Le chrome sous différentes formes

Bac S 2011 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 1 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

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

Données utiles couples $H^+(aq) / H_2(g)$ et $CrO_4^{2-}(aq) / Cr(s)$

Électrode de chrome : le métal est transformé en ion chromate, il cède des électrons (oxydation).

$$Cr(s) + 4\,H_2O(l) = CrO_4^{2-}(aq) + 8\,H^+(aq) + 6\,e^-$$

Électrode inerte : les ions H^+ captent des électrons (réduction).

$$2\,H^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g)$$

L'oxydation a lieu sur l'électrode de chrome : c'est l'**anode**.
L'électrode inerte est la cathode.

PIÈGE
Écrire la demi-équation du chrome dans le sens de la réduction. Ici le chrome métallique est le réactif : les électrons sont du côté des produits.

MÉTHODE
Demi-équation en milieu acide : équilibrer l'élément principal, puis l'oxygène avec H_2O, l'hydrogène avec H^+, enfin les charges avec les électrons.

1.2 Faire un schéma légendé du circuit comportant l'électrolyseur : anode, cathode, sens des électrons, sens du courant, générateur idéal de tension, voltmètre, ampèremètre, chrome métallique.

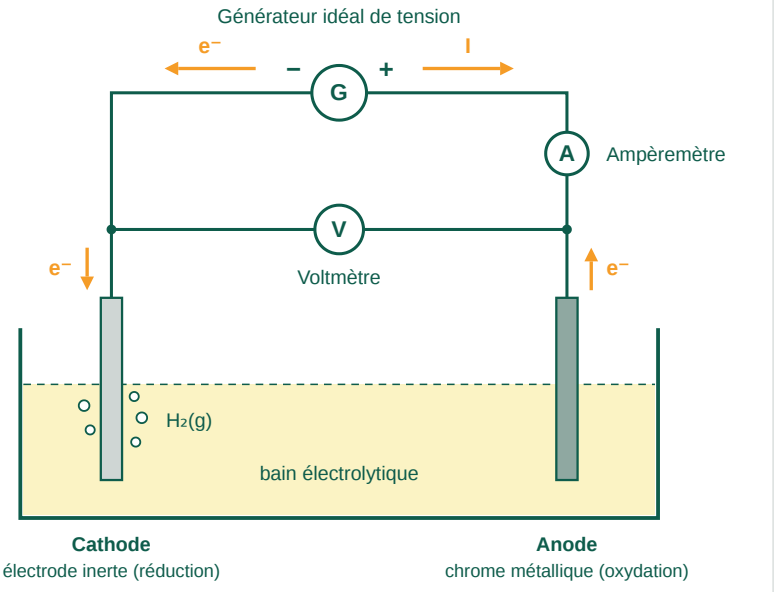
L'anode (chrome) cède des électrons au circuit : elle est reliée à la borne $+$ du générateur. La cathode (électrode inerte) reçoit les électrons venant de la borne $-$.

Le courant circule dans le sens opposé à celui des électrons : il sort du générateur par la borne $+$ et entre dans l'électrolyseur par l'anode.

L'ampèremètre est en série, le voltmètre en dérivation aux bornes de l'électrolyseur.

Voir le schéma : électrons de l'anode vers la borne $+$ et de la borne $-$ vers la cathode ; courant en sens inverse.

COMPRENDRE
Dans une électrolyse, le générateur impose le sens du courant : la transformation est forcée. L'anode reste l'électrode où se produit l'oxydation, mais elle est reliée à la borne $+$, contrairement à une pile.



1.2 · Circuit de l'électrolyse : le chrome est relié à la borne + du générateur

1.3 Montrer que l'équation de la réaction modélisant l'électrolyse s'écrit $\mathrm{Cr\,(s) + 4\,H_2O\,(l) = CrO_4^{2-}\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 3\,H_2\,(g)}$.

L'oxydation libère 6 électrons, la réduction en consomme 2 : on multiplie la réduction par 3 puis on additionne.

$$\mathrm{Cr\,(s) + 4\,H_2O\,(l) + 6\,H^+\,(aq) = CrO_4^{2-}\,(aq) + 8\,H^+\,(aq) + 3\,H_2\,(g)}$$

On retire 6 $\mathrm{H^+}$ de chaque côté :

$$\boxed{\mathrm{Cr\,(s) + 4\,H_2O\,(l) = CrO_4^{2-}\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 3\,H_2\,(g)}}$$

PIÈGE
Laisser des électrons ou des ions $\mathrm{H^+}$ des deux côtés dans l'équation finale.

1.4 Comment identifier expérimentalement le dihydrogène qui se dégage ?

On recueille le gaz dans un tube à essai et on approche une flamme de l'ouverture.

Une légère détonation (un « aboiement ») caractérise le dihydrogène.

1.5 Calculer la concentration molaire en ions chromate de la solution S_1 obtenue après l'électrolyse.

Données utiles $I = 4{,}0$ A ; $\Delta t = 2{,}5$ h ; $V = 500$ mL ; $F = 96\,500$ C · mol^{-1}

Charge électrique qui a circulé : $Q = I\,\Delta t = n(\mathrm{e^-})\,F$, avec $\Delta t = 2{,}5 \times 3600 = 9{,}0 \times 10^3$ s.

D'après la demi-équation d'oxydation, 6 électrons circulent pour un ion chromate formé : $n(\mathrm{CrO_4^{2-}}) = \dfrac{n(\mathrm{e^-})}{6} = \dfrac{I\,\Delta t}{6\,F}$.

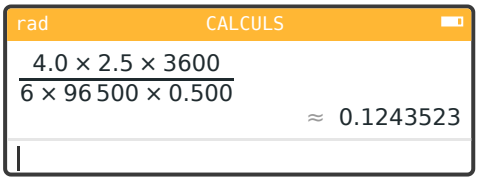
$$[\mathrm{CrO_4^{2-}}] = \frac{I\,\Delta t}{6\,F\,V} = \frac{4{,}0 \times 9{,}0 \times 10^3}{6 \times 96\,500 \times 0{,}500}$$

$$\boxed{[\mathrm{CrO_4^{2-}}] = 0{,}12\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$$

PIÈGE
Laisser la durée en heures ou le volume en millilitres, ou oublier le facteur 6 entre les électrons et le chromate.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme I et Δt. On garde $0{,}124\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ en réserve pour la comparaison de la question 2.6.

À LA CALCULATRICE



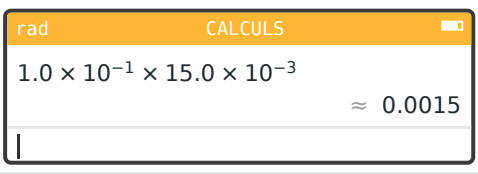
2.1 Calculer la quantité de matière n_a d'ions $\mathrm{H_3O^+}$ introduits.

Données utiles $V_a = 15{,}0$ mL ; $c_a = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1}

$$n_a = c_a\,V_a = 1{,}0 \times 10^{-1} \times 15{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n_a = 1{,}5 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$$

À LA CALCULATRICE



2.2 Quelle est la nature de la transformation lors du mélange de S_1 et S_a ? Écrire l'équation de la réaction, calculer sa constante d'équilibre à 25 °C et conclure.

Données utiles $\mathrm{p}K_{a1}(\mathrm{HCrO_4^-} / \mathrm{CrO_4^{2-}}) = 6{,}4$; $\mathrm{p}K_{a2}(\mathrm{H_3O^+} / \mathrm{H_2O}) = 0$

C'est une transformation **acido-basique** : la base $\mathrm{CrO_4^{2-}}$ capte un ion $\mathrm{H^+}$ cédé par l'acide $\mathrm{H_3O^+}$.

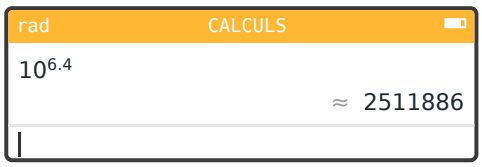
$$\mathrm{CrO_4^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) = HCrO_4^-(aq) + H_2O(l)}$$

$$K = \frac{[\mathrm{HCrO_4^-}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{CrO_4^{2-}}]_{\text{éq}}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_{a1}} = 10^{\mathrm{p}K_{a1}} = 10^{6{,}4}$$

$K = 2{,}5 \times 10^6$: K est très supérieure à 10^4, la transformation peut être considérée comme totale.

MÉTHODE
Pour une réaction entre l'acide du couple 2 et la base du couple 1 : $K = \dfrac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{\mathrm{p}K_{a1} - \mathrm{p}K_{a2}}$. Ici $\mathrm{p}K_{a2} = 0$.

À LA CALCULATRICE



2.3 Écrire l'équation de la réaction support du dosage des ions $\mathrm{H_3O^+}$ en excès par la solution d'hydroxyde de sodium.

Les ions $\mathrm{H_3O^+}$ restants réagissent avec les ions hydroxyde apportés par la soude.

$$\mathrm{H_3O^+(aq) + HO^-(aq) = 2\,H_2O(l)}$$

COMPRENDRE
Les ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$ sont spectateurs : ils ne figurent pas dans l'équation.

2.4 Déterminer, avec la construction nécessaire sur l'annexe n°1, le volume de soude versé à l'équivalence. En déduire la valeur de n_a^{ex}.

Données utiles $c_b = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Méthode des tangentes parallèles : on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la parallèle équidistante ; elle coupe la courbe au point d'équivalence. On lit $V_{bE} = 8{,}8$ mL.

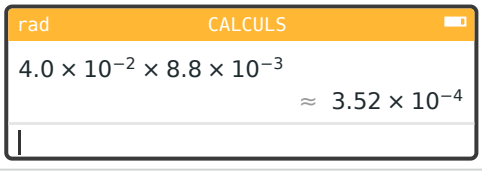
À l'équivalence, les ions $\mathrm{H_3O^+}$ en excès et les ions $\mathrm{HO^-}$ versés sont en proportions stœchiométriques : $n_a^{ex} = c_b\,V_{bE} = 4{,}0 \times 10^{-2} \times 8{,}8 \times 10^{-3}$

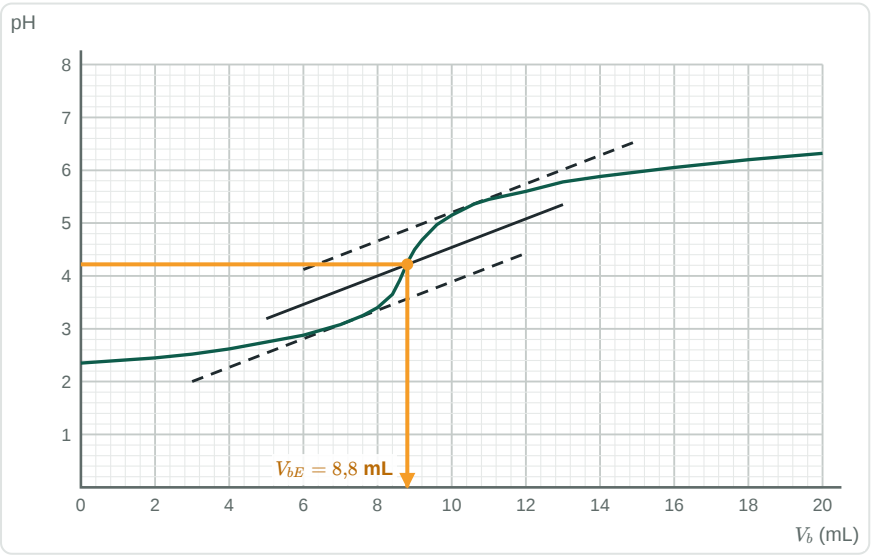
$V_{bE} = 8{,}8$ mL et $n_a^{ex} = 3{,}5 \times 10^{-4}$ mol

PIÈGE
Lire le volume au milieu de l'axe ou au point $\mathrm{pH} = 7$. Sans construction visible sur l'annexe, la lecture n'est pas justifiée.

COMPRENDRE
Le pH à l'équivalence vaut environ 4 et non 7 : la solution contient alors l'acide faible $\mathrm{HCrO_4^-}$. Au-delà, la soude réagit avec cet acide, d'où le palier vers $\mathrm{pH} \approx \mathrm{p}K_{a1}$.

À LA CALCULATRICE





2.4 · Annexe n°1 complétée : méthode des tangentes parallèles

2.5 Sachant que $n_1 = n_a - n_a^{ex}$, calculer n_1 et en déduire la concentration en ions chromate de la solution S_1.

Données utiles $n_a = 1{,}5 \times 10^{-3}$ mol (2.1) ; $n_a^{ex} = 3{,}5 \times 10^{-4}$ mol (2.4) ; $V_1 = 10{,}0$ mL

$$n_1 = n_a - n_a^{ex} = 1{,}5 \times 10^{-3} - 3{,}5 \times 10^{-4} = 1{,}15 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[{CrO_4}^{2-}] = \frac{n_1}{V_1} = \frac{1{,}15 \times 10^{-3}}{10{,}0 \times 10^{-3}} = 0{,}115 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$n_1 \approx 1{,}1 \times 10^{-3}$ mol et $[{CrO_4}^{2-}] \approx 0{,}11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Diviser par le volume du mélange (25 mL) ou par V_{bE}. Les ions chromate dosés étaient contenus dans la prise d'essai $V_1 = 10{,}0$ mL.

COMPRENDRE
Chaque ion chromate a consommé un ion H_3O^+ (réaction totale de 2.2) : la quantité de chromate est donc la quantité d'acide disparue, $n_a - n_a^{ex}$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.5 \times 10^{-3} - 4.0 \times 10^{-2} \times 8.8 \times 10^{-3}$ ≈ 0.001148

$\frac{1.148 \times 10^{-3}}{10.0 \times 10^{-3}}$ ≈ 0.1148

2.6 Confronter les concentrations en ions chromate obtenues par le titrage et par le bilan de l'électrolyse (1.5). Conclure.

Données utiles électrolyse : $0{,}124 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.5) ; titrage : $0{,}115 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.5)

Écart relatif : $\frac{0{,}124 - 0{,}115}{0{,}124} \approx 7\,\%$.

Les deux valeurs, $0{,}12$ et $0{,}11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sont proches : l'écart est de l'ordre de la précision des mesures (données à deux chiffres significatifs, lecture graphique de V_{bE}).

Les deux méthodes concordent : la concentration en ions chromate de S_1 est d'environ $0{,}12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; le bilan d'électrolyse est validé par le titrage.

COMPRENDRE
Une lecture $V_{bE} = 8{,}7$ mL au lieu de $8{,}8$ mL suffit à modifier le dernier chiffre. Le titrage donne une valeur un peu plus faible : toute la charge n'a pas forcément servi à former du chromate.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.124 - 0.115}{0.124}$ ≈ 0.07258065

3.1 Calculer, à la date $t = 0$, 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.

Données utiles $V_1 = 76{,}0$ mL ; $c_1 = 1{,}0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_2 = 4{,}0$ mL ; $c_2 = 6{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$n_1^0 = c_1 V_1 = 1{,}0 \times 10^{-1} \times 76{,}0 \times 10^{-3} = 7{,}6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_2^0 = c_2 V_2 = 6{,}0 \times 10^{-2} \times 4{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}4 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$n_1^0 = 7{,}6 \times 10^{-3}$ mol et $n_2^0 = 2{,}4 \times 10^{-4}$ mol

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$1.0 \times 10^{-1} \times 76.0 \times 10^{-3}$
≈ 0.0076

$6.0 \times 10^{-2} \times 4.0 \times 10^{-3}$
$\approx 2.4 \times 10^{-4}$

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 $n_2 = n_2^0 - x$.

Tableau d'avancement de $Cr^{3+}(aq) + Y^{4-}(aq) = [CrY]^-(aq)$:

- état initial ($x = 0$) : n_2^0 mol de Cr^{3+}, n_1^0 mol de Y^{4-}, 0 mol de complexe ;
- en cours de transformation (avancement x) : $n_2^0 - x$ mol de Cr^{3+}, $n_1^0 - x$ mol de Y^{4-}, x mol de complexe.

Le nombre stœchiométrique de Cr^{3+} vaut 1 : quand l'avancement vaut x, il a disparu x mol de Cr^{3+}.

$$n_2 = n_2^0 - x$$

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

Données utiles $n_1^0 = 7{,}6 \times 10^{-3}$ mol ; $n_2^0 = 2{,}4 \times 10^{-4}$ mol (3.1)

Si Cr^{3+} est limitant : $n_2^0 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 2{,}4 \times 10^{-4}$ mol.

Si Y^{4-} est limitant : $n_1^0 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 7{,}6 \times 10^{-3}$ mol.

On retient la plus petite valeur : Cr^{3+} est le réactif limitant.

$$x_{max} = n_2^0 = 2{,}4 \times 10^{-4} \text{ mol, soit 240 µmol}$$

COMPRENDRE
L'E.D.T.A. est en large excès (environ 30 fois plus) : sa concentration ne varie presque pas pendant la transformation.

3.4 Exprimer l'avancement x en fonction de n_2^0, A_0, A_t et A_∞, puis compléter le tableau de l'annexe n°2.

Données utiles $n_2 = n_2^0 \dfrac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}$; $A_0 = 0{,}033$; $A_\infty = 0{,}620$; $n_2^0 = 240$ µmol

$$x = n_2^0 - n_2 = n_2^0 \left(1 - \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty}\right) = n_2^0 \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty}, \text{ soit}$$

$$x = n_2^0 \frac{A_t - A_0}{A_\infty - A_0}$$

Exemple à $t = 15$ min : $x = 240 \times \dfrac{0{,}100 - 0{,}033}{0{,}620 - 0{,}033} = 27$ µmol. On procède de même pour les autres dates (tableau complété).

$$x = n_2^0 \frac{A_t - A_0}{A_\infty - A_0}$$; valeurs en µmol : 0 ; 27 ; 36 ; 44 ; 52 ; 58 ; 64 ; 240

PIÈGE
Garder n_2^0 en mol alors que le tableau demande des micromoles : $2{,}4 \times 10^{-4}$ mol $= 240$ µmol.

MÉTHODE
Vérifier la formule aux deux extrémités : $A_t = A_0$ donne $x = 0$ et $A_t = A_\infty$ donne $x = n_2^0 = x_{max}$.

t en min	0	15	20	25	30	35	40	∞
x en µmol	0	27	36	44	52	58	64	240

3.4 · Annexe n°2 complétée

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{240 \times (0.100 - 0.033)}{0.620 - 0.033} \approx 27.39353$$

$$\frac{240 \times (0.120 - 0.033)}{0.620 - 0.033} \approx 35.5707$$

$$\frac{240 \times (0.140 - 0.033)}{0.620 - 0.033} \approx 43.74787$$

$$\frac{240 \times (0.160 - 0.033)}{0.620 - 0.033} \approx 51.92504$$

$$\frac{240 \times (0.175 - 0.033)}{0.620 - 0.033} \approx 58.05792$$

$$\frac{240 \times (0.190 - 0.033)}{0.620 - 0.033} \approx 64.1908$$

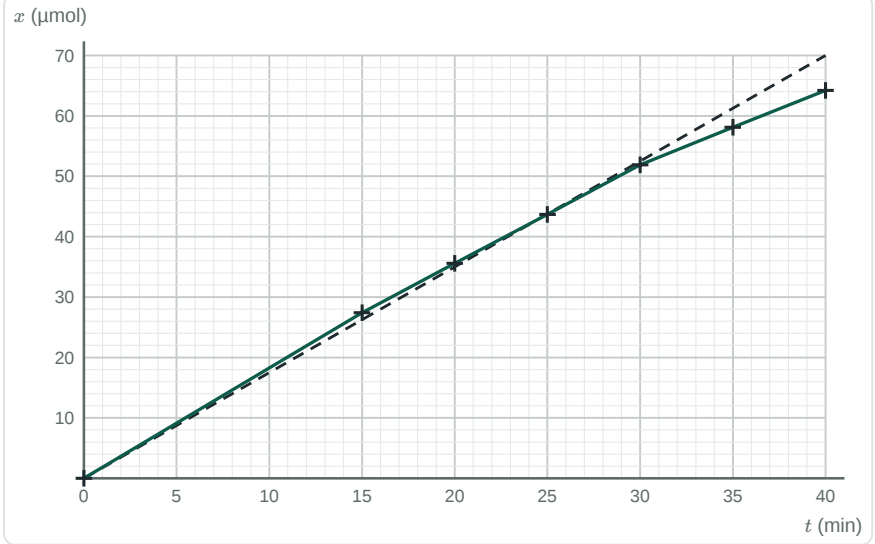
3.5 Tracer le graphique $x = f(t)$ pour $t \leqslant 40$ min (1 cm pour 5 min ; 1 cm pour 10 µmol).

Données utiles valeurs de x du tableau (3.4)

On place les sept points $(t\ ;\ x)$ pour t de 0 à 40 min (le point à $t = \infty$ n'est pas placé), puis on trace une courbe régulière passant au plus près des points, sans relier les points par des segments.

Voir le graphique : la courbe part de l'origine, croît régulièrement jusqu'à 30 min, puis s'infléchit légèrement.

PIÈGE
Oublier le nom des axes et les unités, ou ne pas respecter l'échelle imposée : sur la copie, l'axe des abscisses mesure 8 cm et celui des ordonnées 7 cm.



3.5 · Avancement x en fonction du temps (droite en tirets : passe par l'origine)

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

La vitesse volumique de réaction est la dérivée de l'avancement par rapport au temps, divisée par le volume V du mélange réactionnel :

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$.
Entre 0 et 30 min, les points sont pratiquement alignés sur une droite passant par l'origine : ce coefficient directeur est constant, et $V = V_1 + V_2$ aussi.

Entre 0 et 30 min, la vitesse volumique de réaction est pratiquement constante.

COMPRENDRE
D'habitude la vitesse diminue car les réactifs s'épuisent. Ici, à 30 min, seulement 52 µmol sur 240 ont réagi et l'E.D.T.A. est en large excès : la diminution est encore peu visible.

COMPRENDRE
Comme $[[\mathrm{CrY}]^-] = \frac{x}{V}$, cette vitesse est aussi la vitesse volumique d'apparition du complexe, $\frac{\mathrm{d}[[\mathrm{CrY}]^-]}{\mathrm{d}t}$, forme utilisée aujourd'hui.