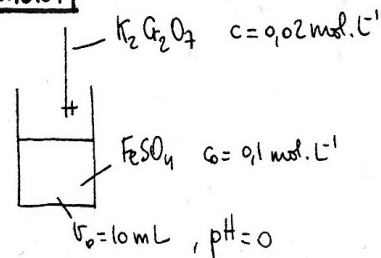


Ex SA5.27



la réaction de titrage est :
 $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

A l'équivalence : $\frac{m(Cr_2O_7^{2-})}{1} = \frac{m(Fe^{2+})}{6}$
 $c N_e = \frac{c_0 N_0}{6}$

$\rightarrow E = \frac{c_0 N_0}{6c} = 8,33 \text{ mL}$

On introduit le volume réduit d'oxydant introduit

$x \equiv \frac{N}{N_e}$ 3 cas : $x < 1$
 $x = 1$
 $x > 1$

a) Pour $0 < x < 1$
 avec $V = N_0 + N$

$$\begin{cases} [Fe^{2+}] = \frac{6N_0 - 6cN}{V} = \frac{6N_0}{V} \left(1 - \frac{cN}{N_0}\right) = \frac{6N_0}{V} (1-x) \\ [Fe^{3+}] = \frac{6cN}{V} = \frac{6N_0}{V} x \end{cases}$$

d'où $E = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log \frac{x}{1-x}$

b) Pour $x = 1$ on a introduit les réactifs en proportions stoechiométriques
 $\rightarrow \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{1} = \frac{[Fe^{2+}]}{6}$ et $\frac{[Cr^{3+}]}{2} = \frac{[Fe^{3+}]}{6}$ soit $[Cr^{3+}] = \frac{[Fe^{3+}]}{3}$

de plus $E_e = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$
 $E_e = E_2^0 + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} \times 6$
 $\Rightarrow 7E_e = E_1^0 + 6E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}][Cr_2O_7^{2-}]}{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2}$

On a l'équivalence : $7E_e = E_1^0 + 6E_2^0 + 0,06 \log \frac{1}{6} \cdot 3 \frac{1}{[Cr^{3+}]}$
 $[Cr^{3+}] = \frac{2m(Cr_2O_7^{2-})_{introduit}}{V_{tot}} = \frac{2cN_e}{N_0 + N_e} = \frac{2 \cdot 0,02 \cdot 8,33}{10 + 8,33} = 0,018 \text{ mol.L}^{-1}$

d'où $E_e = \frac{E_1^0 + 6E_2^0 - 0,06 \log (2[Cr^{3+}])}{7} = 1,26 \text{ V}$

c) Pour $x > 1$: l'oxydant est en excès $[Cr_2O_7^{2-}] = \frac{cN - cN_e}{V_{tot}} = \frac{cN_e(x-1)}{N_0 + N_e} = \frac{c(x-1)}{x+1}$
 $[Cr^{3+}]_{eq} = \frac{2cN_e}{V_{tot}} = \frac{2cN_e}{N_0 + N_e} = \frac{2c}{x+1}$

$\rightarrow E = E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = E_2^0 + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} = 1,33 + 0,01 \log \frac{x(x-1)}{4c^2}$

$E = 1,33 - 0,01 \log(4c) + 0,01 \log(x^2 - 1) \rightarrow E = 1,34 + 0,01 \log(x^2 - 1)$

$x = 0,5$	$E(0,5) = 0,77 \text{ V}$
$x = 0,99$	$E(0,99) = 0,89 \text{ V}$
$x = 1,00$	$E(1,00) = 1,26 \text{ V}$
$x = 1,01$	$E(1,01) = 1,32 \text{ V}$
$x = 2$	$E(2) = 1,34 \text{ V}$

