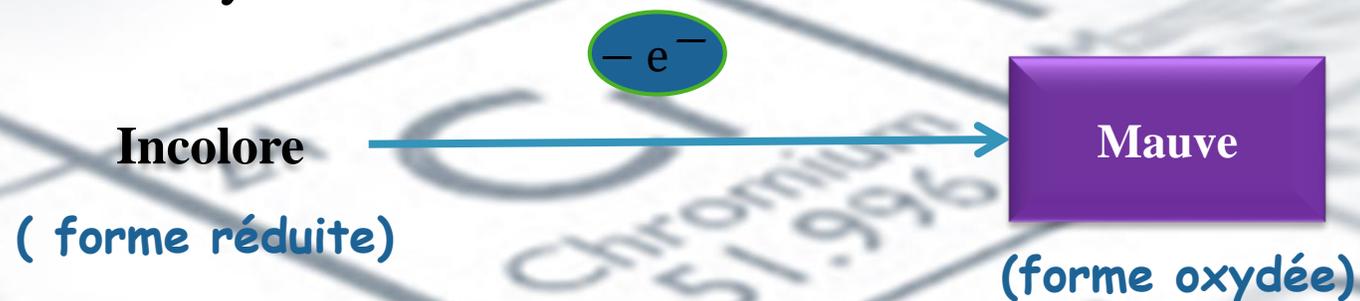
thiosulfate de sodium



## II. INDICATEURS

### 1. L'acide p-diphénylamine:

L'indicateur le plus couramment utilisé est l'acide p-diphénylamine sulfonique, sous forme de son sel de baryum.



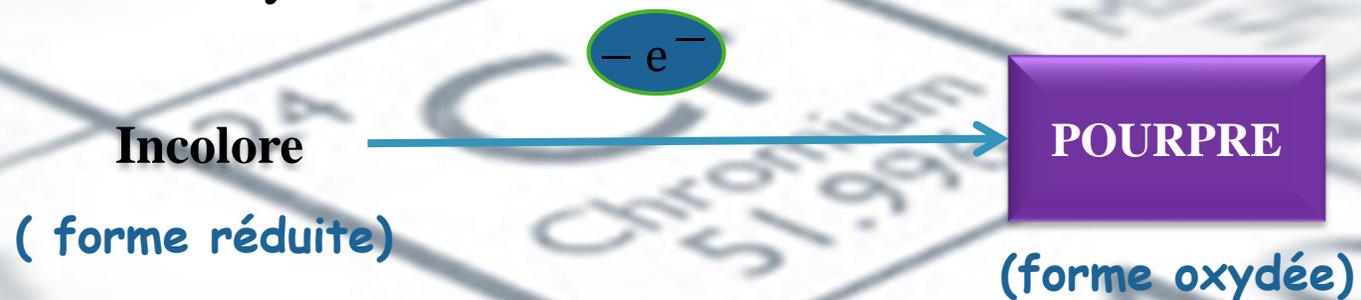
En présence de sels de chrome, le virage s'effectue du **vert** au **mauve** (la coloration verte est due aux sels de chrome).



## II. INDICATEURS

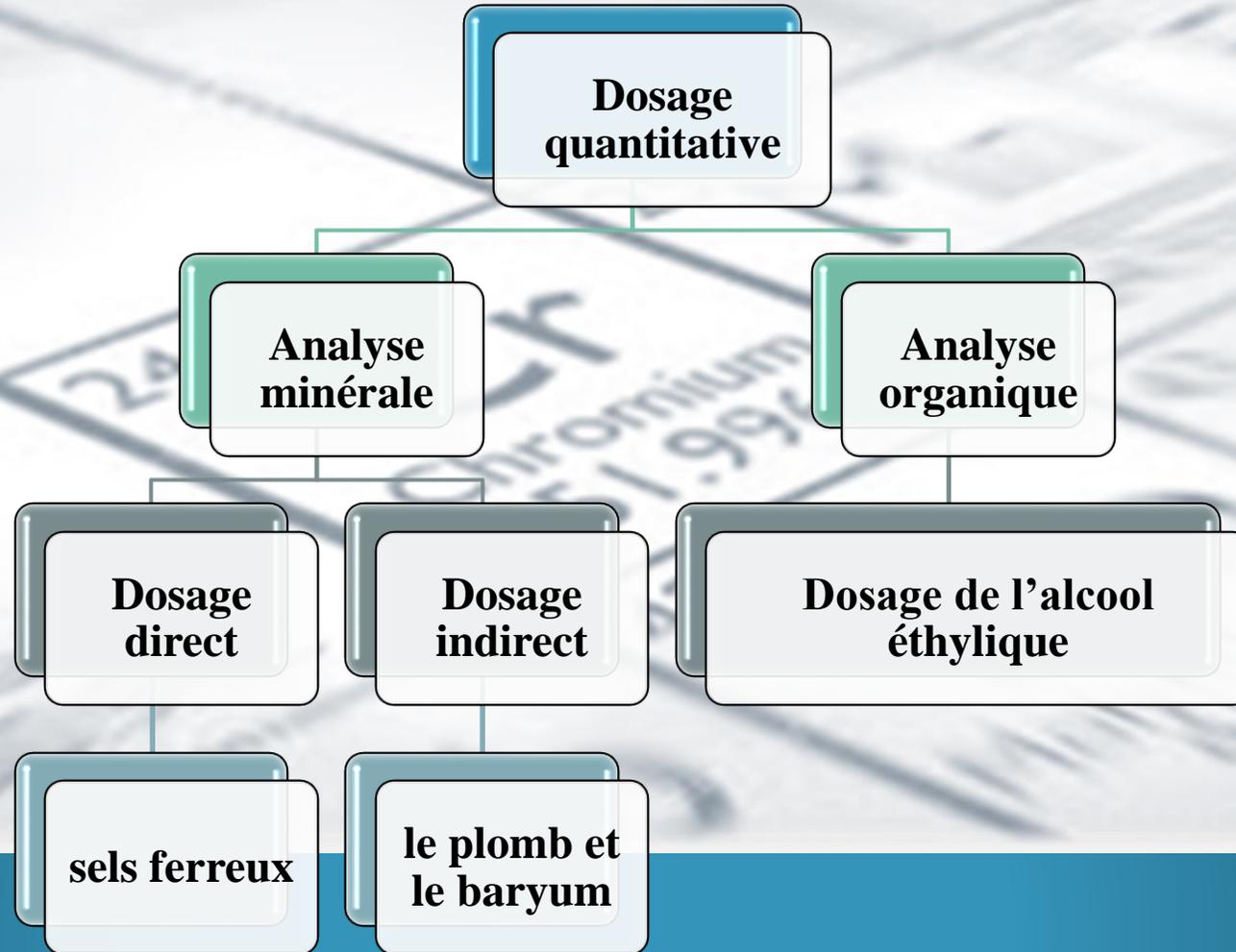
### 2. l'acide N-phénylanthranilique:

Il est possible d'utiliser aussi l'acide N-phénylanthranilique, incolore sous forme réduite et pourpre sous forme oxydée.





# III. APPLICATIONS ANALYTIQUES





# III. APPLICATIONS ANALYTIQUES

## 1. Analyse minérale

### 1. Dosage Direct : dosage des sels ferreux



### 2. Dosage indirect:

Consiste à mettre à profit le **pouvoir précipitant** du bichromate en milieu **acétique** vis-à-vis de certains ions tel que le **plomb** et le **baryum**.



# III. APPLICATIONS ANALYTIQUES

## 2. Analyse organique

### 1. Dosage de l'alcool éthylique par la méthode de Cordebard:

L'alcool éthylique est oxydé par le bichromate de potassium en acide acétique :



L'oxydation a lieu à **froid** en **milieu fortement nitrique**. Après 30 mn de contact, on dilue largement la solution à l'eau distillée, et l'excès de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  est dosé par Iodométrie:

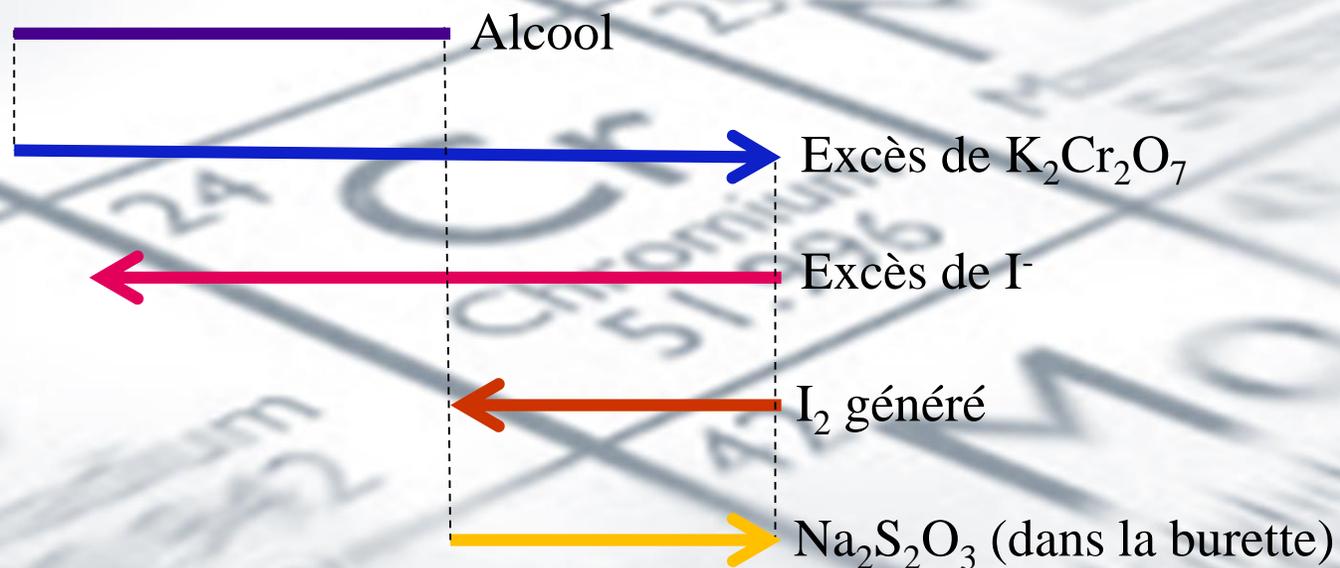




# III. APPLICATIONS ANALYTIQUES

## 2. Analyse organique

### 1. Dosage de l'alcool éthylique par la méthode de Cordebard:



**Virage** : jaune à l'incolore



# III. APPLICATIONS ANALYTIQUES

## 2. Analyse organique

### 2. Dosage de l'alcool éthylique par la méthode de Nicloux:

- Cette méthode utilise un **milieu sulfurique**.
- Pour obtenir l'oxydation à l'état **d'acide acétique**, la réaction doit s'effectuer en présence d'un **excès de bichromate** à une **température voisine de 45°C**.
- Lorsque l'oxydation est complète, on refroidit la solution et l'on titre l'excès de bichromate en l'opposant à une quantité de **sels ferreux en excès** avec titrage de l'excès de sels ferreux par le **permanganate**.