



Complexes + Cinétique + Thermo
Binares Solide-Liquide
Oxydo-réduction

Ce problème a été construit à partir de différentes épreuves ou documents scientifiques (thèses, articles, etc...). Il s'intéresse à plusieurs aspects de la chimie du chrome. Les parties de ce problème sont largement indépendantes entre elles.

« Quand vous ouvrez un robinet en fer ou en acier chromé, l'eau qui en sort se retrouve en bas. Cela signifie que l'eau est plus lourde que le fer et l'acier chromé. »

Le Hasard sonne toujours une fois (2006) – Denis Langlois

Données :

• **Numéros atomiques**

C	6
N	7
O	8

Cr	24
Fe	26
Ni	28

- **Masse volumique :** Chrome : $\rho = 7,19 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
- **Masses molaires :** $M(\text{Cr}) = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$.
- **Rayon ionique :** $\text{O}^{2-} : 140 \text{ pm}$
- **Constantes physiques :**
 - Constante de Faraday : $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C.mol}^{-1}$
 - Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 - $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,060 \text{ V}$
- **Constantes d'équilibre :**
 - Produit de solubilité : $K_s(\text{KI}, 298\text{K}) = 74,2$
 - Constante de formation : $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_3^-(\text{aq})$ est associé à la constante d'équilibre $K_f = 6,0 \cdot 10^2$.
- **Potentiels standard d'oxydoréduction :**

Couple redox	$\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})/\text{Cr}(\text{s})$
$E^\circ (\text{V}) / \text{ESH}$	0,538	0,080	0,00	1,23	1,33	-0,74

• **Formules d'estimation des incertitudes :**

$$c = a + b \text{ ou } c = a - b$$

$$\Delta c = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2}$$

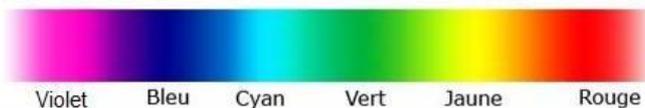
$$c = a \cdot b \text{ ou } c = \frac{a}{b}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2}$$

$$c = k \times a \text{ (} k \text{ constante)}$$

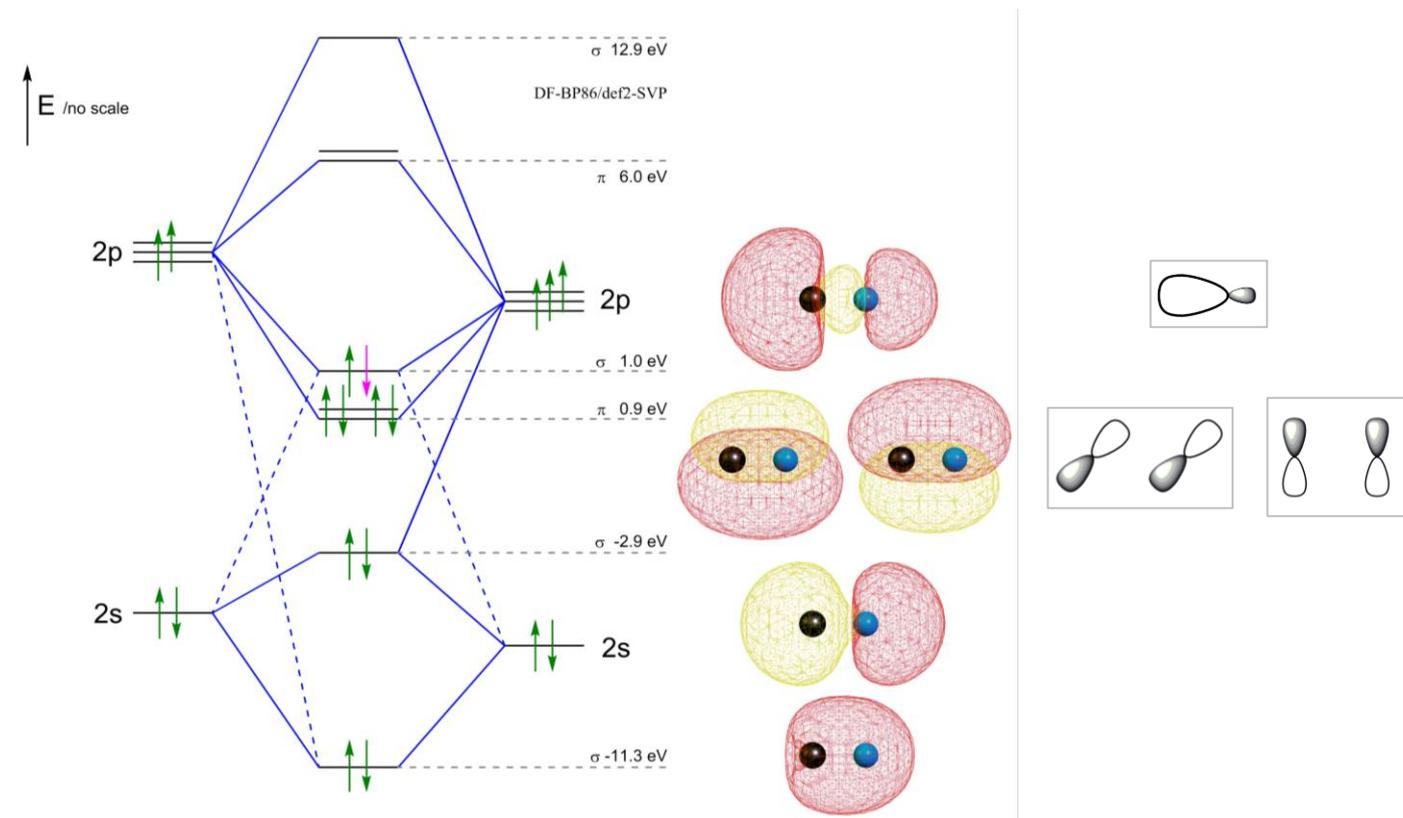
$$\Delta c = k \times \Delta a$$

- **Spectre électromagnétique de la lumière visible :**



- **Diagramme d'orbitales moléculaires du cyanure (CN⁻)**

Le diagramme d'interaction des OA du carbone et de l'azote est reproduit ci-dessous, avec les représentations des surfaces d'isodensité des OM occupées. Les représentations conventionnelles sur le côté droit concernent les trois OM occupées les plus hautes en énergie.



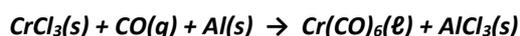
- **Energies :**

Les orbitales 3d du chrome ont une énergie située entre 1 et 6 eV.

1. Vérification de la formule du complexe $[Cr(CO)_6]$

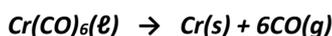
Le complexe hexacarbonylchrome $Cr(CO)_6$ est formé par carbonylation réductrice. En 1957, Fischer et Hafner en effectuent une synthèse dans le benzène avec un rendement de 83 % en faisant réagir du monoxyde de carbone sur le trichlorure de chrome en présence de 5,8 équivalents d'aluminium. Après distillation du benzène, le complexe de chrome est récupéré sous forme liquide.

La transformation peut être modélisée par l'équation (**non ajustée**) :



1. Ajuster cette équation de réaction.
2. Justifier le nom de « carbonylation réductrice » donné à cette transformation.
3. Dessiner les formules mésomères limites susceptibles de représenter la molécule CO.

À pression atmosphérique, autour de 200 °C, le complexe se dissocie. L'équation de réaction de la dissociation est :



Pour vérifier que la formule du complexe est bien $\text{Cr}(\text{CO})_6$, l'expérience suivante est mise en place : une masse $m = 0,500$ g du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6(\ell)$ est prélevée, puis placée dans un ballon dont la masse a été préalablement mesurée. Le ballon, dont le contenu est chauffé à 200 °C, est relié à un tube contenant 50 g de pentaoxyde de diiode (I_2O_5) fraîchement préparé et maintenu à 150 °C grâce à un four. A la sortie du four, un gaz violet est observé. Ce gaz se dissout dans un flacon « laveur » contenant 100,0 mL d'une solution saturée d'iodure de potassium. Deux flacons laveurs sont disposés au bout du circuit : le premier vide et le dernier rempli d'une solution de thiosulfate de sodium. Le schéma du montage est présenté figure 1.

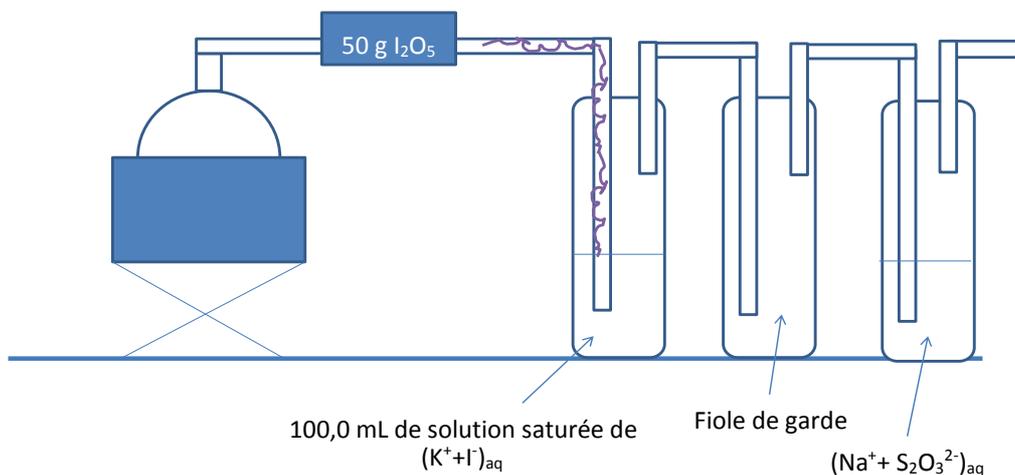
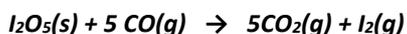


Figure 1 – Dispositif expérimental permettant la détermination de la stœchiométrie du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_n$

Quand l'hexacarbonylchrome est chauffé à 200 °C, on observe qu'un métal se dépose sur les parois du ballon formant un « miroir ». Le gaz incolore qui est libéré atteint le four. A la sortie du four, un nouveau gaz de couleur violette est observé. Celui-ci se dissout complètement dans le premier flacon laveur.

La transformation mettant en jeu le monoxyde de carbone et le pentaoxyde de diiode dans le four est modélisée par l'équation de réaction :



4. Quel métal se dépose sur les parois du ballon ?
5. Pour piéger le gaz violet, pourquoi préfère-t-on utiliser une solution saturée d'iodure de potassium plutôt que de l'eau pure ?
6. Comment préparer une solution saturée d'iodure de potassium ?

A l'issue de la transformation, aucune trace du gaz violet n'est observée dans le flacon laveur, même après avoir tiré le gaz sous vide. La masse de métal déposée sur les parois du ballon est de 114 ± 2 mg.

Dans le premier flacon, 20,00 mL de la solution sont prélevés afin d'y doser les ions triiodure. L'équivalence du titrage par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, 2 \text{Na}^+$) à $5,00 \cdot 10^{-2} \pm 0,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est obtenue pour un volume $20,95 \pm 0,06$ mL. Les couples redox impliqués sont $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et I_3^-/I^- . Toutes les transformations seront supposées quantitatives.

7. Déterminer la quantité de matière de monoxyde de carbone produite.
8. Estimer l'incertitude absolue correspondante à cette quantité de matière à l'aide du formulaire donné. En tenant compte de cette incertitude, donner la valeur expérimentale de la quantité de matière calculée.
9. Retrouver la stœchiométrie du complexe en tenant compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

2. Modélisation orbitale de complexes du chrome $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ et $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$

Partie A : Orbitales moléculaires des ligands

On considère le diagramme des OM de l'ion cyanure (CN^-). On indique que les OA issues de N ont une contribution plus importante que celles issues de C dans l'OM à $-0,9$ eV (OM 1π), alors que la situation est inversée pour l'OM à $1,0$ eV (OM 3σ).

- A.1** A partir du diagramme d'orbitales moléculaires, établir la configuration électronique de l'ion CN^- à l'état fondamental.
A.2 L'ion cyanure CN^- et la molécule de CO sont isoélectroniques. Donner la signification de ce terme.
A.3 Les diagrammes d'OM de CN^- et de CO sont semblables. En déduire, sous contrôle orbitalaire, par quel atome ces ligands se lient au centre métallique. Le modèle de Lewis amène-t-il à la même conclusion ?
A.4 Représenter les orbitales de l'ion cyanure dont l'énergie vaut $6,0$ eV.

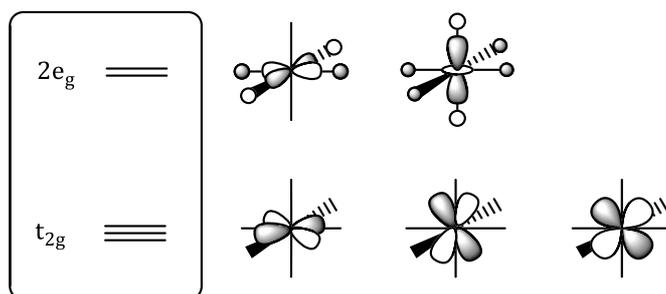
Dans la suite, les seules orbitales considérées pour l'ion cyanure sont celles dont les énergies valent $1,0$ et $6,0$ eV.

Partie B : Composés de coordination

- B.1** Donner la configuration électronique à l'état fondamental du chrome en appliquant la règle de Klechkowski.
B.2 En réalité, le chrome ne respecte pas cette règle. Indiquer sa configuration réelle et justifier son observation préférentielle.
B.3 Combien d'électrons de valence compte le chrome à l'état fondamental ?

Dans un premier temps, seules les interactions σ entre métal et ligands sont prises en compte, ce qui revient à étudier le complexe CrH_6 où six ligands « hydrogène » sont placés sur les axes de coordonnées x , y et z (deux par axe).

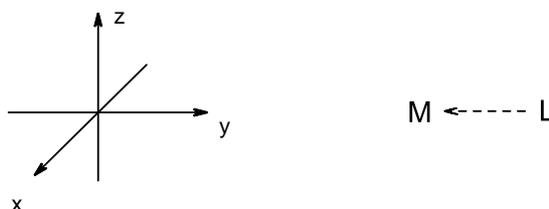
Le diagramme d'orbitales moléculaire complet est donné en annexe. Le bloc d est reproduit ci-dessous :



Bloc d dans le complexe CrH_6

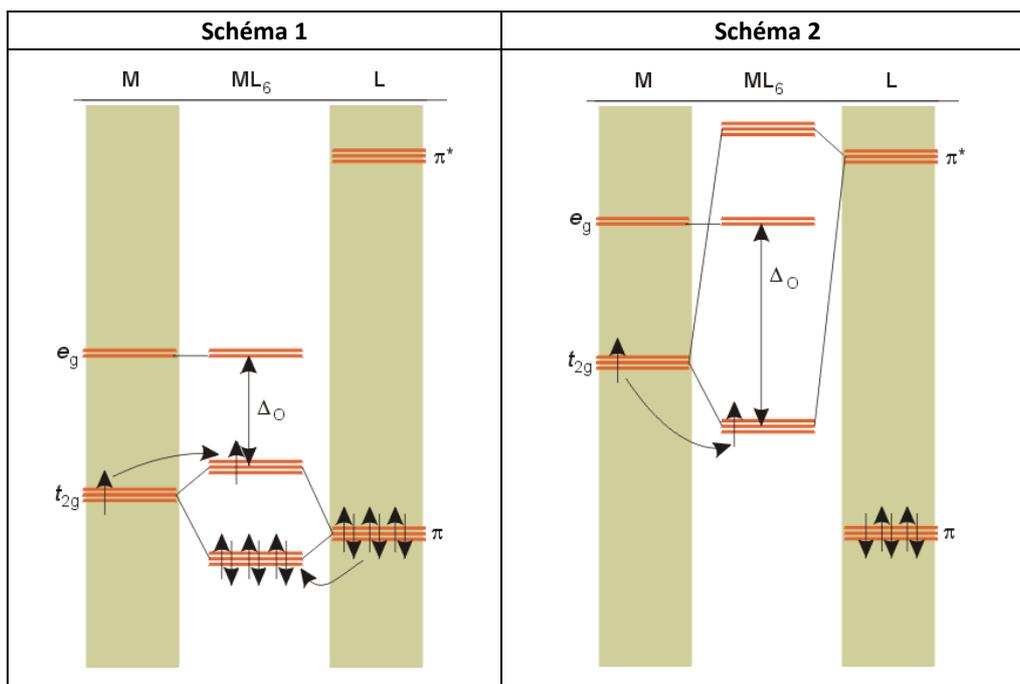
- B.4** Pourquoi parle-t-on de levée de dégénérescence pour les orbitales d ? Justifier l'origine de cette évolution.

A la différence de l'hydrogène, le ligand cyanure met en jeu des interactions π lors de sa fixation sur le centre métallique. Par souci de simplification, seule l'interaction entre un ion Cr^{3+} et un ion cyanure (CN^-) approchant selon l'axe des « y » est envisagée (voir schéma ci-dessous) pour modéliser le complexe $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$:



- B.5** Identifier les orbitales d du métal susceptibles d'interagir avec les trois orbitales (σ_3 et 1π) du ligand (énergies $1,0$ et $6,0$ eV). Qualifier la nature (σ -donneur ou accepteur, π -donneur ou accepteur) du ligand cyanure.

B.6 Lequel des schémas ci-dessous rend-il le mieux compte de l'interaction π mise en jeu entre le métal et les ligands cyanure ? Justifier en ne tenant pas compte des électrons placés sur ce diagramme.



B.7 Sur un diagramme énergétique, représenter les orbitales obtenues lors des interactions π entre les orbitales d du métal et le ligand approchant par l'axe des y.

B.8 Lors de la complexation, on note un déplacement de la bande d'absorption infrarouge pour la vibration de la liaison CN de 2250 cm^{-1} (ion cyanure libre) à 2150 cm^{-1} (dans le complexe). Expliquer cette variation grâce à la question précédente.

L'ion complexe formé par l'ion Cr^{3+} et les ligands cyanure a pour formule $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. On le notera C^A .

B.9 Le complexe C^A donne une couleur jaune en solution aqueuse. Le complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ donne une coloration verte. Sachant que ces colorations ont pour origine des transitions électroniques au sein du bloc d, dans lequel de ces complexes le champ Δ_o est-il le plus élevé ?

Le diagramme d'OM simplifié du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$ est donné en annexe.

B.10 Combien d'électrons de valence compte-t-on dans l'environnement du métal au sein du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$?

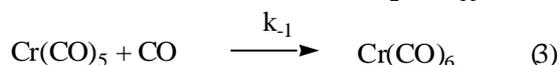
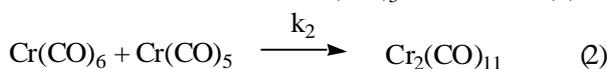
B.11 L'effet de l'interaction π sur le champ Δ_o étant plus marqué pour CO que pour CN^+ , proposer un peuplement du bloc d pour le complexe $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$. Commenter.

3. Etude cinétique d'une transformation mettant en jeu $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$

Dans les complexes métal-carbonyle, le ligand CO peut être substitué par un autre ligand. Cette propriété intervient en catalyse homogène organométallique. Dans d'autres cas, comme celui du complexe hexacarbonylchrome $\text{Cr}(\text{CO})_6$, elle peut conduire à l'obtention de complexes bimétalliques comme $\text{Cr}_2(\text{CO})_{11}$. La transformation a pour équation de réaction :



Le mécanisme proposé est composé des étapes élémentaires suivantes :



Deux cas de figure (Cas N°1 et Cas N°2) sont examinés :

- Cas N°1 : on suppose que les différentes étapes se déroulent sans condition particulière. On fait l'hypothèse d'un état quasi-stationnaire pour le(s) intermédiaire(s) réactionnel(s).
- Cas N°2 : on suppose que l'étape élémentaire (1) n'a lieu qu'en présence d'une forte irradiation lumineuse.

Le scénario 1 ou 2 dépend des conditions expérimentales. Dans les deux cas, la transformation s'effectue en solution : tous les constituants sont des solutés. Les concentrations des complexes pourront être notées $[ML_i]$ pour simplifier les expressions.

Cas N°1 (Questions 1 à 3)

1. Etablir l'expression de la vitesse de formation du complexe bimétallique $[M_2L_{11}]$ en fonction des constantes k_i et des concentrations des réactifs et/ou des produits figurant dans le bilan de la transformation.
2. La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, lequel ?
3. Si le mélange initial ne contient que $Cr(CO)_6$, que devient la loi cinétique dans les premiers instants de la réaction ?

Cas N°2 (Questions 4 à 9)

Dans ce second scénario, une impulsion laser intense et de faible durée est envoyée sur le milieu réactionnel pour permettre la réalisation de l'étape (1). Celle-ci s'arrête dès la fin de l'irradiation. L'origine des temps ($t = 0$) coïncide avec la fin de l'impulsion laser. Le suivi cinétique est réalisé à l'obscurité pour $t > 0$.

1^{ère} série d'expériences : Le milieu ne contient initialement que le complexe $Cr(CO)_6$. Les concentrations des espèces avant et à la fin de l'impulsion laser sont notées :

	$Cr(CO)_6$	$Cr(CO)_5$	CO
Avant impulsion	c_0	0	0
En fin d'impulsion ($t = 0$)	$c_0 (1-x_0)$	$c_0 x_0$	$c_0 x_0$

L'impulsion ayant permis de former le complexe $Cr(CO)_5$, l'étude cinétique consiste à étudier la relaxation du système (= disparition du complexe $Cr(CO)_5$).

L'expérience est réalisée pour des concentrations initiales c_0 en complexe $Cr(CO)_6$ différentes. On montre alors que la vitesse de disparition de $Cr(CO)_5$ suit une loi du premier ordre de constante apparente k' .

$c_0 / 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0,3	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4
$k' / 10^7 \text{ s}^{-1}$	1,0	1,3	2,1	3,1	4,2	5,0

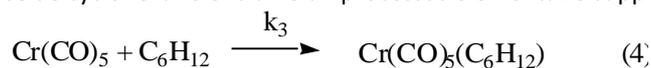
4. Exprimer la vitesse de disparition v_d de $Cr(CO)_5$ pour $t > 0$ en fonction des vitesses des étapes (2) et (-1).
5. En supposant k_2 et k_{-1} du même ordre de grandeur, à quelle condition portant x_0 observe-t-on une telle loi cinétique ?
6. Ecrire, dans ces conditions, l'expression de la constante de vitesse apparente k' .
7. Déterminer la valeur de k_2 . En déduire le temps de demi-vie τ' de $Cr(CO)_5$ dans une solution telle que $c_0 = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2^{ème} série d'expériences :

8. La solution initiale contient désormais le complexe $Cr(CO)_6$ et du monoxyde de carbone CO à des concentrations respectives $c_0 = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour $Cr(CO)_6$, et $c_s = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour CO.
 - a. En supposant que l'hypothèse sur x_0 de la question 5 est vérifiée, montrer que v_d peut s'exprimer selon une loi du premier ordre de constante apparente k'' .
 - b. La demi-vie τ'' de l'espèce $Cr(CO)_5$ est de $13 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. Déduire la valeur de la constante k_{-1} .

3^{ème} série d'expériences :

9. Des traces de cyclohexane sont présentes dans le milieu : le complexe $Cr(CO)_6$ et le cyclohexane C_6H_{12} sont initialement à la même concentration c_0 , mais le milieu ne contient pas CO. Après irradiation, CO est formé comme le complexe $Cr(CO)_5$ à la concentration $c_0 x_0$. La présence de cyclohexane entraîne un processus élémentaire supplémentaire :



On donne $k_3 = 2,0 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$.

Donner le rapport des concentrations de $Cr_2(CO)_{11}$ et de $Cr(CO)_5(C_6H_{12})$ en fin de réaction.

4. Cristallographie d'un minerai contenant du chrome



La chromite, dont la formule est $Fe_xCr_yO_z$, est le principal minerai du chrome. A l'état cristallin, sa structure fait apparaître un réseau cubique à faces centrées d'ions O^{2-} , avec :

- dans $1/8^{\text{ème}}$ des sites tétraédriques, un ion Fe^{2+}
- et dans la moitié des sites octaédriques, un ion Cr^{t+} (t : entier positif).

Le paramètre de la maille vaut $a = 419 \text{ pm}$.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées. Indiquer les positions des sites tétraédriques et celles des sites octaédriques dans un tel réseau, mais ne préciser, sur le schéma, que la position d'un site tétraédrique et celle d'un site octaédrique.
2. Déterminer la formule de la chromite $Fe_xCr_yO_z$ et le nombre d'oxydation t du chrome dans le cristal.
3. Calculer la masse volumique de la chromite et l'exprimer en kg.m^{-3} .
4. Dans l'hypothèse d'une tangence systématique entre cations et anions, calculer les rayons ioniques des cations.
5. Les rayons ioniques des cations sont : $r_{Fe^{2+}} = 76 \text{ pm}$ et $r_{Cr^{t+}} = 61,5 \text{ pm}$. Conclure.

5. Chromage d'une pièce métallique



Le chromage électrolytique est une technique utilisée couramment pour déposer une couche de chrome $Cr(s)$ à la surface d'une pièce métallique. L'obtention d'un dépôt de haute qualité nécessite des conditions expérimentales particulières :

- la pièce métallique à traiter constitue l'une des électrodes (la nature de la seconde électrode n'est pas utile ici)
- le bain électrolytique est obtenu en introduisant, dans de l'eau, 400 g.L^{-1} d'anhydride chromique CrO_3 et 40 g.L^{-1} d'acide sulfurique H_2SO_4

Dans ces conditions, on admet que le bain est assimilable à un mélange de :

- ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ à $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$,
- ions oxonium H^+ à $4,8 \text{ mol.L}^{-1}$
- ions sulfate SO_4^{2-} à $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$
- eau.

On admet que :

- les espèces mettant en jeu l'élément soufre sont électroinactives,
- les activités des solutés sont égales au rapport de leur concentration molaire par la concentration standard C° ,
- les pressions partielles des gaz sont prises égales à la pression standard.

Seul le couple $Cr_2O_7^{2-}(aq)/Cr(s)$ sera considéré pour étudier le fonctionnement de l'électrolyse.

1. A partir des données, montrer que le potentiel standard du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr(s)$ vaut $0,30 \text{ V}$.
2. En déduire l'équation de réaction de la transformation la plus favorable sur le plan thermodynamique.
3. Tracer les courbes courant-potentiel (ou courbes de polarisation) relatives aux processus susceptibles de se dérouler dans le milieu. Le système $Cr_2O_7^{2-}(s)/Cr(s)$ est supposé rapide. Les processus mettant en jeu les couples de l'eau sont associés à des surtensions anodique de $+0,5 \text{ V}$ et cathodique de $-0,5 \text{ V}$.
4. Graphiquement, estimer la tension minimale à appliquer pour obtenir un dépôt de chrome.
5. Faire le schéma électrique du montage et préciser tout particulièrement le sens de branchement du générateur.
6. On souhaite obtenir une couche de chrome d'une épaisseur de $0,3 \mu\text{m}$ (épaisseur permettant d'éviter les fissures de la couche de chrome) sur un objet d'une surface de 2 m^2 . On impose une densité de courant de 10 A.dm^{-2} , une tension entre électrodes de 5 V et une température du bain électrolytique de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Le rendement faradique est estimé à 75% . Combien de temps faut-il laisser le générateur pour obtenir le dépôt souhaité ?

6. Binaire



L'appellation « nichrome » est utilisée pour désigner les alliages non magnétiques du nickel et du chrome. Un alliage souvent rencontré est composé à 80 % en masse de nickel et à 20 % de chrome, mais il en existe plusieurs autres pour satisfaire les diverses applications.

Le nichrome est de couleur gris argenté. Il est résistant à la corrosion et possède une température de fusion d'environ 1 400 °C. À cause de sa grande résistivité et de sa bonne résistance à l'oxydation à hautes températures, il est largement utilisé dans des éléments chauffants tels que les sècheurs à cheveux, les fours électriques et les grille-pain. Généralement, le fil de nichrome est enroulé en bobines pour atteindre une certaine résistance électrique qui produira de la chaleur.

Le diagramme de phases relatif aux changements d'état solide-liquide de mélange binaires nickel-chrome est reproduit en annexe.

1. Qualifier la miscibilité des deux métaux à l'état solide.
2. Attribuer les domaines du diagramme.
3. On considère l'alliage constitué à 80 % en masse de nickel. Pour fabriquer le fil (voir photo), le mélange est d'abord fondu, puis refroidi. Indiquer l'allure de la courbe d'analyse thermique lors de la phase de refroidissement du liquide. Expliciter les transformations visibles à l'œil nu.
4. Rappeler les propriétés du mélange composé à 55 % d'atomes de chrome.

