

Exercice V-5 : Dosage du fer (II) par le dichromate**Énoncé**

A $V = 20$ mL de solution de sulfate de fer(II) de concentration C , on ajoute une solution acidifiée de dichromate de potassium de concentration $C' = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue après addition d'un volume de solution oxydante égal à $V'_{\text{éq}} = 12$ mL.

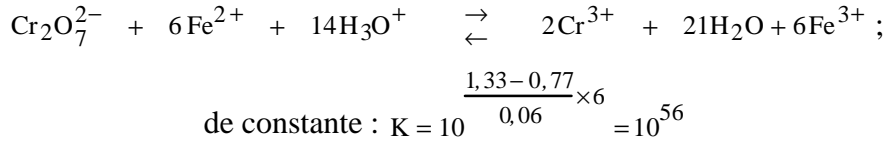
- 1) Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre; conclure.
- 2) Déterminer la concentration de la solution de fer(II).
- 3) Soit E , le potentiel par rapport à une électrode standard à hydrogène, d'une électrode de platine plongeant dans la solution lors du dosage. Exprimer $E = f(V')$, où V' est le volume, exprimé en mL, de solution de dichromate de potassium ajoutée à $\text{pH} = 0$:
 - a- pour $0 < V' < 12$;
 - b- pour $12 < V' < 25$;
- 4) Calculer E pour $V' = 12$ mL. Tracer l'allure de $E = f(V')$.

Données :

- $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
- $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$.

Correction :

1) L'équation-bilan d'oxydation du fer(II) par le dichromate est :



La réaction est donc quantitative.

Remarque :

Pour équilibrer cette réaction au plus vite, on passe par les nombres d'oxydations des 2 éléments :

- le fer passe d'un nombre d'oxydation passer de +II à +III , le nombre d'oxydation augmente de +I ; le fer(II) est oxydé, il s'agit du réducteur ;
- le chrome passe d'un nombre d'oxydation +VI (dans le dichromate, il suffit d'appliquer :

$$\sum n.o. \times \text{nombre d'éléments} = \text{charge globale de l'ion avec un nombre d'oxydation tous les éléments}$$

de l'oxygène de -II car c'est l'élément le plus électronégatif) à +III dans l'ion Cr^{3+} : il est réduit, il s'agit de l'oxydant ; la variation du nombre d'oxydation est de -III ;

- on équilibre alors les variations globales des nombres d'oxydation : il y a 2 éléments chrome dont le nombre d'oxydation diminuent de -III, soit une diminution de -VI, il faut donc 6 éléments fer(II) pour que l'augmentation globale du nombre d'oxydation de ces éléments fer(II) soit égale en valeur absolue à celle du chrome ;
- on équilibre ensuite les atomes d'oxygène avec H_2O (O au nombre d'oxydation -II) et les hydrogène avec H^+ (H au nombre d'oxydation de +I) ;
- on vérifie que les charges sont équilibrées !

2) A l'équivalence :

$$6 n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^{\text{éq}} = n_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{éq}}$$

car il faut 6 fois plus d'ions Fe^{2+} que d'ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;

$$\text{donc } [\text{Fe}^{2+}] = 0,144 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3)a- pour $0 < V' < 12$:

il reste des ions Fe^{2+} en nombre :

$$CV - 6C'V' = 6C'(V'_{\text{éq}} - V) ;$$

$$\text{" } \epsilon \text{" pour } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

et $6C'V'$ en ions Fe^{3+} formés en nombre :

$$\text{d'où : } E = 0,77 + 0,06 \log \frac{V'}{V'_{\text{éq}} - V'}$$

b- pour $12 < V' < 25$:

il ne reste plus que des ions :

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = 6C'V'_{\text{éq}} ;$$

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = C'(V' - V'_{\text{éq}}) ;$$

$$\text{et } n_{\text{Cr}^{3+}} = 2C'V'_{\text{éq}}$$

le tout dans un volume total de $V + V'$;

$$\text{d'où : } E = 1,33 + 0,06 \log \frac{(V' - V'_{\text{éq}})(V' + V) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{4C' \cdot V'^2}$$

4) A l'équivalence :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} = 6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{éq}}$$

$$\text{et } [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = 3 [\text{Cr}^{3+}]_{\text{éq}} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ en tenant compte de la dilution.}$$

De la constante K, il vient :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} = 6 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et donc } E_{\text{éq}} = 1,26 \text{ V}$$