

# **Voltampérogrammes**

## **Courbes intensité – potentiel expérimentales**

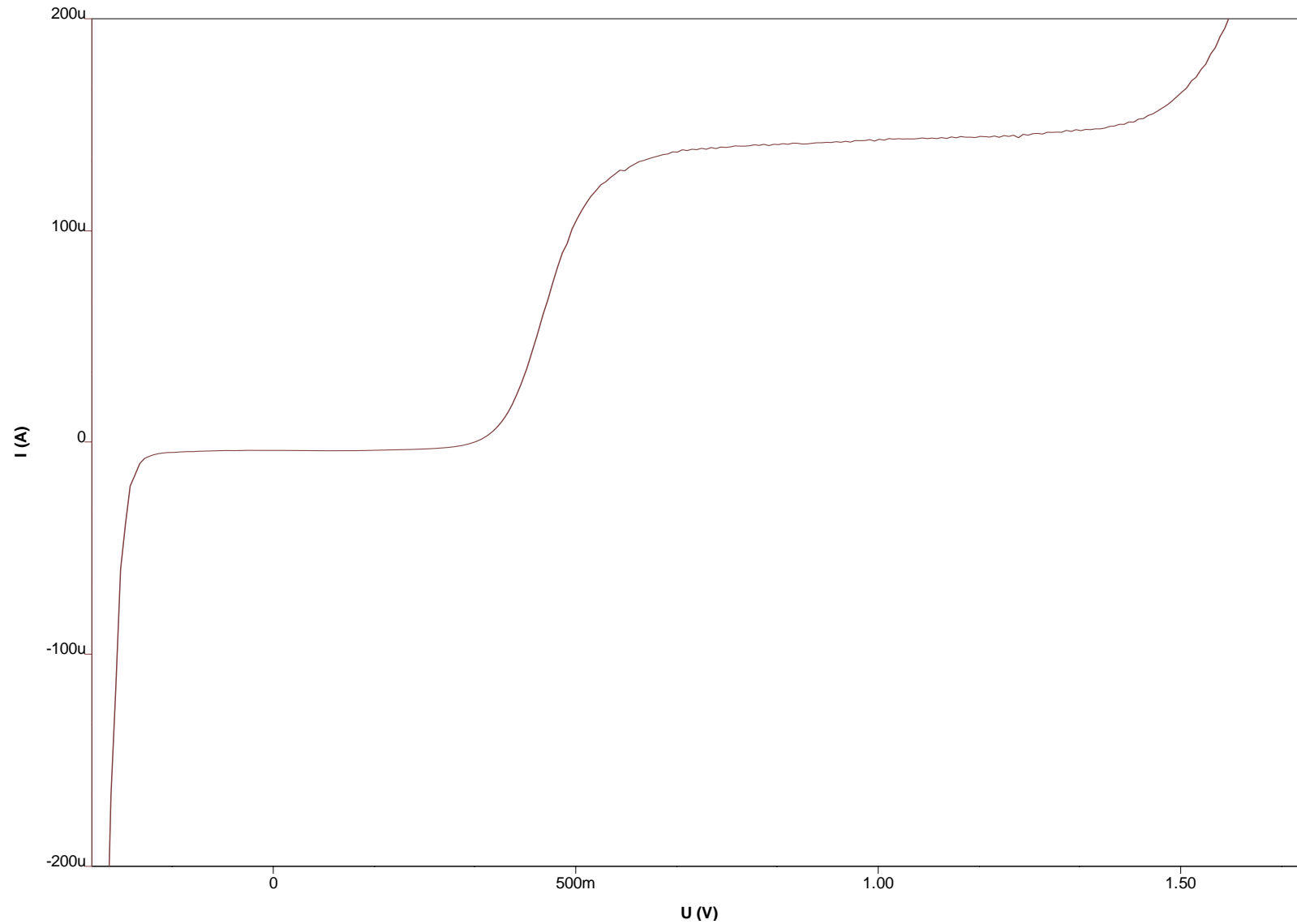
Edith Antonot – Lycée Louis  
Vincent (METZ)

# ***Dosage d'une solution de $Fe^{2+}$ par une solution de $Ce^{4+}$***

- 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  $+1,70 \text{ V}$ .
- **Remarque.** 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  $V = 3 V_e/2$ .

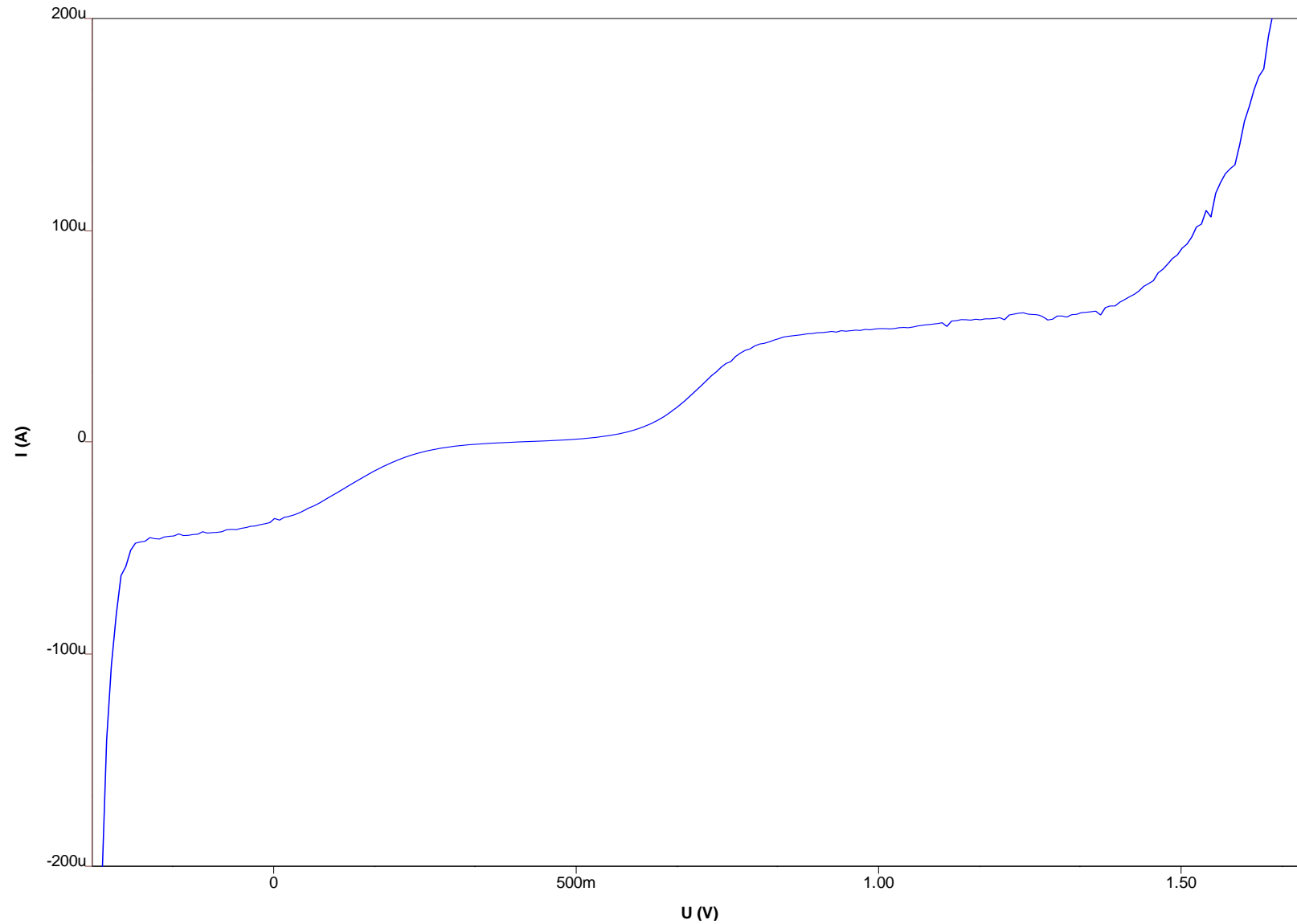
# Courbe tracée pour V = 0 mL

Dosage Fe(II) par Ce(IV) - courbe tracée pour V = 0 mL



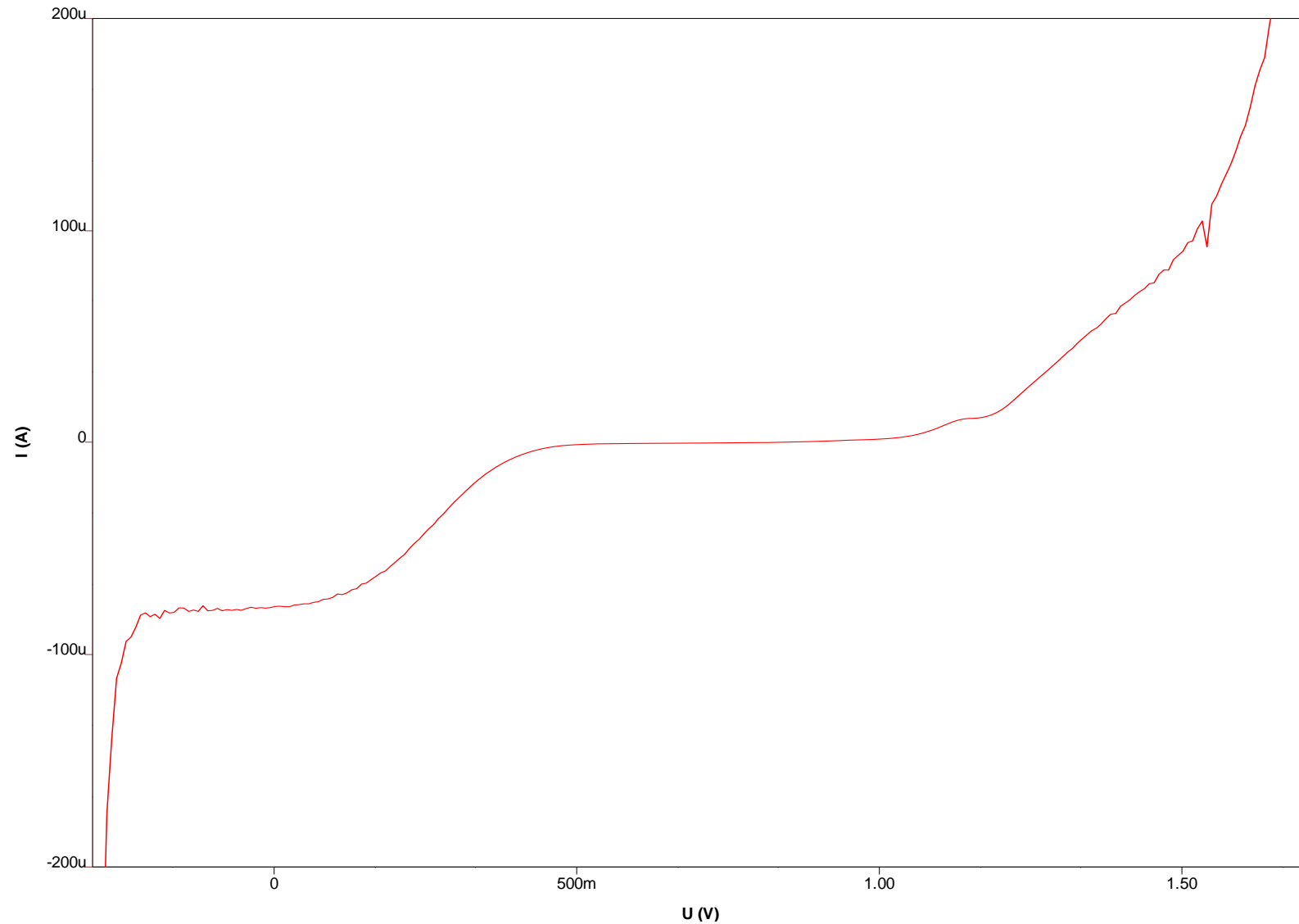
# Courbe tracée pour $V = V_e/2$

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



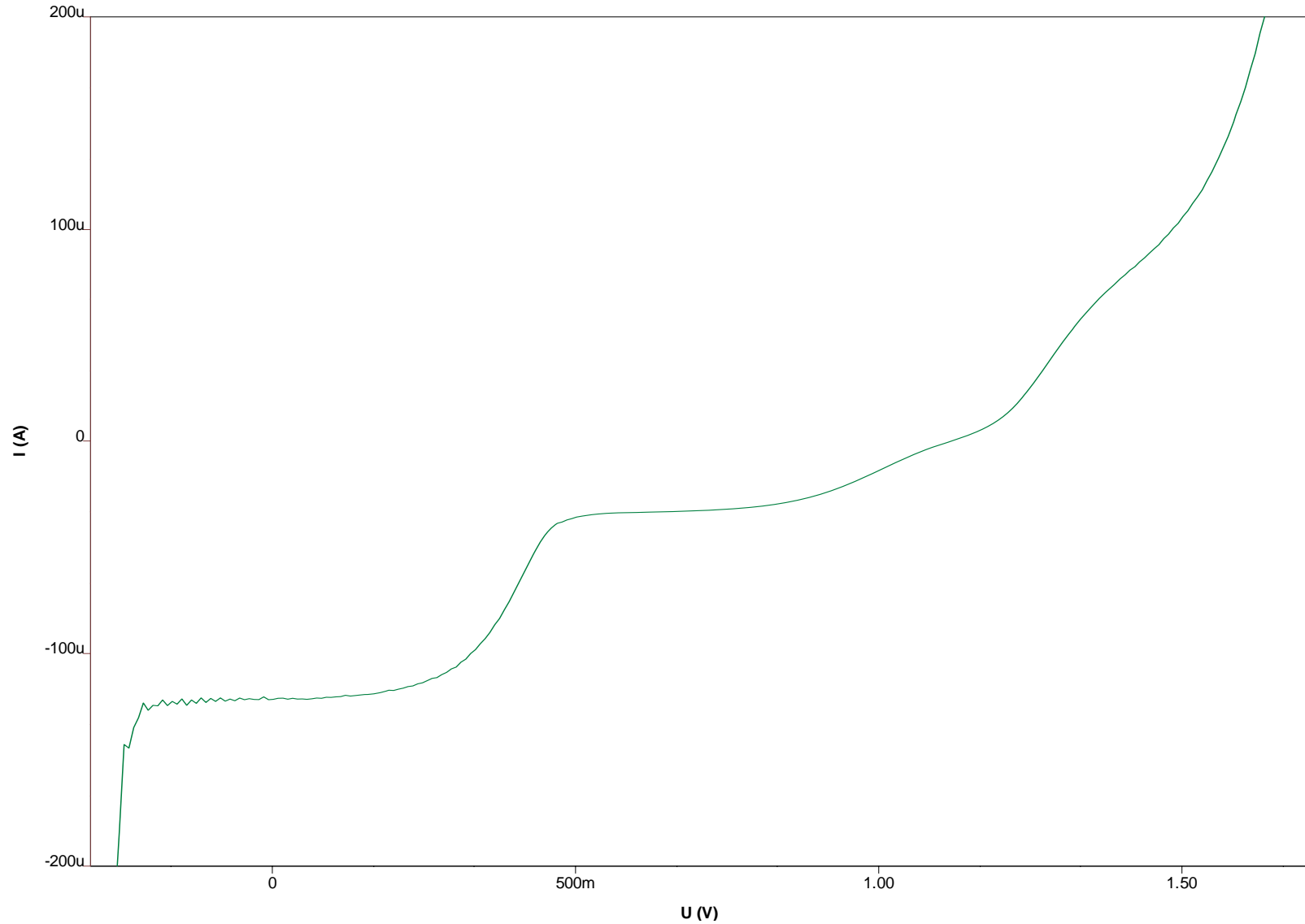
# Courbe tracée pour $V = V_e$

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



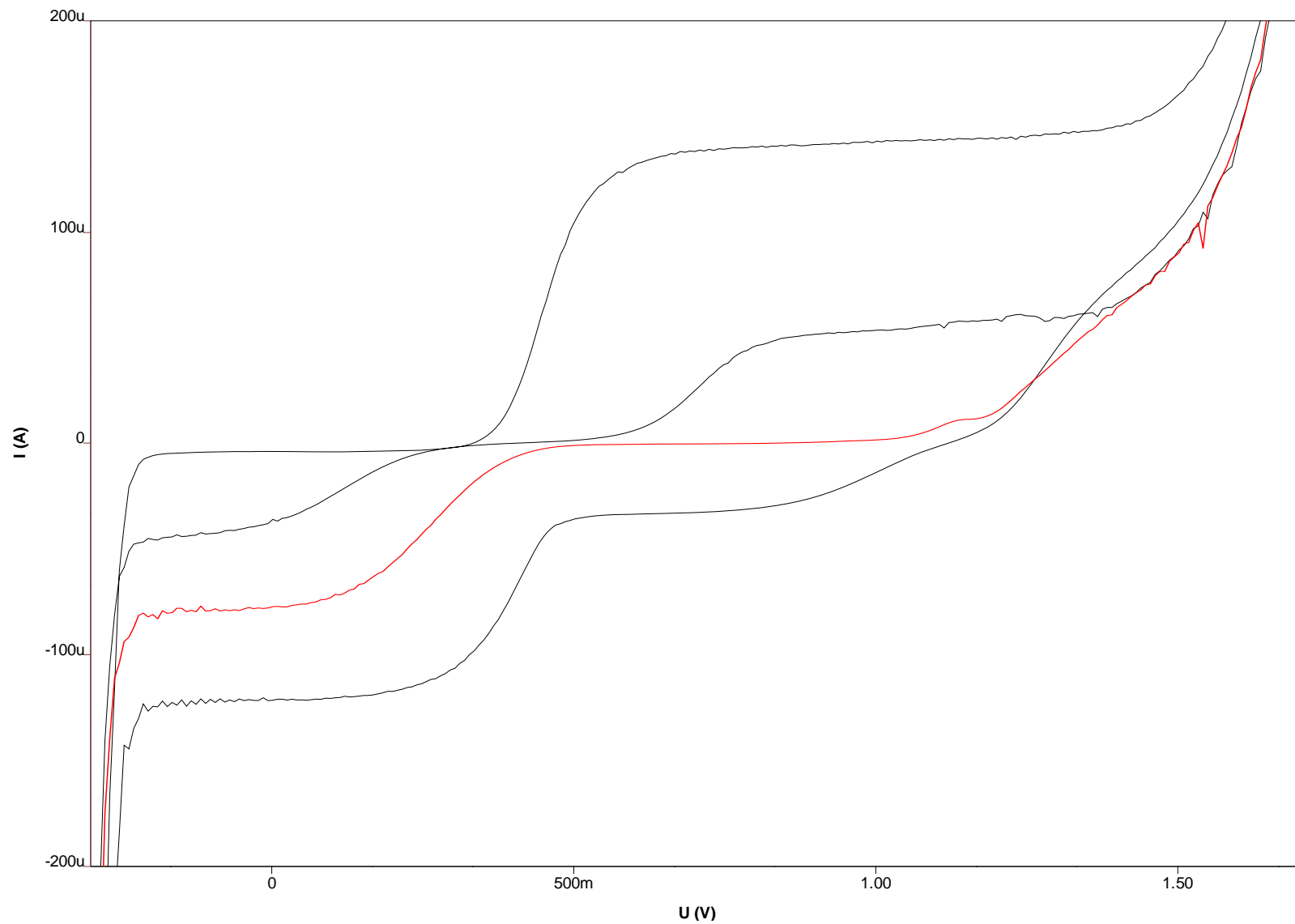
# Courbe tracée pour $V = 3 V_{e/2}$

Dosage Fe(II) par Ce(IV) - courbe tracée pour  $V = 3 V_{e/2}$



# Faisceau complet

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



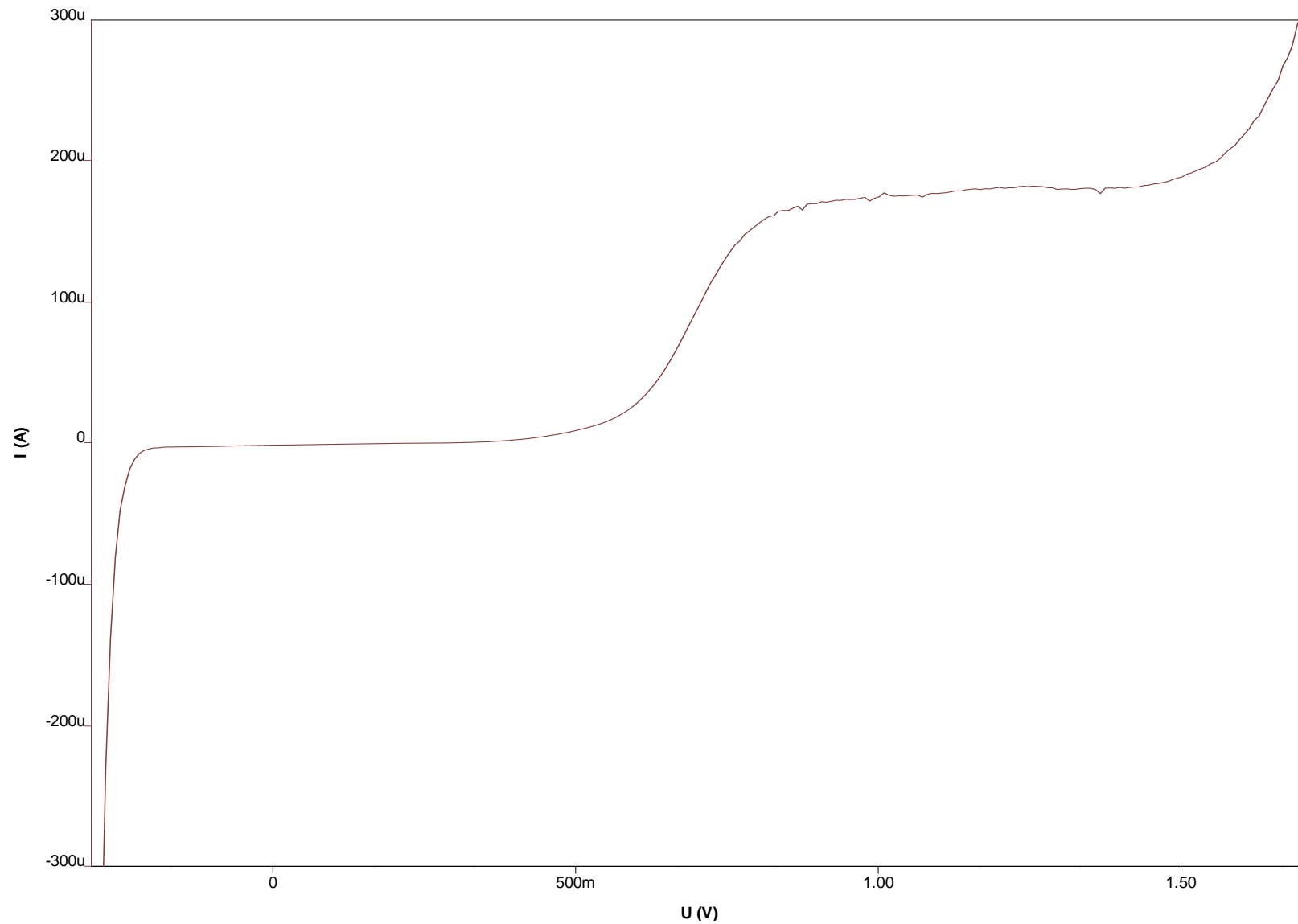
# ***Dosage d'une solution de $Fe^{2+}$ par une solution de $MnO_4^-$***

- 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  $+1,70 \text{ V}$ .
- **Remarque.** L'ion  $Mn^{2+}$  n'est pas électroactif.



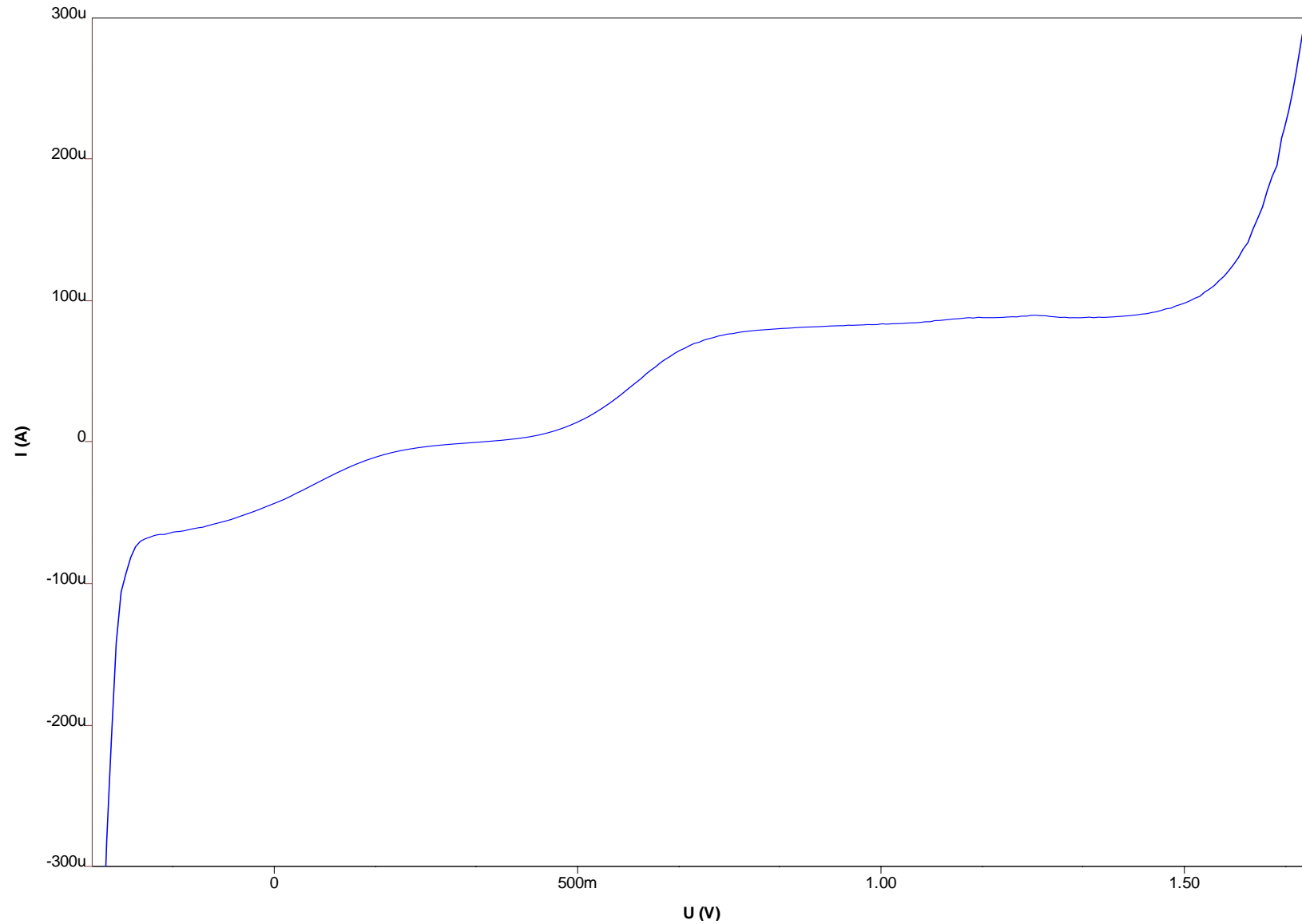
# Courbe tracée pour $V = 0$ mL

Dosage Fe(II) par Mn(VII) - courbe tracée pour  $V = 0$  mL



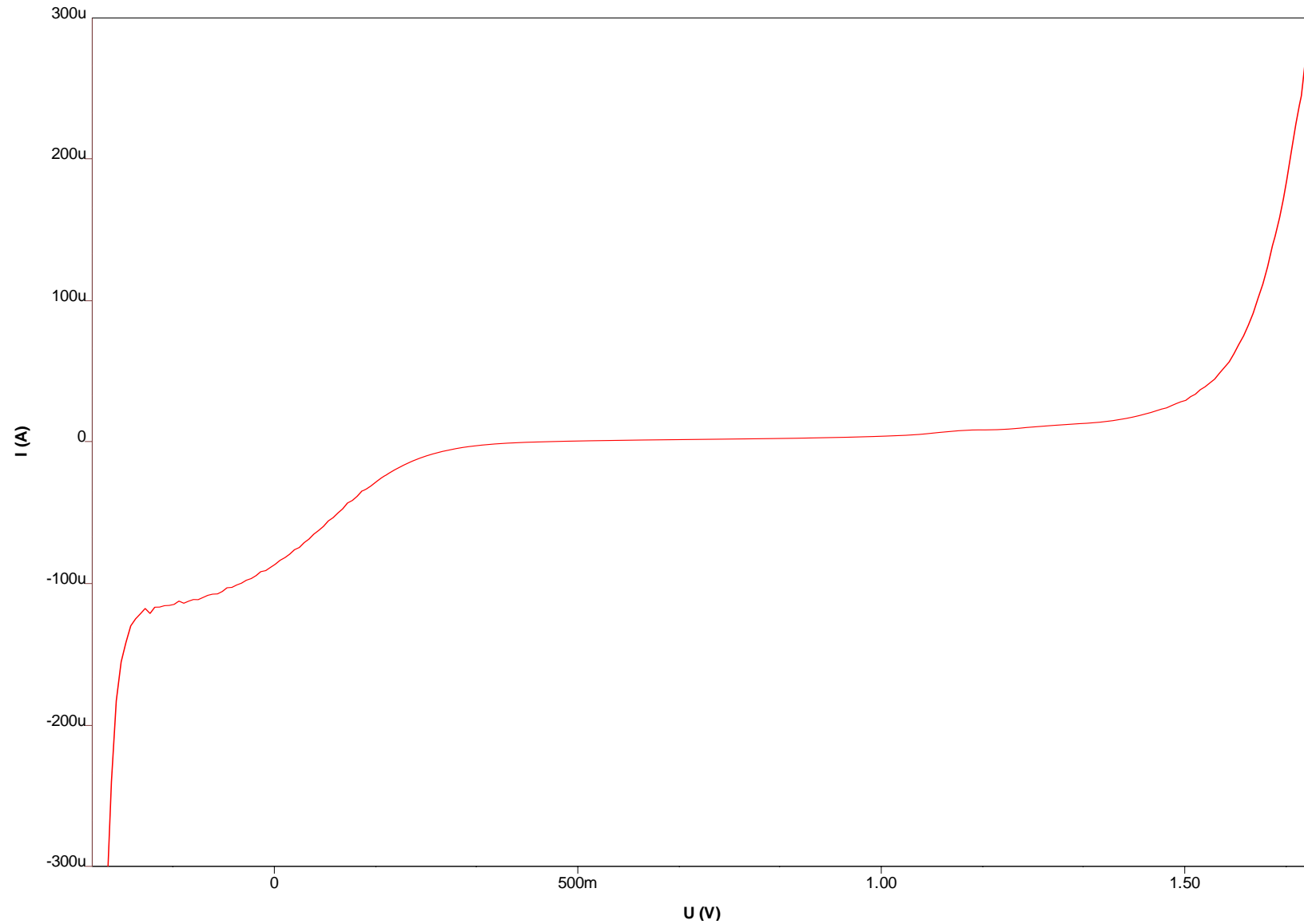
# Courbe tracée pour $V = V_e/2$

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



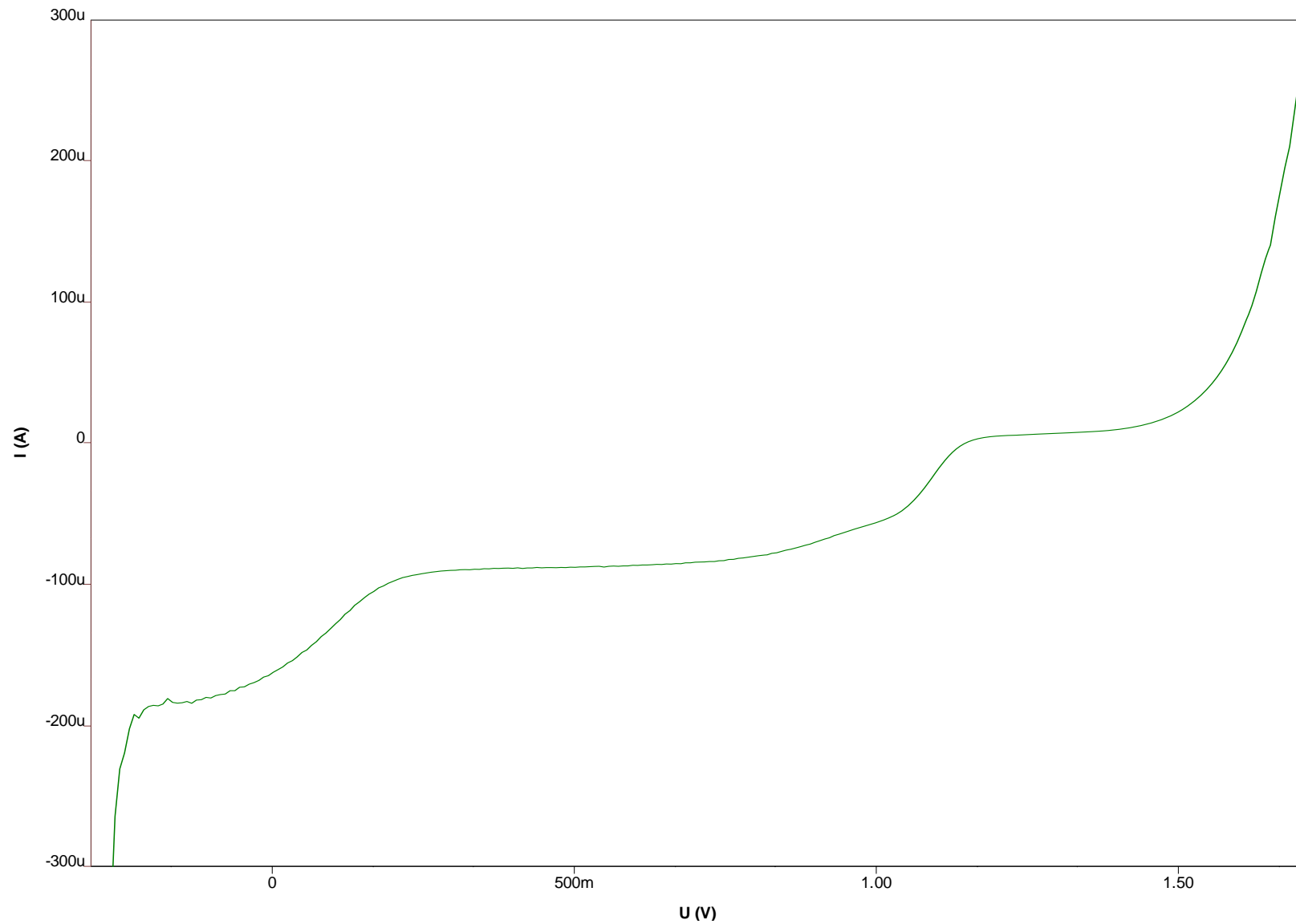
# Courbe tracée pour $V = V_e$

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



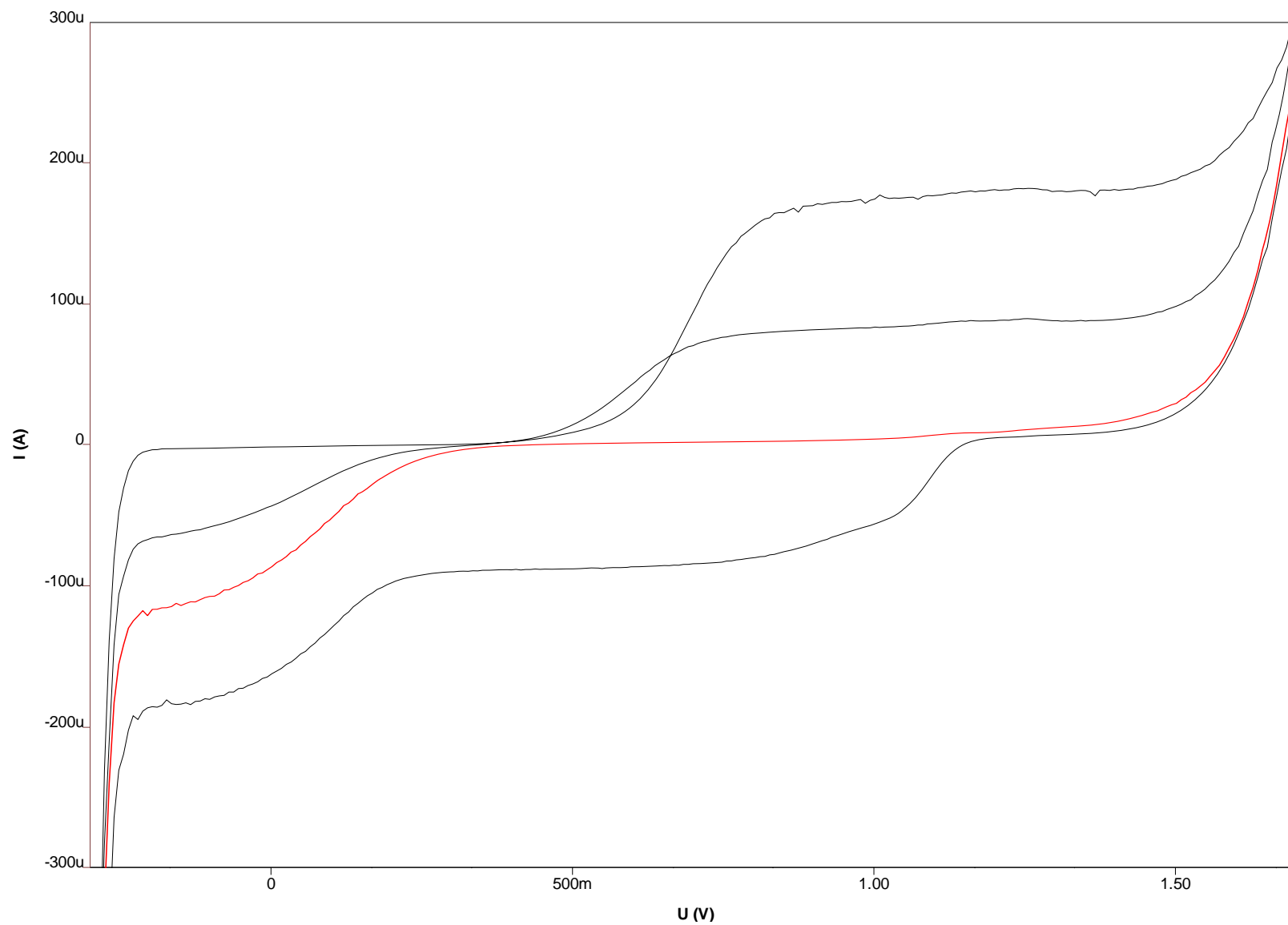
# Courbe tracée pour $V = 3 V_{e/2}$

Dosage Fe(II) par Mn(VII) - courbe tracée pour  $V = 3 V_{e/2}$



# Faisceau complet

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

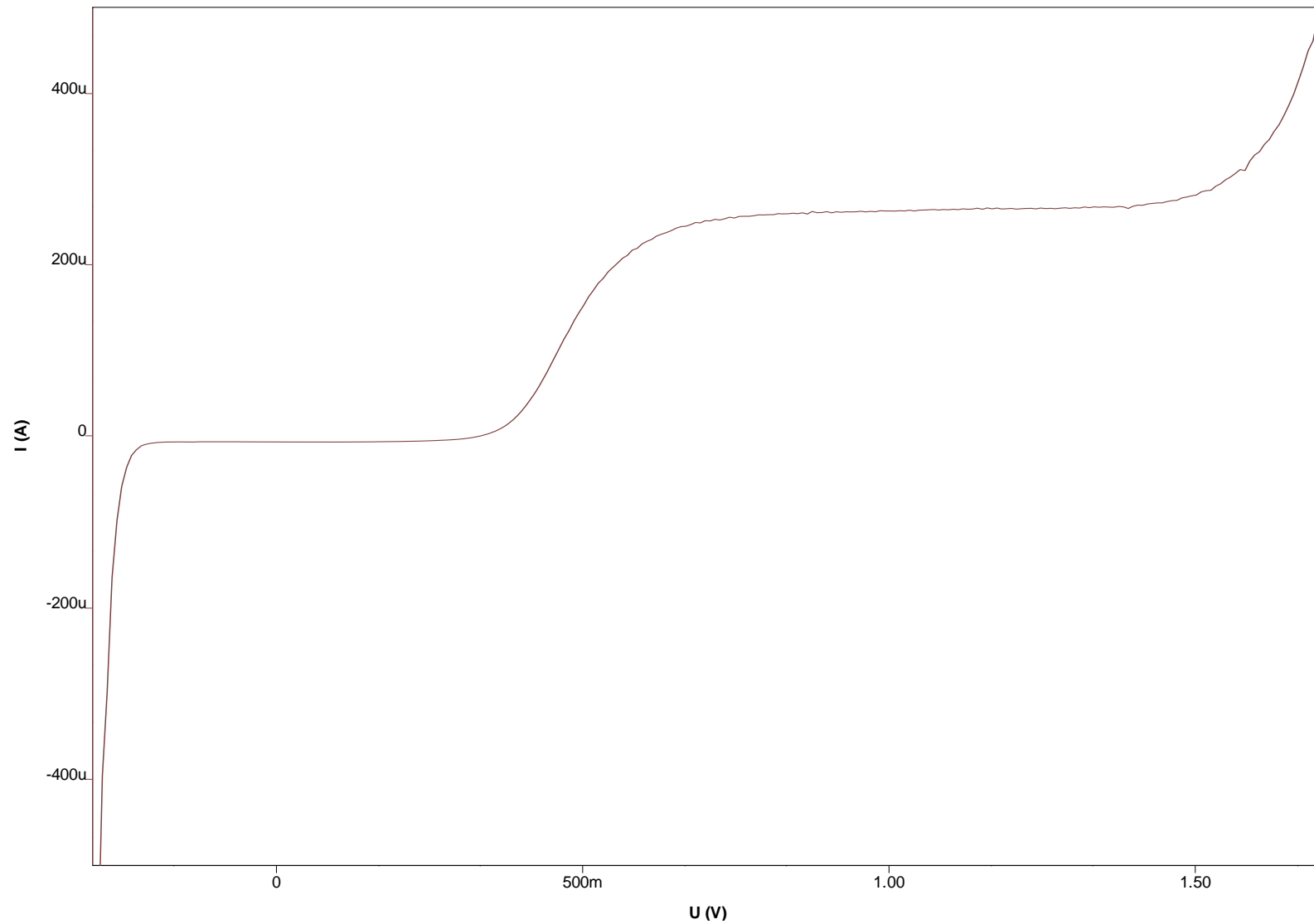


# ***Dosage d'une solution de $Fe^{2+}$ par une solution de $Cr_2O_7^{2-}$***

- 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  $Cr_2O_7^{2-}$  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  $+1,70 \text{ V}$ .

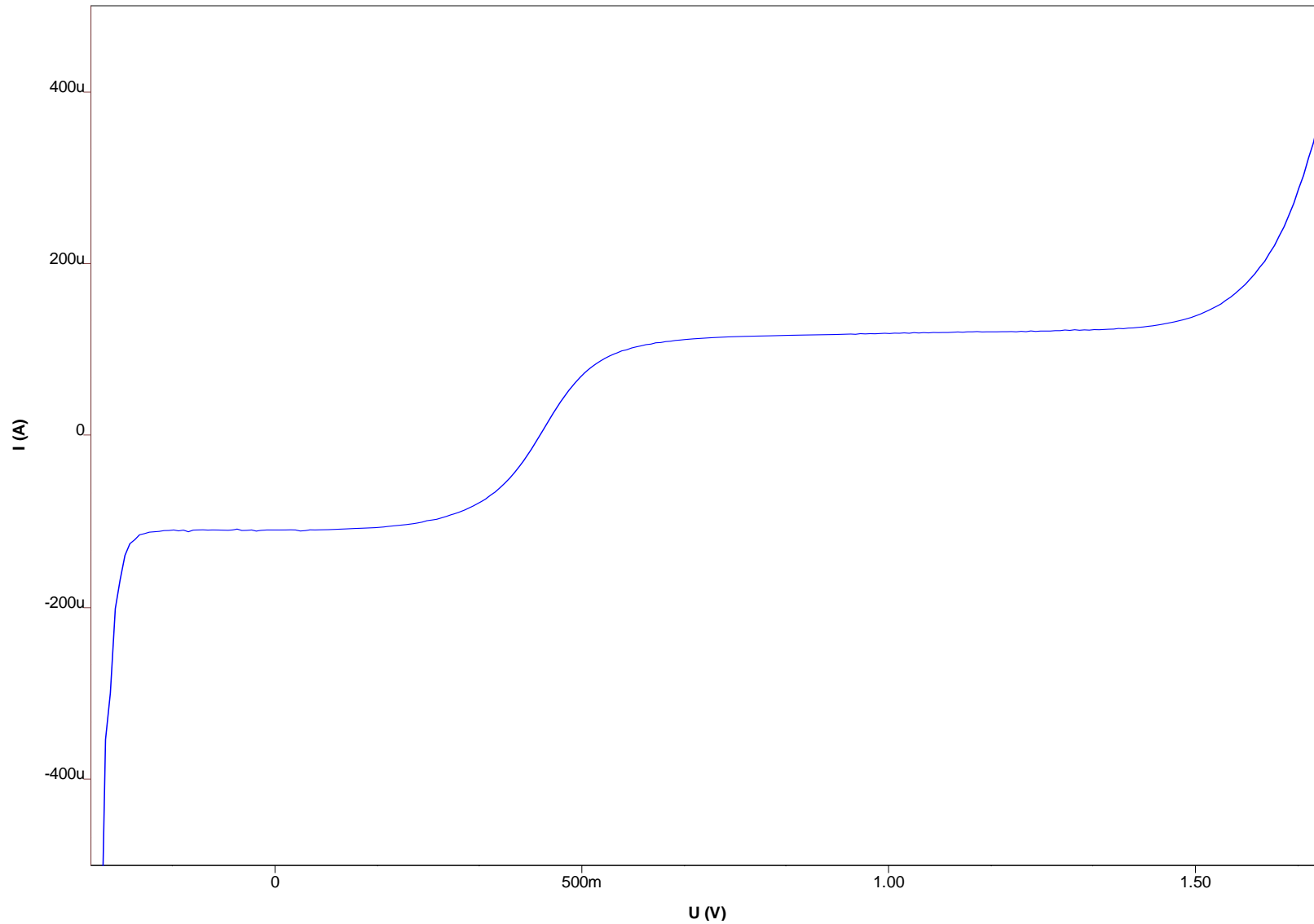
# Courbe tracée pour $V = 0$ mL

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



# Courbe tracée pour $V = V_e/2$

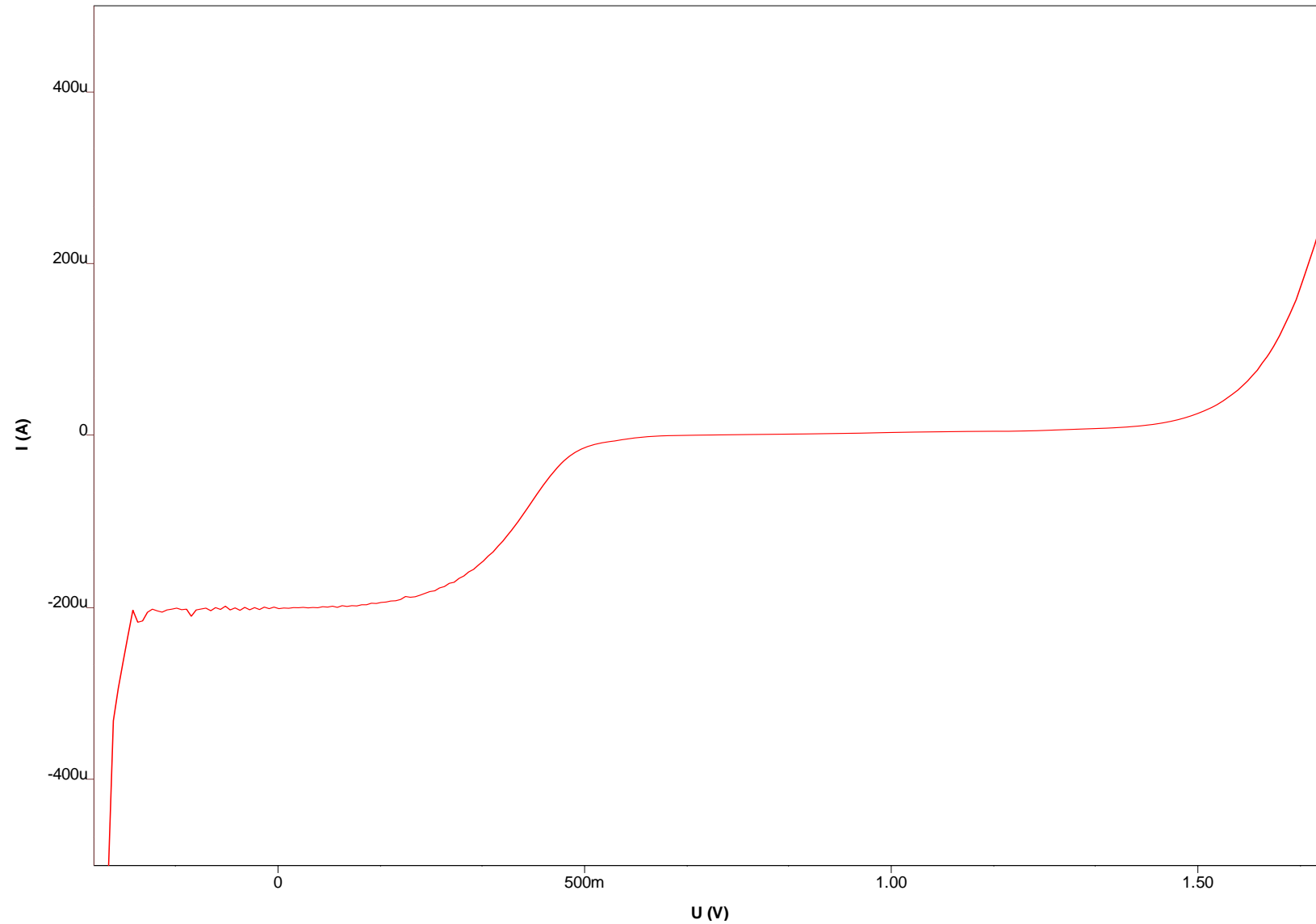
Dosage de Fe(II) par Cr(VI) - courbe tracée pour  $V = V_e/2$





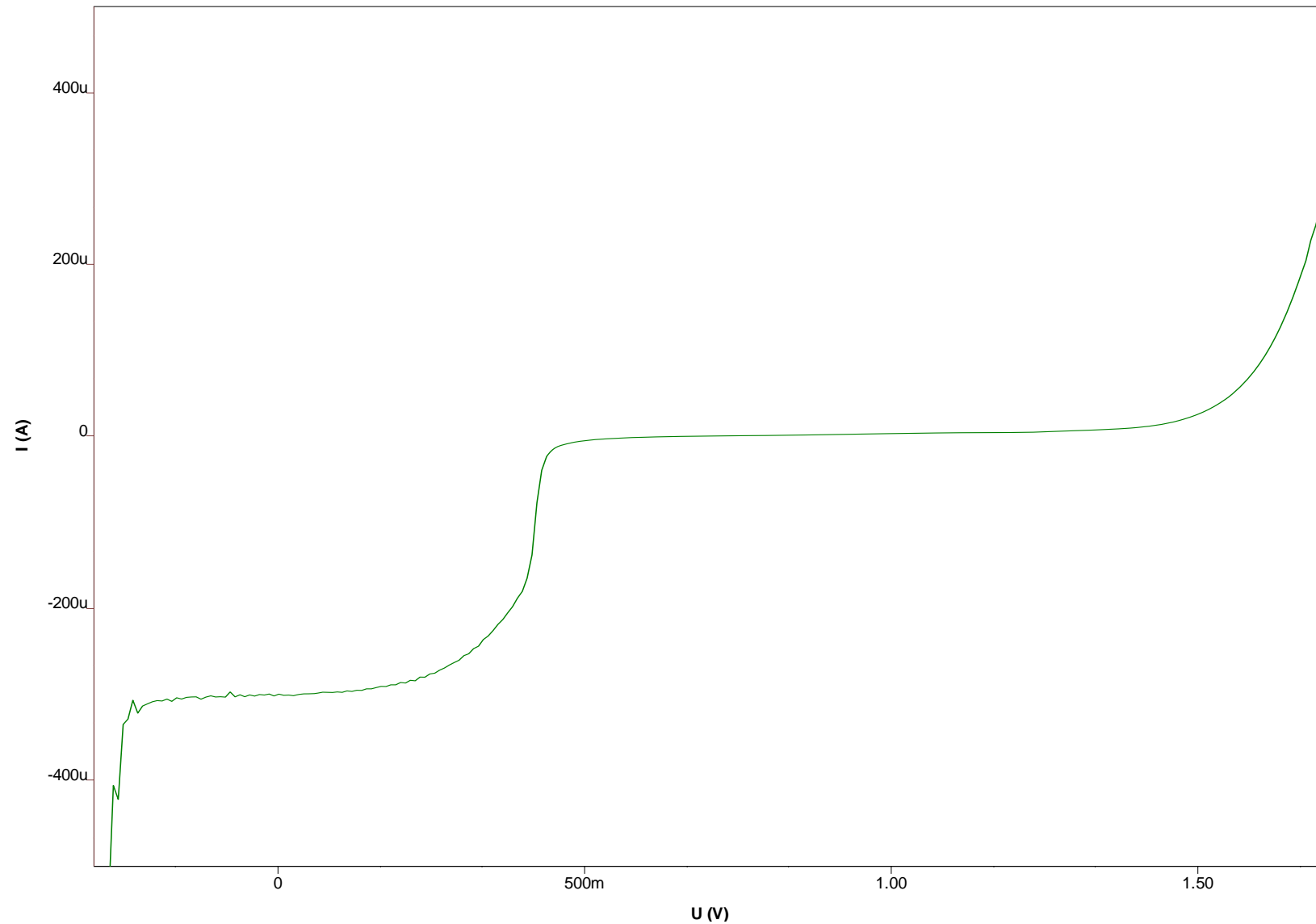
# Courbe tracée pour $V = V_e$

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



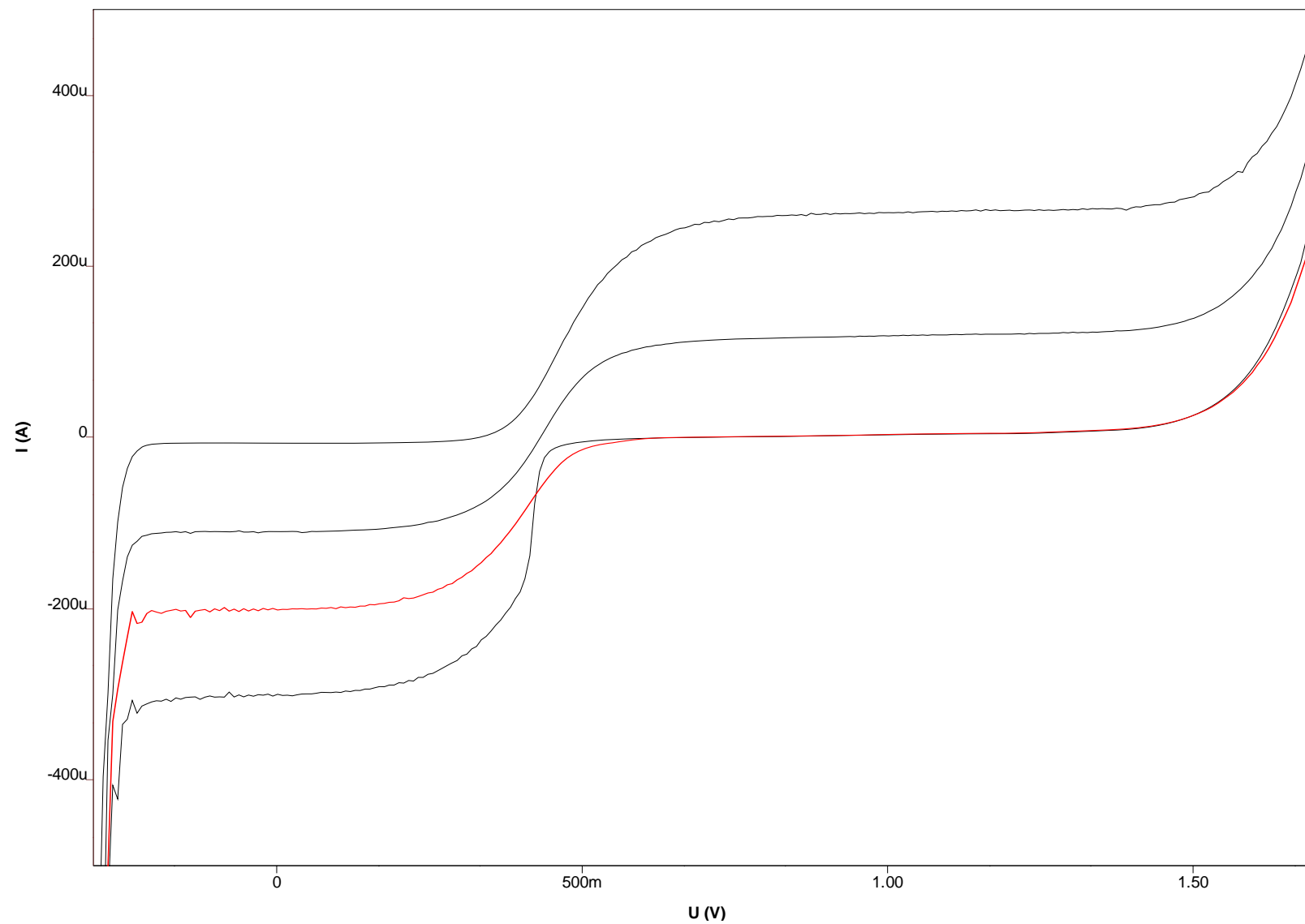
# Courbe tracée pour $V = 3 V_e/2$

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



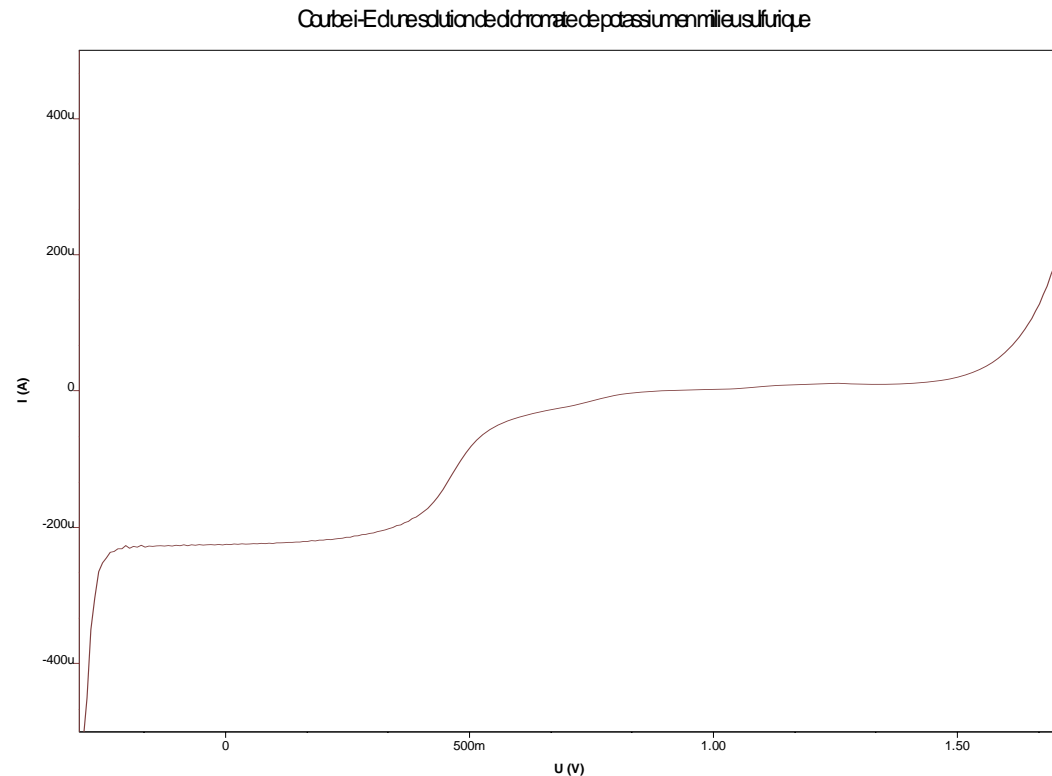
# Faisceau complet

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



# Remarques

- L'ion  $\text{Cr}^{3+}$  n'est pas électroactif.
- En comparant les courbes tracées pour  $V = 0$  et  $V = 3 V_e/2$ , 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  $\text{Fe}^{3+}$  (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  $1/10^{\text{ème}}$ .

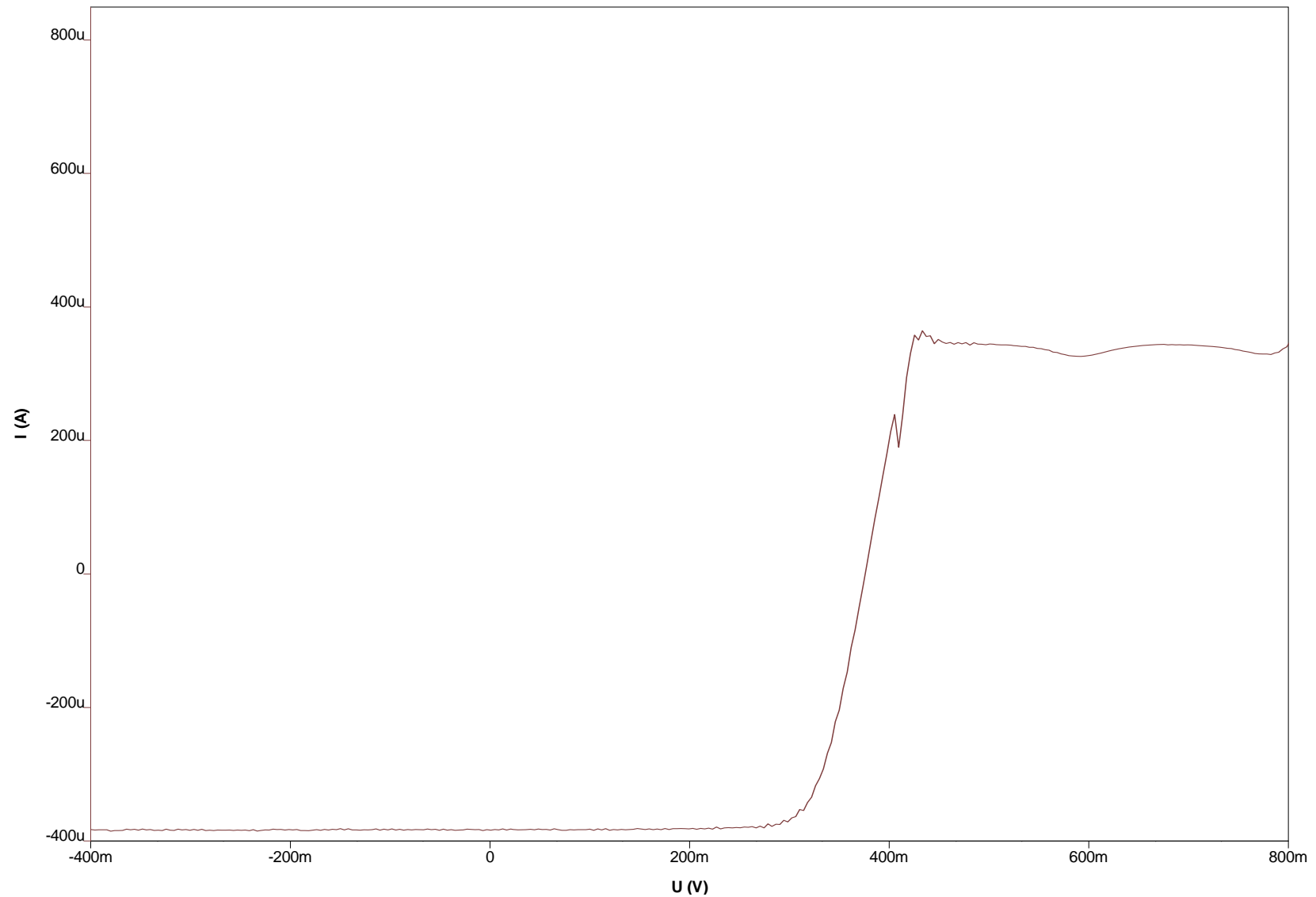


# Dosage d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate

- 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  $50 \text{ g.L}^{-1}$ )
- 25 mL environ d'électrolyte – support : solution de nitrate de potassium à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$
- 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  $-0,50 \text{ V}$ .

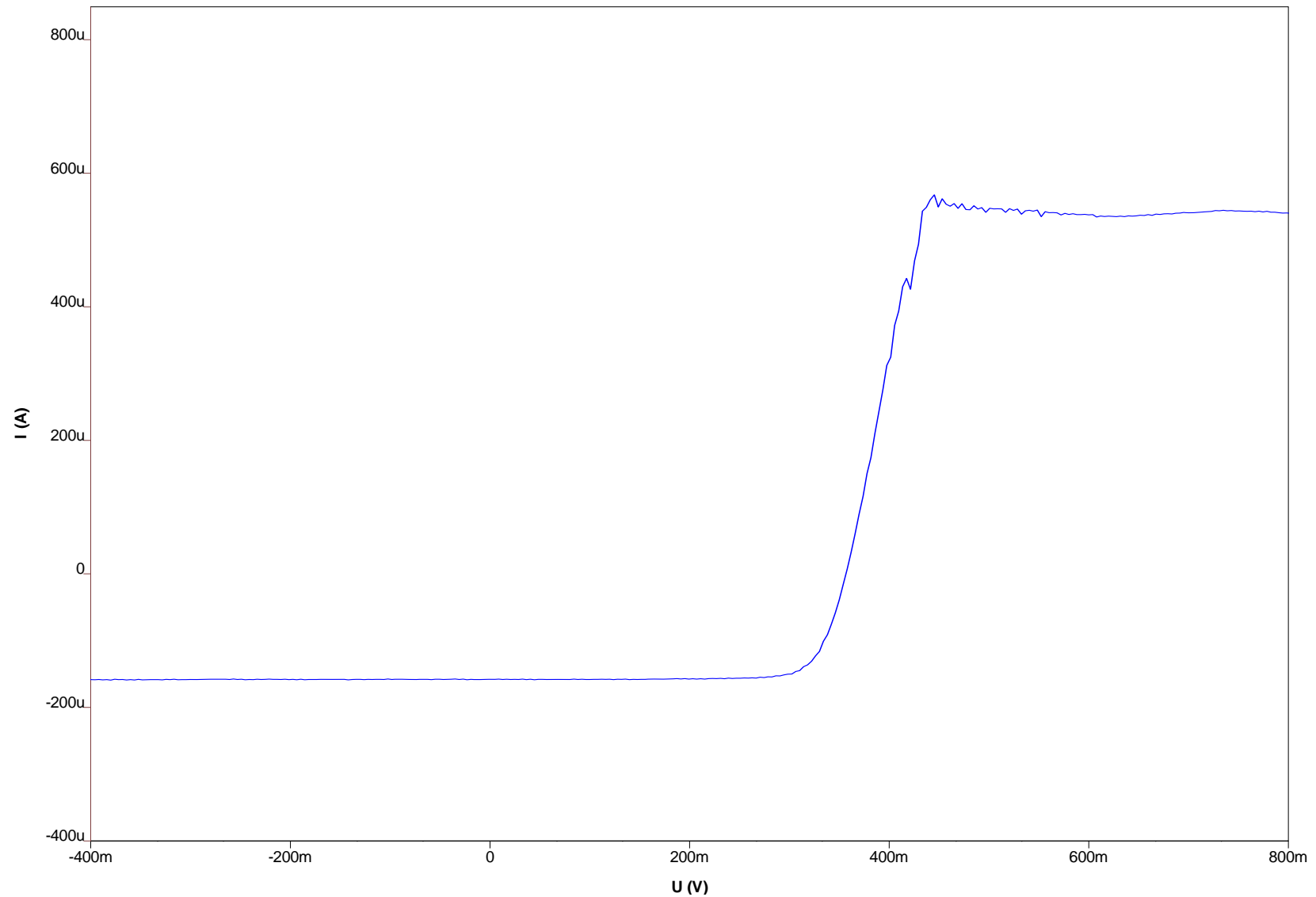
# Courbe tracée pour $V = 0$ mL

Dosage du diode par thiosulfate - courbe tracée pour  $V = 0$  mL



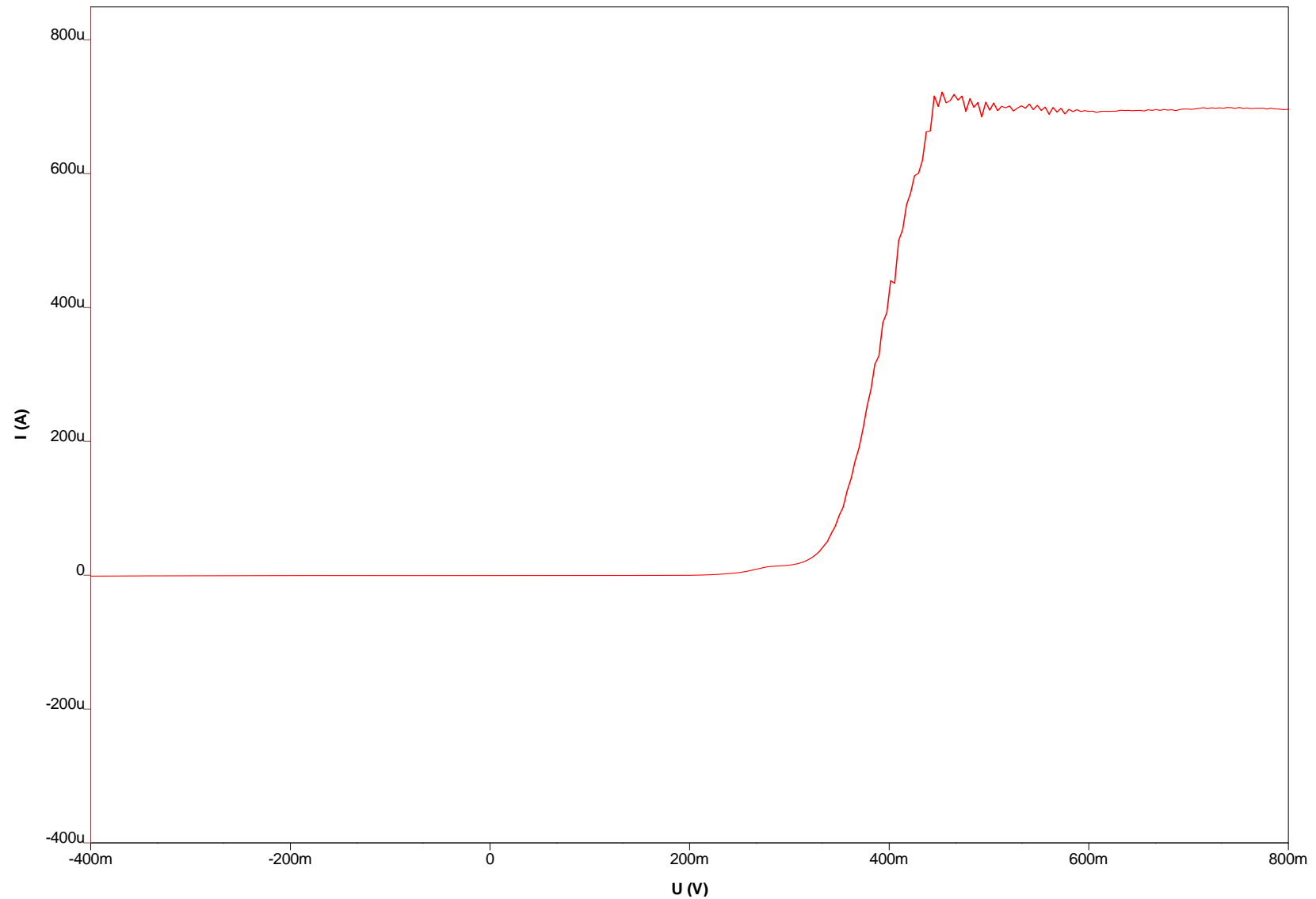
# Courbe tracée pour $V = V_e/2$

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



# Courbe tracée pour $V = V_e$

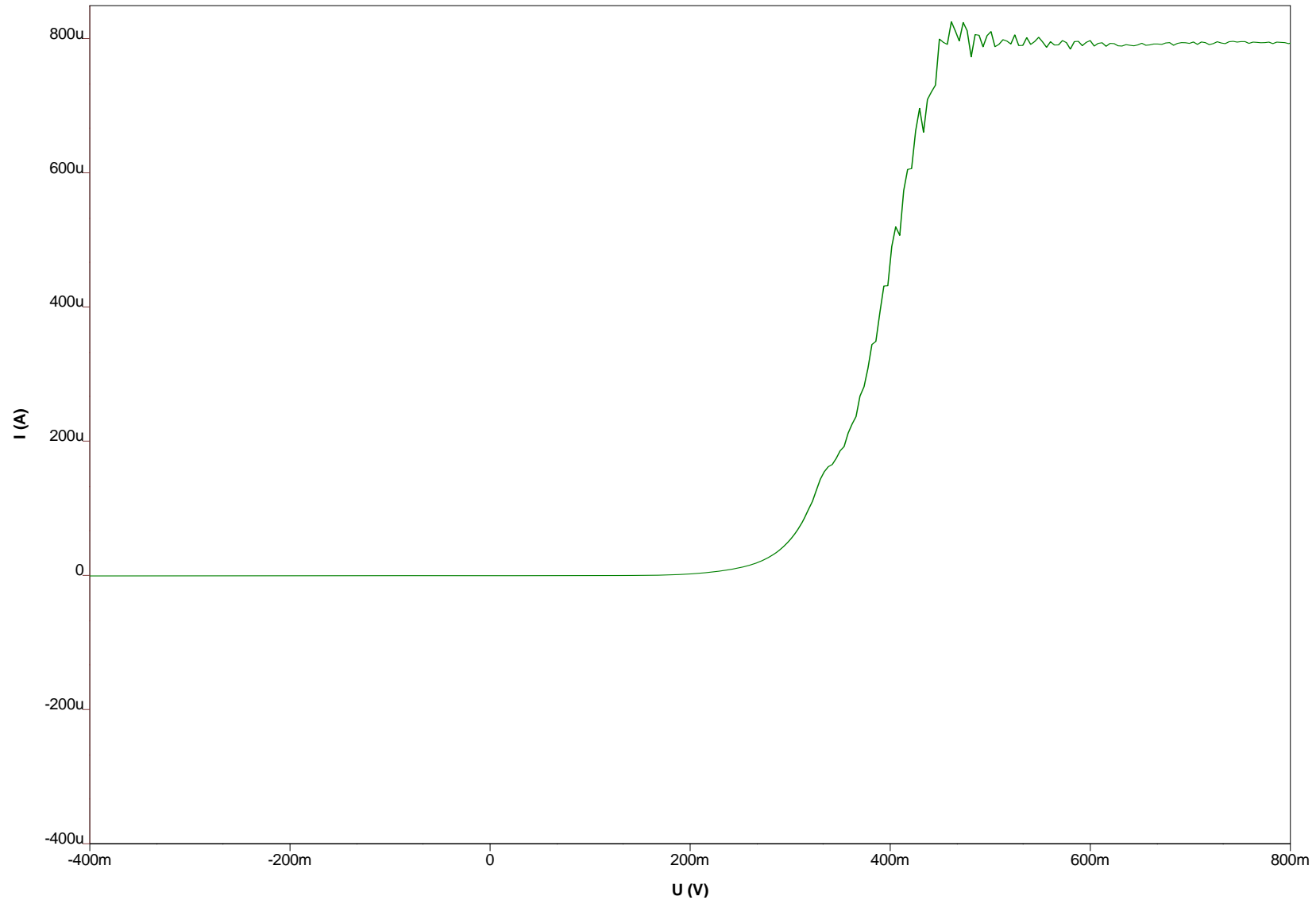
Dosage du diode par thiosulfate - courbe tracée pour  $V = V_e$





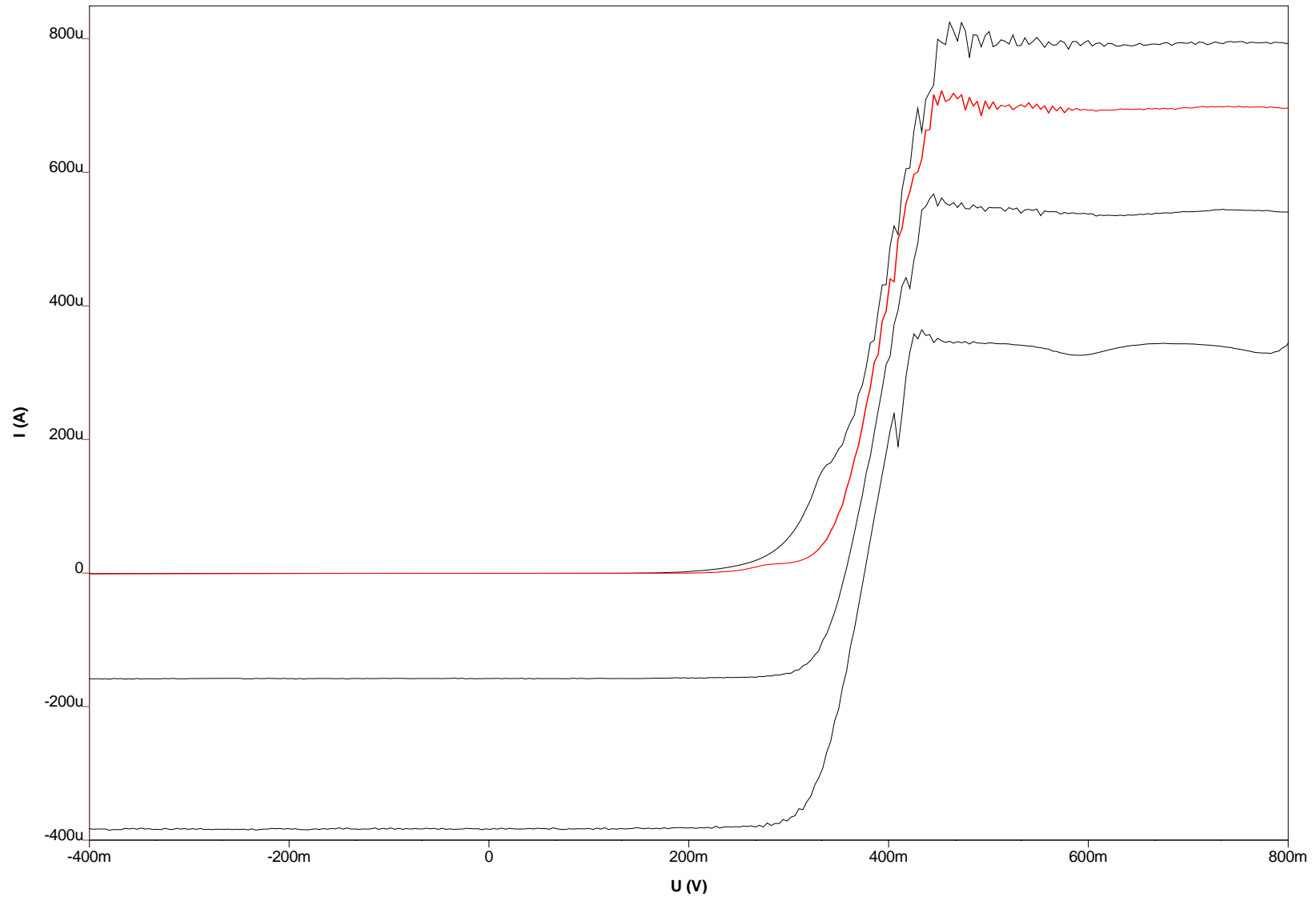
# Courbe tracée pour $V = 3 V_{e/2}$

Dosage du diode par thiosulfate - courbe tracée pour  $V = 3 V_{e/2}$



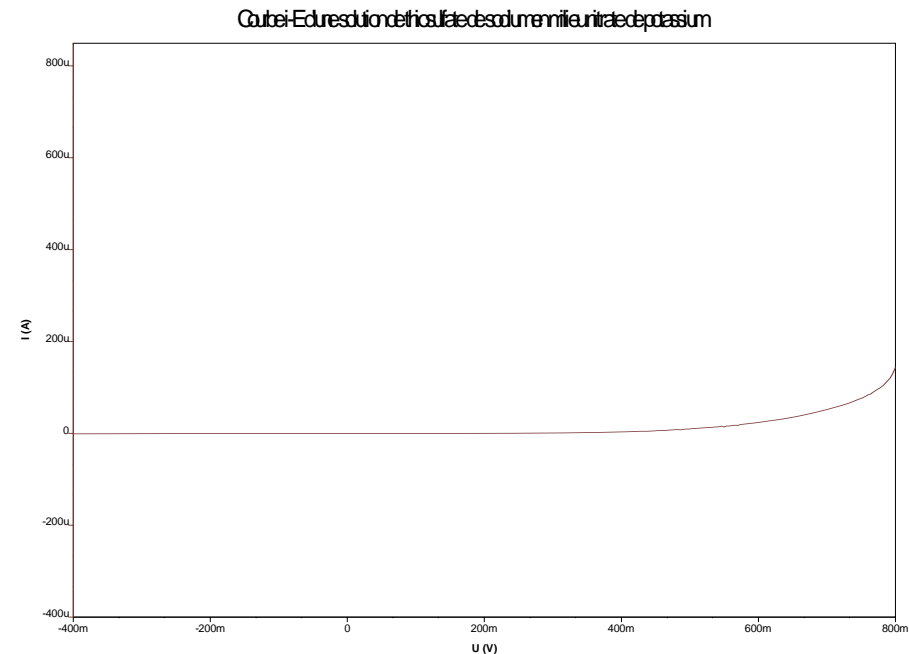
# Faisceau complet

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



# 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  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , enregistrée dans les mêmes conditions que le faisceau précédent) se présente d'ailleurs comme ci-contre.



- 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.