

/43 E1 Autour du chrome (D'après Centrale TSI 2007)

Du grec khrôma ou du latin chroma (couleur).

Il a été découvert par Louis Vauquelin en 1797. Il est présent dans la croûte terrestre (0,03%), où on le trouve sous forme de chromite FeCr_2O_4 . On le trouve également dans le règne végétal dans la canne à sucre, la levure de bière, les noix, les épices et dans le règne animal dans le foie et les graisses. Il est utilisé dans le chromage des métaux, le tannage du cuir, la teinture de tissus, dans les matériaux d'enregistrement audio et vidéo (oxyde de chrome) ou encore la fabrication de pigments (le chromate de plomb est un pigment jaune et un oxyde de chrome est utilisé dans l'industrie du verre pour donner la couleur vert émeraude). Il est également employé pour faire des alliages comme l'acier inoxydable (70% Fe, 20% Cr, 10% Ni). Plusieurs de ses sels sont de puissants oxydants.

Données :

- ◇ Numéro atomique du chrome : $Z = 24$
- ◇ Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$
- ◇ Produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$: $K_{s1} = 10^{-31}$
- ◇ Produit de solubilité de Ag_2CrO_4 : $K_{s2} = 10^{-12}$

I/A Les ions en solution aqueuse

En solution aqueuse, le cation Cr^{3+} (de couleur verte) donne avec les ions hydroxyde un précipité $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et un ion $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. En solution, la solubilité de l'hydroxyde peut s'écrire :

$$s = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]$$

La courbe donnant la variation du logarithme décimal de la solubilité en fonction du pH est donnée sur la figure 1, pour une concentration totale C_0 en chrome III en solution.

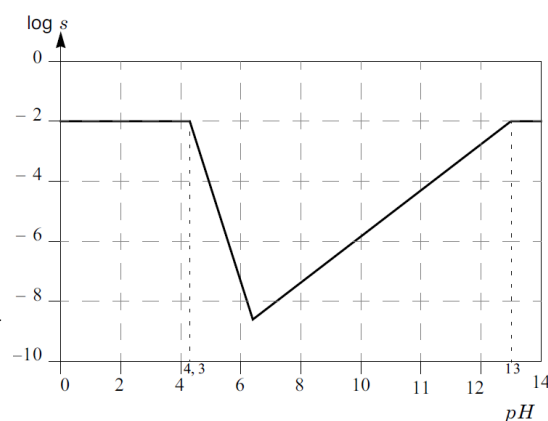
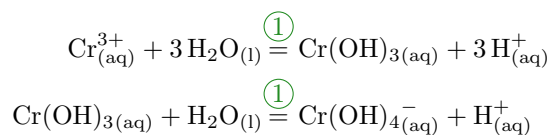


FIGURE 1 – Influence du pH sur la solubilité des espèces du chrome.

/2 1 Pourquoi peut-on parler pour $\text{Cr}(\text{OH})_3$ d'hydroxyde « amphotère » ?

Réponse

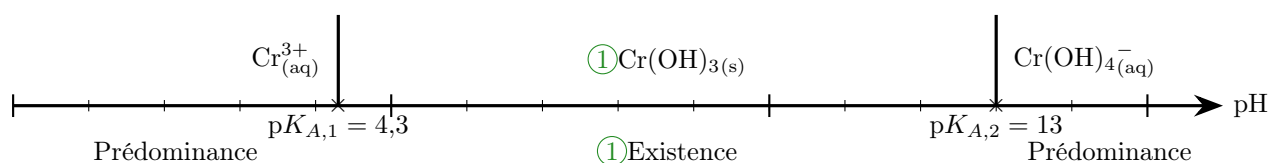
Un amphotère est une espèce à la fois acide et basique. Or, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est la base de Cr^{3+} et l'acide de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$:



/3 2 Montrer que le graphe précédent permet de placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr^{3+} et de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, puis tracer ce diagramme. S'agit-il de domaines de prédominance ou d'existence ?

Réponse

La solubilité est plus faible lorsque le solide existe $\textcircled{1}$, soit pour $\text{pH} \in [4,3; 13]$. Il s'agit d'un domaine d'existence.



/2 [3] Quelle est la valeur de C_0 ?

Réponse

Pour $\text{pH} < 4,3$ (ou $\text{pH} > 13$), $s = C_0$ ①. On en déduit $C_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



/4 [4] Définir le produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ puis retrouver sa valeur à partir des résultats précédents.

Réponse

K_{s_1} est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution :



À $\text{pH} = 4,3$, il y a début de précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ①. Le solide est alors présent en quantité infinitésimale, donc il y a équilibre de précipitation. De plus $[\text{Cr}^{3+}] = C_0$ et $[\text{HO}^{-}] = 10^{-9,7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'après la loi d'action de masse évaluée en ce point

$$K_{s_1} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^{-}]_{\text{eq}}^3}{c^{\circ 4}} \Rightarrow K_{s_1} \stackrel{\textcircled{1}}{=} 10^{-31,1}$$

Cette valeur est cohérente avec celle de 10^{-31} donnée dans l'énoncé.



I/B Précipitation avec les ions Ag^{+}

Les ions chromate donnent avec les ions argent Ag^{+} un précipité rouge de chromate d'argent Ag_2CrO_4 . On néglige dans cette question les propriétés basiques de l'ion chromate.

/6 [5] Quelle est la solubilité s_2 du chromate d'argent dans l'eau pure ?

Réponse

On écrit la réaction de dissolution, et on effectue un tableau d'avancement en concentration, en notant s_2 la solubilité :

| Équation | | $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)} = 2\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{CrO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ | | | ①+① |
|----------|-----------------------|--|---------|--------|-----|
| Initial | $x = 0$ | excès | 0 | 0 | ① |
| Final | $x_f = x_{\text{eq}}$ | excès | $2s_2V$ | s_2V | |

Loi d'action de masse $K_{s_2} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{s_2(2s_2)^2}{c^{\circ 3}} \Leftrightarrow s_2 \stackrel{\textcircled{1}}{=} c^{\circ} \left(\frac{K_{s_2}}{4} \right)^{1/3} \Rightarrow s_2 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



/7 [6] Le produit de solubilité de AgCl vaut $K_{s_3} = 10^{-10}$. Quel est le précipité le plus soluble ?

Réponse

On écrit la réaction de dissolution, et on effectue un tableau d'avancement en concentration, en notant s_3 la solubilité :

| Équation | | $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$ | | | ①+① |
|----------|-----------------------|---|--------|--------|-----|
| Initial | $x = 0$ | excès | 0 | 0 | ① |
| Final | $x_f = x_{\text{eq}}$ | excès | s_3V | s_3V | |

Loi d'action de masse $K_{s_3} \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{s_3^2}{c^{\circ 2}} \Leftrightarrow s_3 \stackrel{\textcircled{1}}{=} c^{\circ} \sqrt{K_{s_2}} \Rightarrow s_3 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Comme $s_2 > s_3$, on en déduit que Ag_2CrO_4 est plus soluble ① que AgCl .



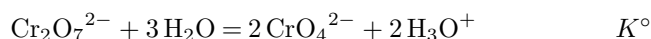
- /5 [7] Déduire des résultats précédents une méthode de dosage des ions chlorure. Décrire alors les principales étapes du dosage.

Réponse

On utilise l'ion chromate comme **indicateur coloré** ① de fin de réaction lors du dosage des ions chlorure par les ions argent (méthode de Mohr) : on introduit **quelques gouttes** ① de chromate de potassium dans le bécher contenant la solution d'ions chlorure à doser ; cette solution est dosée par le **nitrate d'argent** ①. Il apparaît **d'abord le précipité blanc** de chlorure d'argent ① $\text{AgCl}_{(s)}$, puis lorsque les ions chlorure ont disparu (ou du moins qu'il en reste une quantité négligeable devant la quantité initiale), il y a alors apparition du précipité rouge de chromate d'argent $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ ①.

I/C Dosage

Les ions chromate (jaune) CrO_4^{2-} et dichromate (orange) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ donnent lieu à un équilibre acido-basique :



On dose $V_1 = 100,0\text{ mL}$ d'une solution de dichromate de potassium à la concentration C_1 par une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_2 = 0,10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'allure de la courbe de dosage est donnée sur la figure 2.

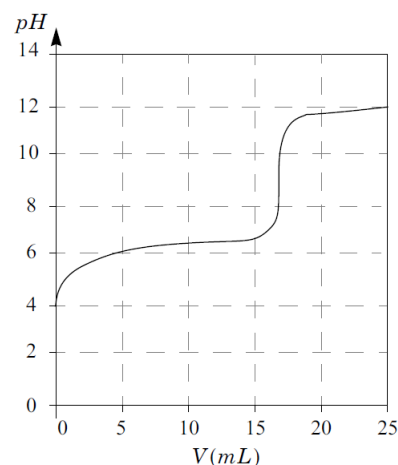
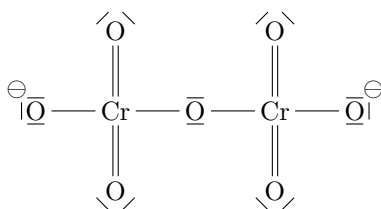


FIGURE 2 – Suivi pH-métrique du titrage.

- /2 [8] Donner la structure de Lewis de l'ion dichromate, sachant que ce composé ne met en jeu que des liaisons Cr–O.

Réponse



- /2 [9] Quelles sont les électrodes utilisées pour le dosage ?

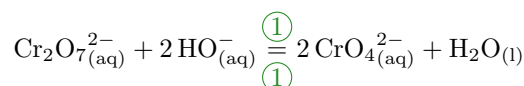
Réponse

C'est un titrage pH-métrique. Il faut donc une électrode combinée constituée d'une électrode de verre ① et d'une électrode de référence ① au calomel saturé par exemple.

- /2 [10] Quelle est la réaction de dosage ?

Réponse

C'est le titrage d'un acide faible par une base forte :



- /3 [11] Déduire de la courbe de dosage la valeur de C_1 .

Réponse

On lit le volume à l'équivalence $V_{\text{eq}} = 17\text{ mL}$ ①.

À l'équivalence $C_1 V_1 = \frac{C_2 V_{\text{eq}}}{2}$, soit $C_1 = \frac{\text{①} C_2 V_{\text{eq}}}{2 V_1} \Rightarrow C_1 = \text{①} 8,5 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- /5 12 On lit le pH à la demi-équivalence $\text{pH}_A = 6,5$. Exprimer K en fonction de pH_A et C_1 . On négligera l'effet de la dilution au cours du titrage en considérant que le volume total de la solution vaut V_1 quel que soit le volume V de soude versé. En déduire la valeur de K° , ainsi que celle de la constante d'équilibre K' de la réaction de titrage.

Réponse

Demi-équivalence

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_1 \text{ ①}$$

Loi d'action de masse

$$K^\circ \stackrel{\text{①}}{=} \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}}^2 [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{eq}} c^{\circ 3}} = 2C_1 10^{-2\text{pH}_A}$$

$$\Leftrightarrow K \stackrel{\text{①}}{=} 1,7 \times 10^{-15}$$

La constante d'équilibre de la réaction de titrage vaut alors $K' = \frac{K}{K_e^2} \stackrel{\text{①}}{=} 1,7 \times 10^{13} \gg 1$. Il s'agit bien d'une bonne réaction de titrage du point de vue de sa quantitativité. ①

