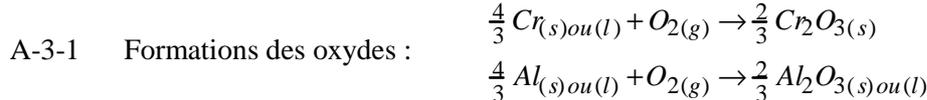


3- Réduction par l'Aluminium



A-3-2 On complète le diagramme en remarquant que la droite relative au couple du chrome se situe au-dessus de celle de l'aluminium.

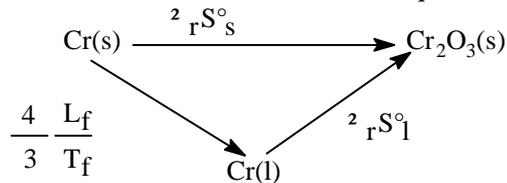
A-3-3 Aux points **A**, **B** et **C**, on observe un faible changement de pente.

a) Point **A** : $Cr_{(s)} \rightarrow Cr_{(l)}$

Point **B** : $Al_{(s)} \rightarrow Al_{(l)}$

Point **C** : $Al_2O_{3(s)} \rightarrow Al_2O_{3(l)}$

b) Exemple du point **A** : si l'on met en indice *s* ou *l* en fonction que le chrome est solide ou



liquide, on fait un cycle :

On en déduit : $\Delta_r S^\circ_{(l)} = \Delta_r S^\circ_{(s)} - \frac{4}{3} \frac{L_f}{T_f}$. Comme la chaleur latente de fusion est positive, on

en déduit que $\Delta_r S^\circ_{(l)} < \Delta_r S^\circ_{(s)}$, alors la pente qui est l'opposée va dans le sens contraire : la pente est plus forte après la fusion du chrome.

Ce résultat est le même au point **B** puisque c'est encore le réducteur qui fond.

En revanche, au point **C** c'est le contraire et la pente est plus faible après la fusion de l'oxyde.

c) Segment **DB** : toutes les espèces sont solides.

$$\Delta_r S^\circ_{(s)} = \frac{2}{3} S^\circ_{Al_2O_{3(s)}} - \frac{4}{3} S^\circ_{Al(s)} - S^\circ_{O_2} = \frac{2}{3} \times 51 - \frac{4}{3} \times 28 - 205 = \underline{\underline{-208 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

La pente vaut donc $+ 208 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Segment **BC** : Al fond. L'expression a déjà été calculée plus haut.

$$\Delta_r S^\circ_{(l)} = \Delta_r S^\circ_{(s)} - \frac{4}{3} \frac{L_f}{T_f} = -208 - \frac{4}{3} \frac{11.10^3}{933} = \underline{\underline{-224 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

La pente vaut donc $+ 224 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Si on calcule l'affinité chimique, elle vaut 1, elle est donc positive et ne peut être nulle. La réaction se produit dans le sens de la réduction jusqu'à disparition d'un des deux réactifs. Le système n'atteint jamais l'équilibre chimique.

Partie B : Les ions du chrome en solution aqueuse

B-1-1-a) À la limite de précipitation de l'hydroxyde de chrome, la concentration en ions Cr^{3+} n'a pas bougé. On peut également écrire le K_s , on en déduit :

$$K_s = [\text{Cr}^{3+}]\text{Oh}^3 = c \left(\frac{K_e}{h} \right)^3 \Rightarrow h = K_e \sqrt[3]{\frac{c}{K_s}} = 10^{-14} \sqrt[3]{\frac{0,1}{10^{-31}}} = \underline{\underline{10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}}.$$

Cela donne un $\boxed{\text{pH} = 4,0}$.

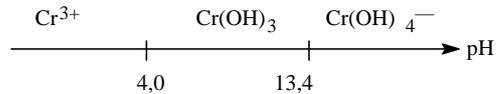
b) Dissolution de l'hydroxyde de chrome en milieu basique : $\text{Cr(OH)}_{3(s)} + \text{OH}^- = \text{Cr(OH)}_4^-$.

Sa constante d'équilibre vaut : $K = \beta_4 K_s = 10^{30,6} \times 10^{-31} = 10^{-0,4} = \underline{\underline{0,398}}$

c) Lorsque l'hydroxyde de chrome se redissout, à la limite, la concentration en complexe vaut c , on peut donc en tirer le pH :

$$\beta_4 K_s = \frac{c}{\text{Oh}} = \frac{ch}{K_e} \Rightarrow h = \frac{\beta_4 K_s K_e}{c} = \frac{10^{30,6} \times 10^{-31} \times 10^{-14}}{0,1} = \underline{\underline{3,98 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}}}$$

Ce qui donne un $\boxed{\text{pH} = 13,4}$.

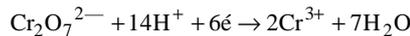


d) On obtient le diagramme suivant :

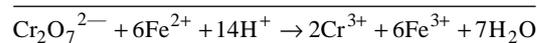
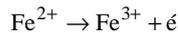
B-1-2-a) Degrés d'oxydation du fer : Fe : 0, Fe^{2+} et Fe(OH)_2 : + II, Fe^{3+} et Fe(OH)_3 : + III.

b) Fe^{3+} et Fe(OH)_3 sur la partie supérieure, Fe^{2+} et Fe(OH)_2 sur les parties intermédiaires, et Fe en dessous. Les degrés d'oxydation supérieurs sont en haut, les oxydes à droite.

B-1-3-a) Il faut éviter de précipiter Fe(OH)_3 , on doit se placer à un pH inférieur à 1,67.



b) On trouve :



c) La loi de Nernst pour chaque couple s'écrit :

$$E_1 = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]\text{h}^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

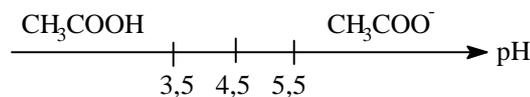
$$E_2 = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

d) À l'équilibre, les potentiels sont identiques. On en déduit :

$$\log K = \frac{E^\circ_1 - E^\circ_2}{e^\circ} \times 6 = \frac{1,33 - 0,77}{0,06} \times 6 = \underline{\underline{56,0}}. \text{ La constante est très grande, la réaction sera totale si}$$

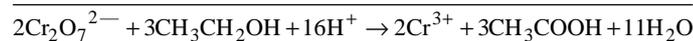
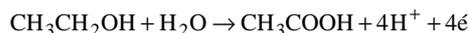
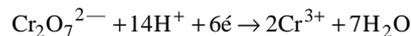
la cinétique est assez rapide.

B-1-4-a) Domaines de prédominance des espèces du couple acide-base.



Si le pH est inférieur à 4, on a essentiellement de l'acide éthanöique, mais pas forcément exclusivement.

b) Équation-bilan de la réaction :



c) Le calcul est identique au précédent, on trouve alors :

$$\log K' = \frac{E^\circ_1 - E^\circ_3}{e^\circ} \times 12 = \frac{1,33 - 0,037}{0,06} \times 12 = \underline{\underline{259,0}}$$

La constante est très grande, pour peu que la cinétique soit rapide, elle sera totale.

d) On se place à $\text{pH} < 4$ pour éviter la formation de Cr(OH)_3 .