



CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Chimie

- 1) Ecrire la réaction de dosage redox des ions Fe^{2+} par les ions $Cr_2O_7^{2-}$
- 2) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
- 3) On dose, dans un milieu tamponné à $pH=0$, une solution d'ions Fe^{2+} (volume v_0 et concentration c_0) par du dichromate de concentration c .
 - a) Dessiner le dispositif expérimental.
 - b) Exprimer et calculer le volume d'équivalence v_{eq} .
 - c) Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de platine plongeant dans la solution à l'équivalence ? Calculer la valeur de ce potentiel.

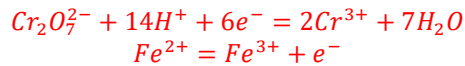
Données : $c_0 = c = 10^{-2} mol/L$, $v_0 = 60 mL$ et $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77V$ et $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = 1,33V$



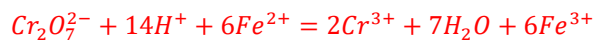
CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

Corrigé

Les demi équation redox sont :



L'équation bilan est :



L'équilibre implique l'égalité des potentiels et donc :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{6} \text{Log} \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \text{Log} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Soit :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{6} \text{Log} \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{6} \text{Log} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^6$$

Et : $K = 10^{\frac{\Delta E^0}{0,01}} \gg 1$: réaction totale !

Donc à l'équivalence : $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{1}{6} n_{\text{Fe}^{2+}}$ soit $cv_{eq} = \frac{c_0 V_0}{6}$

Pour $V = V_e$ alors : $7E = 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \text{Log} \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{eq}$

$$7E = 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \text{Log} \left(\frac{\varepsilon}{4(cV_e/V)^2} \frac{6cV_e/V}{6\varepsilon} \right)_{eq} = 1,27V$$