

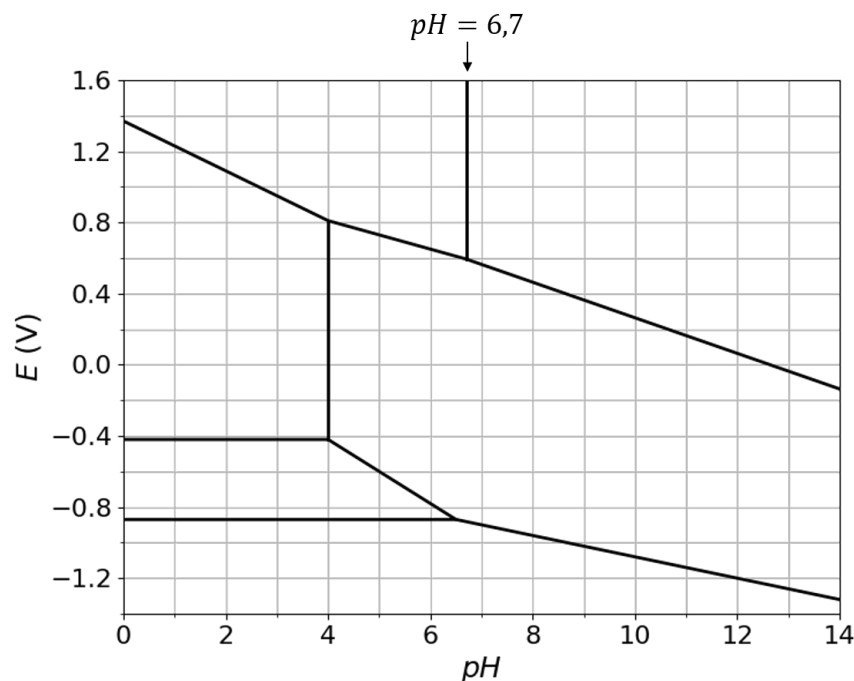
Diagramme potentiel-pH du chrome

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme $E - pH$ du chrome représenté ci-dessous sont les suivantes : $\text{Cr}_{(s)}$, $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Cr}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$, $\text{CrO}_4^{2-}_{(aq)}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(aq)}$.

La concentration totale en espèce dissoute est égale à $C_{tr} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, avec égalité des concentrations aux frontières.

Données : potentiels standards

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V} \quad E_2^\circ = E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-) = 0,17 \text{ V}$$



- 1) Attribuer chacun des domaines du diagramme $E - pH$ à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme.
- 2) Déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de chrome (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
- 3) Écrire la réaction de transformation de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en CrO_4^{2-} en milieu acide, en mettant un coefficient 1 devant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Déterminer à l'aide du diagramme sa constante d'équilibre, notée K_1 .
- 4) Lors de la déchromatation, les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont réduits en milieu acide en ions

Cr^{3+} par les HSO_3^- qui s'oxydent en ions SO_4^{2-} . Écrire la réaction chimique correspondante en mettant un coefficient 1 devant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Déterminer sa constante d'équilibre, notée K_2 . Conclure.

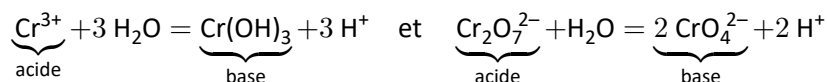


Correction

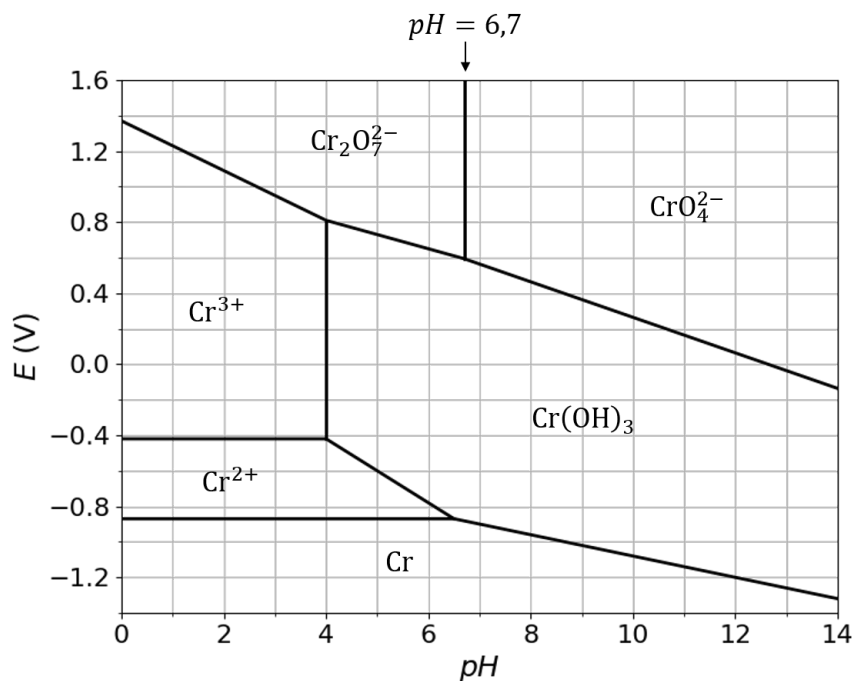
1) On commence par classer les espèces par *do* :

$$\left\{ \begin{array}{l} do(\text{Cr}) = 0 \quad \rightarrow \quad \text{Cr} \\ do(\text{Cr}) = + \text{II} \quad \rightarrow \quad \text{Cr}^{2+} \\ do(\text{Cr}) = + \text{III} \quad \rightarrow \quad \text{Cr}^{3+}, \text{Cr}(\text{OH})_3 \\ do(\text{Cr}) = + \text{VI} \quad \rightarrow \quad \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{CrO}_4^{2-} \end{array} \right.$$

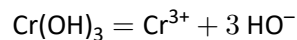
Pour les espèces de même *do*, on repère les acides et les bases :



On en déduit :



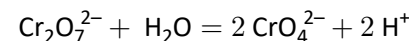
2) On s'intéresse à la réaction :



On se place sur la frontière entre Cr³⁺ et HO⁻ : le solide existe (on peut appliquer la LAM), [Cr³⁺] = C_{tr} et pH = 4. Ainsi,

$$K_s = \frac{[\text{HO}^-]^3 C_{tr}}{(C^\circ)^4} \Rightarrow \boxed{pK_s = 3 \times 10 + 1 = 31}$$

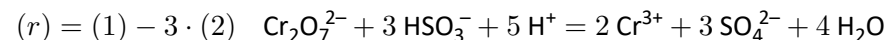
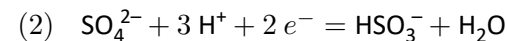
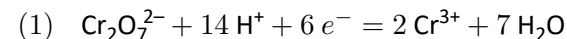
3) Réaction :



On se place sur la frontière entre Cr₂O₇²⁻ et CrO₄²⁻ : [Cr₂O₇²⁻] = [CrO₄²⁻] = C_{tr}/2 et pH = 6,7. Ainsi,

$$K_1 = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] (C^\circ)^3} = \frac{C_{tr} [\text{H}^+]^2}{2 (C^\circ)^3} \Rightarrow \boxed{K_1 = 2,0 \times 10^{-15}}$$

4) Réactions :



Sa constante d'équilibre vaut :

$$\boxed{K_2 = 10^{\frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{119}}$$

La réaction est totale.