

Courbes intensité – potentiel expérimentales

Edith Antonot – Lycée Louis Vincent (METZ)

(edith.antonot@ac-nancy-metz.fr)

Courbes intensité – potentiel expérimentales	1
1. Conditions générales d'enregistrement.....	2
2. Dosage d'une solution de Fe^{2+} par une solution de Ce^{4+}	2
2.1. Conditions expérimentales.....	2
2.2. Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$	3
2.3. Courbe tracée pour $V = V_e/2$	4
2.4. Courbe tracée pour $V = V_e$	5
2.5. Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$	6
2.6 Faisceau complet	7
2.6. Remarques	7
3. Dosage d'une solution de Fe^{2+} par une solution de MnO_4^-	8
3.1. Conditions expérimentales.....	8
3.2. Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$	8
3.3. Courbe tracée pour $V = V_e/2$	9
3.4. Courbe tracée pour $V = V_e$	9
3.5. Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$	9
3.6. Faisceau complet	9
3.7. Remarques	9
4. Dosage d'une solution de Fe^{2+} par une solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	9
4.1. Conditions expérimentales.....	9
4.2. Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$	9
4.3. Courbe tracée pour $V = V_e/2$	9
4.4. Courbe tracée pour $V = V_e$	9
4.5. Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$	9
4.6. Faisceau complet	9
4.7. Remarques	9
5. Dosage d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate	9
5.1. Conditions expérimentales.....	9
5.2. Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$	9
5.3. Courbe tracée pour $V = V_e/2$	9
5.4. Courbe tracée pour $V = V_e$	9
5.3. Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$	9
5.4. Faisceau complet	9
5.5. Remarques	9
6. Bibliographie	9

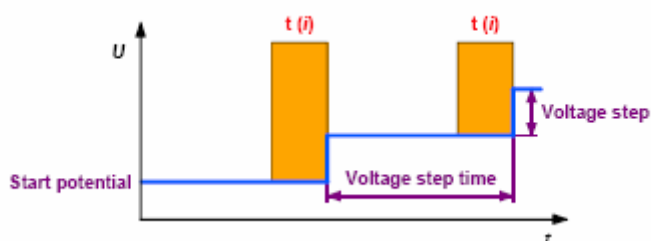
1. Conditions générales d'enregistrement

Les courbes ont été enregistrées sur un poste de voltampérométrie Metrohm VA Computrace 757 équipé :

- d'une électrode de travail tournante à disque de platine (vitesse de rotation 600 tours/min)
- d'une électrode auxiliaire de platine
- d'une électrode de référence au calomel (solution de remplissage : $(K^+ + Cl^-)$ à 3 mol.L^{-1})

Les solutions sont « dégazées » par barbotage de diazote (pour chasser le dioxygène dissous).

Le mode de mesure utilisé est la « voltampérométrie à courant continu » (*DC ou en anglais Sampled Direct Current Voltammetry*): on fait varier la tension U appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence comme représenté ci-dessous (fonction en escalier) et on mesure l'intensité du courant i pour chaque palier :



La vitesse de balayage a été choisie à 10 mV/s (soit *voltage step* : 8 mV et *voltage step time* : $0,8 \text{ s}$) sauf pour le faisceau de courbes intensité potentiel tracé pour le dosage diiode – thiosulfate où elle a été réduite à 5 mV/s (soit *voltage step* : 4 mV et *voltage step time* : $0,8 \text{ s}$): en effet le précédent réglage conduisait à des pics parasites.

Chaque faisceau de courbes est constitué :

- de la courbe intensité potentiel tracée pour un volume de titrant versé égal à 0 mL
- de la courbe intensité potentiel tracée pour un volume de titrant versé égal à $V_e/2$
- de la courbe intensité potentiel tracée pour un volume de titrant versé égal à V_e
- de la courbe intensité potentiel tracée pour un volume de titrant versé égal à $3 V_e/2$

V_e étant le volume de titrant versé à l'équivalence.

Chaque courbe représente l'intensité du courant i circulant à l'électrode de travail en fonction de la tension U entre cette électrode de travail et l'électrode de référence.

Sur le faisceau de courbes i - E , la courbe tracée pour $V = V_e$ apparaît en rouge.

2. Dosage d'une solution de Fe^{2+} par une solution de Ce^{4+}

2. 1. Conditions expérimentales

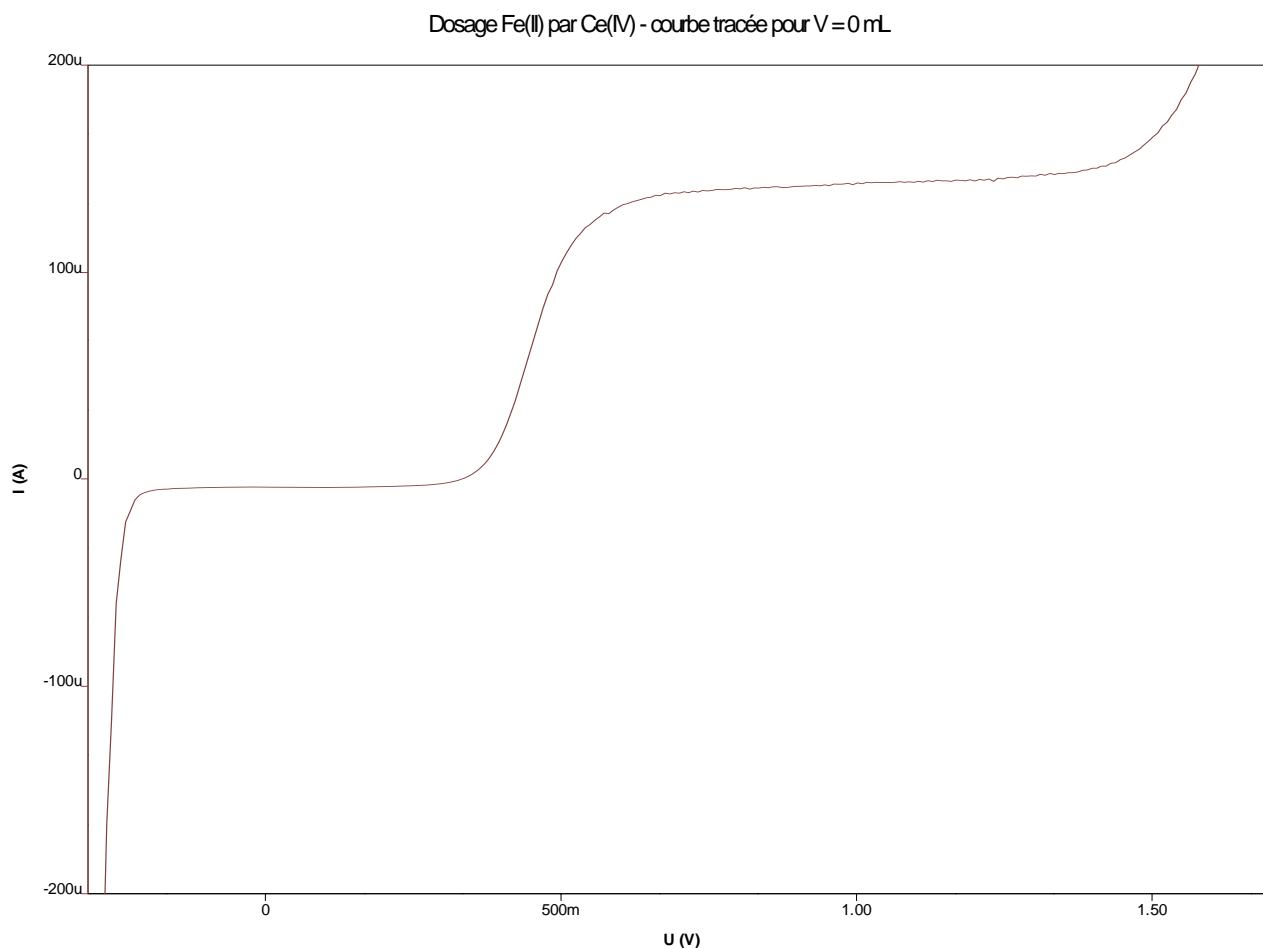
Le vase à réaction contient initialement :

- 5 mL d'une solution de Fe^{2+} à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution de sel de Mohr légèrement acidifiée à l'acide sulfurique) ;
- 25 mL environ d'électrolyte – support : solution d'acide sulfurique au $1/10^{\text{ème}}$ (c'est-à-dire solution commerciale à 96% en masse diluée au $1/10^{\text{ème}}$ v/v).

La solution titrante est une solution de Ce^{4+} à $4,79 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution de sulfate de cérium et d'ammonium en milieu acide sulfurique).

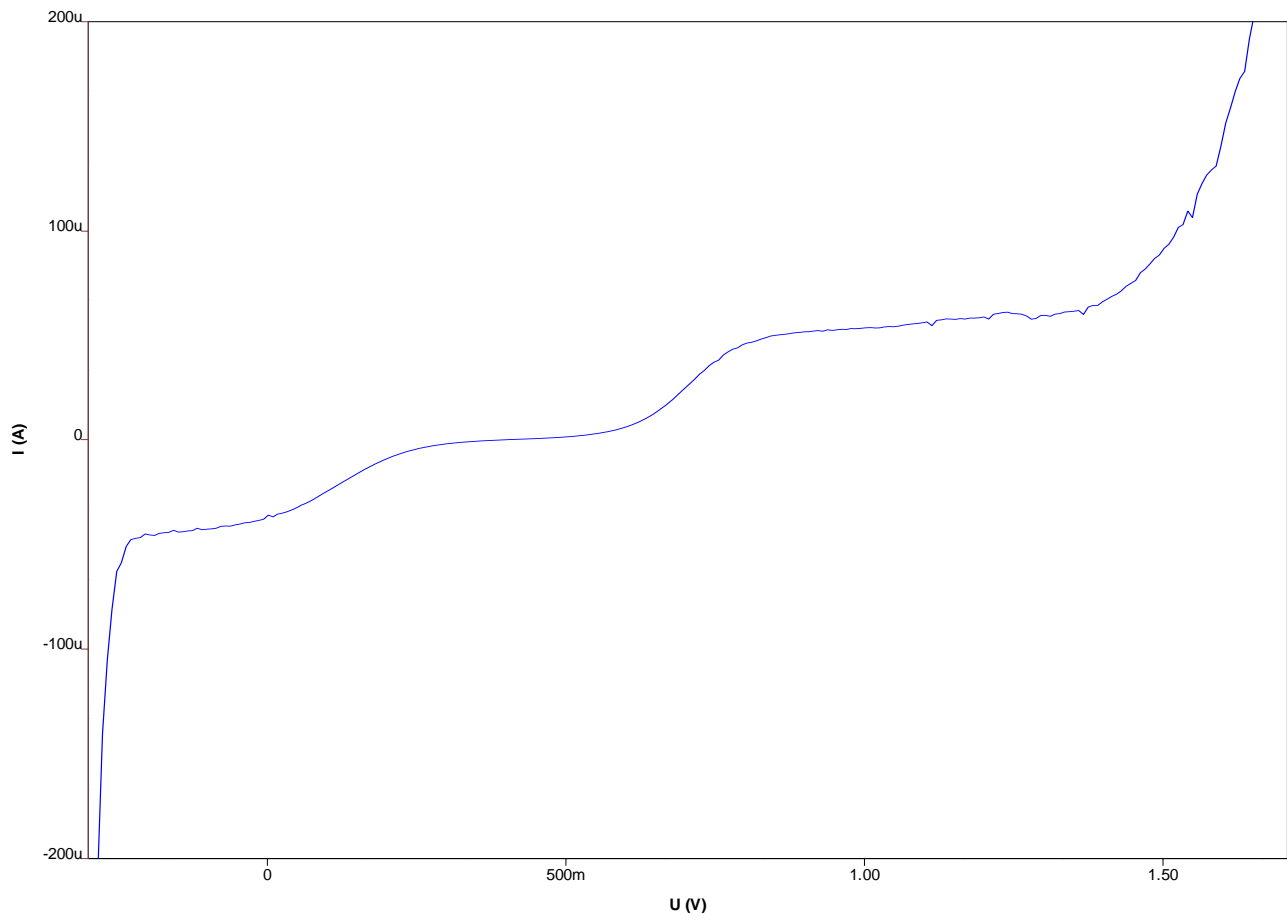
L'intensité varie de -200 à $+200 \mu\text{A}$. La tension $U = E_{\text{ind}} - E_{\text{Ref}}$ varie de $-0,30 \text{ V}$ à $+1,70 \text{ V}$.

2.2. Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$



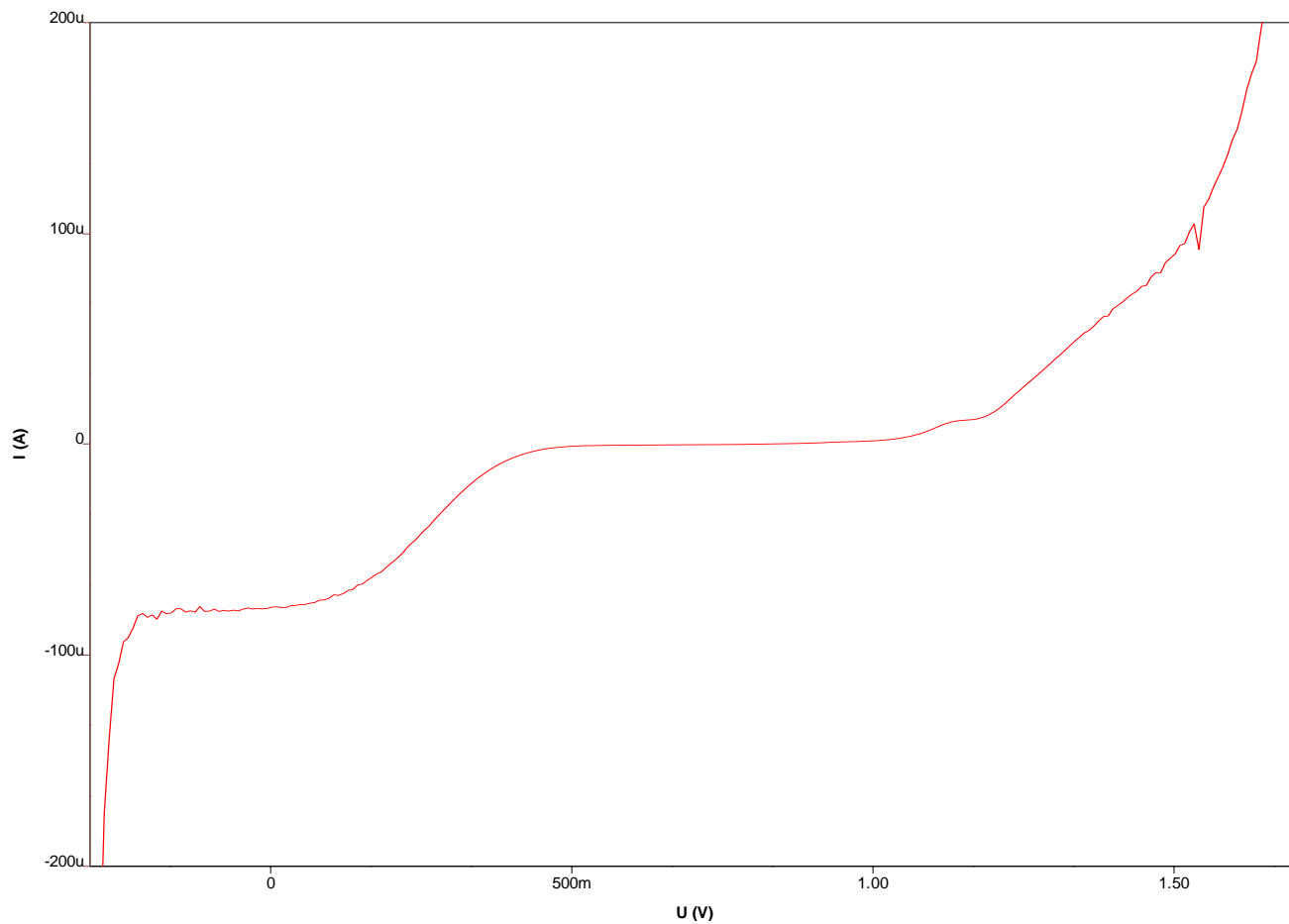
2.3. Courbe tracée pour $V = V_e/2$

Dosage Fe(II) par Ce(IV) - courbe tracée pour $V = V_e/2$

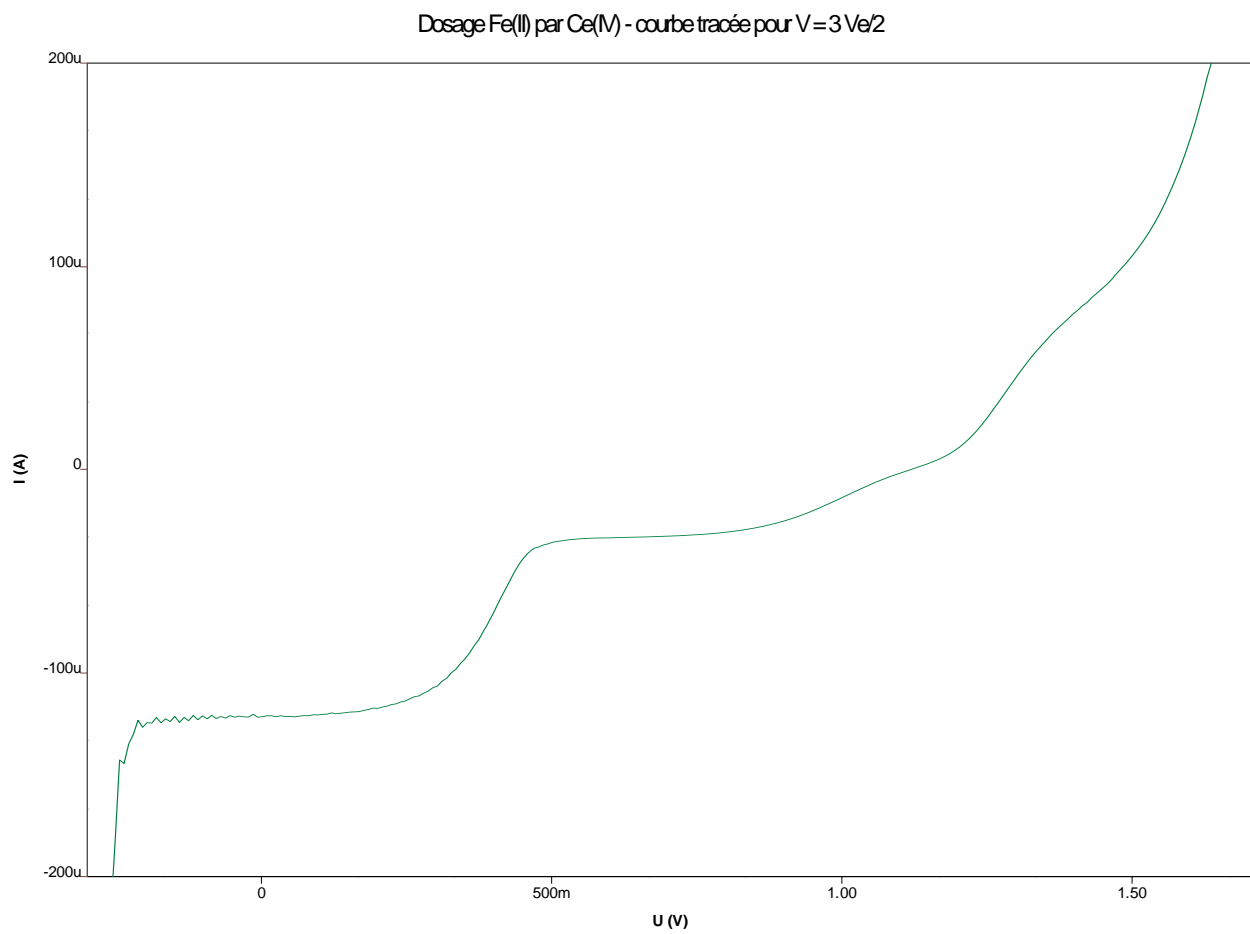


2.4. Courbe tracée pour $V = V_e$

Dosage Fe(II) par Ce(IV) - courbe tracée pour $V = V_e$

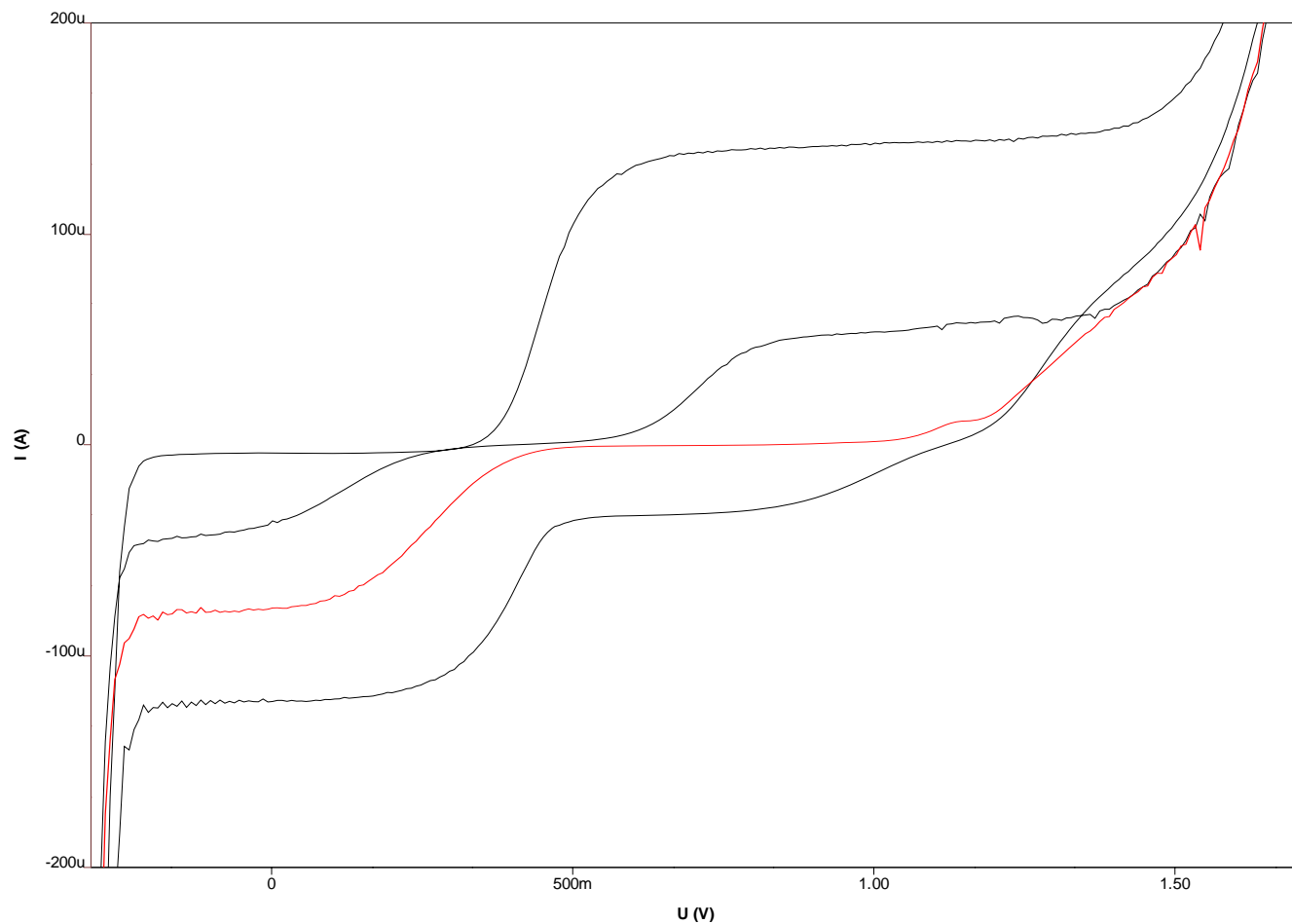


2.5. Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$



2.6 Faisceau complet

Faisceau de courbes i-E tracé pour le dosage Fe(II) par Ce(IV)



2.6. Remarques

En raison de la proximité du mur d'oxydation de l'eau, la vague d'oxydation de Ce^{3+} est difficile à détecter et n'apparaît clairement que pour $V = 3 V_{\text{e}}/2$.

3. Dosage d'une solution de Fe^{2+} par une solution de MnO_4^-

3.1. Conditions expérimentales

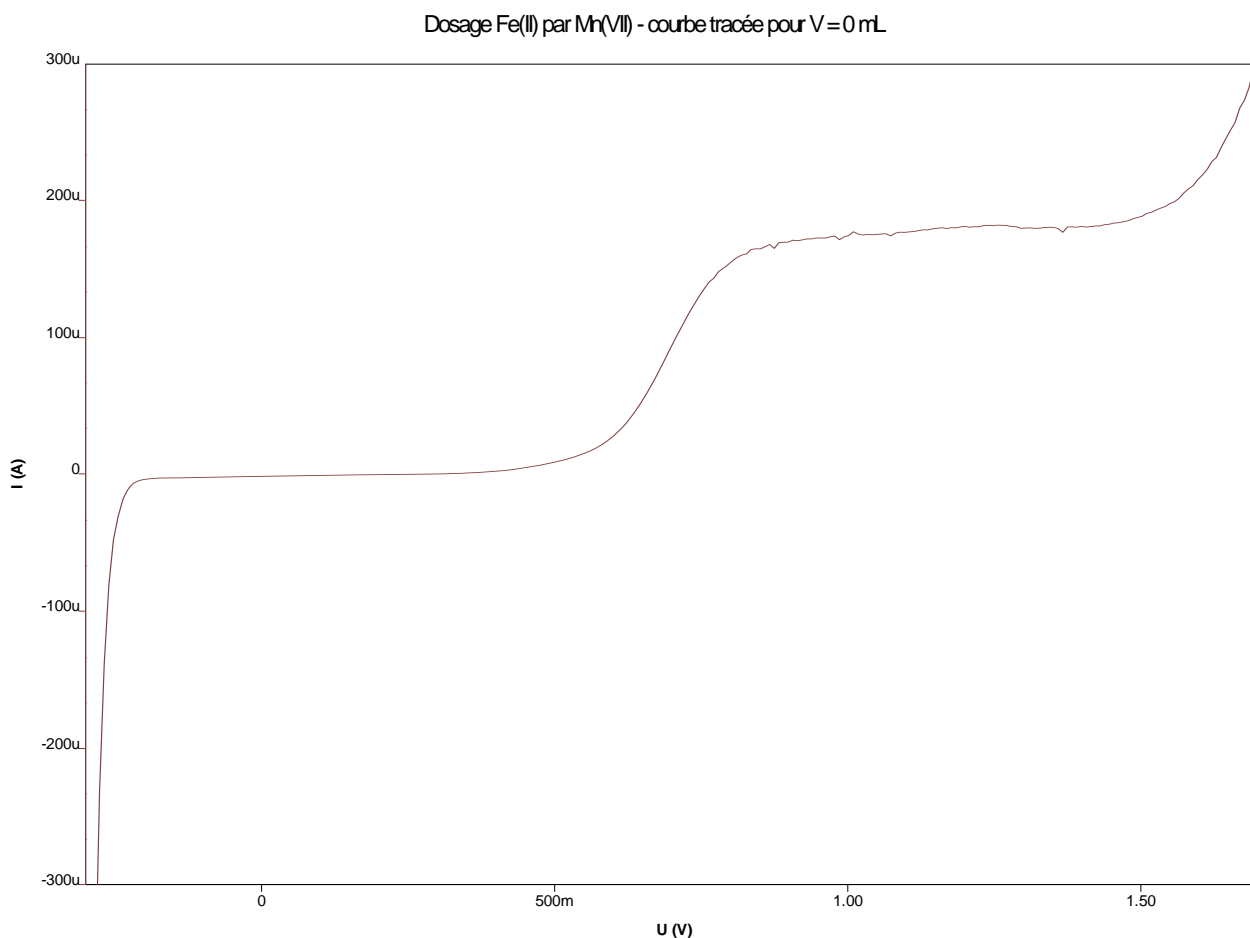
Le vase à réaction contient initialement :

- 10 mL d'une solution de Fe^{2+} à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution de sel de Mohr légèrement acidifiée à l'acide sulfurique)
- 35 mL environ d'électrolyte – support : 25 mL de solution d'acide sulfurique au $1/10^{\text{ème}}$ (c'est-à-dire solution commerciale à 96 % en masse diluée au $1/10^{\text{ème}}$ v/v) et 15 mL d'acide phosphorique au $1/3$ (c'est-à-dire solution commerciale à 96 % en masse diluée au $1/10^{\text{ème}}$ v/v)

La solution titrante est une solution de MnO_4^- à $2,10 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution de permanganate de potassium légèrement acidifiée à l'acide sulfurique).

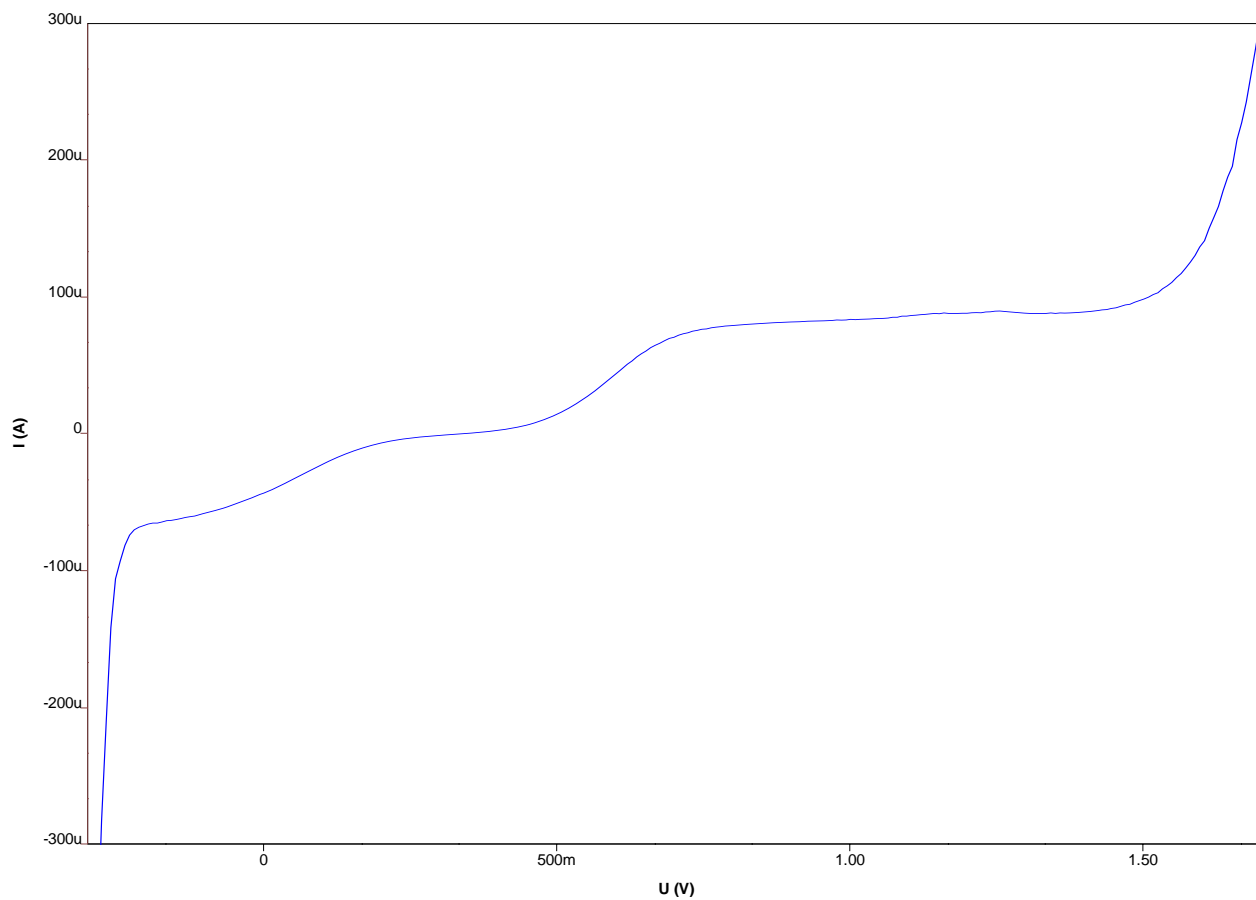
L'intensité varie de -300 à $+300 \mu\text{A}$. La tension $U = E_{\text{ind}} - E_{\text{Ref}}$ varie de $-0,30 \text{ V}$ à $+1,70 \text{ V}$.

3.2. Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$



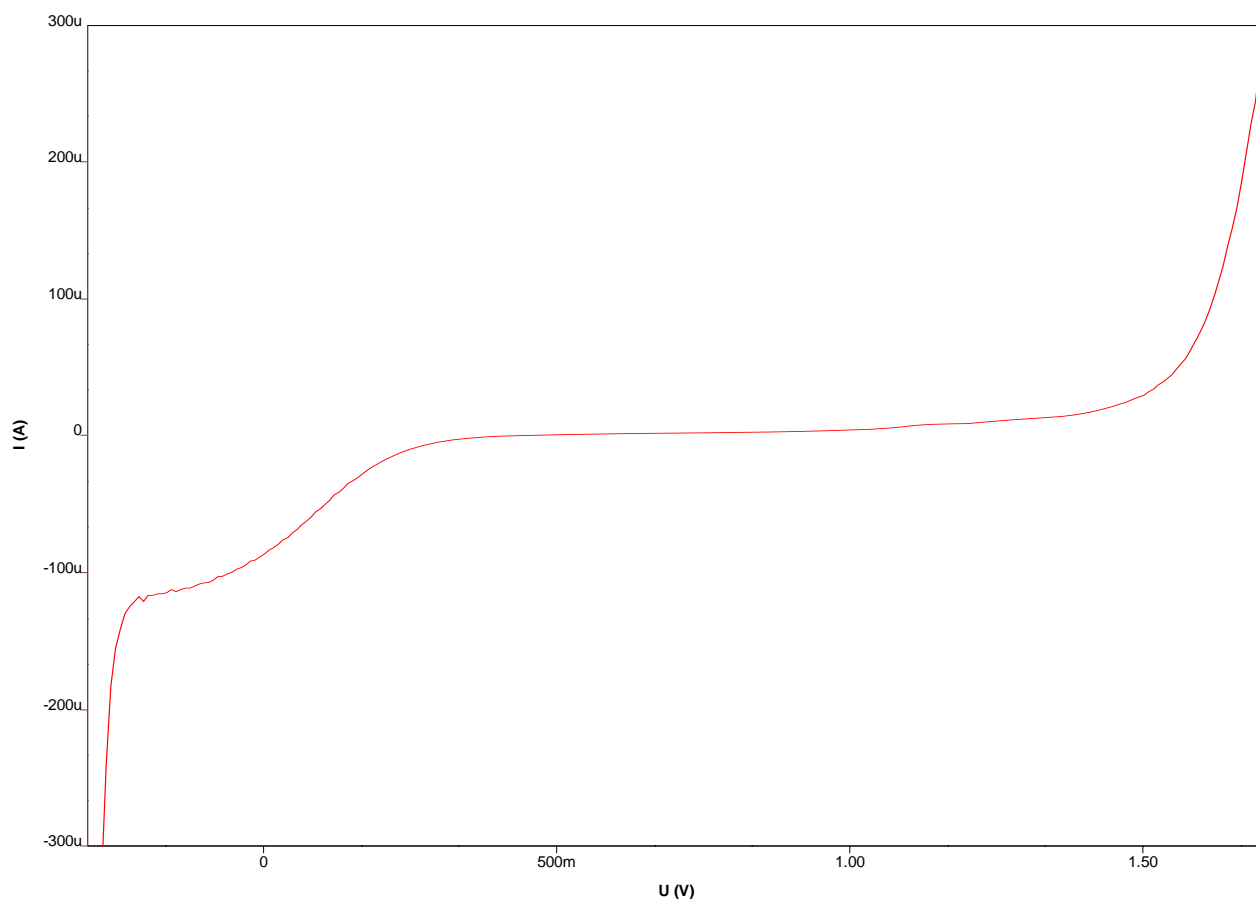
3.3. Courbe tracée pour $V = V_e/2$

Dosage Fe(II) par Mn(VII) - courbe tracée pour $V = V_e/2$



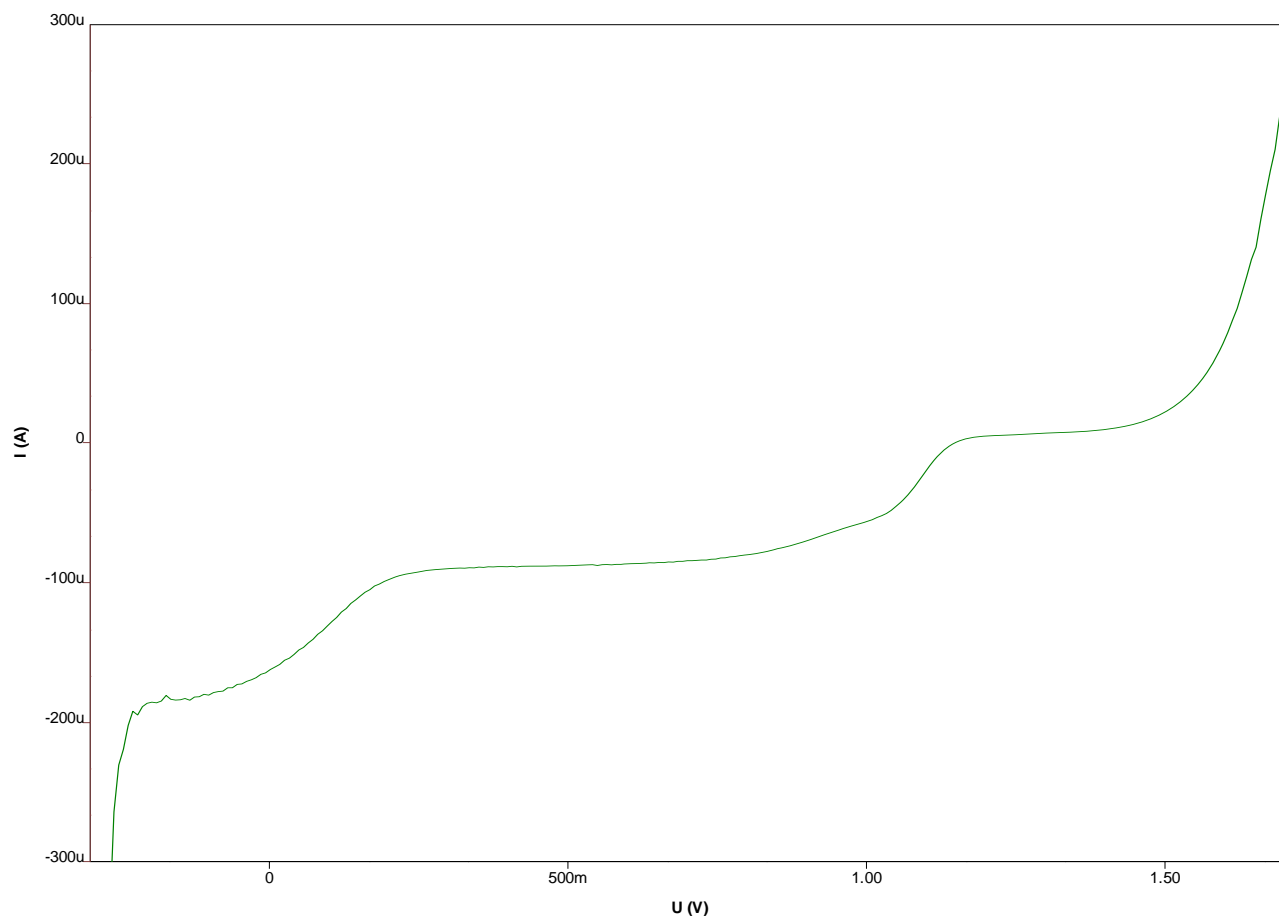
3.4. Courbe tracée pour $V = V_e$

Dosage Fe(II) par Mn(VII) - courbe tracée pour $V = V_e$



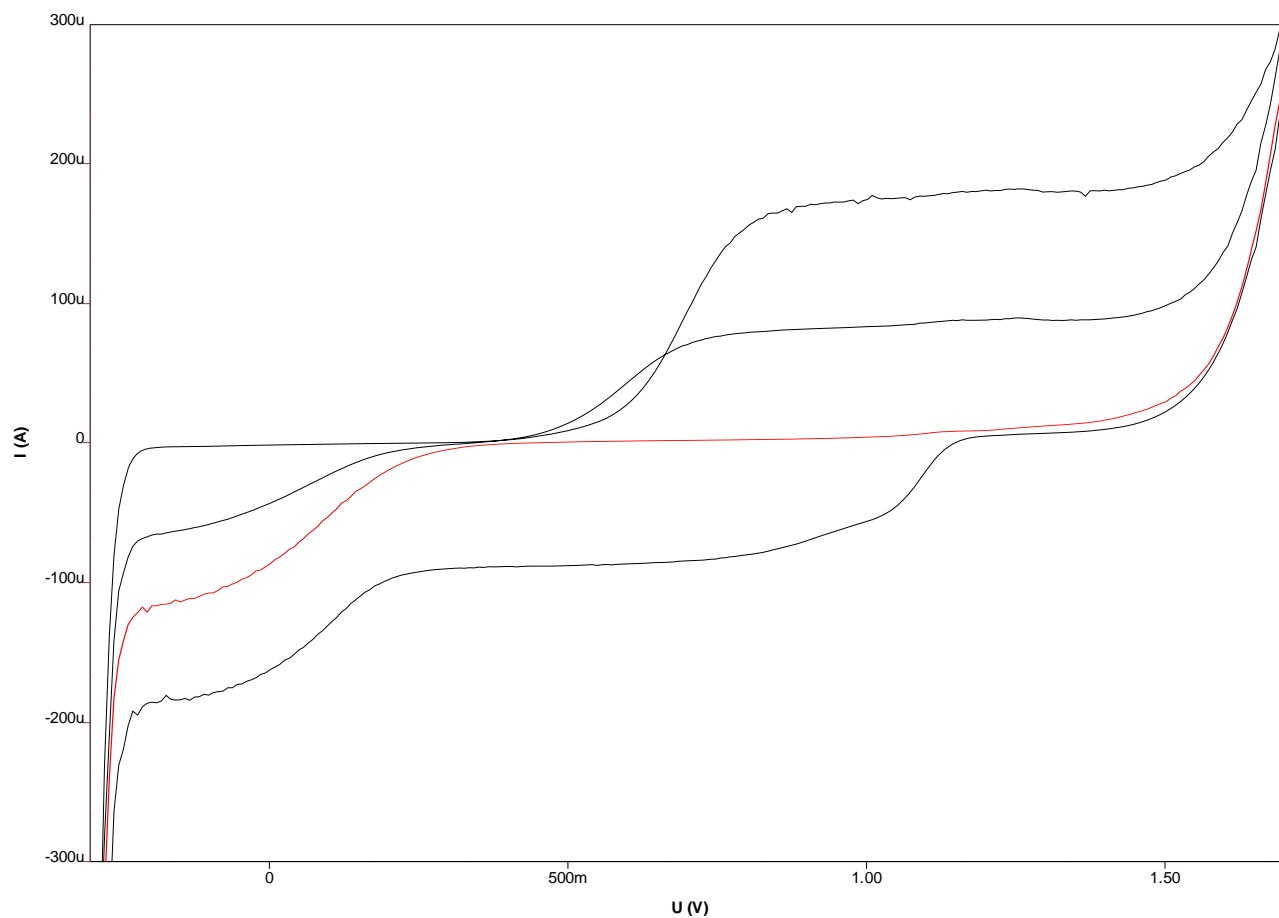
3.5. Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$

Dosage Fe(II) par Mn(VII) - courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$



3.6. Faisceau complet

Faisceau de courbes i-E tracé pour le dosage Fe(II) par Mn(VII)



3.7. Remarques

L'ion Mn^{2+} n'est pas électroactif.

4. Dosage d'une solution de Fe^{2+} par une solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

4.1. Conditions expérimentales

Le vase à réaction contient initialement :

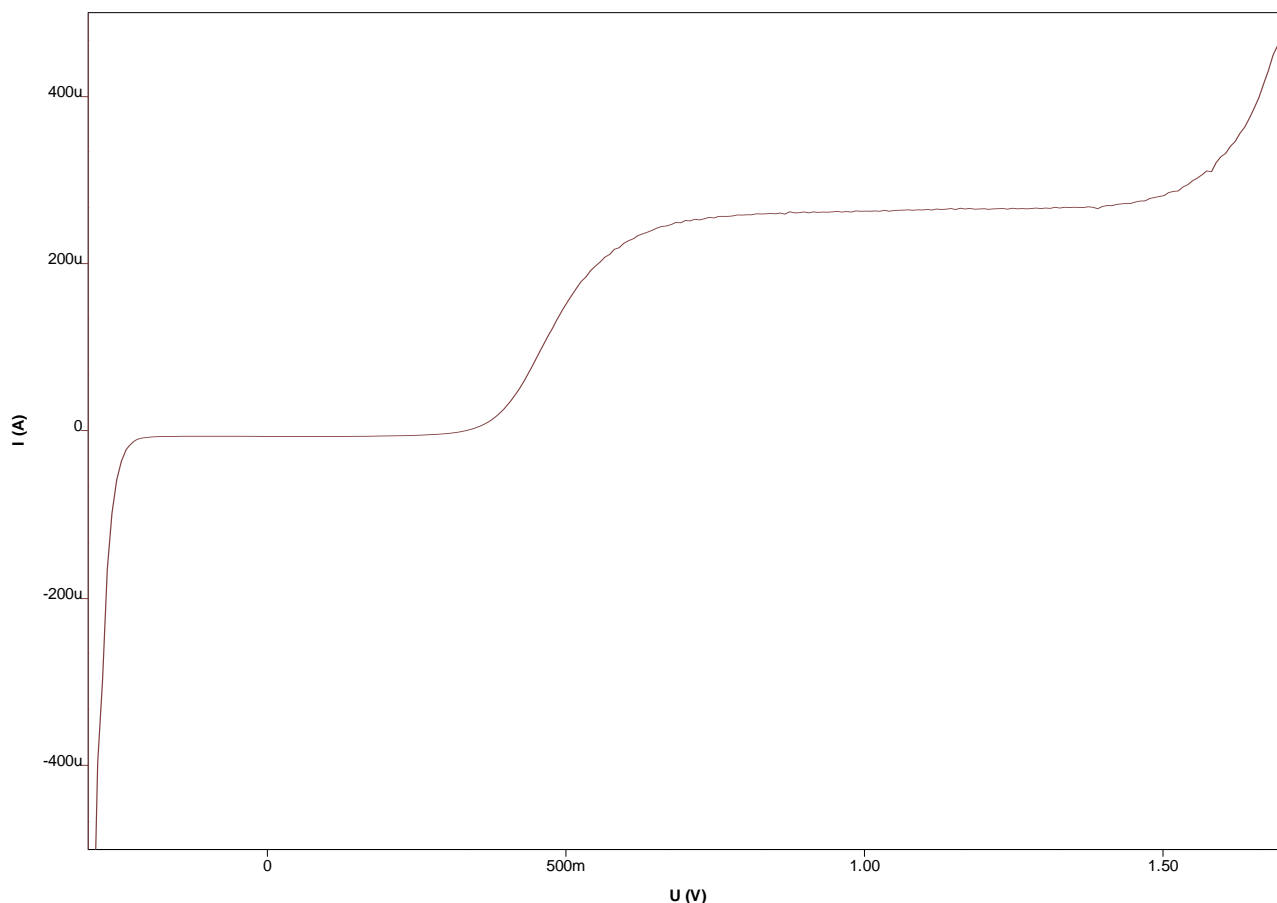
- 10 mL d'une solution de Fe^{2+} à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution de sel de Mohr légèrement acidifiée à l'acide sulfurique)
- 25 mL environ d'électrolyte – support : solution d'acide sulfurique au $1/10^{\text{ème}}$ (c'est-à-dire solution commerciale à 96 % en masse diluée au $1/10^{\text{ème}}$ v/v)

La solution titrante est une solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à $2,01 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution de dichromate de potassium).

L'intensité varie de -500 à $+500 \mu\text{A}$. La tension $U = E_{\text{ind}} - E_{\text{Ref}}$ varie de $-0,30 \text{ V}$ à $+1,70 \text{ V}$.

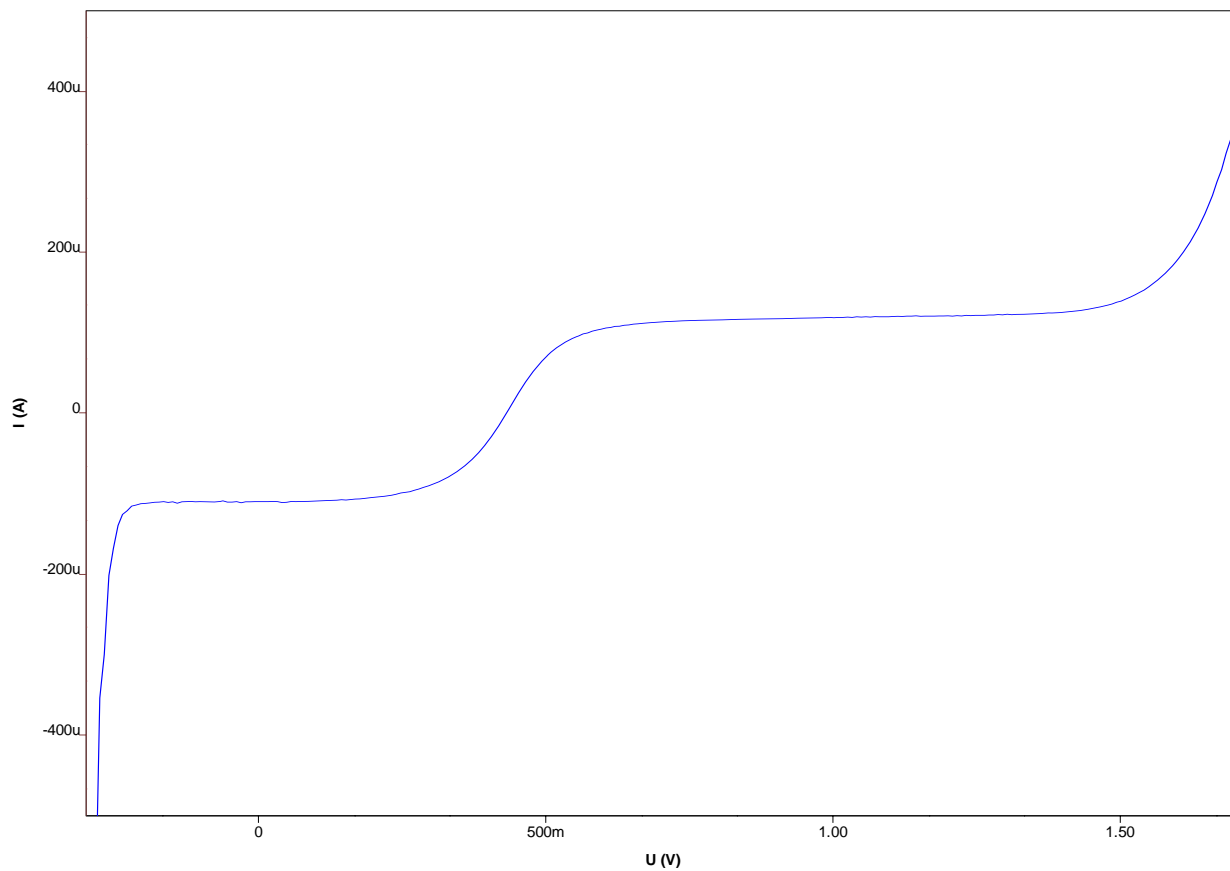
4.2. Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$

Dosage de Fe(II) par Cr(VI) - courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$



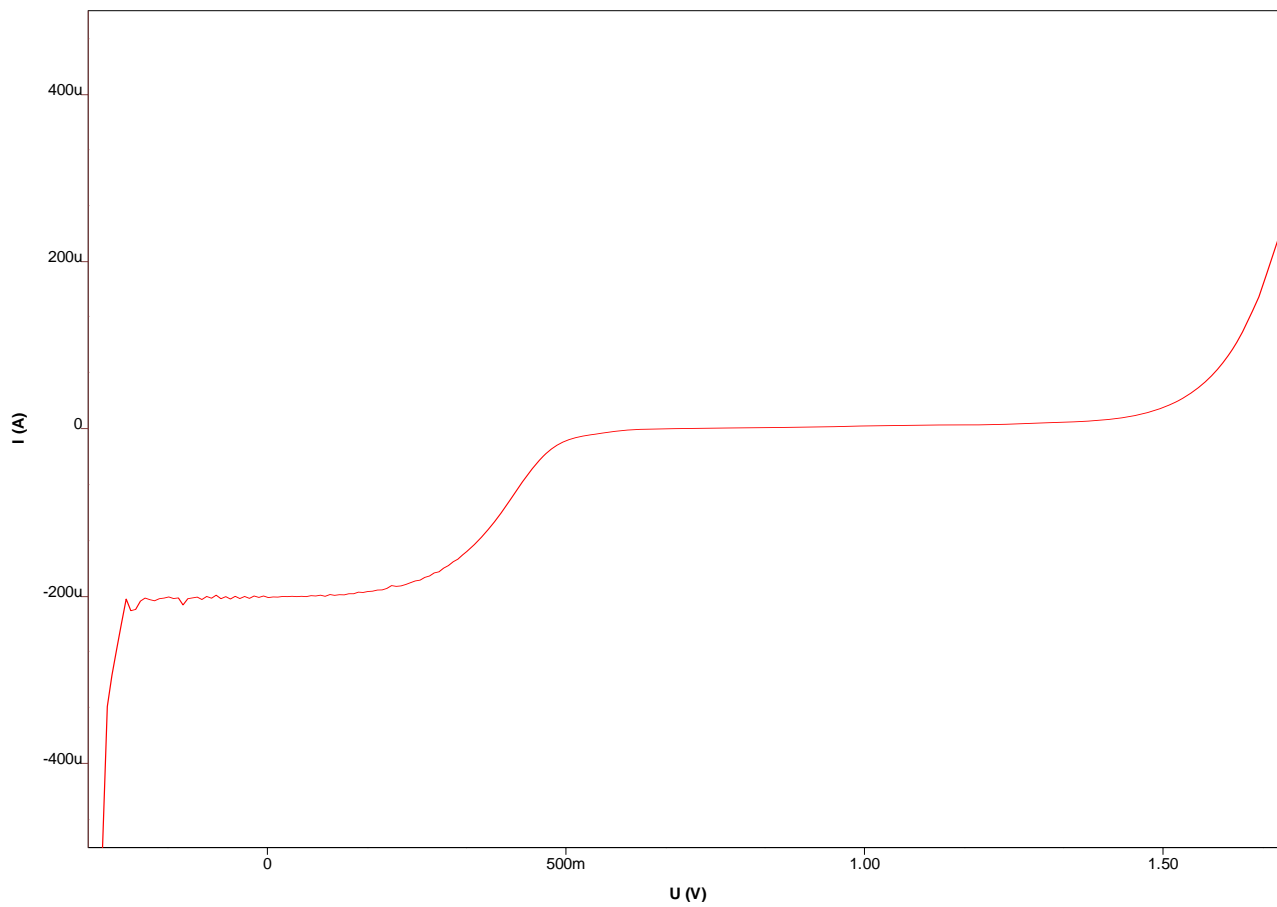
4.3. Courbe tracée pour $V = V_e/2$

Dosage de Fe(II) par Cr(VI) - courbe tracée pour $V = V_e/2$



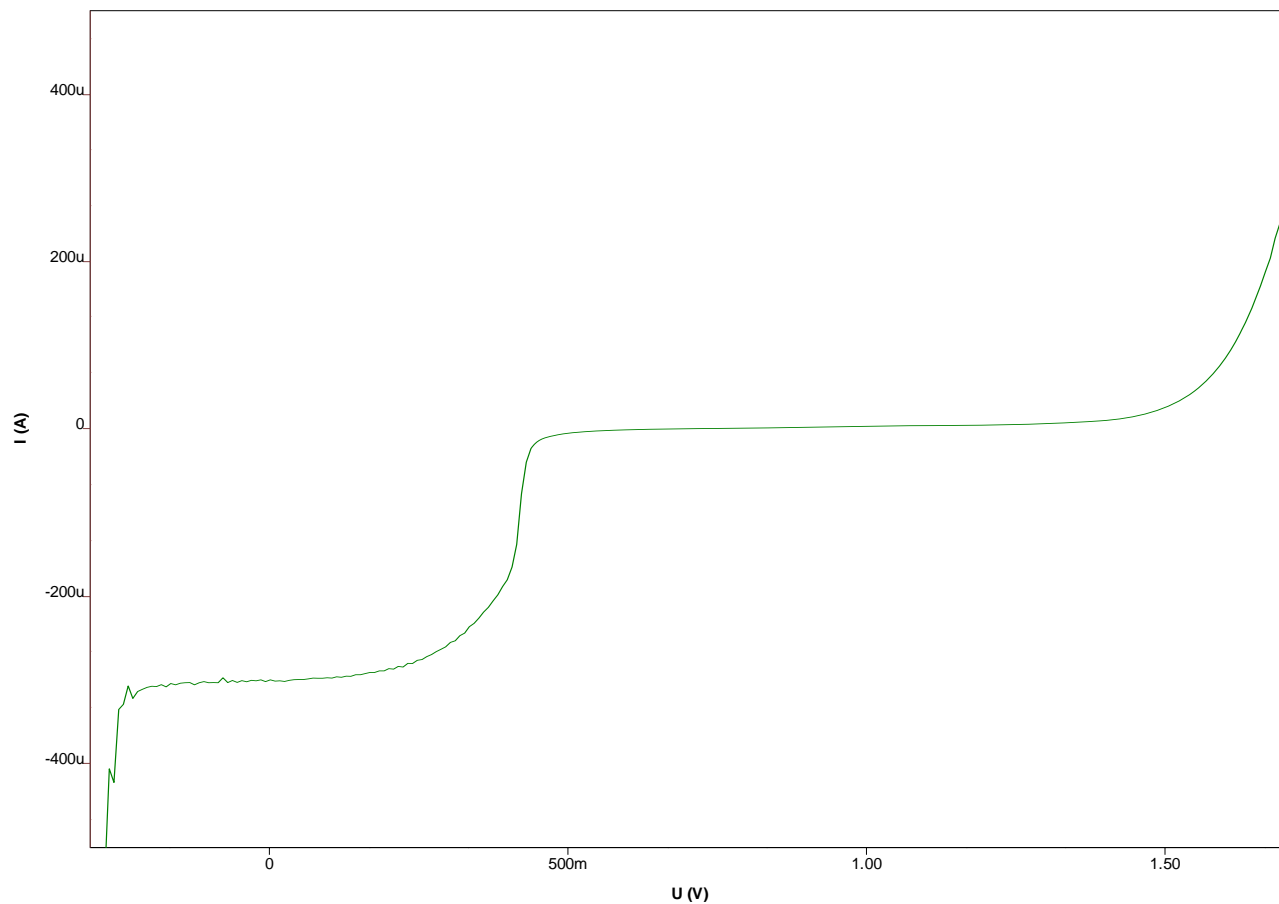
4.4. Courbe tracée pour $V = V_e$

Dosage de Fe(II) par Cr(VI) - courbe tracée pour $V = V_e$



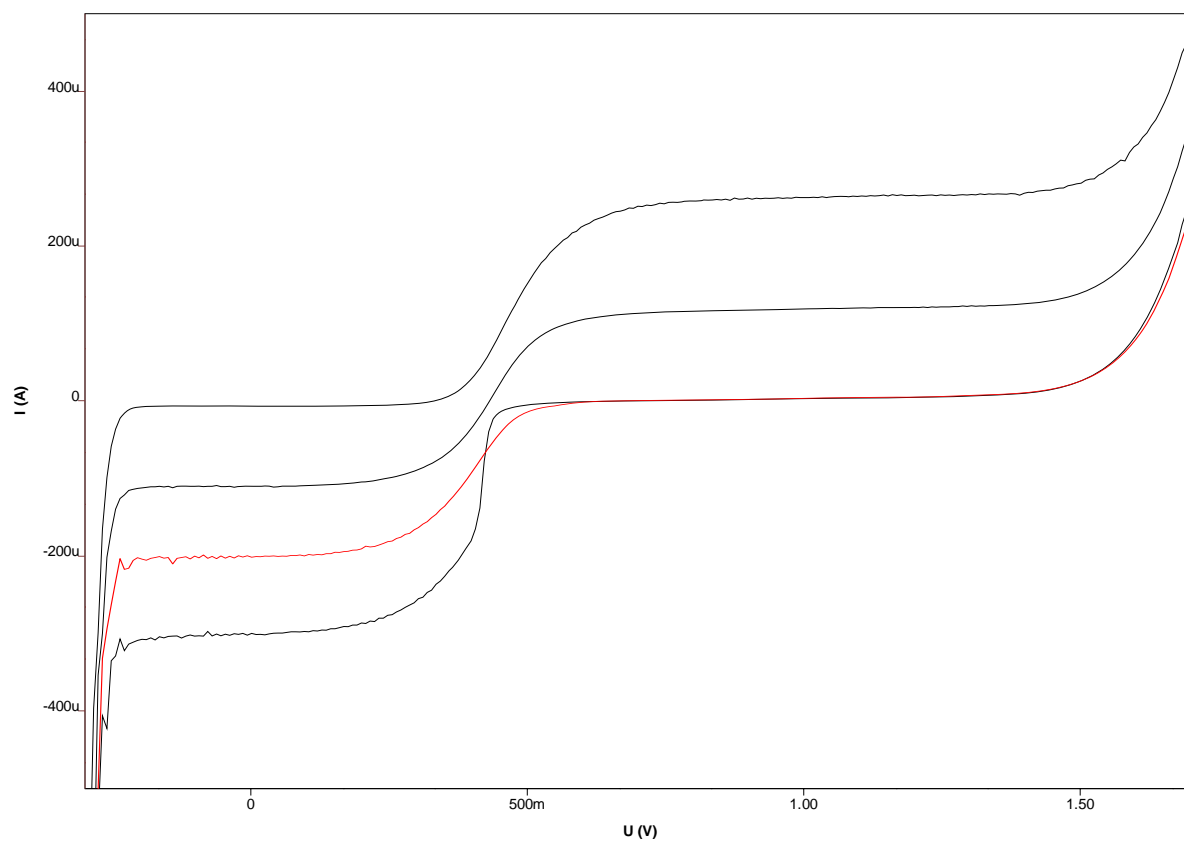
4.5. Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$

Dosage de Fe(II) par Cr(VI) - courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$



4.6. Faisceau complet

Faisceau de courbes i-E tracé pour le dosage de Fe(II) par Cr(VI)



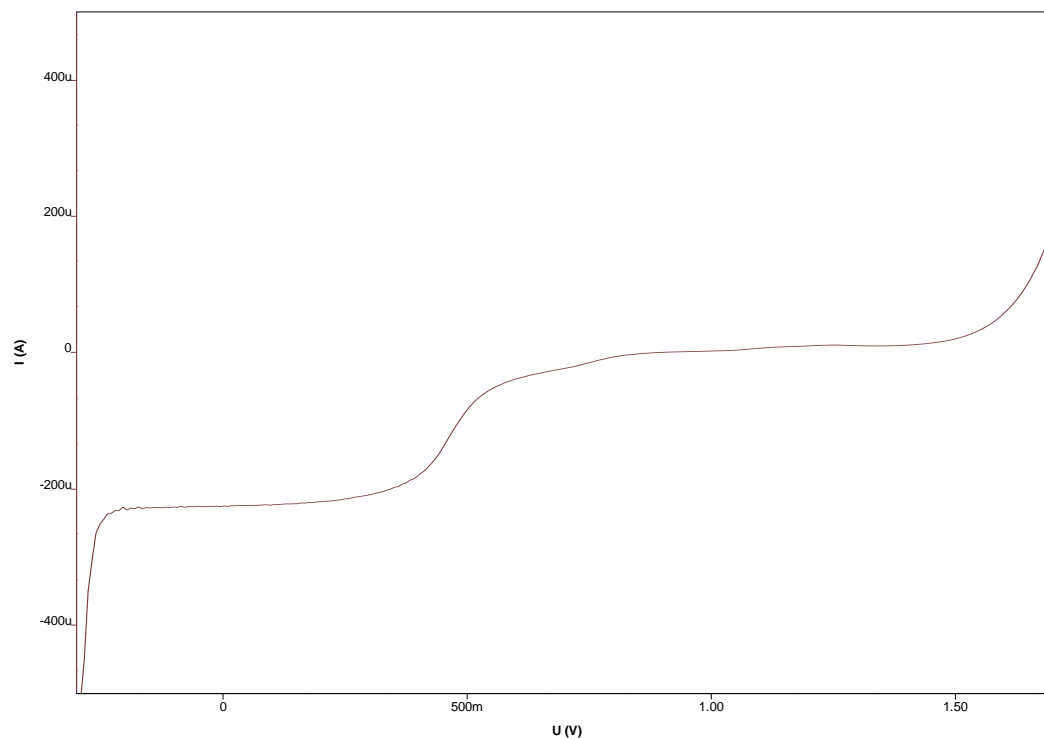
4.7. Remarques

L'ion Cr^{3+} n'est pas électroactif.

En comparant les courbes tracées pour $V = 0$ et $V = 3 \text{ V}_s/2$, on constate que la vague de réduction de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ apparaît dans le même domaine de potentiel que celle de l'ion Fe^{3+} (forte surtension).

Cette observation est confortée par le tracé de la courbe $i - E$ d'une solution contenant 5 mL de solution de dichromate de potassium à $2,01 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 25 mL environ de solution d'acide sulfurique au $1/10^{\text{ème}}$.

Coube i-E d'une solution de dichromate de potassium en milieu sulfurique



5. Dosage d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate

5.1. Conditions expérimentales

Le vase à réaction contient initialement :

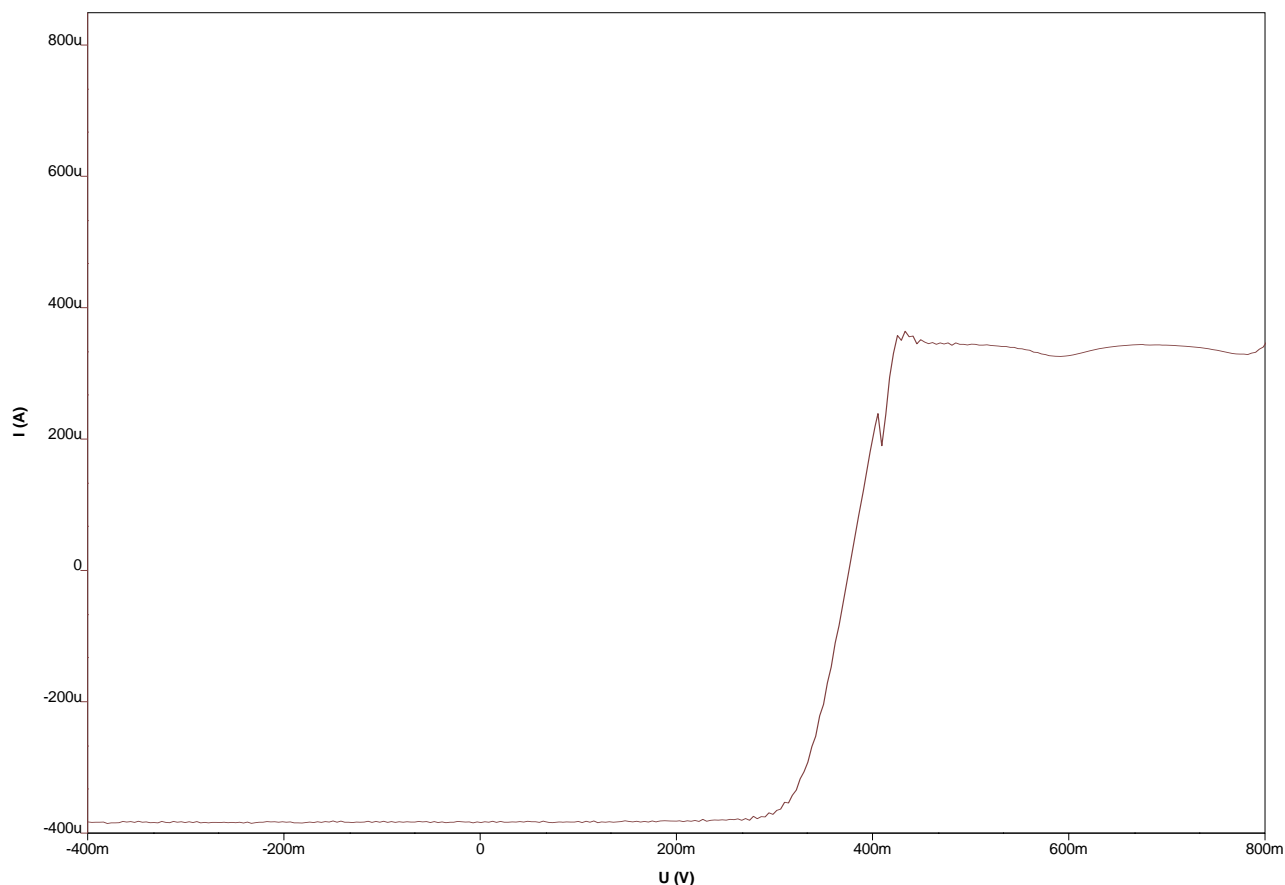
- 10 mL d'une solution de diiode à $4,80 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (solution préparée dans de l'iodure de potassium à 50 g.L^{-1})
- 25 mL environ d'électrolyte – support : solution de nitrate de potassium à 1 mol.L^{-1}

La solution titrante est une solution de thiosulfate de sodium à $0,103 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'intensité varie de -400 à $+850 \mu\text{A}$. La tension $U = E_{\text{ind}} - E_{\text{Ref}}$ varie de $+0,80 \text{ V}$ à $-0,50 \text{ V}$.

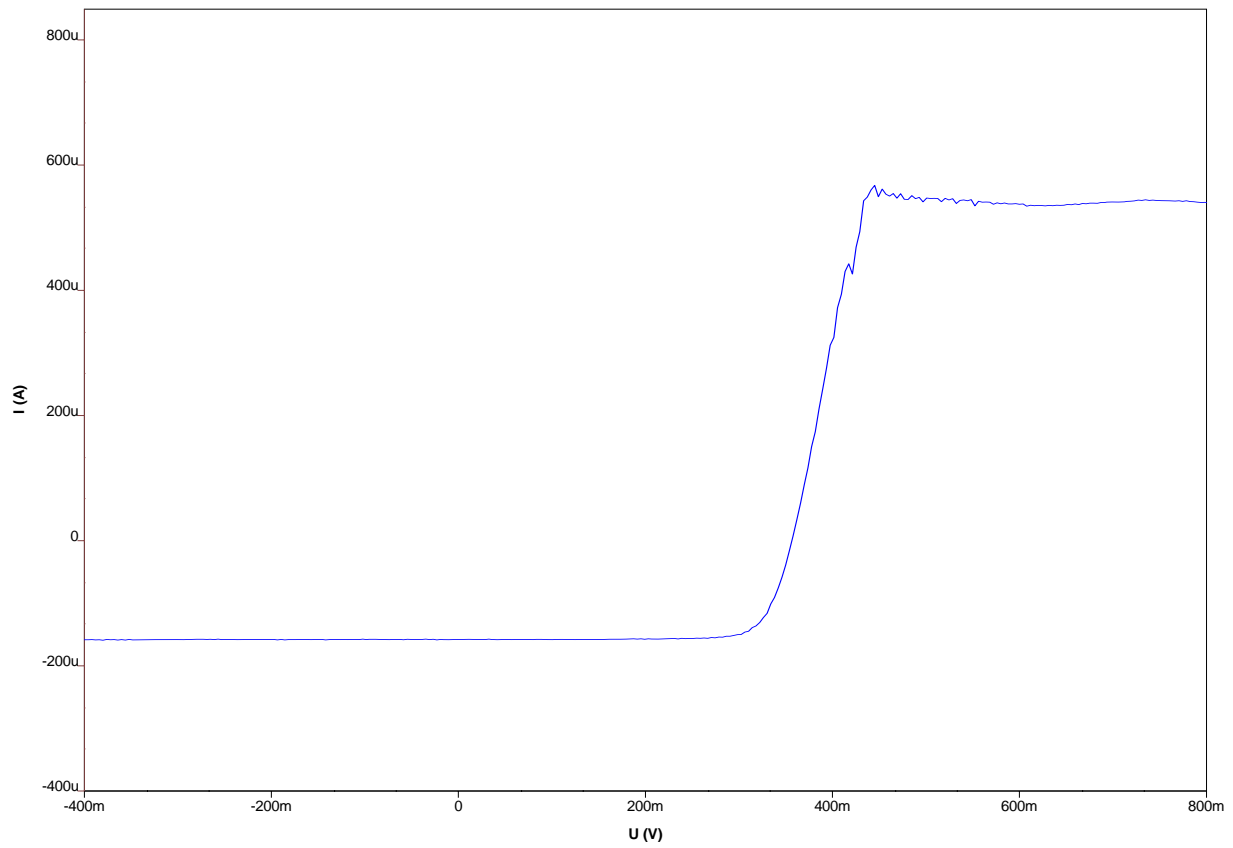
5.2. Courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$

Dosage du diiode par thiosulfate - courbe tracée pour $V = 0 \text{ mL}$



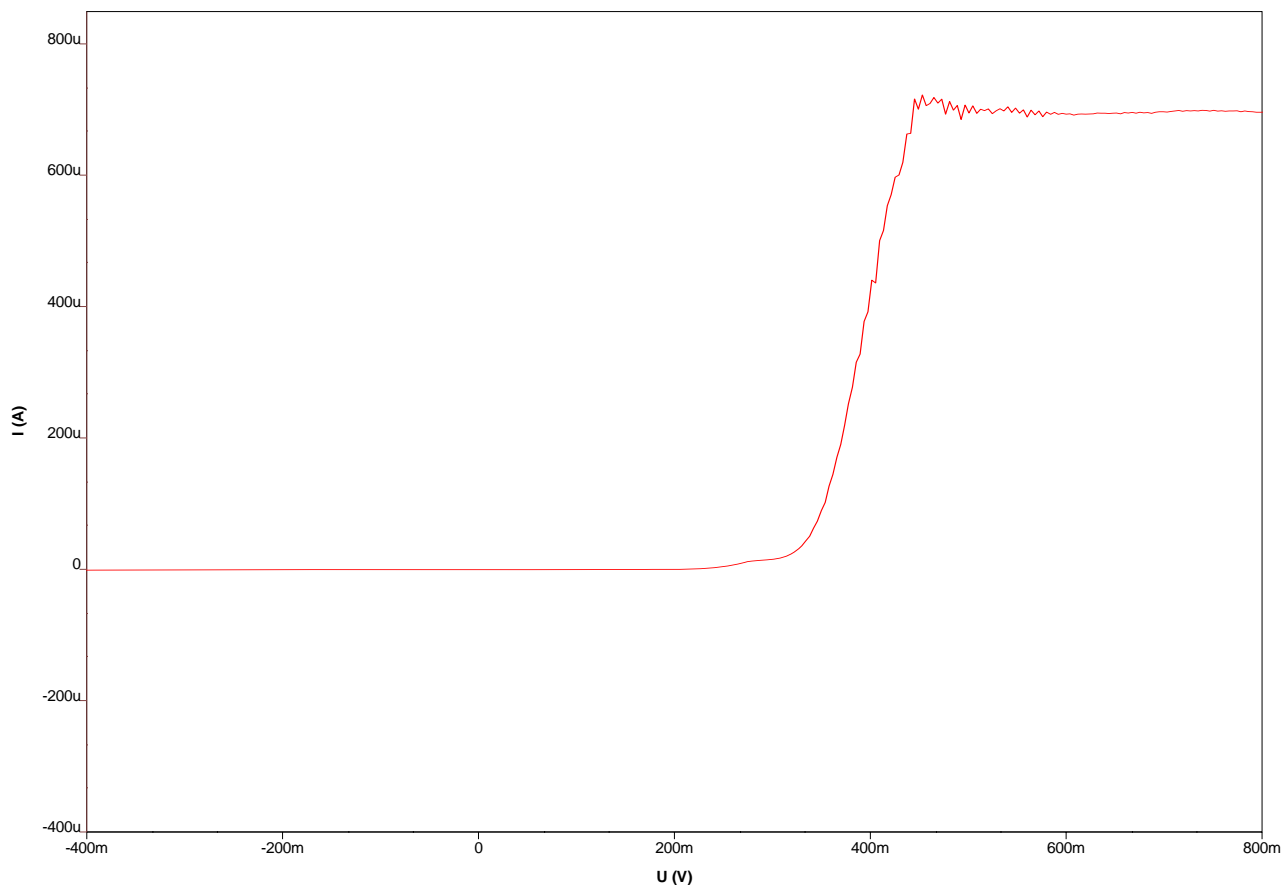
5.3. Courbe tracée pour $V = V_e/2$

Dosage du diode par thiosulfate - courbe tracée pour $V = V_e/2$



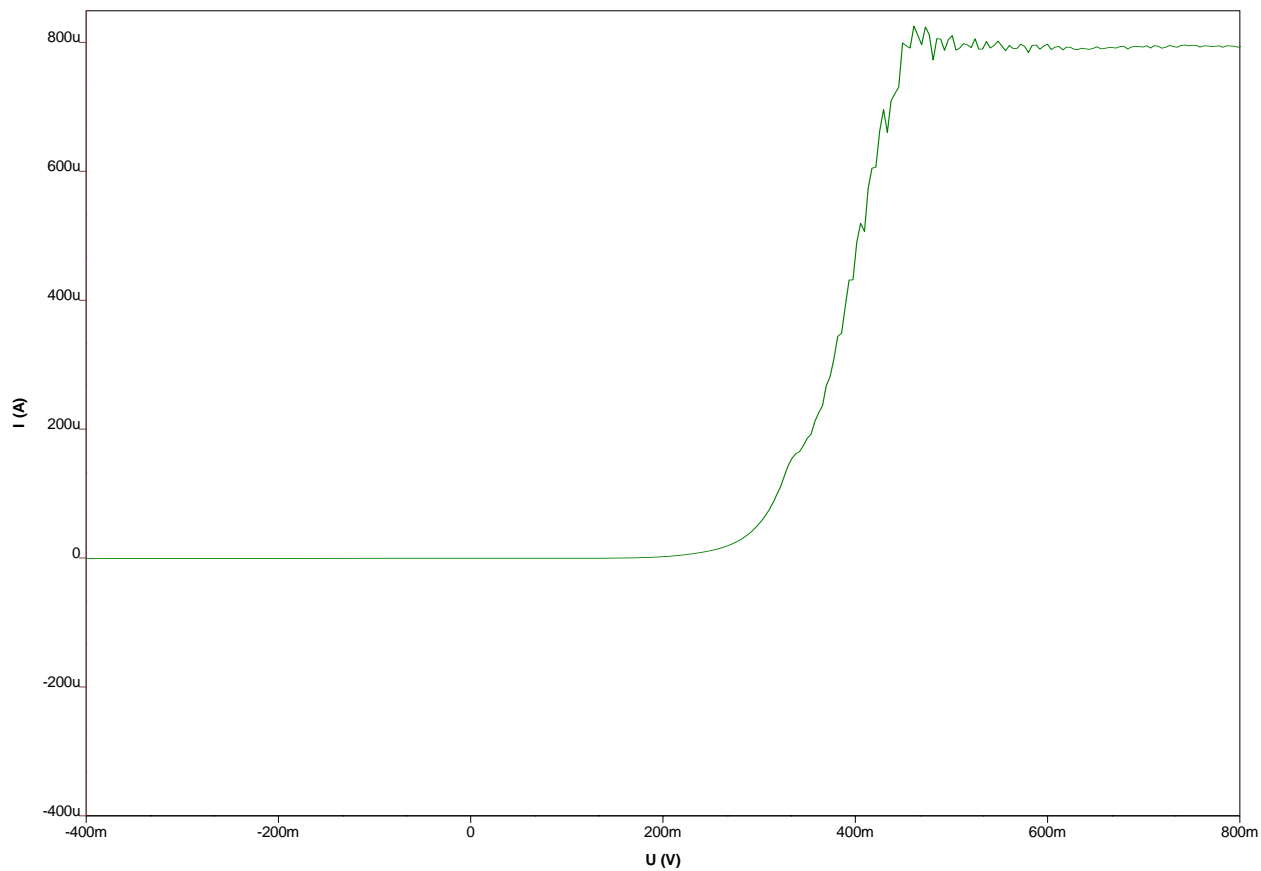
5.4. Courbe tracée pour $V = V_e$

Dosage du diode par thiosulfate - courbe tracée pour $V = V_e$



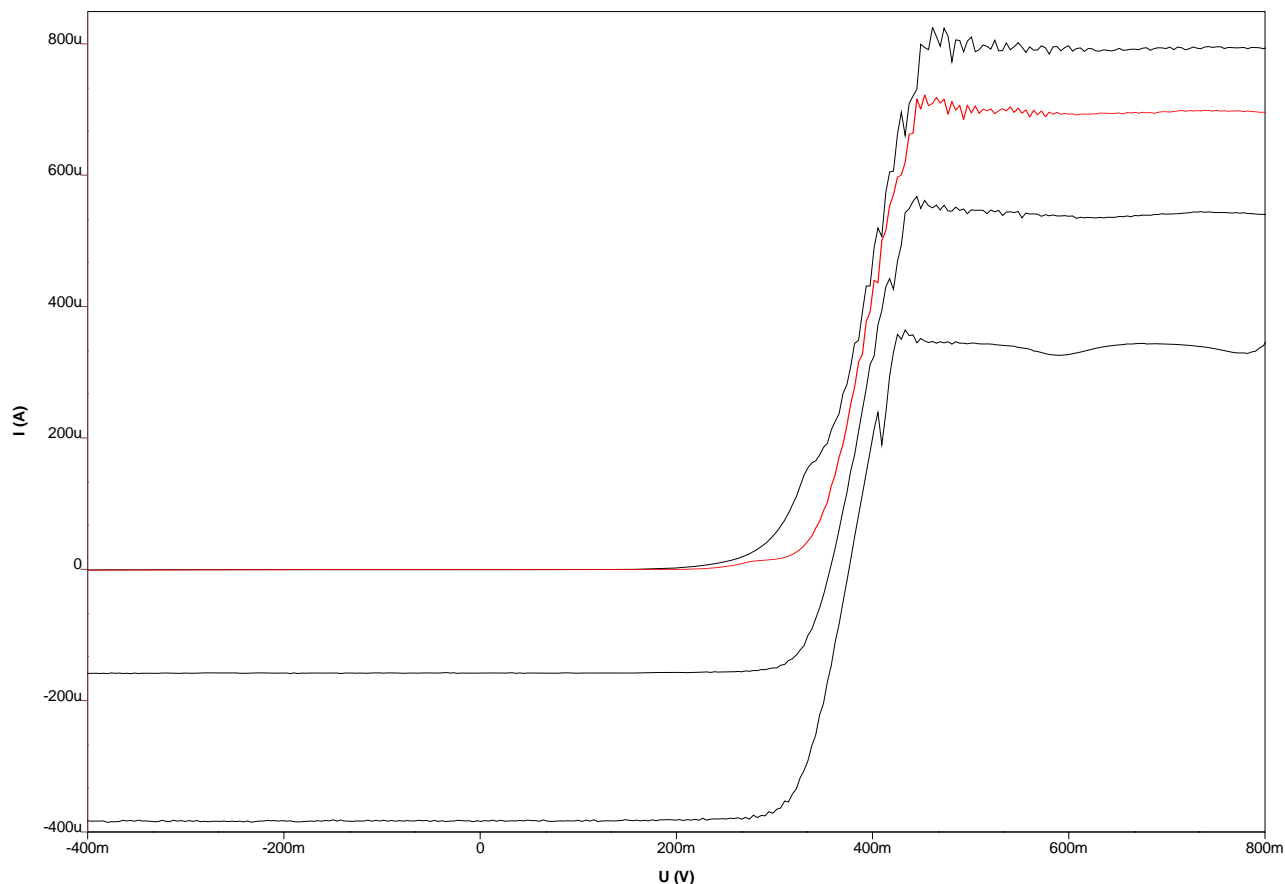
5.3. Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$

Dosage du diode par thiosulfate - courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$



5.4. Faisceau complet

Faisceau de courbes i-E tracé pour pour le dosage du diode par thiosulfate



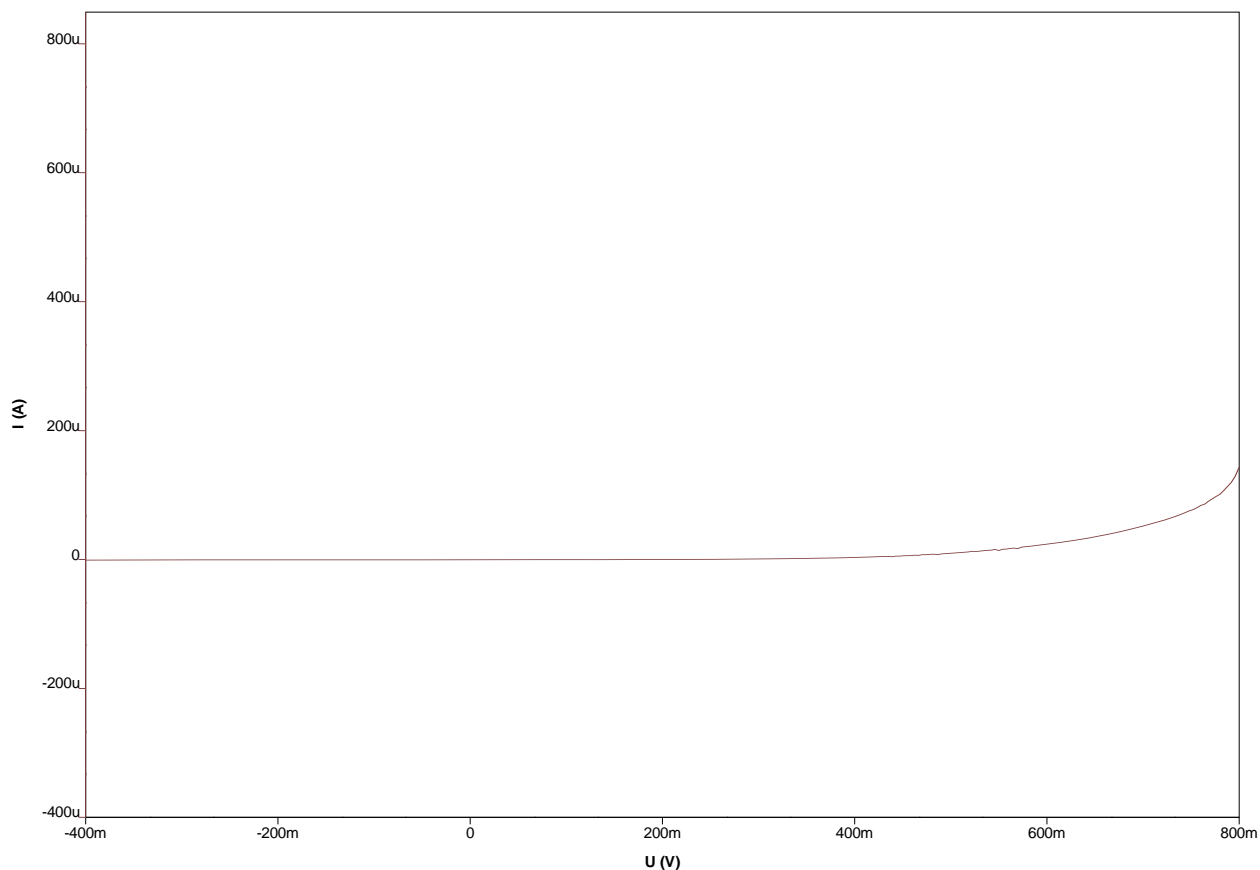
5.5. Remarques

On constate que les seules espèces électroactives sont le diode (sous forme d'ions triiodure I_3^-) et les ions iodure.

En effet les ions tétrathionate ne sont pas électroactifs (pas de vague de réduction). Les ions thiosulfate ne le sont pas non plus. L'augmentation de la hauteur de la vague d'oxydation des ions iodure entre la courbe correspondant à l'équivalence et celle correspondant à $V = 3 V_e/2$ ne peut pas s'expliquer par l'intervention des ions thiosulfate.

La courbe i-E d'une solution contenant 5 mL de la solution de thiosulfate de sodium et 25 mL de solution de nitrate de potassium à 1 mol.L^{-1} , enregistrée dans les mêmes conditions que le faisceau précédent) se présente d'ailleurs comme suit :

Courbe i-E d'une solution de thiosulfate de sodium en milieu nitrate de potassium



L'augmentation du courant pour U proche de 800 mV s'explique par l'approche du mur d'oxydation de l'eau.

L'augmentation de la hauteur de la vague d'oxydation des ions iodure entre la courbe correspondant à l'équivalence et celle correspondant à $V = 3 V_e/2$ pourrait être due à une modification du coefficient de diffusion de l'ion iodure.

6. Bibliographie

- Electrochimie analytique et réactions en solution (tome 2) de B. Trémillon aux éditions Masson
- Chimie analytique de Skoog, West et Holler aux éditions de Boeck Université
- Courbes i-E expérimentales : IUFM Pays de la Loire, université d'Angers : http://ead.univ-angers.fr/~capespc/index.php?rubrique=chimie&sous_rubrique=oxydoreduction&page=montage&numero=19