DL2 (Révisions de chimie, corrigé)

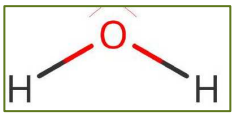
MINES-PONTS // PSI // 2023 : Étude du complexe de chrome CrO_5

Partie 1 : Études structurales

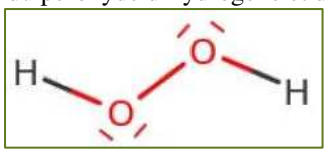
Q.1 L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, on lui attribue les deux électrons du doublet de liaison.

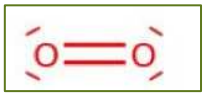
Ainsi dans la molécule d'eau n.o.(O) = – II et n.o.(H) = + I.

La molécule d'eau est du type $\mathbf{AX_2E_2}$ car l'oxygène porte deux doublets non liants. Elle dérive donc de la structure tétraédrique AX_4 : **la molécule d'eau est coudée**.



Q.2 Les formules de Lewis du peroxyde d'hydrogène et du dioxygène sont les suivantes :





Pour la liaison O–O, on attribue un électron à chaque oxygène On a donc n.o.(O) = – I .

La liaison double est plus courte que la liaison simple.

Q.3 La dismutation est la réaction d'un corps, oxydant dans un couple redox, et réducteur dans un autre couple, sur lui-même, pour former le réducteur et l'oxydant conjugués des deux couples.

On se sert pour cela d'un axe de potentiel rédox standard pour déterminer les équations à considérer.

$$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O(\ell) \quad (1)$$

$$H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \quad (2)$$

$$\mathbf{2H_2O_2(aq) = O_2(g) + 2H_2O(\ell)} \quad \mathbf{(3)} \quad \boldsymbol{K = \frac{p_{O_2} c_0^{\,2}}{p^0 \left[H_2O_2\right]^2}}$$

Q.4 La loi de Nernst s'écrit :

$$E = E_1 = E_1^{\,0} + 0,03 \log \frac{\left[H_2O_2\right] \cdot \left[H^+\right]^2}{c_0^{\,3}} = E_2 = E_2^{\,0} + 0,03 \log \frac{p_{O_2} \cdot \left[H^+\right]^2}{\left[H_2O_2\right] p^0 c_0}$$

On a donc $E_1^{\,0} - E_2^{\,0} = 0,03 \log \frac{p_{O_2} c_0^{\,2}}{p^0 \left[H_2O_2\right]^2} = 0,03 \log K$

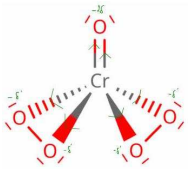
$$\Rightarrow \boldsymbol{K = 10^{\frac{E_1^0 - E_2^0}{0,03}} = 10^{36} >> 1}$$

La réaction est thermodynamiquement très favorable. Puisque l'eau oxygénée peut se conserver, c'est que la vitesse de cette réaction est très faible : la décomposition du peroxyde d'hydrogène est cinétiquement bloquée.

Q.5 L'augmentation de température est très généralement un facteur qui accélère une réaction chimique : la dégradation de l'eau oxygénée s'accélère à haute température.
L'énergie de la liaison simple O–O est faible et **cette liaison peut être cassée** (il y a rupture homolytique avec formation de deux radicaux HO•) **par des photons incidents**.

Q.6 Le chrome a donc 6 électrons de valence et peut donc acquérir la structure électronique de l'argon en perdant 6 électrons, soit un **degré d'oxydation maximal de + VI** .

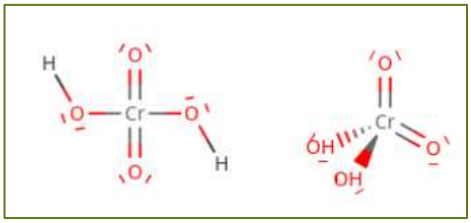
Q.7 On attribue les charges comme précédemment, ce qui donne du **Cr(+VI)**.



Q.8 On utilise le cercle chromatique fourni pour identifier la couleur **complémentaire** du jaune qui est l'**indigo**.

Q.9 L'énoncé montre que l'acide chromique H_2CrO_4 est un **diacide**. On va donc proposer une structure qui fait intervenir **deux liaisons O – H .**

On attribue les charges comme précédemment, ce qui donne encore du Cr(+VI).

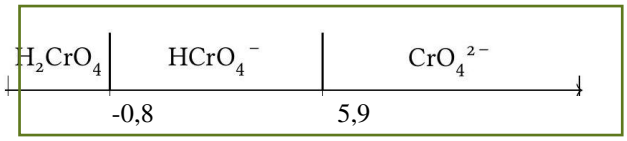


Partie 2 : Constante de formation de CrO_5

Q.10 La réaction $H_2CrO_4 = HCrO_4^- + H^+$ a pour constante $K_{a1} = \dfrac{[HCrO_4^-]\cdot[H^+]}{[H_2CrO_4]}$. $HCrO_4^-$ prédomine devant H_2CrO_4 si $[HCrO_4^-] > [H_2CrO_4] \Leftrightarrow [H^+] < K_{a1} \Leftrightarrow pH > pK_{a1} = -0,8$

De même pour la réaction $HCrO_4^- = CrO_4^{2-} + H^+$ de constante $K_{a2} = \dfrac{[CrO_4^{2-}]\cdot[H^+]}{[HCrO_4^-]}$. CrO_4^{2-} prédomine devant $HCrO_4^-$ si $[CrO_4^{2-}] > [HCrO_4^-] \Leftrightarrow [H^+] < K_{a2} \Leftrightarrow pH > pK_{a2} = 5,9$.

On en déduit le diagramme de prédominance demandé :



À pH = 1,50, on se trouve dans le domaine de prédominance du mono-acide $HCrO_4^-$.

Q.11 $CrO_5 / HCrO_4^-$ est un couple redox car si Cr ne change pas de nombre d'oxydation, l'oxygène en change :

Le nombre d'oxydation moyen de O dans CrO_5 est – 6/5

Si on le note x dans $HCrO_4^-$, on a $1+6+4x=-1 \Rightarrow \boldsymbol{x = -II}$.

La ½ équation rédox est :

$$\underbrace{-2\times4}_{-10} \quad \underbrace{-2}_{} \quad \underbrace{-6/5\times5}_{-10} \quad \underbrace{-4}_{}$$
$$\mathbf{HCrO_4^- + H_2O = CrO_5 + 3H^+ + 4e^-}$$

Le deuxième couple est H_2O_2 / H_2O : $\mathbf{H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O}$

Le bilan est $HCrO_4^- + 2H_2O_2 + H^+ = CrO_5 + 3H_2O$

La loi de Guldberg et Waage fournit $K = \dfrac{a_{CrO_5(aq)} a^3_{H_2O(\ell)}}{a_{HCrO_4^-(aq)} a^2_{H_2O_{2(aq)}} a_{H^+(aq)}}$.

Q.12 La loi de Beer-Lambert donne l'absorbance $\mathcal{A}$ de la solution dans le cas où seul CrO_5 absorbe :

$$\mathcal{A} = \varepsilon^{\lambda,\theta}_{CrO_5} \ell [CrO_5]$$

où $\varepsilon^{\lambda,\theta}_{CrO_5} = \varepsilon$ est le **coefficient d'absorption molaire** de l'espèce CrO_5 à la longueur d'onde λ et la température θ, et ℓ la longueur de solution traversée par le faisceau lumineux.
La loi est additive dans le cas de plusieurs solutés absorbants et n'est valable qu'en solution diluée.

Q.13 Dressons le tableau d'avancement :

$HCrO_4^-$ +	$2H_2O_2$ +	H^+ =	CrO_5 +	$3H_2O$
c_{Cr}	$c_{H_2O_2}$	h	0	solvant
$c_{Cr} - x$ $= [HCrO_4^-]$	$c_{H_2O_2} - 2x$ $= [H_2O_2]$	h	$x = [CrO_5]$	solvant

L'augmentation de la concentration en réactif H_2O_2 provoque un déplacement d'équilibre vers les produits :

la réaction est déplacée dans le sens direct, ce qui augmente la valeur du taux de conversion $\tau = \dfrac{x}{c_{Cr}} = \dfrac{[CrO_5]}{c_{Cr}}$.

Q.14 La loi de Beer-Lambert fournit $\mathcal{A} = \varepsilon \ell [CrO_5] = \varepsilon \ell \tau c_{Cr} = \varepsilon^\star \ell c_{Cr}$

$$\Rightarrow \boldsymbol{\varepsilon^\star = \varepsilon \cdot \tau}$$

Le taux de conversion du réactif limitant tend vers 1 quand on augmente la concentration en H_2O_2 :

$$\boldsymbol{\varepsilon_\infty = \varepsilon}$$

La conservation de la matière impose $c_{Cr} = [HCrO_4^-] + [CrO_5] \Rightarrow \mathcal{A} = \varepsilon \ell [CrO_5] = \varepsilon^\star \ell \left([CrO_5] + [HCrO_4^-] \right)$

$$\Rightarrow \boldsymbol{\dfrac{\varepsilon^*}{\varepsilon - \varepsilon^*} = \dfrac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*} = \dfrac{[CrO_5]}{[HCrO_4^-]}}$$

Q.15 D'après le tableau d'avancement : $[H_2O_2] = c_{H_2O_2} - 2x$ avec $x = \tau \cdot c_{Cr} = \dfrac{\varepsilon^\star}{\varepsilon_\infty}$

$$\Rightarrow \boldsymbol{[H_2O_2] = c_{H_2O_2} - 2\dfrac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty} c_{Cr}}$$

Q.16 On a $K = \dfrac{\dfrac{[CrO_5]}{c^\circ}}{\dfrac{[HCrO_4^-]}{c^\circ}\left(\dfrac{[H_2O_2]}{c^\circ}\right)^2 \dfrac{[H^+]}{c^\circ}} = \dfrac{[CrO_5]}{[HCrO_4^-]} \dfrac{(c^\circ)^3}{[H_2O_2]^2 [H^+]}$ d'où $\log K = \log \dfrac{\varepsilon^\star}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^\star} - 2\log\left(\dfrac{[H_2O_2]}{c^\circ}\right)^2 + \text{pH}$

La courbe représentée sur la figure 2 correspond donc à l'équation $\boldsymbol{Y = 2X + \log K - \text{pH}}$

Si $[H^+]$ augmente (le pH diminue), il y a déplacement d'équilibre vers la droite, donc $Y = \log \dfrac{[CrO_5]}{[HCrO_4^-]}$ augmente, ce qui est en accord avec un **déplacement de la droite vers le haut**.

La pente de 2 correspond bien au coefficient stœchiométrique du peroxyde d'hydrogène.

Numériquement, on obtient :

Pour $[H^+] = 0{,}02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\log K - \text{pH} = 5{,}74 \Leftrightarrow \log K = \text{pH} + 5{,}74 = -\log(0{,}02) + 5{,}74 \simeq 1{,}70 + 5{,}74 \simeq 7{,}44$

$$\boldsymbol{\log K \simeq 7{,}44 \Leftrightarrow K = 10^{7{,}44}}$$

Pour $[H^+] = 0{,}01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $\log K - \text{pH} = 5{,}56 \Leftrightarrow \log K = \text{pH} + 5{,}56 = -\log(0{,}01) + 5{,}56 \simeq 2{,}00 + 5{,}56 \simeq 7{,}56$

$$\boldsymbol{\log K \simeq 7{,}56 \Leftrightarrow K = 10^{7{,}56}}$$

Les deux valeurs sont proches, mais on n'a aucune indication sur les incertitudes pour le vérifier la compatibilité.

Partie 3 : Solutions acides aqueuses de CrO_5

Q.17 D'après l'énoncé, on a $2CrO_5 + ... = 2Cr^{3+} + 3O_2 + H_2O_2 + ...$ (1,5 O_2 et 0,5 H_2O_2 pour 1 CrO_5, et par conservation de la matière Cr. Il reste à équilibrer avec H^+ et H_2O.

On commence par équilibrer en oxygène O : $2CrO_5 + ... = 2Cr^{3+} + 3O_2 + H_2O_2 + 2H_2O$, puis en hydrogène H :

$$\mathbf{2CrO_5 + 6H^+ = 2Cr^{3+} + 3O_2 + H_2O_2 + 2H_2O}$$

La conservation de la charge est bien vérifiée.

Le chrome est +VI dans CrO_5 et +III dans Cr^{3+} : c'est une réaction redox.

Q.18 CrO_5 disparaît par la réaction : $2CrO_5 + 6H^+ = 2Cr^{3+} + 3O_2 + H_2O_2 + 2H_2O$, et $HCrO_5^+$, en quantité non négligeable au pH de travail, disparaît parallèlement par une autre réaction. Exprimons de deux façons la vitesse r :

$$r = k_d[CrO_5]_{tot} = k_d\left([CrO_5H^+] + [CrO_5]\right) = k_1[H^+][CrO_5] + k_2[H^+][HCrO_5^+], \text{ avec } [CrO_5H^+] = \frac{[H^+][CrO_5]}{K_a}$$

$$\Rightarrow k_d\left([H^+]/K_a + 1\right) = k_1[H^+] + k_2[H^+]^2/K_a$$

$$\Rightarrow \mathbf{k_d = \frac{k_1[H^+] + k_2[H^+]^2/K_a}{[H^+]/K_a + 1} = \frac{k_1K_a + k_2[H^+]}{1 + K_a/[H^+]}}$$

Q.19 On peut, comme dans la partie 2, valider cette loi par **régression linéaire**.

Si la loi est bien vérifiée, le tracé de $\boldsymbol{k_d \cdot \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) = f\left([H^+]\right)}$ donne une droite de pente k_1K_a et d'ordonnée à l'origine k_2

.

Q.20 On résout $-\frac{d[CrO_5]_{tot}}{dt} = k_d[CrO_5]_{tot} \Leftrightarrow \frac{d[CrO_5]_{tot}}{[CrO_5]_{tot}} = -k_d[CrO_5]_{tot}\,dt \Rightarrow \ln\left[\frac{[CrO_5]_{tot}(t)}{[CrO_5]_{tot}(t=0)}\right] = -k_d \cdot t$

On retrouve que pour une réaction d'ordre 1 de constante de vitesse k_d, le temps de demi-réaction τ tel que :

$[CrO_5]_{tot}(t = \tau) = [CrO_5]_{tot}(t = 0)/2$, est indépendant des conditions initiales et vaut :

$$\boldsymbol{\tau = \frac{\ln 2}{k_d}}.$$

Pour $pH = 2$: $[H^+] = 10^{-2}$ mol· L^{-1}, on a $k_d = \frac{k_1K_a + k_2[H^+]}{1 + K_a/[H^+]} = \frac{0{,}13 \times 8 + 1{,}1 \times 0{,}01}{1 + 8/0{,}01} = \frac{1{,}05}{801}$.

On trouve :

$$\boldsymbol{k_d = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}, \text{ soit } \tau = 530\ s}$$