

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 $H_2O_2 \rightleftharpoons O_2 + 2 e^- + 2 H^+ \quad \text{Couple 2}$

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

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**.

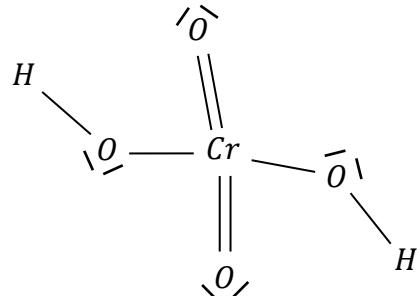
Dans CrO_5 , le nombre d'oxydation du chrome est **VI** (Pour l'oxygène, quatre à **-I**, un à **-II**)

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

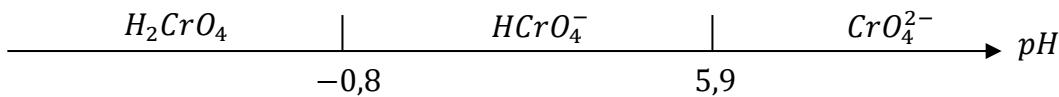
Il me semble que l'énoncé ne donne pas celui du chrome, il vaut environ **120 pm**.

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**.



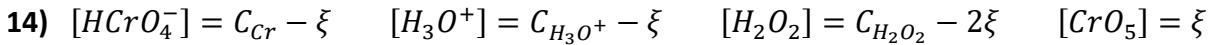
11) A $pH = 1,5$, l'acide chromique est sous la forme **$HCrO_4^-$**



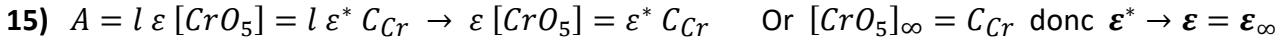
12) $HCrO_4^- + H_3O^+ + 2 H_2O_2 \rightleftharpoons CrO_5 + 4 H_2O \quad K = \frac{a_{CrO_5} a_{H_2O}^4}{a_{HCrO_4^-} a_{H_3O^+} a_{H_2O_2}^2}$

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 ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) se nomme absorptivité molaire.

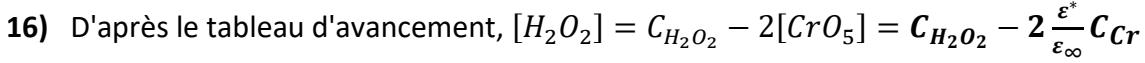


D'après K, un plus grand excès de H_2O_2 favorise l'avancement donc le taux de conversion $\frac{\xi}{C_{Cr}}$ **augmente**.



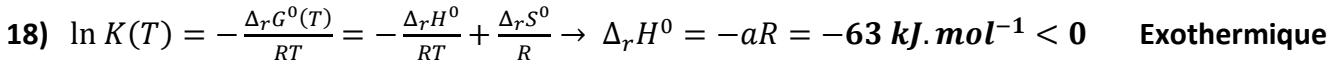
Il est logique que l'absorptivité apparente tende vers celle du produit CrO_5 , seule espèce absorbante.

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

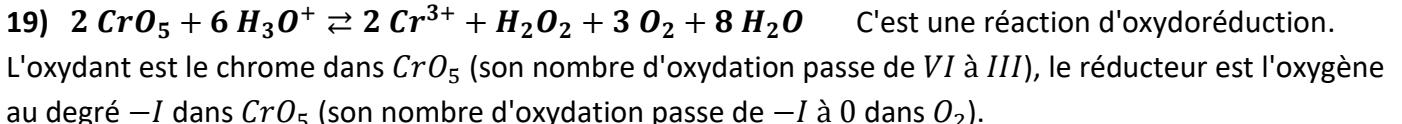


17) $\log\left(\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*}\right) = \log(K[H_3O^+][H_2O_2]^2) = 2 \log([H_2O_2]) - pH - pK$

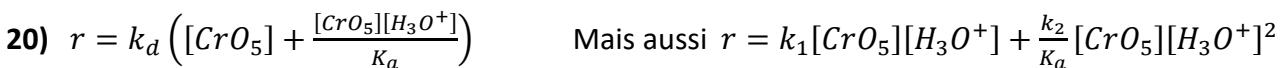
La pente est proche de 2 en conformité avec le coefficient stœchiométrique de H_2O_2 . Le doublement de $[H_3O^+]$ décale la droite de 0,3 vers le haut. Ceci est à peu près vérifié sur le graphe mais non confirmé par les ordonnées à l'origine des droites de corrélation. Les deux estimations de K sont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



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



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



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

