Bac S Pondichéry 2011 EXERCICE 1 : Le chrome sous différentes formes (7 points)

Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes.

L'élément chrome peut présenter divers états d'oxydation, les principaux étant Cr(0), Cr(III) et Cr(VI).
Le chrome métallique (0) est utilisé en métallurgie pour améliorer la résistance à la corrosion et à l'usure des métaux et alliages.
Le chrome (III) est un oligo-élément participant à la métabolisation du glucose.
Le chrome (VI), hautement toxique et cancérigène, est un pigment pour les peintures.
Selon l'état du chrome, il existe différents procédés pour produire, étudier et utiliser celui-ci.

Données:

Couples oxydant/réducteur mis en jeu : $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$ et $CrO^{2-}_{4\ (aq)} / Cr_{(s)}$

Charge d'une mole d'électrons (Faraday) : $F = 96500\ C.mol^{-1}$
Masse molaire atomique du chrome : $M(Cr) = 52\ g.mol^{-1}$

pK_a à 25 °C des couples acido-basiques mis en jeu :
$pK_{a1}\ (HCrO^-_{4(aq)} / CrO^{2-}_{4\ (aq)}) = 6,4$; $pK_{a2}\ (H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}) = 0$;
$pK_{a3}\ (H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}) = 14$

1. Préparation d'une solution contenant des ions chromate.

L'ion chromate $CrO^{2-}_{4\ (aq)}$ est toxique, mais nécessaire pour le tannage industriel des cuirs par exemple, notamment pour la fabrication des gants de protection. Il peut être synthétisé par la voie électrolytique décrite ci-dessous.

L'une des électrodes utilisées est constituée de chrome métallique, celui-ci est transformé en ion chromate lorsqu'un courant électrique circule dans l'électrolyseur (le bain électrolytique se colore en jaune). L'autre électrode est inerte. Dans son proche voisinage, on observe un dégagement gazeux de dihydrogène obtenu par réduction des ions H^+ contenus dans le bain électrolytique.

1.1. Écrire les équations des réactions aux électrodes. Indiquer sur quelle électrode a lieu l'oxydation.

1.2. Faire un schéma légende du circuit électrique comportant l'électrolyseur et indiquer sur celui-ci : *anode, cathode, sens de déplacement des électrons, sens du courant électrique, générateur idéal de tension, voltmètre, ampèremètre et chrome métallique.*

1.3. Montrer que l'équation de la réaction modélisant l'électrolyse, s'écrit :

$$Cr_{(s)} + 4\ H_2O_{(l)} = CrO^{2-}_{4\ (aq)} + 2\ H^+_{(aq)} + 3\ H_{2(g)}$$

1.4. Comment identifier expérimentalement le dihydrogène qui se dégage ?

1.5. Un courant électrique d'intensité $I = 4,0$ A circule à travers le circuit, pendant une durée $\Delta t = 2,5$ heures. Calculer la concentration molaire en ions chromate de la solution S_1 ainsi obtenue dans la cellule d'électrolyse sachant que celle-ci a un volume $V = 500$ mL.

2. Détermination de la concentration molaire en ions chromate dans la solution préparée.

À un volume V_1 = 10,0 mL de la solution S_1 préparée par électrolyse, on ajoute un volume V_a = 15,0 mL d'une solution aqueuse S_a d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $c_a = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1}.

2.1. Calculer la quantité de matière n_a d'ions H_3O^+ introduits.

2.2. Quelle est la nature de la transformation chimique mise en jeu lors du mélange des solutions S_1 et S_a ? Écrire l'équation de la réaction et calculer la valeur de sa constante d'équilibre à 25°C. Conclure.

2.3. Les ions H_3O^+ sont introduits en excès par rapport aux ions chromate. La quantité de matière en excès, notée n_a^{ex}, est dosée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 4{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

2.4. La courbe de 1'annexe n°1 représente le suivi pH-métrique du titrage. Déterminer le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence, en faisant apparaître la construction nécessaire.
L'annexe n°1 question 2.4 est à rendre avec votre copie.
En déduire la valeur de n_a^{ex}.

2.5. Si on note n_1 la quantité de matière en ions chromate contenue dans le volume V_1 de la solution S_1, alors $n_1 = n_a - n_a^{ex}$. Calculer n_1 et en déduire la concentration molaire $\left[CrO_{4\,(aq)}^{2-}\right]$ de la solution S_1 préparée par électrolyse.

2.6. Confronter les valeurs des concentrations molaires en chromate $\left[CrO_{4\,(aq)}^{2-}\right]$ obtenues par le titrage et par le bilan d'électrolyse effectué à la question 1.5. Conclure.

3. Suivi cinétique de la formation d'un ion complexe de chrome III

L'ion chrome III réagit, en milieu acide, avec l'E.D.T.A (noté dans la suite, pour simplifier l'écriture, Y^{4-}, Y représentant un groupe d'atomes) pour former un ion complexe coloré. L'évolution temporelle de cette transformation, nommée complexation, peut donc être réalisée par spectrophotométrie.

L'équation de la réaction associée à cette complexation s'écrit :

$$Cr^{3+}_{(aq)} + Y^{4-}_{(aq)} = \left[CrY\right]^{-}_{(aq)}$$

Pour réaliser cette transformation, on mélange un volume V_1 = 76,0 mL d'une solution aqueuse d'ions Y^{4-} de concentration molaire $c_1 = 1{,}0.10^{-1}$ mol.L^{-1} avec un volume V_2 = 4,0 mL d'une solution aqueuse d'ions Cr^{3+} de concentration molaire $c_2 = 6{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

On mesure, à différentes dates t, l'absorbance A d'un échantillon de la solution préparée. L'absorbance de la solution est mesurée à une longueur d'onde λ = 540 nm.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

t en min	0	15	20	25	30	35	40	∞
A	0,033	0,100	0,120	0,140	0,160	0,175	0,190	0,620

3.1. Calculer à la date t = 0 min, la quantité de matière n_1^0 d'ions Y^{4-} et la quantité de matière n_2^0 d'ions Cr^{3+}, introduites dans le mélange.

3.2. Montrer que la quantité de matière n_2 d'ions Cr^{3+} et l'avancement x de la réaction sont liés par la relation $n_2 = n_2^0 - x$.

3.3. Calculer numériquement l'avancement maximal x_{max} de la complexation.

3.4. On peut montrer et on admet que $n_2 = n_2^0 . \left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \right)$ où A_0, A_t et A_∞ sont respectivement les absorbances de la solution à la date t = 0 min, à la date t et à la date t = ∞. Exprimer l'avancement x en fonction de n_2^0, A_0, A_t et A_∞, puis **compléter le tableau fourni en annexe n° 2**, à rendre avec votre copie.

3.5. Tracer le graphique x = f(t) pour t ≤ 40 min **sur une feuille de papier millimétré**, à rendre avec votre copie.

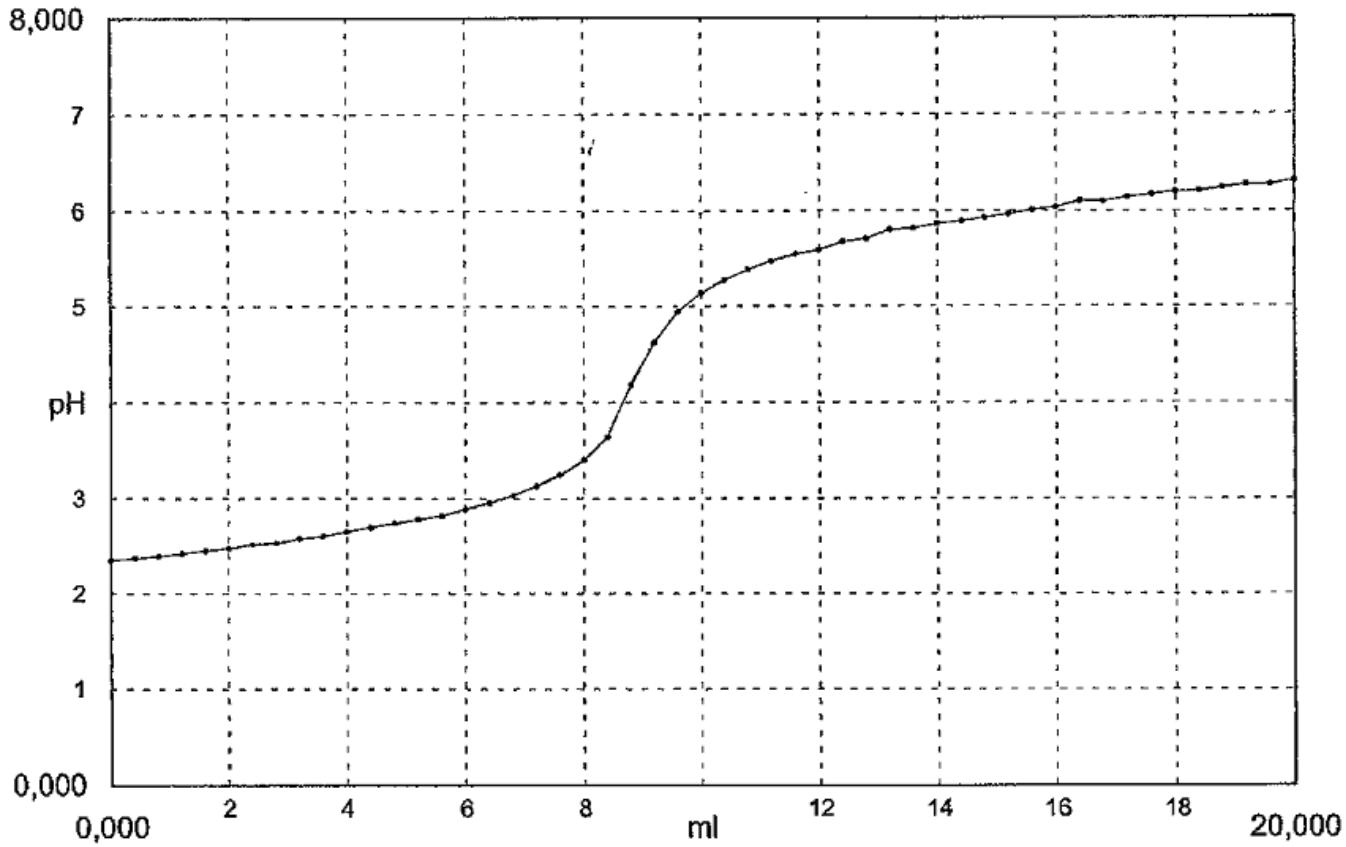
Échelle des abscisses : 1 cm représente 5 min
Échelle des ordonnées : 1 cm représente 10 µmol.

3.6. Rappeler la définition de la vitesse volumique de réaction. Comment évolue-t-elle dans l'intervalle 0 min < t < 30 min ?

ANNEXES

Exercice n°1 : le chrome sous différentes formes

Annexe n°1 : Question 2.4.



Annexe n°2 : Question 3.4. et Question 3.5.

t en min	0	15	20	25	30	35	40	∞
x en µmol								