Étalonnage d'une solution de sulfate de cérium(IV), $Ce(SO_4)_2$, par une solution de sel de MOHR, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $6H_2O$ (potentiométrie, ICFR [1]) — 3 B.5

Durée : Préparation 20 min Manipulation 15 min	**Bibliographie :** [2] [98]

Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - effectuer une pesée ; - effectuer un titrage.	Savoir : - préparer une solution étalon ; - étalonner une solution titrante ; - faire un titrage potentiométrique.	- Dosages - Indicateurs colorés - Potentiométrie

Matériel	Réactifs
3 A + : balance analytique	$Ce(SO_4)_2$, sulfate de Ce^{4+} solution à ~ 0,01 mol·L^{-1} (acidifiée par H_2SO_4), ~ 100 mL, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 6 H_2O, sel de MOHR, ~ 0,3 g H_2SO_4, solution à ~ 0,1 mol·L^{-1}, ~ 100 mL ferroïne ou sulfate de tris(1,10–phénanthroline)fer(II) à 0,5 % (eau)

Principe

On prépare une solution à environ 0,01 mol·L^{-1} de sulfate de cérium (IV). Sa concentration précise est ensuite déterminée par un titrage potentiométrique à l'aide d'une solution étalon de sel de MOHR. À titre d'exemple, on effectue un titrage par pesée. L'équation bilan de la réaction de titrage est :

$$Fe^{2+}_{(aq)} + Ce^{4+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + Ce^{3+}_{(aq)}$$

Mode opératoire

a) Préparation de la prise d'essai de sel de MOHR

Calculer la quantité de sel de MOHR à peser pour avoir à l'équivalence un volume de solution titrante proche de 15 mL (soit 0,06 g environ).

Peser, directement dans le bécher de dosage, à la balance analytique, « exactement environ » [2] cette quantité de sulfate double d'ammonium–fer(II) à 6 H_2O, (~ 0,06 g). Dissoudre avec 100 mL de solution à 0,1 mol·L^{-1} d'acide sulfurique.

b) Préparation de 100 mL de solution à ~ 0,01 mol·L^{-1} de sulfate de cérium (IV)

Cette solution doit être préparée à l'avance, voir fiche 2 B.7 p. 112.

c) Choix des électrodes

Pour ce titrage potentiométrique, on veut suivre l'évolution du potentiel dans une solution contenant les deux espèces (Ox et Réd) des couples Fe^{3+} / Fe^{2+} et Ce^{4+} / Ce^{3+} ; on choisit donc :

électrode de ***référence***, électrode au ***calomel*** ; électrode de ***mesure***, électrode de ***platine***.

d) Titrage de la solution de sel de cérium (IV) à l'aide de la solution étalon

Doser la prise d'essai préparée (§a) par la solution de sulfate de cérium (IV) placée dans la burette en suivant le titrage par potentiométrie, (voir fiche 2 B.4).

---

1 Voir ***Avertissement.***

2 *Cf.* fiche 2 A.9.

Compléments théoriques

La fiche 2 B.7, p. 112, comporte les informations nécessaires pour effectuer ce titrage. C'est un titrage direct donc pour lequel on écrit simplement $V_{Fe}\ C_{Fe} = V_{Fe}\ m_{Fe} / M_{Fe} = V_{éq}\ C_{Ce}$ [1]. On pourrait effectuer un calcul similaire à celui présenté en 3 B.2 pour simuler ce titrage.

Compléments pratiques

La solution de sel de cérium (IV) est préparée en milieu sulfurique. Le pH est proche de 1 donc il n'est pas utile de rajouter de l'acide.

Cette manipulation peut parfaitement être réalisée en présence de l'indicateur seul, sans suivi potentiométrique. La couleur de la ferroïne passe du rouge au bleu lorsque le potentiel atteint 1,06 V. Mais au-delà du point équivalent, les ions cérium (IV) jaunes sont en excès : l'addition des couleurs donne une couleur verte à la solution… On peut aussi effectuer le titrage en présence de ferroïne pour définir l'intervalle dans lequel les volumes ajoutés doivent être plus faibles pour que le potentiel augmente de façon progressive (voir p. 436 pour des précautions particulières).

Compléments culturels

Le cérium fait partie des lanthanides, ou « terres rares [1] », famille de composés de propriétés si proches que leur séparation a été « une longue histoire ». Le premier minerai, la ***cérite***, a été découvert en 1750 mais le cérium annoncé dès 1801 (BERZELIUS, HISINGER et KLAPROTH) ne fut vraiment isolé qu'en 1875 [2].

L'oxyde de cérium, isolé en 1839 (MOSANDER) sert d'abrasif pour le polissage des verres, (glaces, miroirs, lentilles…), la fabrication de verres « de grande clarté et résistant aux radiations énergétiques (rayons X, rayons γ) » ou colorés (dorés en association avec du titane) ou bien encore dans la fabrication des « manchons » des éclairages au gaz.

Le métal entre dans la composition de nombreux alliages, entre autre pour l'aéronautique, ou pour la fabrication de pièces susceptibles de s'user rapidement (arbre à cames, instruments de chirurgie).

Mesures

Masse de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\ 6\ H_2O$ pesée (m_{Fe} /g) :	0,064 ± 0,001
Masse molaire de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\ 6\ H_2O$ g·mol^{-1} :	392,14
Volume équivalent (V / mL) :	16,0

Calculs

Titre de la solution de sulfate de cérium (IV)

Selon la relation [1], $C_{Ce} = \dfrac{m_{Fe}}{M_{Fe}} \dfrac{1}{V_{éq}}$

$$C_{Ce} = 0{,}0102\ \text{mol·L}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta C_{Ce} = C_{Ce}\left[\frac{\Delta m_{Fe}}{m_{Fe}} + \frac{\Delta V_{éq}}{V_{éq}}\right]$$

$$C_{Ce} = 0{,}0102 \pm 0{,}0002\ \text{mol·L}^{-1} \text{ ou } C_{Ce} = (1{,}02 \pm 0{,}02)\ 10^{-2}\ \text{mol·L}^{-1}$$

---

1 « Terres rares » parce qu'on les a découverts en étudiant des minéraux peu courants, « rares ». « Terre » était le nom que l'on donnait alors à ce que nous appelons « oxydes » de nos jours.

2 Selon [67], p. 189, et [42], entrée « lanthane et lanthanides ».

Tab. 3 B.5 : titrage de 0,064 g de sel de MOHR par une solution de sulfate de cérium(IV) de concentration inconnue.

V / mL	0,0	0,5	1,1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
E / mV	303	344	363	372	379	384	390	395	399	403	407
$E_{(ENH)}$	544	585	604	613	620	625	631	636	640	644	648
V_{moyen}		0,25	0,8	1,3	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	4,75
$\Delta E/\Delta V$		82	31,67	22,5	14	10	12	10	8	8	8
V / mL	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5
E / mV	410	414	417	420	423	426	429	432	435	439	442
$E_{(ENH)}$	651	655	658	661	664	667	670	673	676	680	683
V_{moyen}	5,25	5,75	6,25	6,75	7,25	7,75	8,25	8,75	9,25	9,75	10,3
$\Delta E/\Delta V$	6	8	6	6	6	6	6	6	6	8	6
V / mL	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,3	15,5
E / mV	446	450	454	459	463	469	477	486	500	511	530
$E_{(ENH)}$	687	691	695	700	704	710	718	727	741	752	771
V_{moyen}	10,75	11,3	11,75	12,3	12,8	13,3	13,8	14,3	14,8	15,1	15,4
$\Delta E/\Delta V$	8	8	8	10	8	12	16	18	28	44	76
V / mL	15,8	16,0	16,3	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0
E / mV	573	1000	1051	1078	1104	1112	1121	1127	1132	1136	1140
$E_{(ENH)}$	814	1241	1292	1319	1345	1353	1362	1368	1373	1377	1381
V_{moyen}	15,63	15,9	16,13	16,4	16,8	17,3	17,8	18,3	18,8	19,3	19,8
$\Delta E/\Delta V$	172	1708	204	108	52	16	18	12	10	8	8

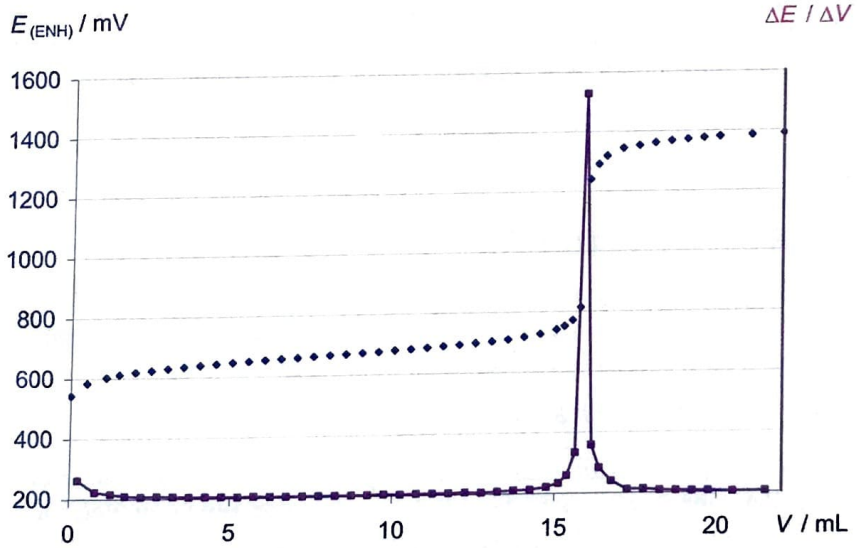

Fig. 3 B.5 : titrage de 0,064 g de sel de MOHR par une solution de sulfate de cérium(IV) de concentration inconnue.

Les solutions de cérium(IV) sont très oxydantes et l'eau est lentement oxydée : comme dans le cas de la manipulation 3 B.2, le potentiel de la solution, lorsque $V = 2\ V_{éq}$, n'est pas égal à 1,72 V [1]. On a, comme lors du titrage par manganimétrie, un potentiel mixte :

$$E_M\ /\ \mathrm{V} = \frac{1{,}44 + 4(1{,}23)}{5} = 1{,}42$$

[1] Le potentiel de référence du couple Ce^{IV} / Ce^{III} est très fortement dépendant du milieu par formation d'ions complexes : *cf.* [24], p. 209.