

Correction du TD d'entraînement



I Autour du chrome

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

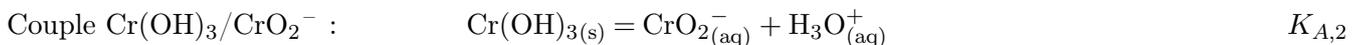
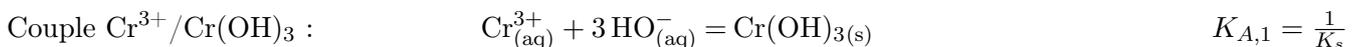
On donne le diagramme $E - \text{pH}$ du chrome auquel se superpose celui de l'eau. On étudie $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$, $\text{CrO}_{2(\text{aq})}^-$, $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-}$, $\text{Cr}_{(\text{s})}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.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

Réponse

| | | | | | | | |
|----------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------|--|
| Espèce | $\text{Cr}_{(\text{s})}$ | $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$ | $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$ | $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ | $\text{CrO}_{2(\text{s})}^-$ | | |
| n.o.(Cr) | 0 | +II | +III | +III | +III | +III | |
| Domaine | ① | ② | ⑤ | ③ | ④ | | |
| Nature | Exist. | Predom. | Predom. | Exist. | Exist. | | |

On prouve le comportement acido-basique des éléments de $\text{n.o.}(\text{Cr}) = +\text{III}$ par les équations :



- 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.

Réponse

Grâce au couple Cr^{2+}/Cr , on a

$$E_{\text{front}} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log c_t \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E_{\text{front}} = -0,91 \text{ V} \\ E^\circ = -0,91 \text{ V} \end{cases}$$

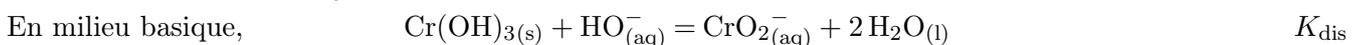
$$\text{A.N.} : \underline{c_t = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$



- 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.

Réponse

$$K_s = \frac{c_t [\text{HO}^-]_{\text{front}}^3}{c^{o4}} \Leftrightarrow \text{p}K_s = 0 + 3\text{pOH}_{\text{front}} = 3(\text{p}K_e - \text{pH}_{\text{front}}) \Rightarrow \underline{\text{p}K_s = 30}$$



$$\Leftrightarrow K_{\text{dis}} = \frac{c_t}{[\text{HO}^-]_{\text{front}}} \Leftrightarrow \text{p}K_{\text{dis}} = -\text{pOH}_{\text{front}} = \text{pH}_{\text{front}} - \text{p}K_e$$

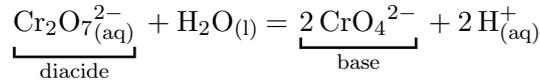
$$\Leftrightarrow \underline{\text{p}K_{\text{dis}} = 0,4}$$



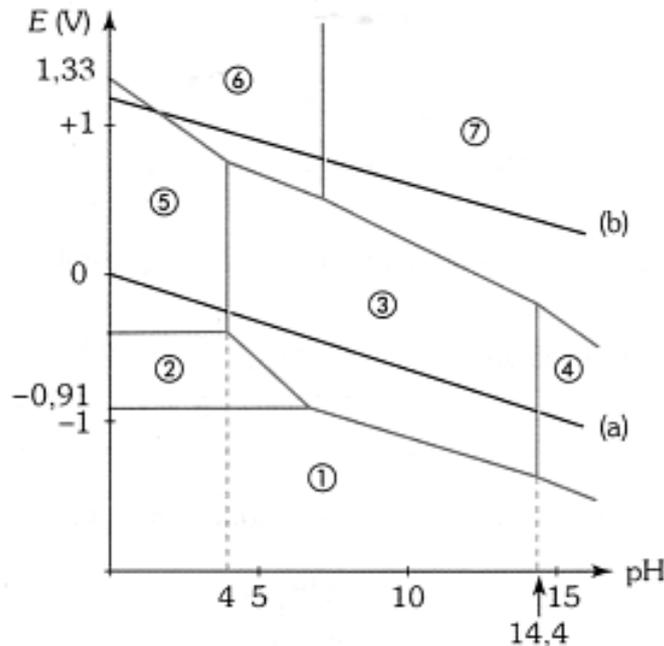
- 4) On souhaite compléter le diagramme $E - \text{pH}$ du chrome en prenant en compte, en plus des espèces précédentes, les ions chromates $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ et dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$. Indiquer à quelle espèce chimique correspond chacun des domaines numérotés 6 et 7.

Réponse

Ces deux composés sont de $n.o.(\text{Cr}) = +\text{VI}$, et sont séparés d'une frontière verticale : ils sont donc de nature acido-basique. On équilibre la réaction entre eux pour trouver :



Ainsi, ⑥ est $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et ⑦ est CrO_4^{2-} .



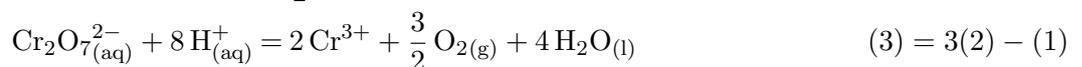
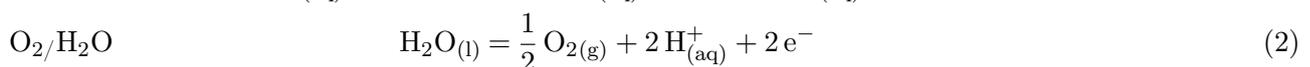
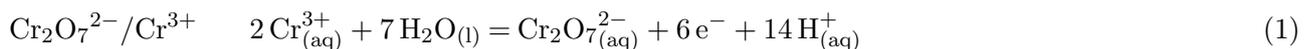
I/B Étude de réactions du chrome et de ses composés

- 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.

Réponse

Les ions $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ ont un domaine joint avec l'eau : ils sont **stables** dans l'eau désaérée. Les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ le sont également à condition que le pH ne soit pas trop faible. Sinon on a une réaction avec l'eau telle que :



En réalité, les surtensions cinétiques (cf. année prochaine) rendent cette réaction infiniment lente : on utilise couramment des solutions de dichromate en milieu acide sulfurique en laboratoire.

- b – Les ions $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ sont-ils stables en solution aqueuse? Quelle(s) réaction(s) peuvent-ils donner avec l'eau?

Réponse

Les ions Cr^{3+} sont stables dans l'eau du point de vue redox par domaine joint pour $1,5 \leq \text{pH} < 4$; par contre ils précipitent dans l'eau pure ($\text{pH} = 7$) sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$.



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

◇ $\text{pH} < 1,33$: $E^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;

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

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

Réponse

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxyde le fer II en fer III car leurs domaines de prédominance sont disjoints pour tout pH :

◇ $0,00 < \text{pH} < 1,33$: on obtient Fe^{3+} et Cr^{3+} ;

◇ $1,33 < \text{pH} < 4,00$: on obtient $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Cr^{3+} ;

◇ $4,00 < \text{pH} < 6,00$: on obtient $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$.



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

i. Écrire l'équation de la réaction dans ce cas. Est-elle totale ?

Réponse

$$K^\circ = 10^{\frac{E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,01}} \Rightarrow K^\circ = 10^{56}$$

La réaction est donc effectivement totale.



ii. Commenter le choix du pH .

Réponse

C'est à $\text{pH} = 0$ que le dichromate est le plus oxydant, et à ce pH les ions fer II et fer III sont solubles dans l'eau.



iii. L'utilisation du dichromate dans ces conditions est-elle en contradiction avec les résultats obtenus aux questions précédentes ?

Réponse

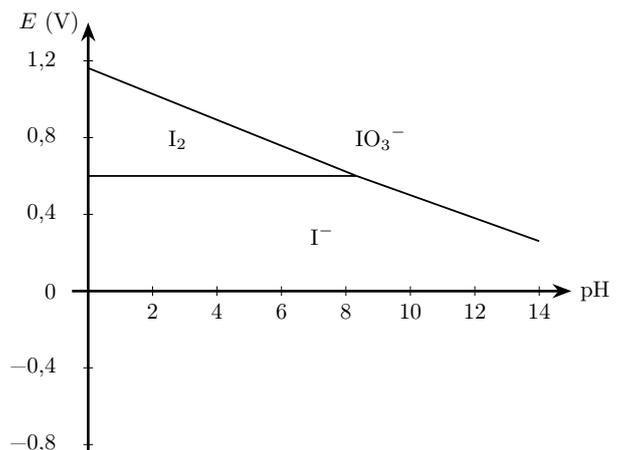
Nous avons vu que $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ était instable thermodynamiquement à pH nul, mais *métastable* cinétiquement.

**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 :

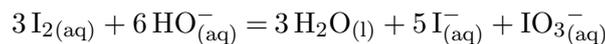


- ① On introduit dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de diiode de concentration $c_1 = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- ② On ajoute dans l'erlenmeyer 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+$; $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$) à $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 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.

————— Réponse —————

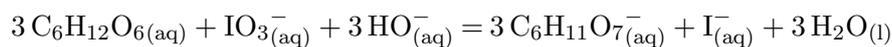
En milieu basique, le diiode est instable et se dismute en ions iodure et en ions iodate. Le bilan est écrit en combinant les deux demi-équations relatives aux couples $\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{I}_2_{(\text{aq})}$ et $\text{I}_2_{(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$, et en tenant compte de la basicité du milieu (i.e. on fait disparaître les ions H^+ présents dans le bilan en les combinant avec des ions hydroxyde sous forme de molécules d'eau). Le résultat obtenu est une réaction de **dismutation** :



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.

————— Réponse —————

Le bilan est écrit en combinant les demi-équations relatives aux couples IO_3^-/I^- et $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-_{(\text{aq})}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(\text{aq})}$ en milieu basique :



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.

————— Réponse —————

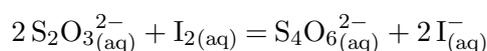
Le passage en milieu acide permet aux ions iodate en excès de réagir avec les ions iodure présents de façon à former du diiode (réaction de médiamutation, inverse la réaction écrite à la question 1).



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 $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$.

————— Réponse —————

Le diiode formé est ensuite titré par les ions thiosulfate. Le bilan s'écrit :



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 $V_{2,\text{eq}}$ 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 .

Réponse

La quantité de diiode titré à l'étape ⑤ est égale à :

$$n(\text{I}_2) = \frac{c_2 V_2}{2}$$

Ce diiode provenait des ions iodate qui n'avaient pas réagi avec le glucose. La quantité d'ions iodate qui n'avaient pas réagi est ainsi donnée par $\frac{c_2 v_2}{6}$. La quantité n_3 d'ions iodate ayant réagi avec le glucose s'écrit :

$$n_3 = \frac{c_1 V_1}{3} - \frac{c_2 V_2}{6}$$

D'où la quantité de glucose dosé est égale à

$$n_0 = c_0 V_0 = 3n_3 \Leftrightarrow n_0 = c_1 V_1 - \frac{c_2 V_2}{2} \Rightarrow \underline{c_0 = 0,115 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$



- 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 $180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Réponse

$$\boxed{m = c_0 V M} \Rightarrow \underline{m = 5,18 \text{ g}}$$

L'OMS recommande 25 g de sucre par jour.

