

1) Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est I et celui de l'oxygène est $-II$. Ils témoignent de la tendance qu'ont ces deux atomes à vider (hydrogène) ou à compléter (oxygène) leur couche de valence.

2) Le nombre d'oxydation de l'oxygène est $-I$. $H - \overline{O} - \overline{O} - H \quad \langle O = O \rangle$ La liaison simple est moins forte, l'interaction est moindre donc la distance $O - O$ est plus grande dans l'eau oxygénée.

3-5) Couple 1 $H_2O_2 + 2 e^- + 2 H^+ \rightleftharpoons 2 H_2O$ et $H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2 e^- + 2 H^+$ Couple 2

$2 H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2 H_2O \quad K = 10^{\frac{E_1^0 - E_2^0}{0,03}} = 10^{36} \gg 1$ Réaction thermodynamiquement favorisée

Sans **une cinétique très lente** de cette réaction, les solutions de peroxyde d'hydrogène n'existeraient pas. La lumière et une haute température sont deux facteurs qui **accélère la cinétique** d'une réaction.

6-7) Le chrome a **six** électrons de valence donc son nombre d'oxydation maximal est VI .

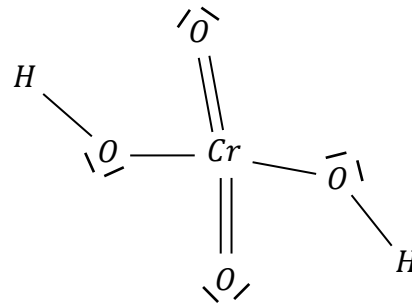
Dans CrO_5 , le nombre d'oxydation du chrome est VI (Pour l'oxygène, quatre à $-I$, un à $-II$)

8-10) D'après l'annexe, le rayon de covalence de l'oxygène vaut environ 73 pm .

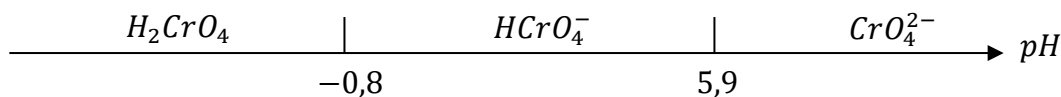
Il me semble que l'énoncé ne donne pas celui du chrome, il vaut environ 140 pm .

La liaison oxygène-oxygène dans CrO_5 est **simple**, il est normal que la distance soit **proche de 147 pm** . Les distances oxygène-chrome sont logiquement **inférieures à la somme des rayons covalents** du fait de l'interaction entre les atomes d'électronégativités différentes. Enfin, plus une liaison est multiple, plus il y a d'électrons concernés et plus l'énergie de liaison est grande. Entre un atome de chrome et un atome d'oxygène, **la liaison double raccourcit la distance** (comme dans O_2 d'après l'annexe ...)

Une solution de CrO_5 est **indigo**.



11) A $pH = 1,5$, l'acide chromique est sous la forme $HCrO_4^-$



12) $HCrO_4^- + H_3O^+ + 2 H_2O_2 \rightleftharpoons CrO_5 + 4 H_2O \quad K = \frac{a_{CrO_5} a_{H_2O}^4}{a_{HCrO_4^-} a_{H_3O^+} a_{H_2O_2}^2}$

Cette réaction **n'est pas** une réaction d'oxydoréduction : D'une part le chrome reste au degré VI et d'autre part les quatre oxygènes présents dans l'eau oxygénée au degré $-I$ demeurent à ce degré dans CrO_5 .

13) $A = l \varepsilon C_{CrO_5}$ L'absorbance $A \left(\log \left(\frac{I_{inc}}{I_{trans}} \right) \right)$ d'une solution est proportionnelle à la longueur de la cuve l (cm) et à la concentration C_{CrO_5} ($mol.L^{-1}$) de l'espèce absorbante. Le coefficient de proportionnalité ε ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) se nomme absorptivité molaire.

$$14) [HCrO_4^-] = C_{Cr} - \xi \quad [H_3O^+] = C_{H_3O^+} - \xi \quad [H_2O_2] = C_{H_2O_2} - 2\xi \quad [CrO_5] = \xi$$

D'après K , un plus grand excès de H_2O_2 favorise l'avancement donc le taux de conversion $\frac{\xi}{C_{Cr}}$ **augmente**.

$$15) A = l \varepsilon [CrO_5] = l \varepsilon^* C_{Cr} \rightarrow \varepsilon [CrO_5] = \varepsilon^* C_{Cr} \quad \text{Or } [CrO_5]_{\infty} = C_{Cr} \text{ donc } \varepsilon^* \rightarrow \varepsilon = \varepsilon_{\infty}$$

Il est logique que l'absorptivité apparente tende vers celle du produit CrO_5 , seule espèce absorbante.

$$\text{On en déduit que } C_{Cr} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon^*} [CrO_5] \rightarrow [HCrO_4^-] = \left(\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon^*} - 1\right) [CrO_5] \rightarrow \frac{[CrO_5]}{[HCrO_4^-]} = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon^*}$$

$$16) \text{ D'après le tableau d'avancement, } [H_2O_2] = C_{H_2O_2} - 2[CrO_5] = C_{H_2O_2} - 2 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{\infty}} C_{Cr}$$

$$17) \log\left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon^*}\right) = \log(K[H_3O^+][H_2O_2]^2) = 2 \log([H_2O_2]) - pH - pK$$

La pente est proche de 2 en conformité avec le coefficient stœchiométrique de H_2O_2 . Le doublement de $[H_3O^+]$ décale la droite de 0,3 vers le haut. Ceci est à peu près vérifié sur le graphe mais non confirmé par les ordonnées à l'origine des droites de corrélation. Les deux estimations de K sont $10^{7,44}$ et $10^{7,56}$.

$$18) \ln K(T) = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \rightarrow \Delta_r H^0 = -aR = -63 \text{ kJ.mol}^{-1} < 0 \quad \text{Exothermique}$$

$$\text{Et } \Delta_r S^0 = bR = -72 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$19) 2 CrO_5 + 6 H_3O^+ \rightleftharpoons 2 Cr^{3+} + H_2O_2 + 3 O_2 + 8 H_2O \quad \text{C'est une réaction d'oxydoréduction.}$$

L'oxydant est le chrome dans CrO_5 (son nombre d'oxydation passe de VI à III), le réducteur est l'oxygène au degré $-I$ dans CrO_5 (son nombre d'oxydation passe de $-I$ à 0 dans O_2).

Parmi les quatre atomes d'oxygène au degré $-I$, seuls trois d'entre eux sont oxydés en dioxygène.

$$20) r = k_d \left([CrO_5] + \frac{[CrO_5][H_3O^+]}{K_a} \right) \quad \text{Mais aussi } r = k_1 [CrO_5][H_3O^+] + \frac{k_2}{K_a} [CrO_5][H_3O^+]^2$$

$$\text{On en déduit que } k_d = \frac{k_1 K_a [H_3O^+] + k_2 [H_3O^+]^2}{K_a + [H_3O^+]}$$

21) En milieu extrêmement acide ($a_{H_3O^+} > 8$), $k_d \sim k_2 c^0 a_{H_3O^+}$ Dans le cas contraire, $k_d \sim k_1 c^0 a_{H_3O^+}$
En faisant varier le pH , on accède à k_1 et k_2 en évaluant la pente de la droite représentative de $k_d(a_{H_3O^+})$

$$22) \text{ A } pH = 2, k_d = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \rightarrow \tau = \frac{\ln 2}{k_d} \sim 9 \text{ min}$$