

Centrale – Sup'Elec 2007 Filière TSI

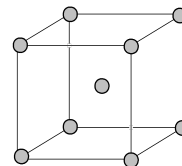
I.A.1) A l'état fondamental : Cr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$
Exception à la règle de remplissage due à la stabilité particulière de cette configuration électronique où toutes les sous-couches sont soit totalement, soit à moitié remplies.

I.A.2) À l'état fondamental, la sous-couche 3d de l'atome de chrome n'est pas complète donc le chrome est un métal de transition.

I.A.3) $Cr^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$

I.A.4) Les 3 électrons 3d de Cr^{3+} peuvent encore être arrachés : le degré d'oxydation maximal attendu pour le chrome est + VI.

I.B.1) cf. ci-contre.



I.B.2) Nombre d'atomes de chrome en propre par maille : $N = \frac{8}{8} + 1 = 2$

I.B.3) Si contact sur la diagonale du cube : $a\sqrt{3} = 4R_{Cr} \Leftrightarrow a = \frac{4R_{Cr}}{\sqrt{3}}$. AN : $a = 0,273 \text{ nm}$.

I.B.4) $\rho_{Cr} = \frac{NM_{Cr}}{N_A a^3}$. AN : $\rho_{Cr} = 8540 \text{ kg.m}^{-3}$.

I.C.1) Dans CrO_3 : d.o.(Cr) = + VI dans Cr_2O_3 : d.o.(Cr) = + III

I.C.2) Dans la structure donnée : nombre en propre par maille : $N_{Cr} = \frac{8}{8} = 1$ $N_O = \frac{12}{4} = 3$
Il s'agit donc de CrO_3 .

I.C.3)a) Approximation d'Ellingham : dans un intervalle de température excluant tout changement d'état, on considère, pour la réaction étudiée, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ comme constantes.

I.C.3)b) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$; on en déduit : $\Delta_r H^\circ = 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r S^\circ = 485 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

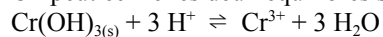
$\Delta_r S^\circ > 0$; ceci était prévisible : lors de la réaction le nombre de moles de gaz (donc le désordre) augmente.

I.C.3)c) $A = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q = -\Delta_r G^\circ - RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right)^3$; AN : $A = 765 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$A > 0$: le système n'est pas à l'équilibre et se déplace dans le sens direct ($\rightarrow$) : CrO_3 n'est pas stable en présence de dioxygène.

I.C.3)d) Loi de Van't Hoff : lors d'une augmentation de température, l'équilibre est déplacé dans le sens endothermique, ici le sens direct ($\rightarrow$) puisque $\Delta_r H^\circ > 0$.
(question : faut-il justifier plus que cela ?)

I.D.1)a) On peut écrire les deux équilibres suivants :



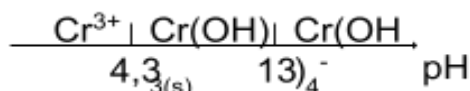
$Cr(OH)_3$ réagit avec les acides et avec les bases ; on peut donc le qualifier d'hydroxyde "amphotère".

I.D.1)b) Pour $Cr(OH)_{3(s)}$: domaine d'existence. $Cr(OH)_{3(s)}$ existe lorsque sa solubilité est "faible" (quand $s < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'après le graphe) donc pour $4,3 \leq pH \leq 13$.

pour Cr^{3+} : domaine de prédominance. Cr^{3+} est l'acide associé à $\text{Cr}(\text{OH})_3$ donc il est prédominant pour les pH faibles soit pour $\text{pH} \leq 4,3$.

pour $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$: domaine de prédominance. $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ est la base associée à $\text{Cr}(\text{OH})_3$ donc il est prédominant pour les pH élevés soit pour $\text{pH} \geq 13$.

on obtient donc :



I.D.1)c) hors du domaine d'existence de $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$: $C_0 = s$ soit d'après le graphe : $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

I.D.1)d) Produit de solubilité de Cr(OH)_3 : $K_s = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ (dans le domaine d'existence de Cr(OH)_3).

A pH = 4,3 (limite du domaine d'existence de Cr(OH)_3 :

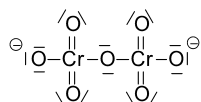
$[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (Cr(OH)_4^- minoritaire devant Cr^{3+})

$[\text{OH}^-] = 10^{-9,7} \text{ mol.L}^{-1}$

On en déduit : $K_s = 10^{-31,1}$; on trouve une valeur très proche de celle donnée.

I.D.2)a) dans CrO_4^{2-} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: d.o.(Cr) = + VI

I.D.2)b) structure de Lewis de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

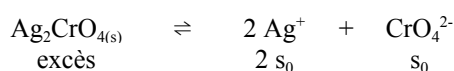


I.D.2)c) Electrodes utilisées : une électrode de verre et une électrode de référence (au chlorure d'argent AgCl/Ag , au calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, ...).

I.D.2)d) Réaction de dosage : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons 2 \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

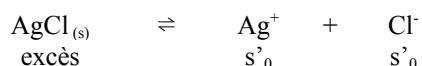
I.D.2)e) A l'équivalence : $C_1 V_1 = \frac{C_2 V_{\text{eq}}}{2} \Leftrightarrow C_1 = \frac{C_2 V_{\text{eq}}}{2 V_1}$; avec $V_{\text{eq}} = 17 \text{ mL}$: AN : $C_1 = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

I.D.3)a) Equilibre de dissolution du chromate d'argent :



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4 s_0^3 \quad \text{soit} \quad s_0 = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

I.D.3)b) Equilibre de dissolution du chlorure d'argent :

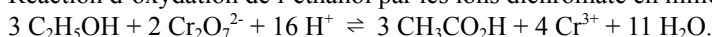


$$K_s' = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s'^0_0 \quad \text{soit} \quad s'_0 = \sqrt{K_s'} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

Ag_2CrO_4 est le précipité le plus soluble.

I.D.3)c) On utilise l'ion chromate comme indicateur coloré de fin de réaction lors du dosage des ions chlorure par les ions argent (méthode de Mohr) : on introduit quelques gouttes de chromate de potassium dans le bécher contenant la solution d'ions chlorure à doser ; cette solution est dosée par le nitrate d'argent. Il apparaît d'abord le précipité blanc de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$, puis lorsque les ions chlorure ont disparu (ou du moins qu'il en reste une quantité négligeable devant la quantité initiale), il y a alors apparition du précipité rouge de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$.

I.D.4)a) Réaction d'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate en milieu acide :



Dans cette réaction, il y a 12 électrons échangés. En notant $E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$ et $E_2^\circ = E^\circ(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, on obtient à partir de la relation de Nernst :

$$\frac{RT}{12F} \ln K = \frac{0,06}{12} \log K^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ \Leftrightarrow K^\circ = 10^{200(E_1^\circ - E_2^\circ)} ; \text{AN : } K^\circ = 10^{256} \dots$$

I.D.4)b) Cette réaction est celle utilisée dans les éthylotests : oxydation de l'éthanol par le dichromate de potassium (orange) ; on utilise le changement de couleur (transformation de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, orange, en Cr^{3+} , vert) comme indicateur.

II.A.1) Pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Cr}(\text{s})$: $\frac{4}{3}\text{Cr}(\text{s}) + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$

$$\Delta_r H^\circ = 2/3 \Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_{3,\text{s}}) ; \text{AN} : \Delta_r H^\circ = -760 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r S^\circ = 2/3 S^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_{3,\text{s}}) - 4/3 S^\circ(\text{Cr},\text{s}) S^\circ(\text{O}_{2,\text{g}}) ; \text{AN} : \Delta_r S^\circ = -183 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G^\circ = -760 + 0,183 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}. \text{ Diagramme d'Ellingham : voir annexe 1.}$$

II.A.2) Diagramme de l'aluminium : le point A correspond à la fusion du métal Al.

Pour le couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, soit $\Delta_r S_1^\circ$ l'entropie standard de réaction pour $T < T_A$ et $\Delta_r S_2^\circ$ pour $T > T_A$.

$$\Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ - \frac{4}{3} \Delta_{\text{fus}} S^\circ(\text{Al}) = \Delta_r S_1^\circ - \frac{4}{3} \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al})}{T_{\text{fus}}(\text{Al})} < \Delta_r S_1^\circ$$

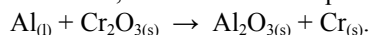
Alors

Soit encore $-\Delta_r S_2^\circ > -\Delta_r S_1^\circ$: la pente est plus importante pour $T > T_A$ que pour $T < T_A$.

II.A.3) Domaines des oxydes et des métaux : cf. annexe 1.

A toute température, Al et Cr_2O_3 ont des domaines d'existence disjointes ; ils ne peuvent coexister et Al réduit Cr_2O_3 .

II.A.4) A 1000 K, l'aluminium est liquide ; réaction avec Cr_2O_3 :



II.B.1)a) Diagramme E-pH : cf. annexe 2. Explications :

$\text{Cr}_{(\text{s})}$: d.o.(Cr) = 0 : en bas du diagramme.

Cr^{2+} : d.o.(Cr) = + II : au dessus de $\text{Cr}_{(\text{s})}$.

Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$: d.o.(Cr) = + III : au dessus de Cr^{2+} ; répartition de ces espèces : la plus acide (Cr^{3+}) à pH faible, la plus basique ($\text{Cr}(\text{OH})_4^-$) à pH élevé (cf.I.D.1)b))

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} : d.o.(Cr) = + VI ; en haut du diagramme ; répartition de ces espèces : la plus acide ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) à pH faible, la plus basique (CrO_4^{2-}) à pH élevé (cf.I.D.2))

II.B.1)b) Au point D, il y a dismutation de Cr^{2+} : $3 \text{Cr}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{s})} + 2 \text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})} + 6 \text{H}^+$

Ordonnée de D : correspond au potentiel frontière entre Cr^{2+} et $\text{Cr}_{(\text{s})}$: $\text{Cr}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}_{(\text{s})}$

$$E = E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}_{(\text{s})}) + 0,03 \log [\text{Cr}^{2+}] ; \text{A la frontière} : E = E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}_{(\text{s})}) + 0,03 \log c \quad \text{AN} : E = -0,92 \text{ V.}$$

Abscisse de D : cherchons d'abord l'équation de la frontière entre $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et Cr^{2+} . $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$

$$E = E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{2+}]} = E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + 0,06 \log \frac{K_s}{[\text{Cr}^{2+}][\text{OH}^-]^3} = E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + 0,06 \log \frac{K_s [\text{H}^+]^3}{K_e^3 c}$$

$$\text{Soit} : E = E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) + 0,06 (3 \text{ p}K_e - \text{p}K_s - \log c) - 0,18 \text{ pH} ; \text{AN} : E = 0,37 - 0,18 \text{ pH (V)}$$

$$\text{Pour } E = -0,92 \text{ V, on trouve} : -0,92 = 0,37 - 0,18 \text{ pH soit pH} = 7,2.$$

$$\text{Coordonnées de D : pH} = 7,2 : E = -0,92 \text{ V.}$$

II.B.1)c) Zone de stabilité thermo. de l'eau : cf. annexe 2.

Frontière entre H_2O et $\text{H}_{2(\text{g})}$: $E = -0,06 \text{ pH}$.

Frontière entre $\text{O}_{2(\text{g})}$ et H_2O : $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$.

(question : faut-il justifier la réponse ? Remarque : aucune pression de tracé n'est donnée)

II.B.1)d) $\text{Cr}_{(\text{s})}$ et H_2O ont des domaines de stabilité disjointes ; le chrome métallique n'est pas stable en solution aqueuse.

II.B.2)a) Le nitrate de chrome est un solide ionique : Cr^{3+} , 3NO_3^- ; dans le nitrate de chrome, d.o.(Cr) = + III.

II.B.2)b)

étape	i)	ii)	iii)	iv)	v)	vi)	vii)	viii)
état de Cr	Cr^{3+}	$\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	CrO_4^{2-}	CrO_4^{2-}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (???)	$\text{PbCrO}_{4(s)}$	$\text{PbCrO}_{4(s)}$

(Remarque : $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ n'est pas donné).

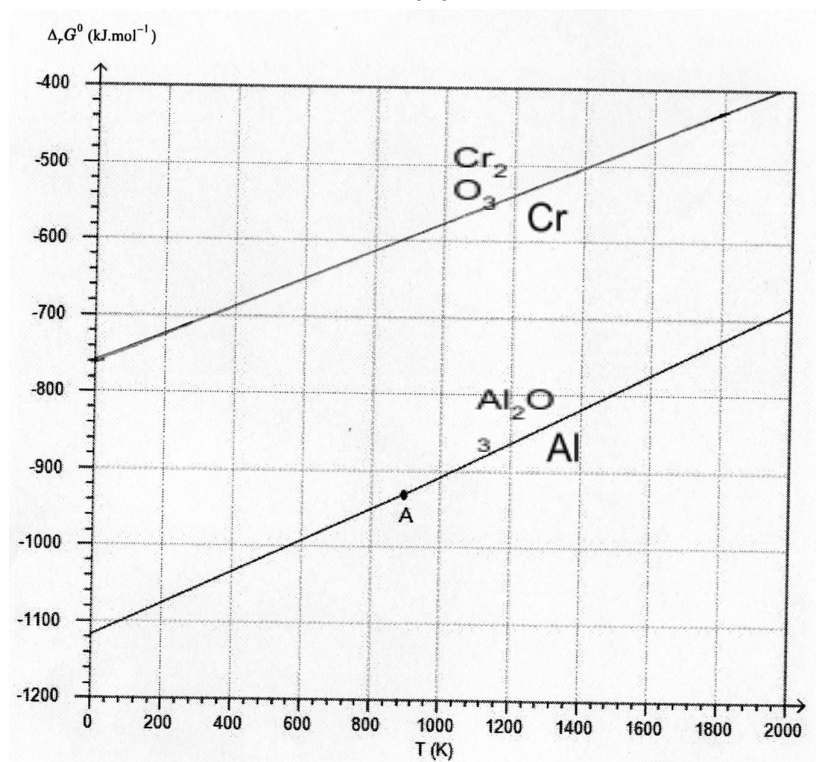
II.B.2)c) Masse molaire de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 9 H_2O : $M_i = 400,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire de PbCrO_4 : $M_f = 323,2 \text{ g.mol}^{-1}$

$$\eta = \frac{n_f}{n_i} = \frac{m_f M_i}{m_i M_f}$$

rendement de la synthèse : AN : $\eta = 0,78$; la synthèse a un rendement de 78 %.

Annexe 1



Annexe 2

