

Dosage potentiométrique à courant nul

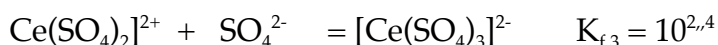
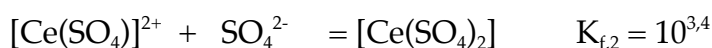
1) Les solutions

On dispose de solutions de sulfate de cérium et de sel de Mohr dans l'acide sulfurique molaire. Ces solutions sont environ décimolaires. Le titre exact de la solution de sel de Mohr est fourni.

Le pK_s de l'hydroxyde de cérium est 50,4. Déterminer le pH de précipitation pour une solution centimolaire. Justifier le fait que l'on travaille dans de l'acide sulfurique molaire.

Le E° du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} est donné dans les tables comme valant 1,72 V. En fait, en milieu sulfurique, à cause de la formation de complexes on ne mesure pas cette valeur.

Pour le Ce(IV) :



Pour le Ce(III)

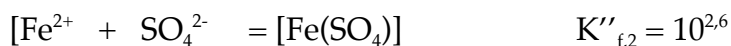
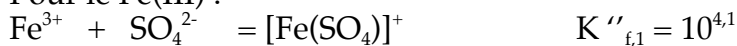


Quelle est l'espèce prépondérante dans l'acide sulfurique molaire.

Déterminer le potentiel E° lorsque $[Ce(IV)] = [Ce(III)]$ dans l'acide sulfurique molaire.

De la même façon si le E° du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} est égal à 0,77 V la valeur que l'on mesure en milieu sulfurique est différente.

Pour le Fe(III) :



Déterminer le potentiel normal apparent du couple $Fe(III)/Fe(II)$ dans ce milieu.

Écrire la réaction de dosage du Ce(IV) par le fer (II).

2) Dosage potentiométrique

Réaliser le dosage de 20 mL de la solution cérique par la solution ferreuse. Si le volume contenu dans le becher n'est pas assez grand pour immerger totalement les électrodes, on pourra ajouter de l'acide sulfurique molaire.

Remarque le tracé des courbe $i=f(E)$ se fera en même temps que ce dosage pour certaines valeurs de v .

Déterminer le titre de la solution cérique fournie.

Déterminer les E° des couples Fe(III)/Fe(II) et Ce(IV)/Ce(III) . Comparer aux valeurs trouvées précédemment. Conclusion ?

Déterminer les équations des courbes $E=f(V)$. Tracer ces courbes et superposez-les aux courbes expérimentales. Conclusion ?

3) Tracé des courbes intensité-potentiel

À l'aide d'un potentiostat, tracer les courbes intensité potentiel pour E variant de 0,05 V en 0,05 V.

- Pour la solution cérique
- Pour la solution correspondant à la demi-équivalence
- Pour la solution à l'équivalence
- Pour la solution correspondant à $v=2v_e$.

Remarque : le tracé de ces courbes est relativement long et devra être effectué sur la solution que vous êtes en train de doser dans le & 1. Si vous êtes plusieurs vous pouvez vous partager le travail et mettre vos résultats en commun.

Interpréter les courbes obtenues : signification des différentes zones, potentiels de Nernst, comparaison des courants limites de diffusion,....

Remarque : on tracera les 4 courbes sur le même graphe.

4) Dosage ampérométrique

Dans le becher introduire 20 mL de solution cérique plus la quantité nécessaire d'acide sulfurique molaire telle que les électrodes soient immergées ; disposer les électrodes, brancher le potentiostat, régler le potentiel de l'électrode de travail à la valeur choisie et noter la valeur de i lorsque l'on verse la solution de sel de Mohr. On fera une mesure en faisant varier v (volume de solution ferreuse versé) de 2 en 2 mL.

- À l'aide des courbes précédemment tracées, déterminer la valeur de E qui permet d'obtenir les meilleurs résultats. On justifiera ce choix.
- Tracer $i=f(v)$. Comparer au dosage potentiométrique.
- Si on a le temps montrer que le choix d'une « mauvaise » valeur de E ne permet pas de doser efficacement la solution.