DL2 (Révisions de chimie)

MINES-PONTS // PSI // 2023 : Étude du complexe de chrome CrO_5

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes
L'usage de la calculatrice ou de tout dispositif électronique est interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

L'objet de ce problème est l'étude de la formation et de quelques propriétés du complexe CrO_5 et comporte trois parties indépendantes. Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un centre métallique lié à des ions ou molécules (nommés ligands). Aucune connaissance sur la chimie des complexes n'est requise pour résoudre le problème.

1. Études structurales

Q.1 Précisez le nombre d'oxydation attribué aux atomes d'hydrogène d'une part et à l'oxygène d'autre part, dans la molécule d'eau. Justifiez votre réponse. Donner la formule de Lewis de l'eau et sa géométrie (justifier).

Q.2 Indiquez la formule de Lewis de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Quel est le nombre d'oxydation des atomes d'oxygène dans cette molécule ? Commentez l'évolution de la distance oxygène-oxygène entre la molécule de dioxygène et celle de peroxyde d'hydrogène (voir annexe). On rappellera la formule de Lewis du dioxygène.

Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont thermodynamiquement instables et perdent de leur efficacité au cours du temps en raison d'une dismutation.

Q.3 Définir ce qu'est une dismutation et écrire l'équation bilan de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène en prenant un coefficient stœchiométrique + 1 pour $O_2(g)$.

Q.4 En utilisant la loi de Nernst, calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K (voir annexe). Commenter cette valeur.

Q.5 Il est généralement conseillé de conserver les solutions de peroxyde d'hydrogène dans un flacon opaque et à basse température. Quelle peut être l'influence de la lumière et de la température sur la réaction de dismutation.

Q.6 Le chrome se situe à la $4^{ème}$ ligne et $6^{ème}$ colonne de la classification périodique. Quel est le nombre d'électrons de valence ? Quel est le nombre d'oxydation maximal attendu pour le chrome ?

Le traitement d'une solution d'acide chromique (H_2CrO_4) par une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à pH compris entre 2 et 4 a permis d'identifier un complexe de chrome bleu de formule brute CrO_5 (Figure 1). [1]

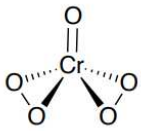


Figure 1. Structure de la molécule CrO_5 : pyramide à base carrée

Q.7 Quel est le nombre d'oxydation du chrome dans la molécule CrO_5 (Figure 1) ?

[1] S. Funahashi, F. Uchida, M. Tanaka, Inorg. Chem. 1978, 17, 2784-2789.

Q.8 Le spectre d'absorption des solutions de CrO_5 présente un maximum localisé au voisinage de 580 nm. Quelle est la couleur de la solution ?

Q.9 Proposer une formule de Lewis pour l'acide chromique H_2CrO_4. Quel est le nombre d'oxydation du chrome dans cette molécule ?

2. Mesure de la constante de formation de CrO_5 en milieu modérément acide

Q.10 À l'aide des données en annexe (page 5), établir, en justifiant, le diagramme de prédominance des couples acide / base associés à l'acide chromique H_2CrO_4. Sous quelle forme acido-basique trouve-t-on en solution l'acide chromique lorsque le pH est fixé à 1,50 ?

Les solutions de CrO_5 sont obtenues par réaction, en milieu acide, de $HCrO_4^-$ avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et l'ion hydrogène H^+ pour former CrO_5 et de l'eau.
Une série d'expériences a été conduite à pH variables et *fixés*, tous supérieurs à 1, en présence de légers excès variables de peroxyde d'hydrogène. La concentration en élément chrome est fixée, dans toutes les expériences, à $8,00.10^{-5}$ mol· L^{-1}. C'est le réactif en défaut.

Q.11 Montrer en raisonnant sur le nombre d'oxydation de l'oxygène que $CrO_5 / HCrO_4^-$ est un couple redox et écrire la ½ équation rédox correspondante.
Écrire la réaction d'obtention d'une mole de CrO_5 par action de $HCrO_4^-$ sur H_2O_2 en milieu acide.
Exprimer le lien entre la constante réaction *K* et les activités à l'équilibre, notées $a_{CrO_5(aq)}$, etc. des différents participants.

On se placera ensuite dans le cadre des solutions diluées avec l'eau liquide comme solvant placées dans une cuve de longueur ℓ.
La constante d'équilibre précédente est déterminée par spectrophotométrie en travaillant à la longueur d'onde de 580 nm où la seule espèce absorbante est la molécule CrO_5.

Q.12 Rappeler la loi de Beer-Lambert dans le cas étudié en explicitant les termes intervenant dans la formule.
On note c_{Cr} la concentration initiale en élément chrome (au nombre d'oxydation + VI) introduit en solution et ε^* l'absorptivité molaire apparente définie par : $\mathcal{A} = \ell\varepsilon^* c_{Cr}$ où $\mathcal{A}$ est l'absorbance de la solution et ℓ la longueur de la cuve d'étude.

Q.13 Dressez le tableau d'avancement de la réaction considérée. Lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente, que dire du taux de conversion τ (que l'on définira) du chrome initial en CrO_5 ?

Q.14 Montrer que le coefficient ε^* tend vers une limite ε_∞, que l'on explicitera, lorsque la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène croît. Montrer la relation $\dfrac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*} = \dfrac{[CrO_5]}{[HCrO_4^-]}$.
Dans un souci de précision, on souhaite tenir compte de la différence qui existe entre la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène introduite dans le système, notée $c_{H_2O_2}$, et la concentration en peroxyde d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique, notée $[H_2O_2]$.

Q.15 Montrer que $[H_2O_2] = c_{H_2O_2} - 2\dfrac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty} c_{Cr}$.

La Figure 2 représente le tracé, pour deux séries d'expériences conduites à des pH différents, de $Y = \log\dfrac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*}$ en fonction de $X = \log[H_2O_2]$.

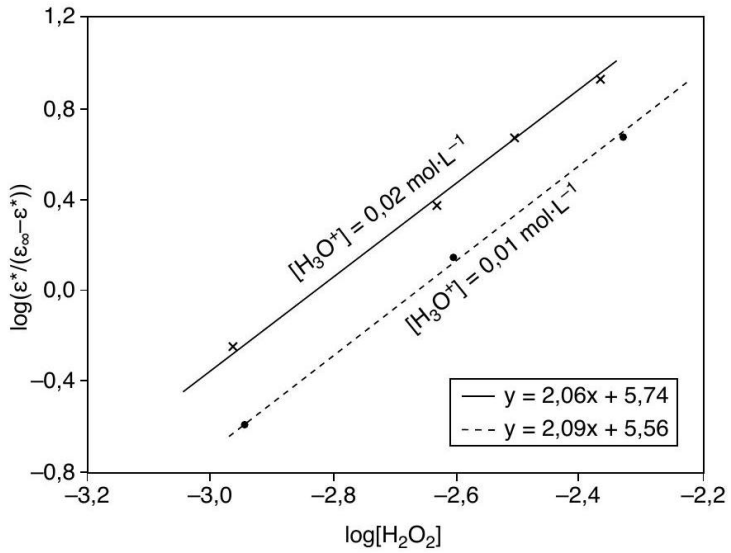


Figure 2. Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur l'équilibre de formation de CrO_5.
En encadré, équations des deux droites de corrélation linéaire pour chaque condition de pH .

Q.16 Déterminer la relation entre $\log\dfrac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*}$ et $\log\left[H_2O_2\right]$. Justifiez l'effet observé du pH. Montrez que ces résultats confirment la stœchiométrie de la réaction.
Donnez deux estimations de la constante d'équilibre de la réaction de formation de CrO_5 (question Q.11).

3. Évolution des solutions acides aqueuses de CrO_5

Les solutions de CrO_5 ne sont pas stables en milieu acide aqueux et il est observé une diminution de l'absorbance à 580 nm, la production de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène. En fin de réaction, tout l'élément chrome est au nombre d'oxydation +III, sous la forme d'ions $Cr^{3+}(aq)$. La mesure de la quantité de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène produits montre la formation de 1,5 équivalent de dioxygène et 0,5 équivalent de peroxyde d'hydrogène pour un équivalent de CrO_5 .

Q.17 Écrire la réaction observée. Est-ce une réaction d'oxydoréduction ? Justifiez votre réponse.

L'étude cinétique de la réaction de décomposition de CrO_5 a été conduite dans des conditions de dégénérescence de l'ordre vis à vis des ions H^+ et du peroxyde d'hydrogène. Le réactif en défaut est toujours CrO_5. Les mesures montrent que le comportement du système nécessite de prendre en compte la forme protonée de CrO_5. On introduit la constante d'acidité de CrO_5H^+ :

$$CrO_5H^+ = CrO_5 + H^+ \quad K_a = \frac{\left[H^+\right]\left[CrO_5\right]}{\left[CrO_5H^+\right]} \text{ (réaction rapide)}$$

La concentration totale en CrO_5 protoné ou non est donnée par : $\left[CrO_5\right]_{tot} = \left[CrO_5\right] + \left[CrO_5H^+\right]$.

Dans les conditions opératoires choisies, la vitesse r de la réaction est de premier ordre apparent :

$$r = -\frac{d\left[CrO_5\right]_{tot}}{dt} = k_d\left[CrO_5\right]_{tot}$$

où la grandeur k_d dépend de la concentration en ions oxonium et des constantes k_1, k_2 et K_a. Cette vitesse globale de disparition est la somme des deux vitesses d'évolution de CrO_5 d'une part, et de CrO_5H^+ d'autre part. On pose :

$$r = -\frac{d\left[CrO_5\right]}{dt} - \frac{d\left[CrO_5H^+\right]}{dt} = k_1\left[CrO_5\right]\left[H^+\right] + k_2\left[CrO_5H^+\right]\left[H^+\right]$$

Q.18 Donnez l'expression de k_d en fonction de $\left[H^+\right], k_1, k_2$ et K_a.

Q.19 Comment vérifier, à partir des mesures de k_d dans différentes conditions opératoires, que cette loi est effectivement suivie si la constante d'acidité K_a est connue ? Comment accède-t-on aux valeurs numériques des constantes de vitesse k_1 et k_2 ?
À la température de $20^\circ C$, on obtient les valeurs numériques suivantes :

$$k_1 = 0{,}13 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } k_2 = 1{,}1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Q.20 Calculer le temps de demi-réaction lorsque le pH de la solution est 2.

Annexes

Annexe 1. Approximations de calculs.

$$\log(0{,}02) = -1{,}70 \quad ; \quad \ln 2 = 0{,}69$$

Annexe 2. Constantes d'acidité (à 298 K).

$$H_2CrO_4 / HCrO_4^- \ : \ pK_{a1} = -0{,}8$$
$$HCrO_4^- / CrO_4^{2-} \ : \ pK_{a2} = 5{,}9$$
$$CrO_5H^+ / CrO_5 \ : \ K_a = 8$$

Annexe 3. Numéros atomiques.

$$H(Z=1), \ O(Z=8), \ Cr(Z=24)$$

Annexe 4. Longueurs de liaisons.
Longueur de la liaison O–O dans O_2 : $\ell_{O=O} = 121$ pm.
Longueur de la liaison O–O dans H_2O_2 : $\ell_{O\text{-}O} = 147$pm.

Annexe 5. Potentiels d'oxydo-réduction standards (à 298 K).

$$H_2O_2(aq) / H_2O(\ell) : E_1^0 = 1{,}77 \text{ V}$$
$$O_2(g) / H_2O_2(aq) : E_2^0 = 0{,}69 \text{ V}$$

Annexe 6. Cercle chromatique.
Correspondance des couleurs avec les longueurs d'onde (en nm).

