

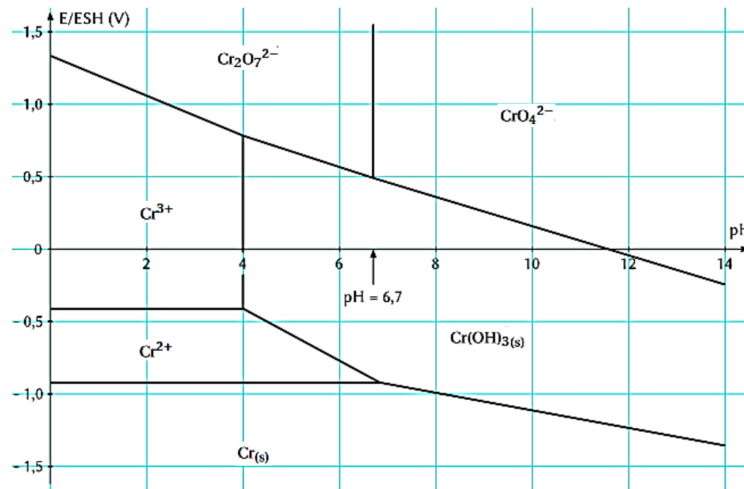
Correction du DS n°3 - Partie A

1.

n.o.(Cr)	Cr	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Cr(OH) _{3(s)}	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
	0	2	3	3	6	6

[/2]

Les éléments du couple Cr₂O₇²⁻ / CrO₄²⁻ ont le même nombre d'oxydation, il n'est donc pas un couple oxydant-réducteur. Le nombre d'éléments oxygène par éléments chrome est différent suivant l'espèce du couple (7/2 ou 4) ce qui indique un caractère acido-basique différent (les oxygènes n'ont pas la même disponibilité pour capter des protons), avec un caractère basique plus important pour CrO₄²⁻. [/1]



2. Par lecture graphique, la frontière d'existence de l'hydroxyde de chrome pour une concentration totale en élément chrome de C₀ = 0,1 mol/L est placée à un pH de 4. [/1]

En utilisant l'équation de dissolution de l'hydroxyde de chrome et en appliquant la loi d'action des masses : pK_s = pC₀ + 3pOH. En utilisant le produit ionique de l'eau pour exprimer le pOH en fonction du pH (pK_e = pH + pOH avec pK_e = 14 à 25°C), nous obtenons la formule suivante : pK_s = pC₀ + 3pK_e - 3pH [/2]

A.N. pK_s = 1 + 3(14-4) = 31 soit K_s = 10³¹. [/1]

3. La constante d'équilibre K₁ vérifie d'après la LAM et l'équation de réaction

$$K_1 = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{eq}^2 [\text{H}^+]_{eq}^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{eq} C^{o3}}$$
[/1]

La frontière étant tracée pour une égalité entre les quantités de chrome apporté par les deux espèces et comme l'espèce Cr₂O₇²⁻ apporte deux éléments chrome, à la frontière : 2[Cr₂O₇²⁻] = [CrO₄²⁻] [/1]

La convention de tracée correspond à une concentration totale en élément chrome dissous : C₀ = 2[Cr₂O₇²⁻] + [CrO₄²⁻] [/1]

La frontière est située à un pH de 6,7 par lecture graphique [/1]

En combinant les relations on obtient pK₁ = pC₀ + 2pH soit pK₁ = 14,4 [/1]

4. Les demi-équations rédox s'écrivent :

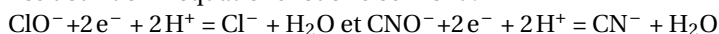


À l'équilibre les potentiels des couples Cr₂O₇²⁻ / Cr³⁺ et SO₄²⁻ / HSO₃⁻ sont égaux, ce qui permet de trouver une relation entre les potentiels standards et la constante d'équilibre :

$$K_2 = 10^{\frac{E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-}}{0,01}}$$
[/1]

A.N. K₂ = 10¹¹⁶ > 10⁴ la réaction est quasi-totale. [/1]

5. Les deux demi-équations rédox s'écrivent :



Les frontières de prédominance des couples ClO⁻ / ceCl⁻ et CNO⁻ / ceCN⁻ s'écrivent de manière similaire : E^{front}_{ClO⁻/ceCl⁻ = E^o_{ClO⁻/ceCl⁻ - 0,06pH et E^{front}_{CNO⁻/ceCN⁻ = E^o_{CNO⁻/ceCN⁻ - 0,06pH. La pente des deux frontières est identique et le potentiel standard de CNO⁻ / ceCN⁻ est inférieur à celui estimé de ClO⁻ / ceCl⁻ par prolongement de la frontière jusqu'à pH=0 (supérieur à 1,6V), ce qui assure le fait que les domaines de stabilité de CN⁻ et ClO⁻ sont disjoints. [/2]}}}}

La réaction est donc thermodynamiquement favorisée et on peut estimer la constante de réaction supérieure à 10^{(1,6+0,13)/0,03} ≈ 10⁵⁸ donc quasi-totale. [/1]

6. L'eau de Javel libère en milieu acide du dichlore qui est un gaz mortel. [/1]

L'eau de Javel comporte des ions ClO⁻ qui acidifiés donnent HClO dont le domaine est disjoint de Cl⁻ présent dans le milieu. [/1]

Il y a médiamutation en Cl₂. [/1]

