

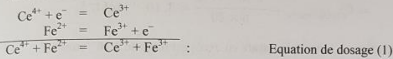
12.1. D'après l'énoncé, la solution contient les ions Fe^{2+} et $[Fe(L)_2]^{2+}$ dont les potentiels standard sont :

$$E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,68 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^{\circ}([Fe(L)_2]^{3+}/[Fe(L)_2]^{2+}) = -1,06 \text{ V}$$

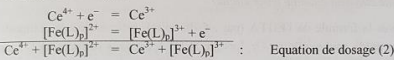
Ces deux ions vont donc être oxydés par les ions Ce^{4+} dont le potentiel standard est : $E^{\circ}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44 \text{ V}$.

De plus, la différence de potentiel standard entre les ions Ce^{4+} et Fe^{2+} étant plus importante que celle entre les ions Ce^{4+} et $[Fe(L)_2]^{2+}$ (i.e. 0,76 V contre 0,38 V), c'est la réaction entre les ions Ce^{4+} et Fe^{2+} qui se produira en premier. On aura donc :

• 1^{re} partie du dosage :



• 2^e partie du dosage :



12.2. Par définition, la quantité de matière initiale en ions Fe^{2+} est :

$$n(Fe^{2+})_{\text{ini}} = C_{Fe} \times D_1$$

$$\Rightarrow n(Fe^{2+})_{\text{ini}} = 0,12 \times 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

12.3. D'après le graphique, le premier volume équivalent (V_{eq1}) est de 8 mL et le second (V_{eq2}) est de 12 mL.

D'après la deuxième équation de dosage, à la 2^{ème} équivalence on a :

$$n([Fe(L)_2]^{2+}) - n(Ce^{4+}) = C_{Ce} (V_{eq2} - V_{eq1})$$

$$\Rightarrow n([Fe(L)_2]^{2+}) = 0,1 \times (12 - 8) \cdot 10^{-3} = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

12.4. D'après l'énoncé, on a introduit $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'orthophosphatrolène pour complexer $0,4 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions Fe^{2+} . On a donc :

$$p = \frac{n(L)}{n([Fe(L)_2]^{2+})}$$

$$\Rightarrow p = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{0,4 \cdot 10^{-3}} = 3$$

13. D'après l'équation de dosage des ions dichromate par les ions Fe^{2+} (cf. question 10.1.), à l'équivalence, on aura :

$$n(Cr_2O_7^{2-})_{\text{excès}} = \frac{n(Fe^{2+})}{6}$$

$$\Rightarrow C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}} \times D_2 = \frac{C_2 V_2}{6}$$

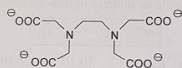
$$\Rightarrow C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}} = \frac{C_2 V_2}{6 D_2}$$

$$\Rightarrow C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}} = \frac{3 \cdot 10^{-2} \times 12}{6 \times 20} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

La concentration en ions dichromate en excès est donc de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Seconde étude : dosage de la totalité des ions fer et des ions chrome de (M) EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique)

14.1. D'après la formule de l'EDTA (page 5 du sujet), cette molécule comporte 4 fonctions acide carboxylique. Or, lorsque l'EDTA est sous sa forme Y^{4-} , ces 4 fonctions sont déprotonées. La structure de l'ion Y^{4-} est donc :

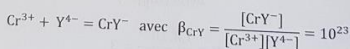
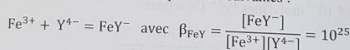


Les sites capables de complexer les ions métalliques sont les $-O^-$ portés par les fonctions carboxylate.

14.2. L'ion Y^{4-} joue le rôle de 4 ligands (noté X) et l'ion métallique M^{3+} celui de l'atome central (noté A).

On a un complexe de type AX_4 , selon la théorie VSEPR, et la géométrie du complexe $[MY]^{(4-n)-}$ est donc tétraédrique.

14.3. On considère les réactions de complexation suivantes :



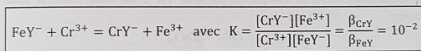
A titre d'exemple, on considère 1L de solution d'ions Fe^{3+} et Cr^{3+} en concentrations équimolaires (1 mol L^{-1}).

Considérons, dans un premier temps, la réaction de complexation des ions Fe^{3+} (car c'est la réaction la plus favorisée thermodynamiquement). Si on ajoute, dans le mélange ci-dessus, 1 mol d' Y^{4-} , on peut supposer que la totalité des ions Fe^{3+} va être titrée (car la constante de complexation β_{FeY} est très grande). On obtient, à l'état d'équilibre intermédiaire (noté t_{int}), les valeurs des concentrations indiquées dans le tableau d'avancement ci-dessous :

	$[Y^{4-}]$	$[Fe^{3+}]$	$[Cr^{3+}]$	$[FeY^-]$	$[CrY^-]$
t_0	1	1	1	-	-
t_{int}	ε	ε	1	1	-
t_{eq}	ε	α	$1 - \alpha$	$1 - \alpha$	α

avec α : avancement de la réaction exprimé en concentration ($\alpha = \xi/V$)

Il s'établit ensuite un équilibre entre les espèces Fe^{3+} , Cr^{3+} , FeY^- , CrY^- (cf. ligne t_{eq} du tableau d'avancement) qui correspond à la réaction suivante :



A l'équilibre, on peut donc écrire :

$$K = 10^{-2} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

$$\Rightarrow 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2}x + 10^{-2}x^2 = x^2$$

$$\Rightarrow 0,99x^2 + 2 \cdot 10^{-2}x - 10^{-2} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta = 0,04 \text{ et } x = 0,091 \text{ ou } -0,111$$

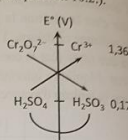
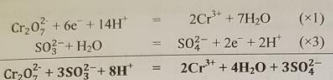
Or, d'après le tableau d'avancement $x \geq 0$, donc $x = 0,091 \text{ mol L}^{-1}$.

A l'équilibre, on aura donc : $[FeY^-] = 0,91 \text{ mol L}^{-1}$ et $[CrY^-] = 0,09 \text{ mol L}^{-1}$. Ce qui implique qu'à l'équilibre : $[CrY^-] = 10\% [FeY^-]$.

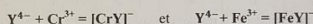
On déduit, à partir de cet exemple, qu'à n'importe quel moment du dosage 90% de l'EDTA sert à doser les ions Fe^{3+} et les 10% restants à doser les ions Cr^{3+} . On peut donc conclure que les réactions de complexation ne sont pas successives.

• Réduction des ions dichromate puis complexation par un excès d'EDTA

15. La solution (M) contient des ions Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ et Cr^{3+} (cf. question 10.2.). D'après le schéma ci-contre, l'ajout d'ions sulfite (SO_3^{2-}) va entraîner la réduction des ions $Cr_2O_7^{2-}$ en excès, en ions Cr^{3+} selon la réaction suivante :

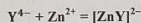


L'EDTA va ensuite complexer les ions Cr^{3+} et Fe^{3+} selon les deux réactions suivantes :



• Dosage de l'excès d'EDTA

16.1. L'excès d'EDTA va complexer les ions Zn^{2+} , on aura donc la réaction suivante :



16.2. D'après l'équation redox, l'expression du potentiel est :

$$E(Hg_{(0)}/HgY^{2-}) = E^{\circ}(Hg_{(0)}/HgY^{2-}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{a(Hg_{(0)}) a(Y^{4-})}{a(HgY^{2-})}$$

D'après l'équation, le nombre d'électrons échangé est : $n = 2$, et :

$a(Hg_{(0)}) = 1$ car le mercure est un liquide pur
 $a(HgY^{2-}) = [HgY^{2-}]$ et $a(Y^{4-}) = [Y^{4-}]$ car dans le cas d'une solution diluée, l'activité est assimilable à la concentration.

Le potentiel de Nernst du couple $Hg_{(0)}/HgY^{2-}$ a donc pour expression :

$$\Rightarrow E(Hg_{(0)}/HgY^{2-}) = E^{\circ}(Hg_{(0)}/HgY^{2-}) + 0,03 \log \frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

16.5. D'après l'équation de la réaction de dosage, à l'équivalence, on a :

$$n(EDTA) = n(Zn^{2+})$$

$$\Rightarrow C_{EDTA, \text{excès}} V_{S_1} = C_3 V_3$$

$$\Rightarrow C_{EDTA, \text{excès}} = \frac{C_3 V_3}{V_{S_1}}$$

$$\Rightarrow C_{EDTA, \text{excès}} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 8,2}{100} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

D'après le principe de conservation de la matière appliqué à l'EDTA, on a :

$$n(EDTA) = n(EDTA_{\text{excès}}) + n(FeY^-) + n(CrY^-)$$

$$\Rightarrow C_{EDTA} = C_{EDTA, \text{excès}} + C_{Fe^{3+}} + C_{Cr^{3+}}$$

$$\Rightarrow C_{EDTA} = C_{EDTA, \text{excès}} + C_1$$

$$\Rightarrow C_1 = C_{EDTA} - C_{EDTA, \text{excès}}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{C_{EDTA} D'_3}{V_{S_1}} - C_{EDTA, \text{excès}}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 25}{100} - 4,1 \cdot 10^{-3} = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

• Exploitation des résultats expérimentaux

16.6. On considère le tableau d'avancement suivant :

	Fe^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}$	Fe^{3+}	Cr^{3+}	
$t = 0$	C_1	C_0	-	-	dans la solution (M)
t_1 (après réaction)	-	$C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}}$	C_1	$C_1/3$	

Lors du passage de la solution (M) à la solution (S₁), on effectue une dilution par un facteur cinq. On a donc le nouveau tableau d'avancement :

	Fe^{2+}	$Cr_2O_7^{2-}$	Fe^{3+}	Cr^{3+}	
t_2 (après dilution et avant ajout sulfite)	-	$\frac{C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}}}{5}$	$\frac{C_1}{5}$	$\frac{C_1}{15}$	dans la solution (S ₁)
t_3 (après ajout sulfite)	-	-	$\frac{C_1}{5}$	$\frac{C_1}{15} + \frac{2C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}}}{5}$	

Or, dans la solution S₁, on a :

$$C_1 = C_{Fe^{3+}} + C_{Cr^{3+}}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{C_1}{5} + \frac{C_1}{15} + \frac{2C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}}}{5}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{4C_1}{15} + \frac{2C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}}}{5}$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{15}{4} \left(C_1 - \frac{2C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}}}{5} \right)$$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{15}{4} \left(8,4 \cdot 10^{-3} - \frac{2}{5} \times 3 \cdot 10^{-3} \right)$$

$$\Rightarrow C_1 = 27 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = [Fe^{3+}]_{(M)}$$

$$\text{et } [Cr^{3+}]_{(M)} = \frac{C_1}{3} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

En appliquant le principe de conservation de la matière aux ions $Cr_2O_7^{2-}$, on a :

$$C_0 = C_{Cr_2O_7^{2-}, \text{excès}} + \frac{C_{Cr^{3+}, \text{formé à } t_1}}{2}$$