Réf : L'oxydoréduction
Jean Sarrazin Michel Verdaguer
Ellipses, p 86

5.4. INDICATEURS COLORES D'OXYDOREDUCTION

Le principe d'utilisation de ces indicateurs est analogue à celui des indicateurs colorés acido-basiques. Il s'agit de couples oxydoréducteurs dont la forme réduite et la forme oxydée ont des couleurs différentes ; ils sont caractérisés par une valeur de potentiel normal $E°_{ind}$:

$$Ind_{ox} + ne^- \rightleftharpoons Ind_{red}$$

$$E = E°_{ind} + RT/nF \ln [Ind_{ox}]/[Ind_{red}]$$

Si l'on ajoute une petite quantité de ce couple dans une solution à doser :
tant que $E < E°_{ind}$, $Ind_{ox} << Ind_{red}$, la couleur prédominante est celle de Ind_{red}
lorsque $E > E°_{ind}$, $Ind_{ox} >> Ind_{red}$, la couleur prédominante est celle de Ind_{ox}.

Si l'on choisit le couple oxydoréducteur de telle sorte que $E°_{ind}$ soit égal au potentiel à l'équivalence, le changement de couleur permet de repérer l'équivalence.

Indicateurs d'oxydoréduction (27)

Indicateur	Couleur		E° (V/ENH) à pH = 0
	Ind_{ox}	Ind_{red}	
Rouge neutre	rouge	incolore	0,24
Bleu de méthylène	bleu pâle	incolore	0,52
Diphénylamine	violet	incolore	0,76
Acide N-phényl anthranilique	rouge	incolore	0,89
o-Phénanthroline ferreuse	bleu pâle	rouge	1,06
Nitro-5,o-phénanthroline ferreuse	bleu pâle	rouge	1,25

■ EXPERIENCE 1.5/4

Dosages successifs de Fe^{2+} et de l'orthophénanthroline ferreuse

Produits et matériel

– identique à l'expérience 1.5/2.

– en outre : orthophénanthroline solide et sel de Mohr.

Mode opératoire

Préparer une solution contenant une quantité (pesée avec précision) de l'ordre de 0,7g d'orthophénanthroline (M = 198,23) et 1,4 g de sel de Mohr (M = 392,13) dans 50 cm^3 de solution.

Un prélèvement de 20 cm^3 de cette solution est placé dans un bécher avec un barreau aimanté. On introduit dans la solution l'électrode de platine et l'extrémité de l'électrode au calomel saturée, toutes deux reliées au millivoltmètre. On réalise le dosage potentiométrique par le sulfate cérique placé dans la burette. La courbe représentant les variations du potentiel de l'électrode de platine est représentée sur la figure E1.5.4.

■ EXPERIENCE 1.5/5

Application : dosage colorimétrique de Fe^{2+} par Ce^{4+}

Produits et matériels

– solution cérique (0,1 $mol.l^{-1}$) ; solution de sel de Mohr (0,1 $mol.l^{-1}$ environ) ; o-phénanthroline ferreuse.

– burette ; bécher ; agitateur magnétique ; barreau aimanté.

Mode opératoire

Ajouter 1 goutte d'indicateur à la solution ferreuse à doser. La solution est rouge. Ajouter la solution cérique jusqu'au changement de coloration, du rouge au bleu, qui détermine le point de fin de réaction.

□ DISCUSSION

La courbe de l'expérience 1.5/4 présente deux paliers successifs correspondant respectivement à l'oxydation des ions Fe^{2+} libres puis à celle du complexe $\{tris(o\text{-phénanthroline})\ Fe(II)\}^{2+}$.

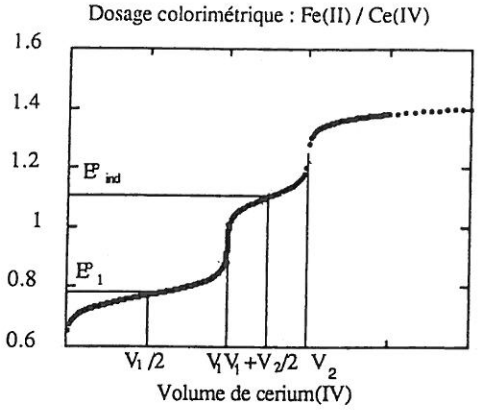

Figure E1.5.4

Le potentiel à la première demi-équivalence est proche de 0,68 V ENH, ce qui est la valeur habituelle de $E°_1$ pour le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} en milieu sulfate (cf. expérience 1.5/2 et discussions du chapitre E2, § 1 et 2).

La seconde demi-équivalence donne $E°_{ind}$ = 1,1V pour le potentiel normal du couple orthophénanthroline ferrique / orthophénanthroline ferreuse.

De plus, la connaissance des quantités de matière introduites (environ le même nombre de mole de Fe^{2+} et d'orthophénanthroline) et celle des volumes V_1 et V_2 aux équivalences ($V_1 \approx 2/3\ V_2$) permet de déterminer la stoechiométrie du complexe (trois molécules d'orthophénanthroline pour un ion du fer).

La demi équation électronique peut être symbolisée par :

$$Fe(o\text{-}phen)_3^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe(o\text{-}phen)_3^{2+}$$

bleu pâle — rouge intense

Par ailleurs, les deux complexes sont stables ; en effet :

$$Fe(o\text{-}phen)_3^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3\ o\text{-}phen \quad pK_{D2} = 17,7$$

Des valeurs de $E°_1$ et $E°_{ind}$, on peut déduire le pK de dissociation du complexe $Fe(o\text{-}phen)_3^{3+}$: $Fe(o\text{-}phen)_3^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3\ o\text{-}phen \quad pK_{D3} = 11,5$

Les résultats ci-dessus montrent que le couple $Fe(o\text{-}phen)_3^{3+}/ Fe(o\text{-}phen)_3^{2+}$ est un indicateur coloré d'oxydoréduction approprié au dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+} puisque $E°_{ind}$, qui détermine le potentiel expérimental de fin de réaction, est proche du potentiel à l'équivalence. L'exactitude du dosage nécessite que l'indicateur soit introduit en très faible quantité dans la solution à doser.