

TD entraînement : Diagrammes $E - \text{pH}$

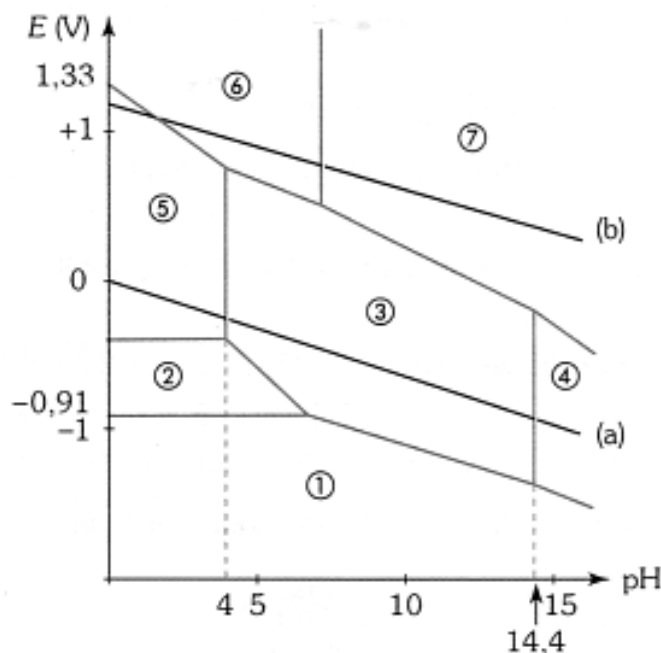


I Autour du chrome

I/A Diagramme $E - \text{pH}$ du chrome

On donne le diagramme $E - \text{pH}$ du chrome auquel se superpose celui de l'eau. On étudie $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$, $\text{CrO}_{2(\text{aq})}^-$, $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$, $\text{Cr}_{(\text{s})}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. On donne $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,91 \text{ V}$.

- 1) Dans cette question, on ne prend en compte que les espèces $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{CrO}_{2(\text{aq})}^-$, $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Cr}_{(\text{s})}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. Indiquer pour chacun des domaines numérotés de 1 à 5 sur le diagramme à quelle espèce chimique il correspond, ainsi que la nature du domaine.
- 2) Dédurre par lecture du diagramme la valeur de la concentration de tracé c_t , concentration de chaque espèce dissoute contenant l'élément chrome à la frontière.
- 3) Dédurre du diagramme le $\text{p}K_s$ de $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ ainsi que la constante de la réaction de dissolution de $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ en milieu basique.
- 4) On souhaite compléter le diagramme $E - \text{pH}$ du chrome en prenant en compte, en plus des espèces précédentes, les ions chromates $\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ et dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$. Indiquer à quelle espèce chimique correspond chacun des domaines numérotés 6 et 7.



I/B Étude de réactions du chrome et de ses composés

- 5) Sur le diagramme précédent, on a également porté les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.
 - a – Quels sont les composés du chrome au degré d'oxydation +VI qui sont stables en solution aqueuse ? Pour ceux qui seraient instables, on donnera l'équation de la réaction à laquelle ils donnent lieu.
 - b – Les ions $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$ sont-ils stables en solution aqueuse ? Quelle(s) réaction(s) peuvent-ils donner avec l'eau ?

- 6) On étudie l'action du dichromate sur le fer II, en milieu de $\text{pH} < 6$. Dans ces conditions, les potentiels des couples sont :

- ◇ $\text{pH} < 1,33$: $E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;
- ◇ $1,33 < \text{pH} < 6,5$: $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}) = 1,01 - 0,18\text{pH}$ (en volts).

a – Quels sont les produits obtenus par l'action du dichromate sur le fer II en milieu de $\text{pH} < 6$?

b – On opère en général à pH voisin de 0.

- i. Écrire l'équation de la réaction dans ce cas. Est-elle totale ?
- ii. Commenter le choix du pH .
- iii. L'utilisation du dichromate dans ces conditions est-elle en contradiction avec les résultats obtenus aux questions précédentes ?

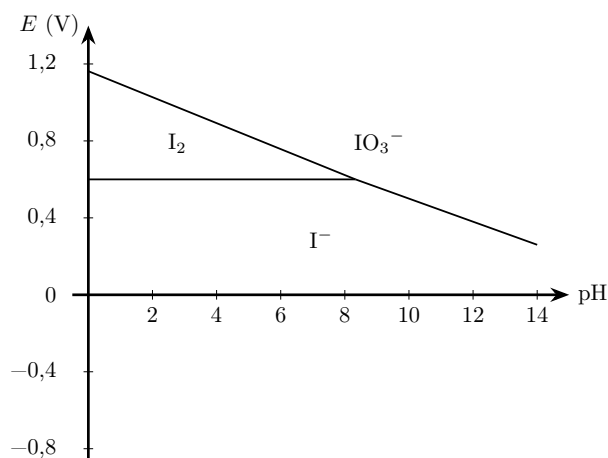


II Dosage du glucose

On donne l'allure du diagramme $E - \text{pH}$ relatif aux substances iodées. On se limite aux espèces suivantes : le diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$, les ions iodate $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-$ et les ions iodure $\text{I}_{(\text{aq})}^-$. La concentration de chacune des espèces iodées est égale à $c_t = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur les frontières.

On indique que le $\text{I}_{2(\text{aq})}$ a une coloration brune en solution, les autres espèces iodées sont incolores.

On s'intéresse à un protocole permettant de déterminer la quantité de glucose dans une cannette de *Redbull*. On détaille ci-dessous le protocole expérimental du dosage :



- ① On introduit dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de diiode de concentration $c_1 = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 - ② On ajoute dans l'erlenmeyer 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+$; $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$) à $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution se décolore.
 - ③ On ajoute au mélange précédent un volume $V_0 = 2,0 \text{ mL}$ de *Redbull*, de concentration en glucose c_0 inconnue. On bouche l'erlenmeyer, on l'agite et on laisse agir 30 minutes dans l'obscurité.
 - ④ Après cette attente, on ajoute dans l'erlenmeyer 10 mL d'acide chlorhydrique ($\text{H}_{(\text{aq})}^+$; $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$) à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La coloration brune réapparaît.
 - ⑤ Une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}_{(\text{aq})}^+$; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $c_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est introduite dans une burette. On titre le contenu de l'erlenmeyer en présence d'empois d'amidon. On observe alors une décoloration complète de la solution pour un volume verse de thiosulfate de sodium noté $V_{2,\text{eqv}}$.
- 1) À la lumière du diagramme $E - \text{pH}$ de l'iode, quelle réaction s'est produite lors de l'étape ② ? Écrire l'équation de cette réaction et nommer de type de réaction.
 - 2) Lors de l'étape ③, le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{aq})}$ est oxydé en ions gluconates $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-_{(\text{aq})}$ par les ions iodates en milieu basique. Écrire la réaction bilan qui se produit pendant cette étape.
 - 3) À la lumière du diagramme $E - \text{pH}$ de l'iode, quelle réaction s'est produite lors de l'étape ④ ? Écrire l'équation de cette réaction et nommer de type de réaction.
 - 4) Écrire l'équation de la réaction de titrage correspondant à l'étape ⑤. On indique que $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$.

Après avoir répété ce protocole trois fois, l'expérimentatrice mesure un volume moyen $V_{2,\text{eqv}} = 15,4 \text{ mL}$.

- 5) Exprimer littéralement, en fonction de c_1 , V_1 , c_2 et $V_{2,\text{eqv}}$ la quantité d'ions iodates n_3 ayant réagi avec le glucose (étape ③). En supposant cette réaction totale, et en considérant que le glucose est le réactif limitant de cette réaction, en déduire la quantité de glucose n_0 ayant réagi. Calculer numériquement c_0 .
- 6) Déduire de la question précédente la masse de glucose présente dans une canette de *Redbull* de volume $V = 250 \text{ mL}$. La masse molaire du glucose est de $180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.