

CHIMIE

Les calculatrices sont autorisées.

À propos du chrome

Du grec khrôma ou du latin chroma (couleur).

Il a été découvert par Louis Vauquelin en 1797. Il est présent dans la croûte terrestre (0,03%), où on le trouve sous forme de chromite (FeCr_2O_4). On le trouve également dans le règne végétal dans la canne à sucre, la levure de bière, les noix, les épices et dans le règne animal dans le foie et les graisses. Il est utilisé dans le chromage des métaux, le tannage du cuir, la teinture de tissus, dans les matériaux d'enregistrement audio et vidéo (oxyde de chrome) ou encore la fabrication de pigments (le chromate de plomb est un pigment jaune et un oxyde de chrome est utilisé dans l'industrie du verre pour donner la couleur vert émeraude). Il est également employé pour faire des alliages comme l'acier inoxydable (70% Fe, 20% Cr, 10% Ni). Plusieurs de ses sels sont de puissants oxydants.

Données pour l'ensemble du problème :

Numéro atomique du chrome	$Z = 24$
Rayon atomique	$R(\text{Cr}) = 0,118 \text{ pm}$
Masses molaires atomiques :	$M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Produit ionique de l'eau à 298 K	$K_e = 10^{-14}$
Produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K_S = 10^{-31}$
Produit de solubilité de Ag_2CrO_4	$K_S = 10^{-12}$

Potentiels rédox standard à $\text{pH} = 0$ et à 298 K

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} : 1,33 \text{ V} ; \text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+} : -0,41 \text{ V} ; \text{Cr}^{2+} / \text{Cr}_{(s)} : -0,86 \text{ V}$

$\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O} : 1,23 \text{ V} ; \text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2(g)} : 0 \text{ V} ; \text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(aq)} : 0,05 \text{ V}$

À $298 \text{ K} : RT/F \ln(10) = 0,06 \text{ V}$

Grandeurs thermodynamiques standard (indépendantes de la température) :

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Cr}_{(s)}$	0	24
$\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$	-1140	81
$\text{O}_{2(g)}$	0	205

Partie I - Métal, oxydes et ions en solution

I.A - Configurations électroniques

I.A.1) Donner la configuration électronique du chrome dans son état fondamental. Quelle est, en quelques mots, l'origine de cette exception à la règle de remplissage ?

I.A.2) Le chrome est-il un métal de transition ? Justifier la réponse.

I.A.3) Donner la configuration électronique de l'ion Cr^{3+} .

I.A.4) Quel degré d'oxydation maximal peut-on attendre pour le chrome ?

I.B - Le chrome métallique

Le chrome métallique cristallise dans un réseau cubique centré d'arête a .

I.B.1) Faire un schéma de la maille d'une telle structure.

I.B.2) Combien une maille cubique compte-t-elle, en propre, d'atomes de chrome ?

I.B.3) En supposant qu'il y ait dans une telle structure un contact entre les atomes sur la diagonale du cube, déterminer le paramètre de maille a .

I.B.4) Dédurre des résultats précédents la masse volumique du chrome.

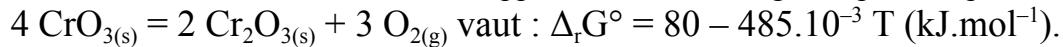
I.C - Les oxydes de chrome

On considère les deux oxydes de chrome CrO_3 et Cr_2O_3 . La structure cristalline de l'un des deux peut être décrite par une maille cubique : les ions chrome occupent les sommets et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes.

I.C.1) Quel est le degré d'oxydation du chrome dans chacun de ces deux oxydes ?

I.C.2) Quelle est la formule de l'oxyde décrit par la structure ci-dessus ?

I.C.3) CrO_3 est utilisé dans la synthèse des rubis artificiels. On s'intéresse à sa stabilité en présence de dioxygène. L'enthalpie libre standard de réaction, calculée dans l'approximation d'Ellingham, pour l'équilibre :



a) On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Que signifie cette phrase ?

b) Que valent les enthalpie et entropie standard de réaction ? Pouvaient-on prévoir le signe $\Delta_r G^\circ$?

c) Exprimer puis calculer l'affinité chimique de la réaction à température ambiante (298 K) en présence d'air ($p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$). Conclure.

d) Quelle sera la conséquence d'une augmentation de température sur l'équilibre précédent ? Justifier la réponse.

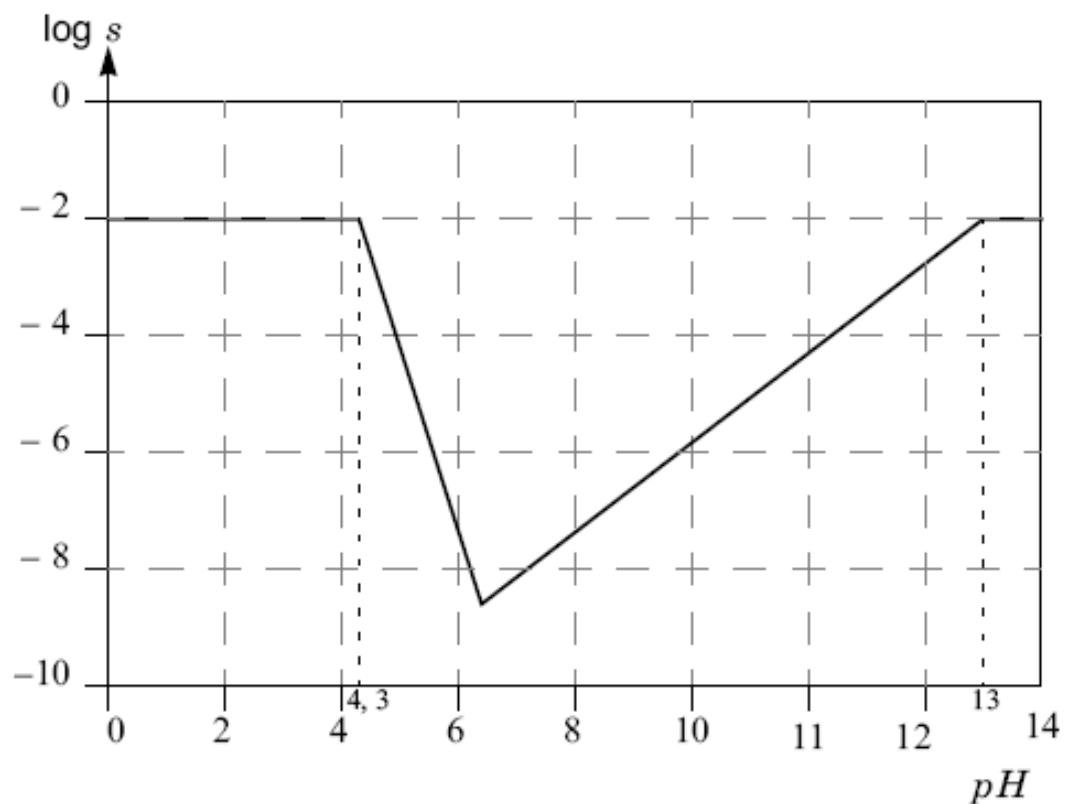
I.D - Les ions en solution aqueuse

I.D.1) En solution aqueuse, le cation Cr^{3+} (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et un complexe $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. En solution, la solubilité de l'hydroxyde peut s'écrire :

$$s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$$

La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH est donnée ci-avant, pour une concentration totale C_0 en chrome III en solution.

a) Pourquoi peut-on parler pour CrO_3 d'hydroxyde « amphotère » ?



b) Montrer que le graphe précédent permet de placer, sur un axe gradué en pH , les domaines de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr^{3+} et de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?

c) Quelle est la valeur de C_0 ?

d) Définir le produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.

I.D.2) Les ions chromate (jaune) CrO_4^{2-} et dichromate (orange) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ donnent lieu à un équilibre acido-basique :

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+.$$

On dose 100,0 mL d'une solution de dichromate de potassium à la concentration C_1 par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. L'allure de la courbe de dosage est la suivante (figure ci-contre) :

a) Préciser le nombre d'oxydation du chrome dans les ions chromate et dichromate.

b) Donner la structure de Lewis de l'ion dichromate, sachant que ce composé ne met en jeu que des liaisons $\text{Cr}-\text{O}$.

c) Quelles sont les électrodes utilisées pour le dosage ?

d) Quelle est la réaction de dosage ?

e) Déduire de la courbe de dosage la valeur de C_1 .

I.D.3) Les ions chromate donnent avec les ions argent Ag^+ un précipité rouge de chromate d'argent. On néglige dans cette question les propriétés basiques de l'ion chromate.

a) Quelle est la solubilité du chromate d'argent dans l'eau pure ?

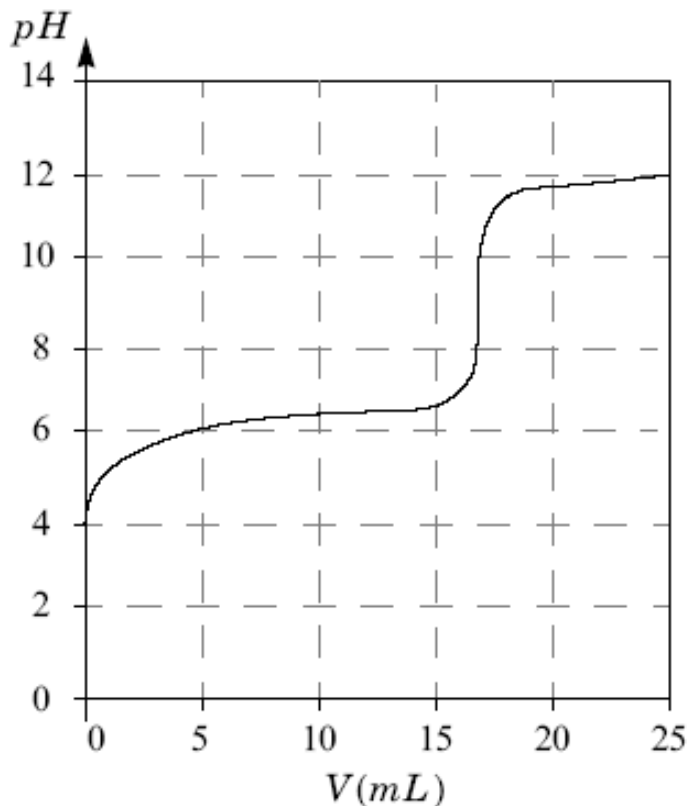
b) Le produit de solubilité de AgCl vaut 10^{-10} . Quel est le précipité le plus soluble ?

c) Déduire des résultats précédents une méthode de dosage des ions chlorure.

I.D.4) L'ion dichromate est un oxydant classique de la chimie minérale. Il permet, par exemple, d'oxyder, en milieu aqueux acide, les alcools en acides carboxyliques ;

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate. Calculer la constante de cette réaction.

b) Citer, en quelques lignes, une application pratique de cette réaction.



Partie II - Quelques applications de la chimie du chrome

II.A - Métallurgie du chrome

Étape clé de la préparation du chrome, l'action de l'aluminium sur l'oxyde de chrome III permet d'obtenir de grandes quantités de chrome métallique très pur. Le diagramme en annexe représente la variation de l'enthalpie libre standard d'oxydation des métaux pour une mole de dioxygène, en fonction de la température. On a tracé les courbes d'équilibre pour $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} / \text{Al}$.

II.A.1) Calculer pour $T < 2000 \text{ K}$ l'équation de la droite relative au couple $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} / \text{Cr}_{(s)}$ (en se ramenant à une mole de dioxygène), les deux espèces restant solides sur ce domaine de température. Tracer cette droite sur le diagramme.

II.A.2) À quoi correspond le point A sur le diagramme de l'aluminium ? Donner une justification de la modification des pentes au point A ;

II.A.3) Placer sur le diagramme les domaines des oxydes et des métaux. Justifier le fait que l'aluminium réduise l'oxyde de chrome III à toutes températures.

II.A.4) Écrire l'équation-bilan de la réaction à 1000 K d'une mole de $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ avec l'aluminium.

II.B - Une application artistique : le jaune d'or

De formule PbCrO_4 le chromate de plomb est un pigment minéral jaune très utilisé en peinture.

C'est lui qui donne leur couleur aux célèbres taxis new-yorkais, par exemple.

On se propose de suivre la synthèse de ce pigment, **en utilisant le diagramme potentiel-pH** fourni en annexe.

II.B.1) Le diagramme $E - pH$ a été tracé à pour une concentration maximale en élément chrome (atomique) en solution de $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Conventions de tracé :

- à la frontière des domaines de prédominance de deux espèces solubles, on considère que les concentrations atomiques du chrome sous chacune des deux formes sont les mêmes ;
- à la frontière du domaine d'existence entre une espèce solide et une espèce en solution, la concentration atomique est égale à c .

Le diagramme fait intervenir les espèces $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Cr}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^{-}_{(aq)}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)}$ et $\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$.

a) Placer, en le justifiant rapidement, les différentes espèces dans les zones du diagramme.

b) Quelle est la signification physique du point D sur le diagramme ? Déterminer par un calcul ses coordonnées.

c) Faire figurer sur le diagramme la zone de stabilité thermodynamique de l'eau.

d) Le chrome métallique est-il stable en solution aqueuse ? Justifier.

II.B.2) La synthèse du pigment coloré suit le mode opératoire suivant :

i) Introduire, dans un erlenmeyer de 100 mL , $0,10 \text{ g}$ de nitrate de chrome hydraté de formule $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et 10 mL d'eau distillée. Agiter.

ii) Ajouter goutte à goutte de la soude à 25% en masse jusqu'à l'apparition d'un précipité.

- iii) Ajouter encore quelques gouttes de soude jusqu'à dissolution du précipité.
- iv) Ajouter avec précaution 5 mL d'eau oxygénée à 110 volumes.
- v) Chauffer prudemment pour éliminer l'excès d'eau oxygénée, pendant quinze à vingt minutes.
- vi) Acidifier la solution en rajoutant de l'acide éthanoïque.
- vii) Ajouter goutte à goutte une solution de nitrate de plomb à $1,7 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pigment commence peu à peu à précipiter.
- viii) Refroidir puis filtrer sur fritté (un fritté est une variété particulière de filtre).

- a) Quel est nombre d'oxydation du chrome dans le nitrate de chrome ?
- b) Indiquer sous quelle forme se trouve le chrome à la fin de chaque étape.
- c) On obtient une masse de chromate de plomb de 63 mg. Calculer le rendement de la synthèse.

... FIN ...

Diagramme d'Ellingham de l'aluminium rapporté à une mole de dioxygène

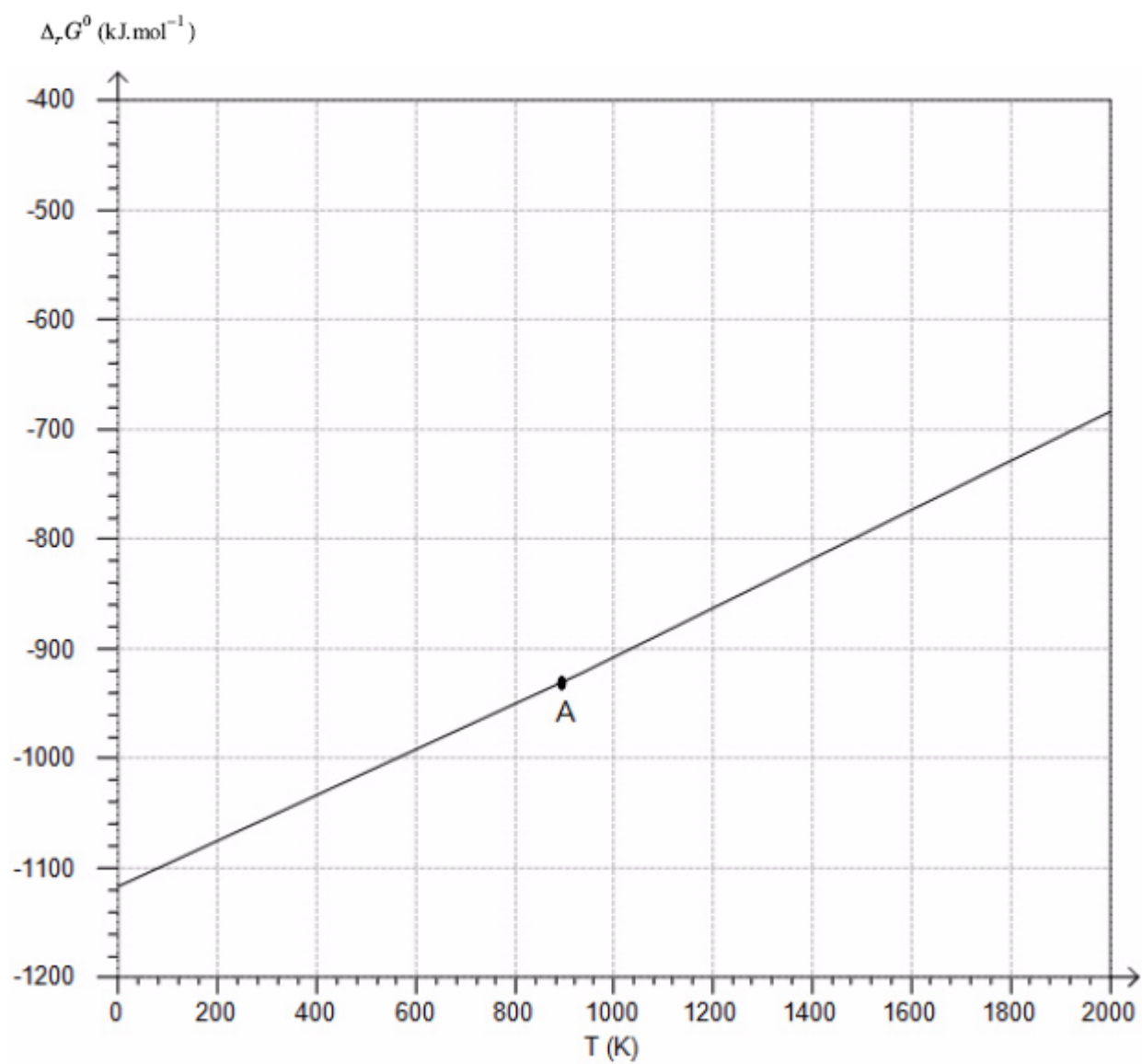


Diagramme potentiel-pH du chrome

