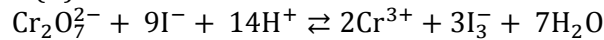


INTERROGATION ÉCRITE DE CHIMIE, CORRIGÉ

L'usage des calculatrices n'est pas autorisé

Soit la réaction d'oxydoréduction (R) :

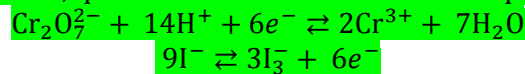


On donne les potentiels standard :

- du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$: $E_1^0 = +1,23 \text{ V}$;
- du couple I_3^-/I^- : $E_2^0 = +0,54 \text{ V}$.

1) Établir l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (R) en fonction de E_1^0 et E_2^0 :

Afin d'appliquer la formule de Nernst, on écrit les deux demi-équations électroniques, ce qui est rapide puisqu'on dispose de l'équation globale, qui est la somme des deux demi-équations :



On exprime alors l'unicité du potentiel de Nernst à l'équilibre :

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot h^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) = E_2^0 + \frac{0,059}{6} \log \left(\frac{[\text{I}_3^-]^3}{[\text{I}^-]^9} \right)$$

La constante d'équilibre cherchée a pour expression $K^0 = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{I}_3^-]^3}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{I}^-]^9 \cdot h^{14}}$, donc on trouve :

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{6} \log K^0$$

Conclusion :

$$K^0 = 10^{\frac{6}{0,059} \times (E_1^0 - E_2^0)}$$

2) On s'intéresse maintenant au diagramme de stabilité du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ dans une solution de $\text{pH} = 0$.

- S'agit-il d'un diagramme de prédominance ou d'existence ? Justifier.

Les deux espèces sont dissoutes : il s'agit donc d'un diagramme de prédominance.

- La concentration de tracé est choisie à $C_{tra} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Donner la relation entre C_{tra} et la concentration des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} :

$$C_{tra} = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{Cr}^{3+}]$$

- Établir l'expression de la frontière entre $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} en prenant pour convention de frontière une égalité des concentrations en **atomes** contenus dans chacune des deux espèces.

S'il y a autant d'atomes de chrome dans chaque espèce à la frontière, c'est que $2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}]$.

On trouve donc $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{C_{tra}}{2}$ et $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{C_{tra}}{4}$, que l'on introduit dans la formule de Nernst (avec $h = 1$ car $\text{pH} = 0$) :

$$E_{fr} = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \left(\frac{\frac{C_{tra}}{4}}{\left(\frac{C_{tra}}{2}\right)^2} \right) = E_1^0 + \frac{0,059}{6} \log \left(\frac{1}{C_{tra}} \right)$$

- Tracer le diagramme :

