

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**. $H - \overline{O} - \overline{O} - H$ $\langle O = O \rangle$ 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

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

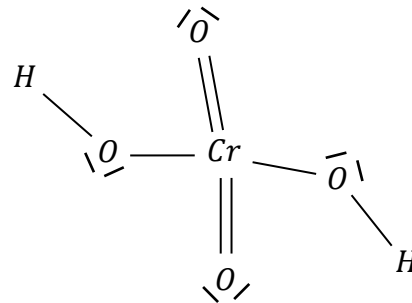
8-10) D'après l'annexe, le rayon de covalence de l'oxygène vaut environ 73 pm.

Il me semble que l'énoncé ne donne pas celui du chrome, il vaut environ 120 pm.

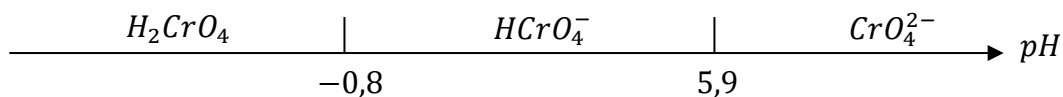
La liaison oxygène-oxygène dans CrO_5 est **simple**, il est normal que la distance soit **proche de 147 pm**.

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

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 $k_d(a_{H_3O^+})$

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