

## TP sur les dosages potentiométriques

On mesure le potentiel à l'aide d'une électrode de platine et d'une électrode au calomel. On mesure les fem qui donnent :  $\Delta E = E - E_{ref}$  avec  $E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$ .

L'électrode de référence au calomel a un potentiel de 0,246 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène de potentiel nul à pH = 0.

1. Dosage d'une solution de sulfate cérique par une solution de sel de Mohr  
On donne pour  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$   $E^0 = 1,45$  V et pour  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$   $E^0 = 0,77$  V.  
On place 10 mL de sel de Mohr à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bêcher avec un agitateur magnétique. On ajoute 100 mL d'eau déminéralisée. Dans la burette, on verse une solution de sulfate de cérium  $Ce(SO_4)_2$  de concentration à déterminer.  
Réaliser le dosage avec latis pro en versant la solution mL par mL.  
Tracer la courbe correspondante  $\Delta E = f(V)$ .  
Déterminer le point d'équivalence.  
Ecrire les  $\frac{1}{2}$  réactions électroniques et l'équation bilan. En déduire la concentration molaire de la solution de cérium.
2. Dosage d'une solution de sel de Mohr par le permanganate de potassium en milieu acide  
On donne pour  $MnO_4^-/Mn^{2+}$   $E^0 = 1,51$  V  
Placer dans le bécher, 10 mL de solution ferreuse, 100 mL d'eau déminéralisée et 50 mL d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La burette contient la solution de permanganate de potassium de concentration  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
Réaliser le dosage avec latis pro en versant la solution mL par mL.  
Tracer la courbe correspondante  $\Delta E = f(V)$ .  
Déterminer le point d'équivalence.  
Ecrire les  $\frac{1}{2}$  réactions électroniques et l'équation bilan. En déduire la concentration molaire de la solution de sel de Mohr.  
Déterminer la valeur du potentiel redox standard du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .  
Tracer dans Excel la courbe  $\Delta E$  en fonction de  $\log \frac{V}{V_e - V}$  pour les valeurs de V inférieures à  $V_e$ .  
Justifier la droite obtenue par la relation  $\frac{V}{V_e - V} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ . Déterminer la valeur de l'ordonnée à l'origine. Justifier qu'il s'agit du potentiel redox standard. Comparer à la valeur précédemment obtenue.  
On peut faire de même avec  $\Delta E$  en fonction de  $\log \frac{V - V_e}{V}$  pour les valeurs de V supérieures à  $V_e$ . On a ici  $\frac{V - V_e}{V} = \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$ . On trouve alors que la valeur moyenne des potentiels obtenus correspond à la valeur du potentiel au point d'équivalence.