

1. Préparation d'une solution contenant des ions chromate.

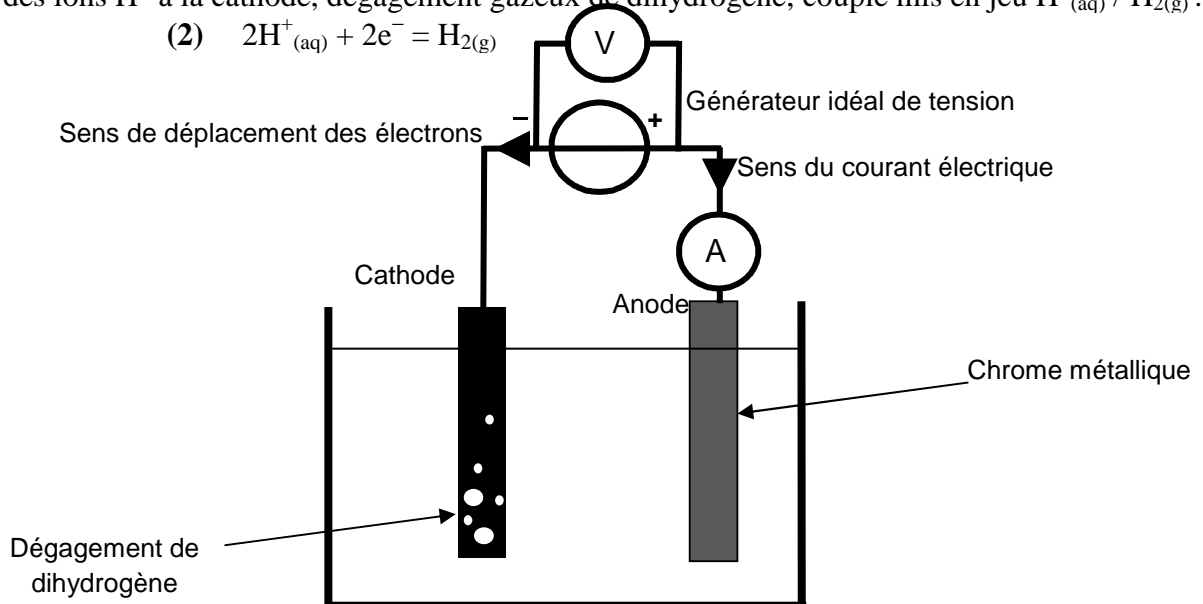
1.1.(0,5) Chrome métallique transformé en chromate, couple mis en jeu $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}(\text{s})$:

Oxydation à l'anode (1) $\text{Cr}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 6 \text{e}^- + 8 \text{H}^+$

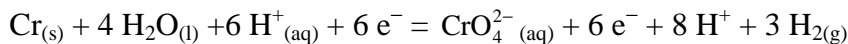
Réduction des ions H^+ à la cathode, dégagement gazeux de dihydrogène, couple mis en jeu $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$:

(2) $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

1.2. (0,25)



1.3. (0,25) On retrouve l'équation de la réaction en faisant (1) + 3×(2), puis en simplifiant pour H^+ .



Finalemnt $\text{Cr}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$

1.4. (0,25) En présence d'une flamme le dihydrogène provoque une détonation caractéristique.

1.5. (1,25) $Q = n(\text{e}^-) \cdot F$ et d'après la demi-équation (1) $n(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{n(\text{e}^-)}{6}$, ainsi $Q = 6 \cdot n(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot F$

D'autre part, $Q = I \cdot \Delta t$, ainsi $I \cdot \Delta t = 6 \cdot n(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot F$

$$n(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{I \cdot \Delta t}{6 \cdot F}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})] = \frac{I \cdot \Delta t}{6 \cdot F \cdot V}$$

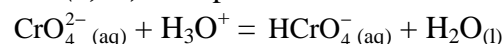
$$[\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})] = \frac{4,0 \times 2,5 \times 3600}{6 \times 96500 \times 0,500} = \mathbf{0,12 \text{ mol.L}^{-1}}$$

2. Détermination de la concentration molaire en ions chromate dans la solution préparée.

2.1.(0,25) $n_a = c_a \cdot V_a$

$n_a = 0,10 \times 15,0 \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ introduits.

2.2. (0,75) Il se produit une transformation acido-basique modélisée par la réaction :



$$\text{de constante d'équilibre } K = \frac{[\text{HCrO}_4^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_{a1}} = \frac{1}{10^{-pK_{a1}}} = 10^{pK_{a1}}$$

$$K = 10^{6,4} = 2,5 \times 10^6$$

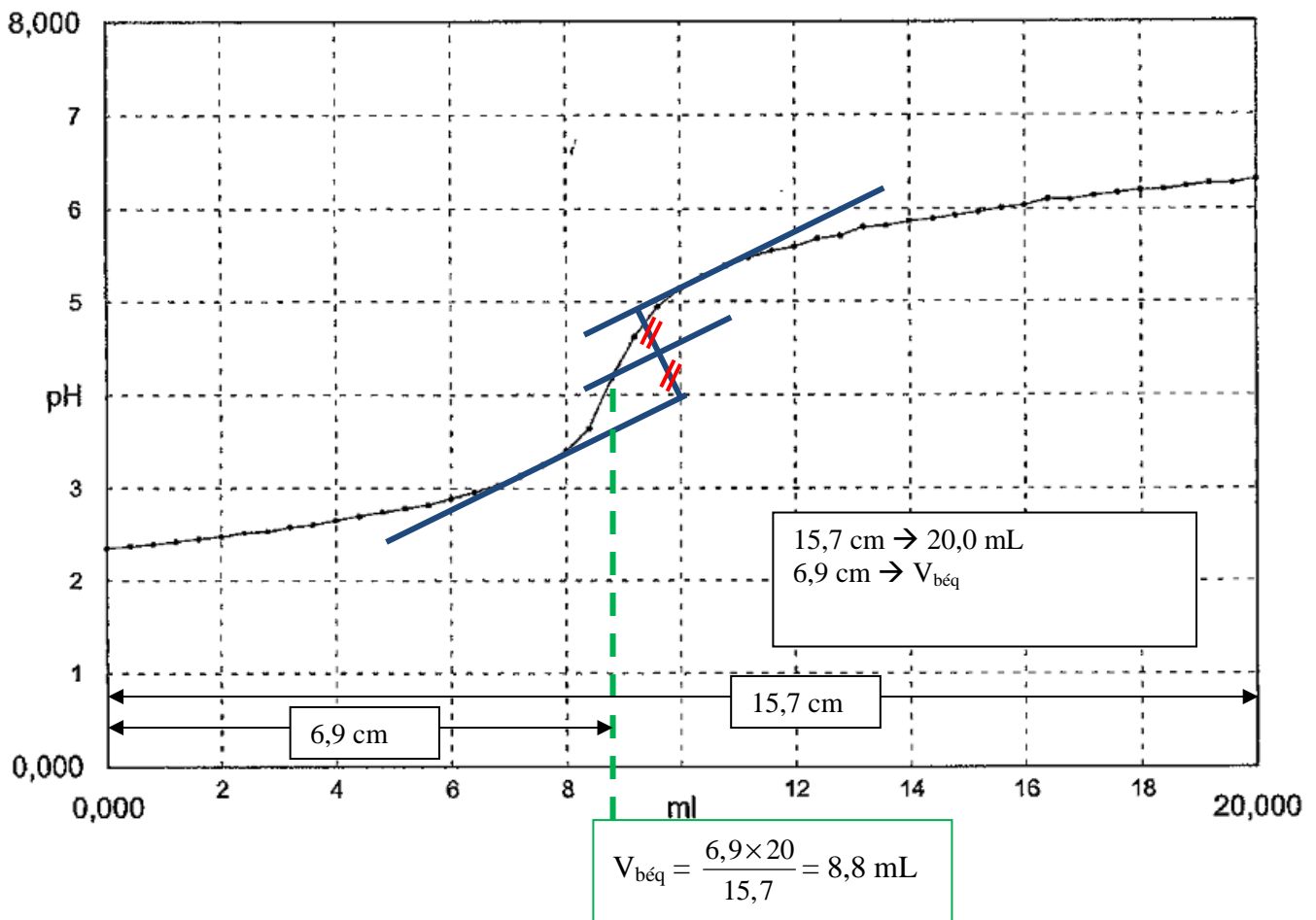
Plus la constante d'équilibre est élevée et plus le taux d'avancement de la transformation est grand. On peut penser que ce taux d'avancement est élevé.

2.3.(0,25) Équation de la réaction support du dosage : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-(\text{aq}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

La courbe de titrage est surprenante car en principe à l'équivalence le pH = 7.

2.4. (0,5) La méthode des tangentes permet de déterminer le volume d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence : $V_{\text{béq}} = 8,8 \text{ mL}$

<http://labolycee.org/anim/methode-tangente.swf>



À l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HO}^- \text{ versée}}$

$$n_a^{\text{ex}} = c_b \cdot V_{\text{béq}}$$

$$n_a^{\text{ex}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \times 8,8 \times 10^{-3} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol d'ions } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ en excès par rapport aux ions chromate.}$$

2.5.(0,25) $n_1 = n_a - n_a^{\text{ex}}$

(Remarque : On ne tient pas compte des ions H^+ (aq) formés lors de l'électrolyse de la 1^{ère} partie.)

$$n_1 = 1,5 \times 10^{-3} - 3,5 \times 10^{-4} = 15 \times 10^{-4} - 3,5 \times 10^{-4} = 11,5 \times 10^{-4} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})] = \frac{n_1}{V_1},$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})] = \frac{1,2 \times 10^{-3}}{10,0 \times 10^{-3}} = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$$

2.6.(0,25) Par titrage, comme par le bilan de l'électrolyse, on obtient la même valeur $[\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})] = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats expérimentaux sont corrects.

3. Suivi cinétique de la formation d'un ion complexe de chrome III

3.1. (0,5) $n_1^0 = c_1 \cdot V_1$

$$n_1^0 = 0,10 \times 76,0 \times 10^{-3} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol d'ions } \text{Y}^{4-} \text{ initialement.}$$

$$n_2^0 = c_2 \cdot V_2$$

$$n_2^0 = 6,0 \cdot 10^{-2} \times 4,0 \times 10^{-3} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol d'ions } \text{Cr}^{3+} \text{ initialement.}$$

3.2.(0,25) équation chimique		$\text{Cr}^{3+}_{(aq)}$	+	$\text{Y}^{4-}_{(aq)}$	=	$[\text{CrY}]^{-}_{(aq)}$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	$x = 0$	$n_2 = n_2^0$		$n_1 = n_1^0$		0
En cours de transformation	x	$n_2 = n_2^0 - x$		$n_1 = n_1^0 - x$		x

3.3.(0,25) Si Cr^{3+} est réactif limitant, il est totalement consommé, soit $n_2 = n_2^0 - x_{\max} = 0$, alors $x_{\max} = n_2^0$.

Si Y^{4-} est totalement consommé alors $x_{\max} = n_1^0$.

$n_2^0 < n_1^0$, alors Cr^{3+} est le réactif limitant et $x_{\max} = 2,4 \times 10^{-4}$ mol

3.4.(0,5) $n_2 = n_2^0 - x$ donc $x = n_2^0 - n_2$

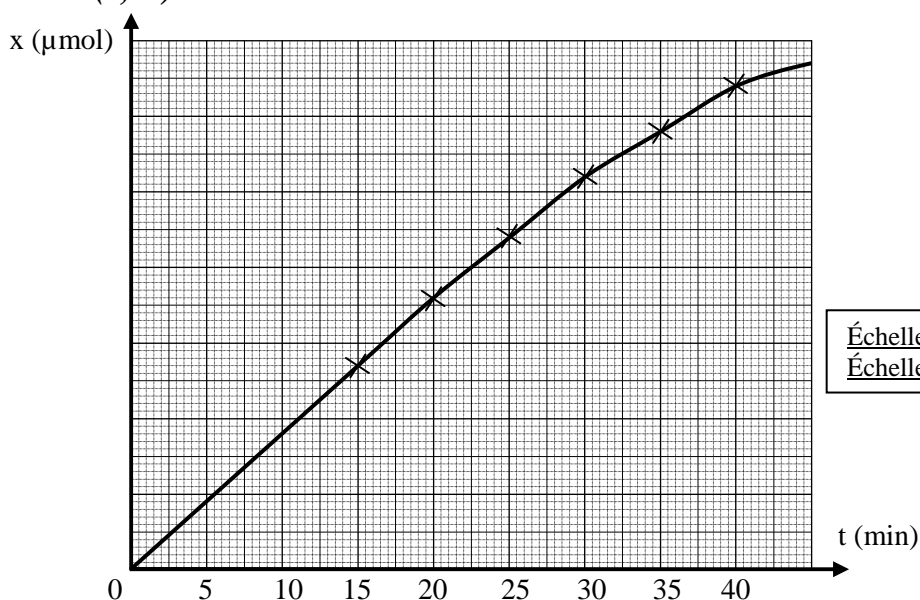
$$x = n_2^0 - n_2 \cdot \left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \right) = n_2^0 \cdot \left(1 - \left(\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \right) \right)$$

$$x = 2,4 \times 10^{-4} \times \left(1 - \left(\frac{A_t - 0,620}{0,033 - 0,620} \right) \right), \text{ pour convertir } x \text{ en mol en } \mu\text{mol on multiplie par } 10^6$$

$$x(\mu\text{mol}) = 2,4 \times 10^2 \times \left(1 - \left(\frac{A_t - 0,620}{0,587} \right) \right)$$

t en min	0	15	20	25	30	35	40	∞
A	0,033	0,100	0,120	0,140	0,160	0,175	0,190	0,620
x en μmol	0	27	36	44	52	58	64	$2,4 \times 10^2$

3.5. (0,25)



Échelle des abscisses : 1 cm représente 5 min
Échelle des ordonnées : 1 cm représente 10 μmol .

3.6.(0,5) Vitesse volumique de réaction : $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$ avec $V = V_1 + V_2$ volume du milieu réactionnel considéré constant et x l'avancement.

Pour l'intervalle $0 \text{ min} < t < 30 \text{ min}$, la courbe ressemble à une droite passant par l'origine modélisée par une fonction linéaire $x(t) = a \cdot t$ où a est le coefficient directeur de la droite.

Ainsi $\frac{dx}{dt} = a = \text{Cte}$, la vitesse volumique de réaction est donc **constante** durant cet intervalle de temps.

Remarque : Ce résultat est inhabituel en TS.