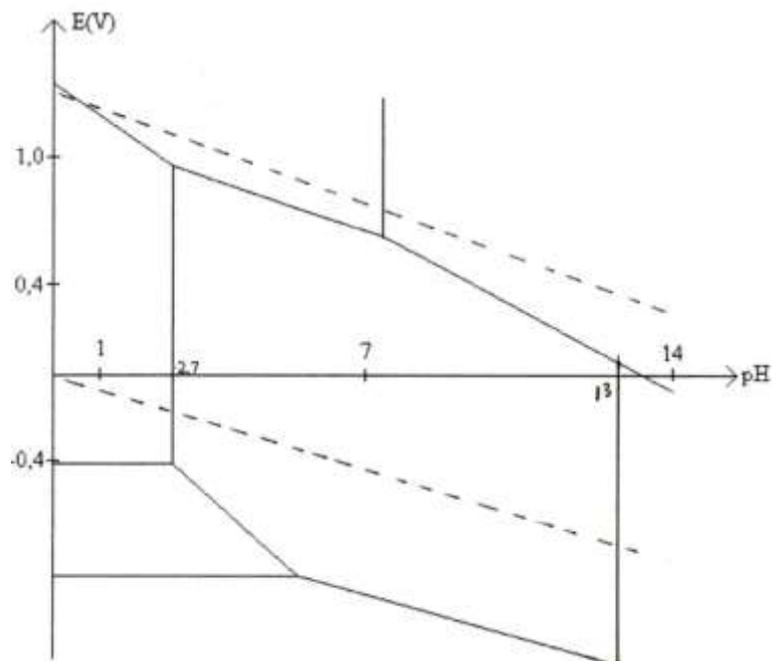


Exercice : Diagramme potentiel-pH chrome

Données à 298 K : $E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23 \text{ V}$; $E_{H^+/H_2}^0 = 0,00 \text{ V}$; $K_E = 10^{-14}$

Le diagramme E – pH de l'élément chrome ci-dessous a été tracé pour une concentration en espèces dissoutes de $C_{\text{tracé}} = 1,0 \text{ mol. L}^{-1}$ avec les conventions usuelles.

Le diagramme fait intervenir les espèces solides $\text{Cr}(s)$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ ainsi que les espèces en solution Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} . Les droites relatives aux couples de l'eau ont été ajoutées sur le diagramme en pointillé.



1. Placer, en justifiant, les différentes espèces du chrome dans leur domaine.

2. Détermination de grandeurs thermodynamiques à partir du diagramme

2.a. Déterminer le potentiel standard à pH = 0 des couples $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ et Cr^{2+}/Cr .

2.b. Déterminer l'expression et la valeur du produit de solubilité K_S de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

2.c. Déterminer l'équation littérale de la frontière entre $\text{Cr}(\text{OH})_3(s)$ et Cr^{2+} en fonction de $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0$, K_S et K_E .

2.d. Déterminer la constante globale de formation du complexe $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, notée β_4 .

2.e. Déterminer la constante d'acidité K_A du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$.

3. Superposition du diagramme potentiel – pH de l'eau

3.a. Quelles sont les espèces contenant l'élément chrome thermodynamiquement stables dans l'eau ?

3.b. Écrire, si elle a effectivement lieu, l'équation de la réaction traduisant l'action du chrome métallique :

- sur une solution acide ;
- sur de l'eau pure ;
- sur une solution de soude concentrée.

Les réactions sur l'eau étant relativement lentes, nous n'en tiendrons plus compte par la suite.

4. Stabilité intrinsèque des espèces

4.a. À une solution de Cr^{2+} est ajoutée une solution de soude diluée. Qu'obtient-on ?

Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation observée.

4.b. On se place à pH = 2. On ajoute des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à du chrome métallique. À quel(s) degré(s) d'oxydation(s) trouve-t-on l'élément chrome à l'équilibre chimique ?