

## Sujet Svante ARRHÉNIUS

### 1 Étude de la réduction du chrome au degré d'oxydation +VI par le sulfure d'hydrogène

Le chrome au degré d'oxydation +VI est très toxique et de nombreux problèmes de pollution des sols à cause de cette espèce sont à déplorer. Aussi, plusieurs méthodes de conversion du chrome +VI en chrome +III ont été envisagées. En particulier, la réduction par le sulfure d'hydrogène  $H_2S$  semble être la méthode la plus prometteuse.

#### 1.1 Résultats expérimentaux

- Solution S1 : un litre d'eau distillée est désaéré par barbotage de diazote. À cette solution du sulfure de sodium  $Na_2S$  solide est ajouté. Après dissolution complète la quantité totale de soufre au degré d'oxydation (-II) est déterminée par titrage iodométrique.
- Solution S2 : du dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  est dissous dans une solution tampon de pH compris entre 6,6 et 8,2.

On mélange ensuite des volumes bien définis des solutions S1 et S2 dans une enceinte thermostatée à  $(23,5 \pm 0,5)^\circ C$  qui est ensuite scellée. Pour chaque expérience, la somme des volumes des solutions S1 et S2 est égale à 14 mL.

Une méthode spectrophotométrique non étudiée permet de déterminer, à tout instant, les concentrations en chrome(+VI) et en soufre(-II)

#### 1.2 Équation de réaction

L'objectif de cette partie va être de déterminer la nature des espèces intervenant dans l'équation de réaction.

Il a été démontré que la réduction du chrome (+VI) conduit à la formation de chrome (+III). L'oxydation du soufre au degré d'oxydation (-II) peut conduire à la formation de soufre S, d'ions sulfite  $SO_3^{2-}$ , de dithionate  $S_2O_6^{2-}$  ou sulfate  $SO_4^{2-}$ .

Pour identifier l'espèce formée, l'expérience suivante est réalisée : dans une solution tampon de pH = 8,2, on mélange les solutions S1 et S2 de sorte à obtenir une solution contenant du chrome (+VI) apporté à la concentration en quantité de matière  $C_0 = 200 \mu mol \cdot L^{-1}$  (concentration totale en éléments chrome au degré d'oxydation (+VI)) et une concentration totale en quantité de matière en ions sulfure apportés égale à  $106 \mu mol \cdot L^{-1}$ .

$$C_0 = 2[Cr_2O_7^{2-}] + [CrO_4^{2-}]$$

L'évolution temporelle des concentrations est présentée figure 1. À l'état final les ions sulfures ont été entièrement consommés.

1. Dans le cadre de la première expérience réalisée, établir en détaillant le raisonnement le diagramme de prédominance pour les espèces du soufre au degré d'oxydation (-II).

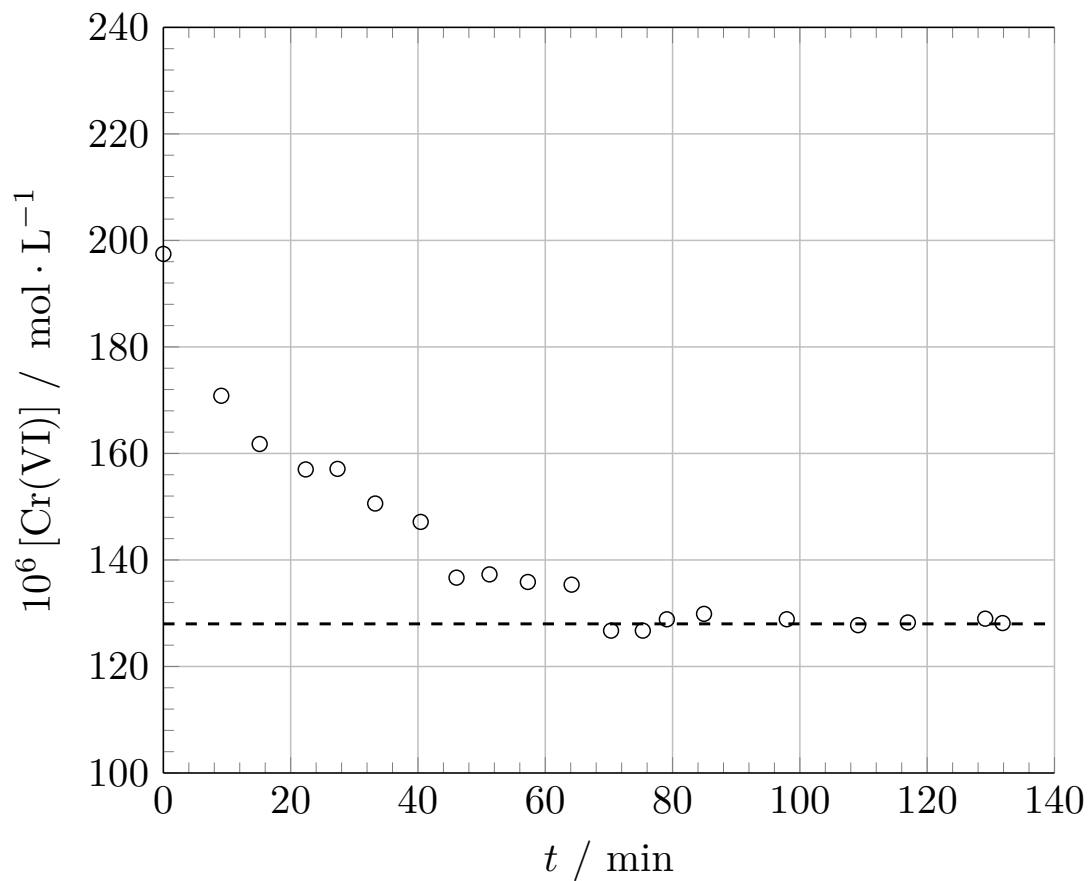
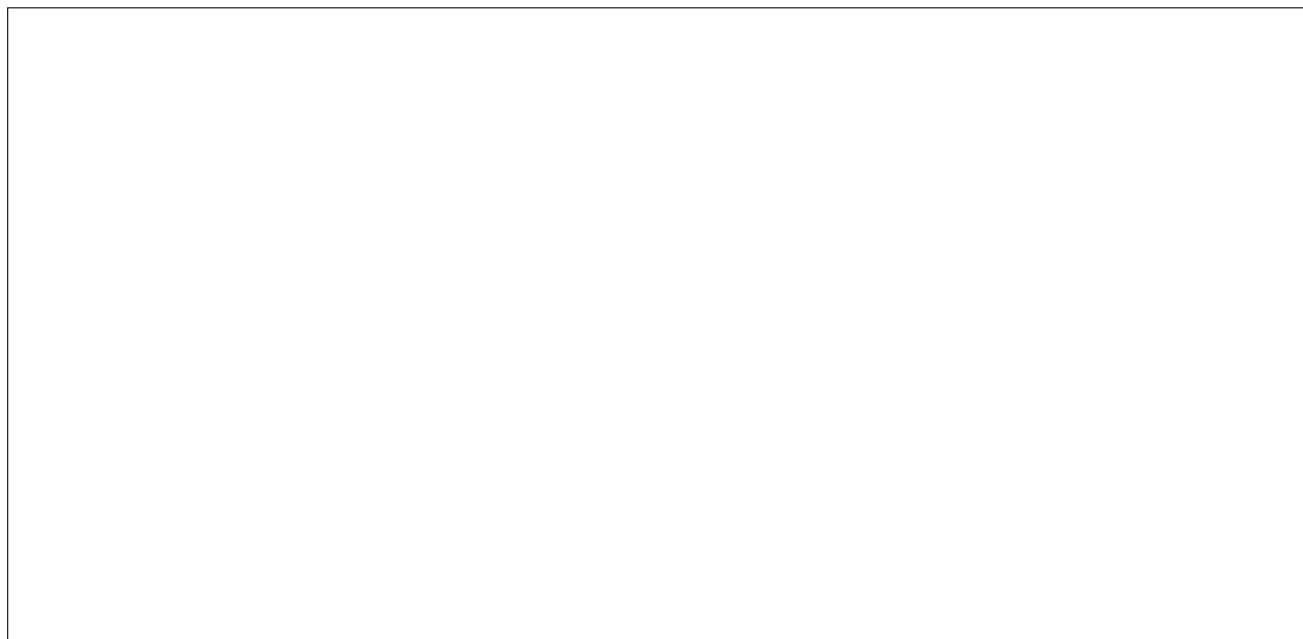
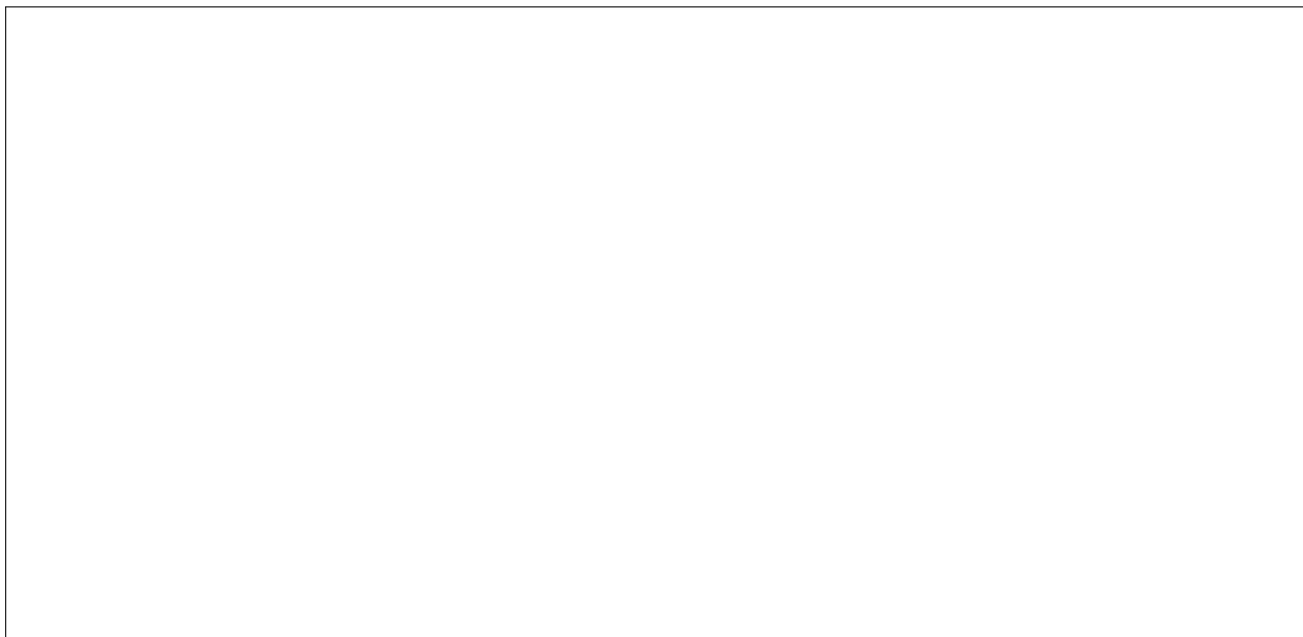


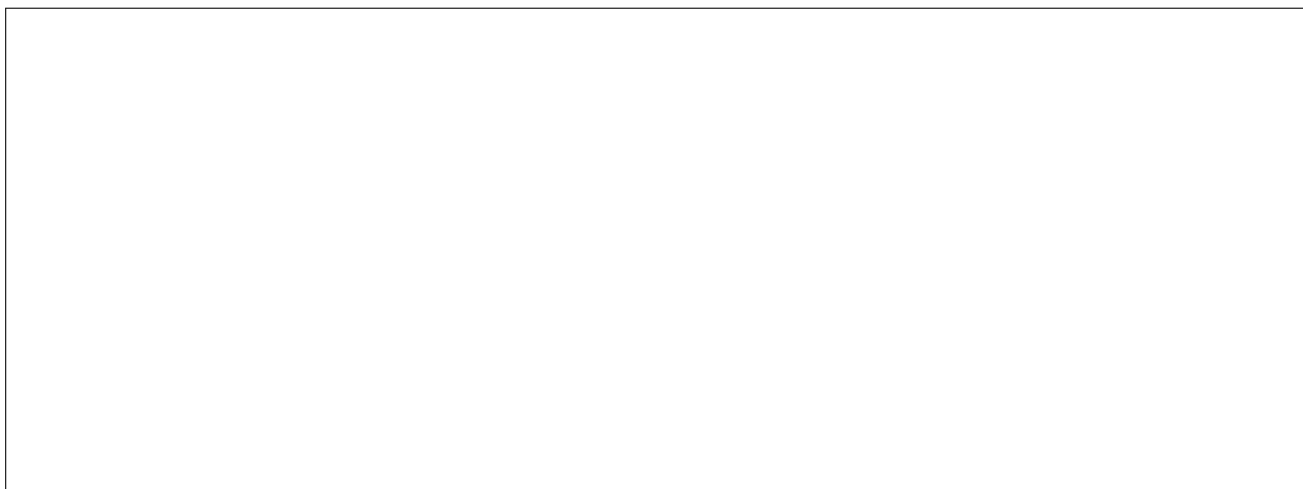
FIGURE 1 – Étude de la réaction entre les ions chrome (+VI) et le soufre au degré d'oxydation (-II).



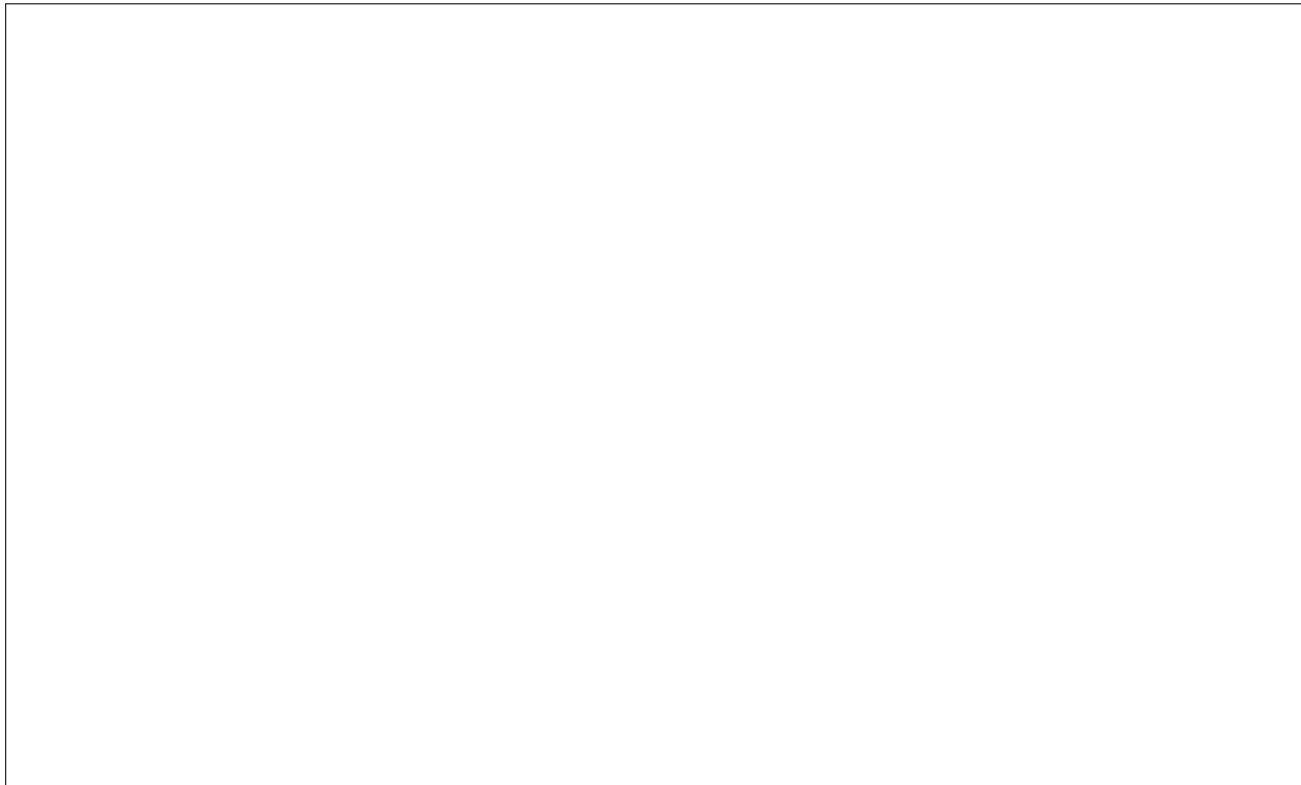
2. De la même manière établir le diagramme de prédominance du couple acidobasique faisant intervenir l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Sur la frontière on supposera que l'on a égalité des concentrations en élément chrome (+VI).




3. Démontrer qu'à  $\text{pH} = 8,2$  l'espèce de chrome (III) à la concentration  $C_0$  présente dans le mélange réactionnel est l'hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ .



4. Sur la base des informations fournies dans le texte et récapitulées figure 1 déterminer la stoechiométrie de la réaction redox entre le chrome (+VI) et le soufre au degré d'oxydation (-II).



5. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction – supposée unique – entre le chrome (+VI) et le soufre au degré d'oxydation (-II), modélisant la transformation étudiée.



### 1.3 Loi de vitesse

L'objectif est maintenant d'établir la loi de vitesse de la réaction de réduction. On admettra que, dans les conditions expérimentales étudiées, la réaction admet un ordre par rapport aux réactifs identifiés à la partie précédente.

Dans un premier lot d'expériences (figure 2) la concentration initiale en chrome +VI est comprise entre  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La concentration initiale en soufre au degré d'oxydation (-II) est, quant à elle, égale à  $800 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le pH de la solution est maintenu fixé à 7,4 à l'aide d'une solution tampon adaptée.

Dans un deuxième lot d'expérience (figure 3) la concentration initiale en chrome (+VI) est identique pour toutes les expériences et prise égale à  $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La concentration initiale en soufre au degré d'oxydation (-II) est comprise entre  $236 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $790 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le pH de la solution est maintenu fixé à 7,4 à l'aide d'une solution tampon adaptée.

6. En utilisant les expériences présentées figures 2 et 3, déterminer les valeurs des ordres partiels par rapport à l'espèce de chrome (+VI) et de soufre (-II) qui seront notées pour cette question  $[\text{Cr(VI)}]$  et  $[\text{S(-II)}]$ .

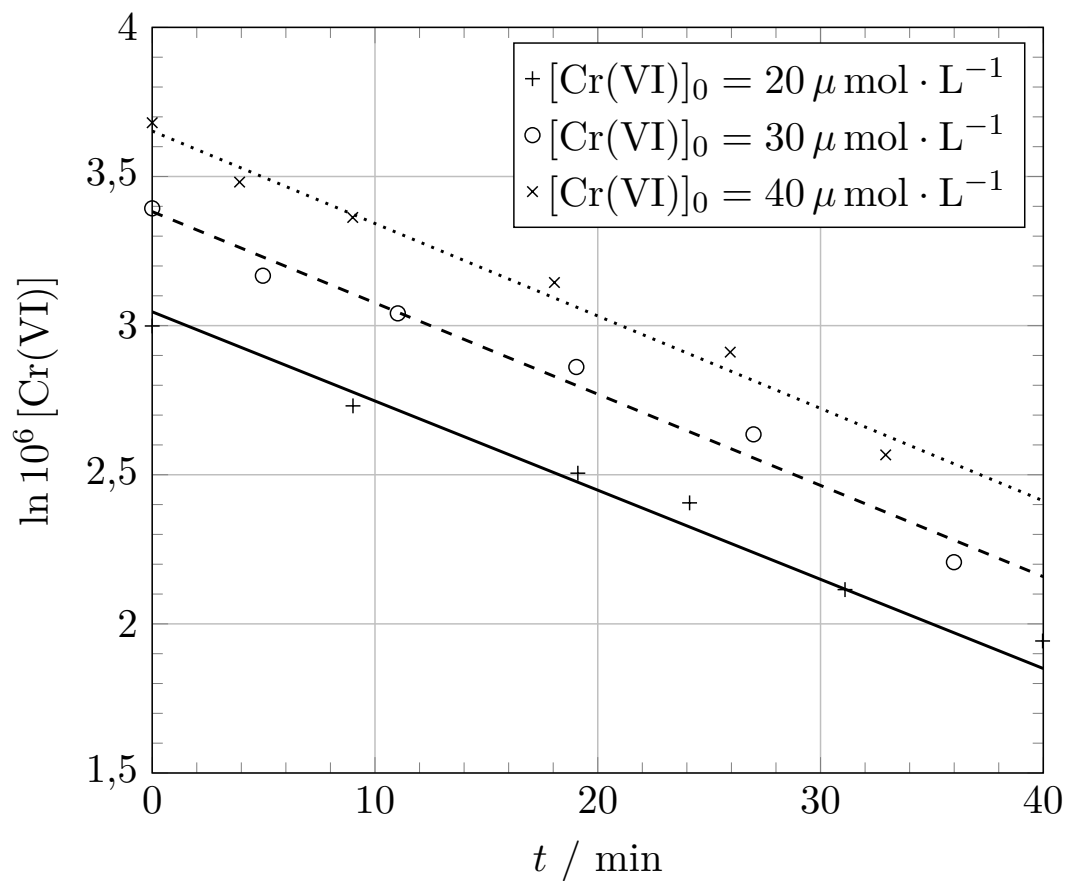
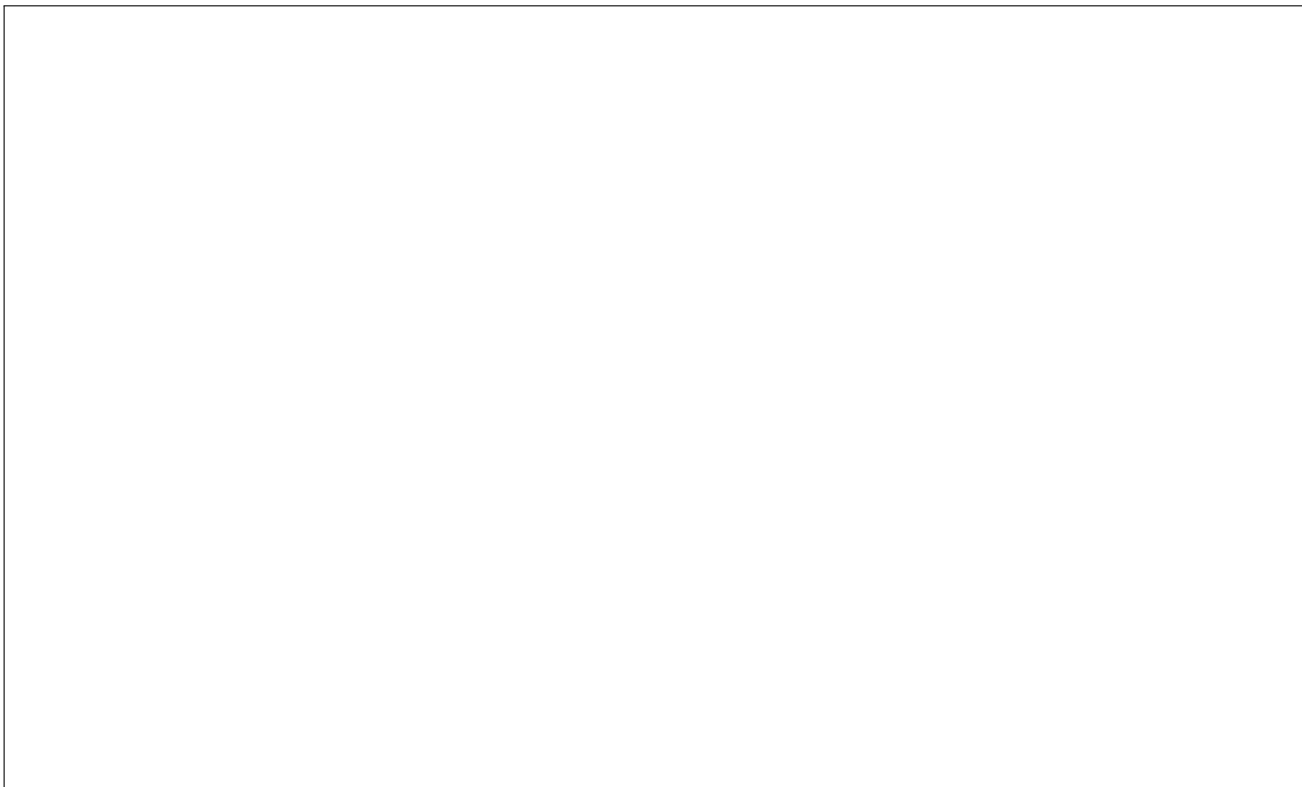


FIGURE 2 – Détermination de la loi de vitesse de réduction du chrome (+VI) par le soufre (-II).



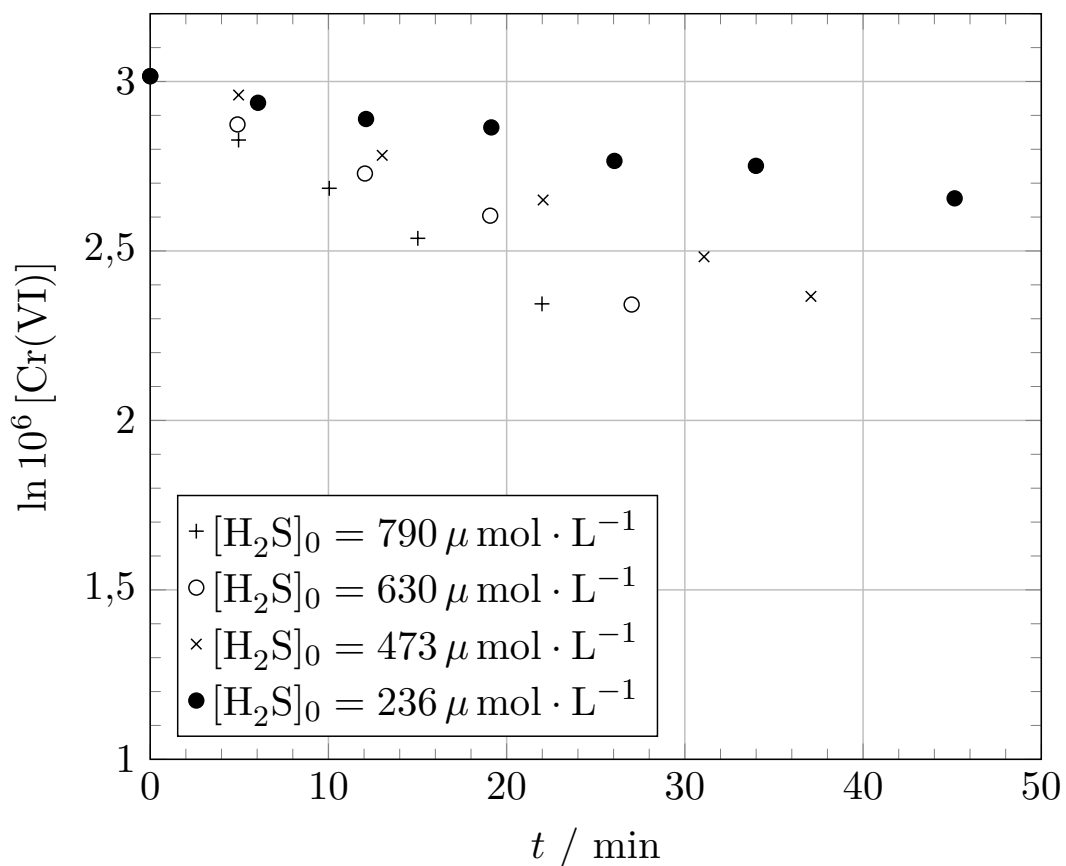
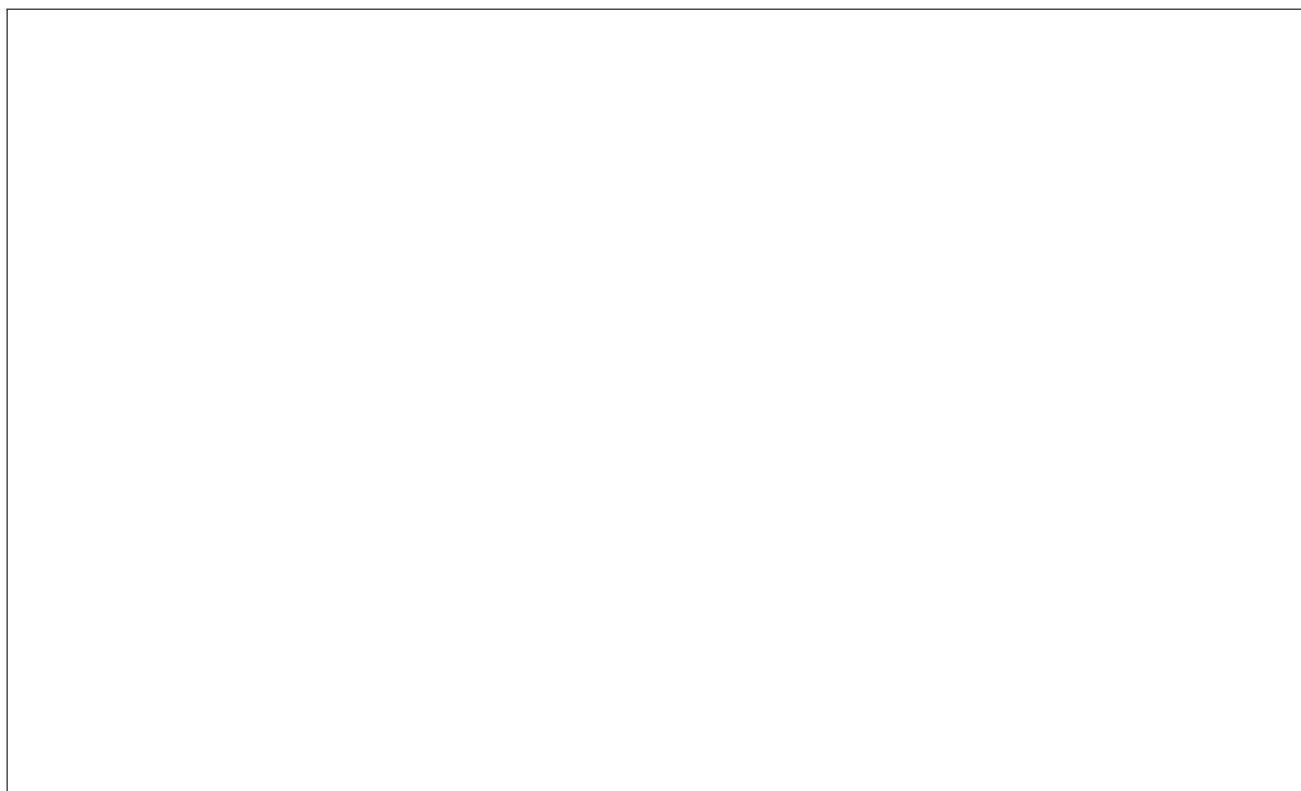


FIGURE 3 – Détermination de la loi de vitesse de réduction du chrome (+VI) par le soufre (-II).



Dans un dernier lot d'expérience (figure 4), le pH de la solution est modifié. Le pH des solutions est maintenu constant à l'aide de solutions tampon adaptées.

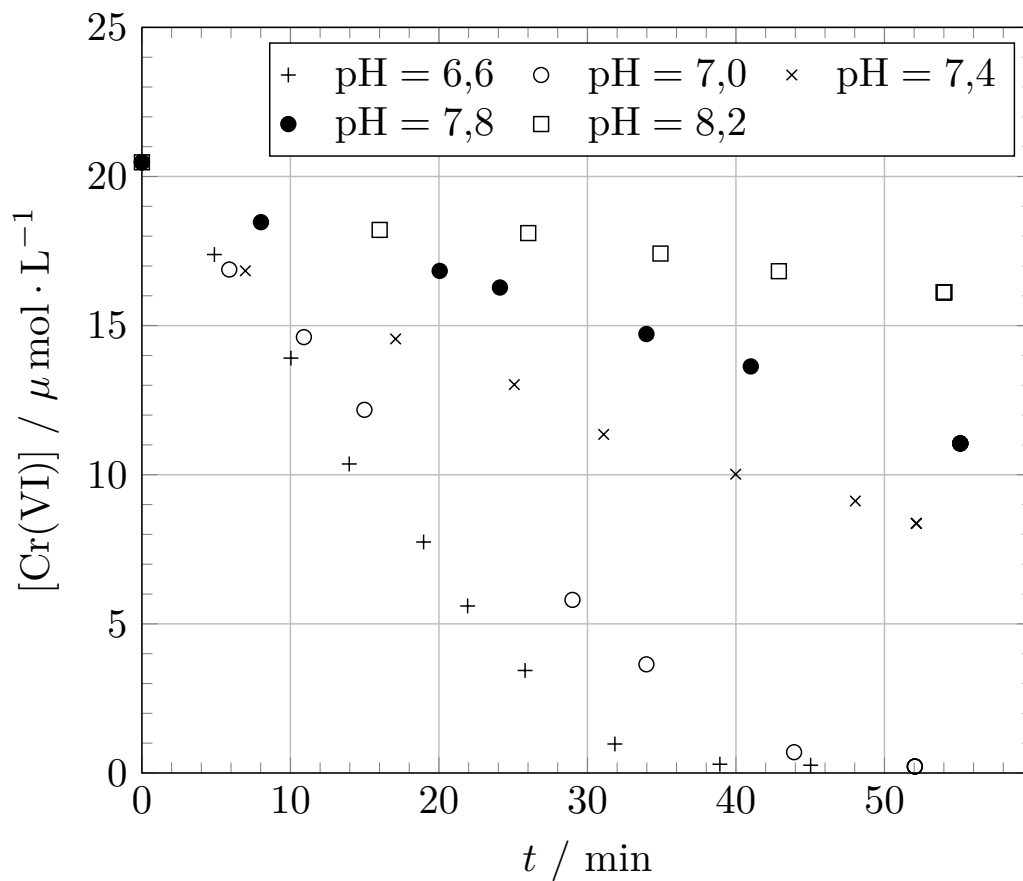
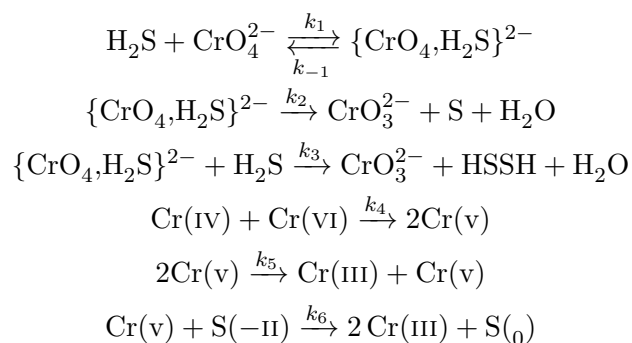


FIGURE 4 – Détermination de la loi de vitesse de réduction du chrome (+VI) par le soufre (-II). Influence du pH.

7. Commenter l'allure des courbes obtenues lorsque le pH varie (figure 4). Que peut-on en conclure sur l'espèce soufrée réactive ? Si on suppose que l'ordre partiel par rapport à cette espèce vaut un, préciser la loi de variation de sa concentration avec le pH.

## 1.4 Mécanisme de la réaction

Le mécanisme postulé de la réaction est le suivant :



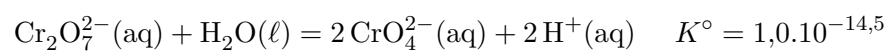
- Expérimentalement, aucun composé ne présentant une liaison S-S n'est observé pendant la durée de l'expérience.
  - Le complexe  $\{\text{CrO}_4, \text{H}_2\text{S}\}^{2-}$  n'est pas détecté dans le milieu.
8. Établir la loi de vitesse de disparition des ions chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Le mécanisme proposé est-il en accord avec les résultats expérimentaux? Discuter.



## Données

—  $pK_A$  de quelques couples à 298 K :

	$H_2S / HS^-$	$HS^- / S^{2-}$
$pK_A$	7,0	13



— Constante de solubilité de l'hydroxyde de chrome  $Cr(OH)_3$  :

