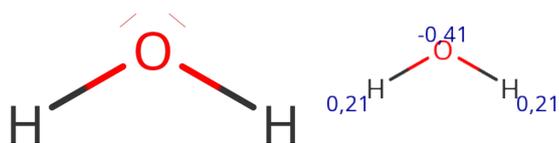


N'hésitez pas à m'adresser toute remarque relative à cette proposition de corrigé à l'adresse suivante.

Partie 1 : Étude structurale

Q.1.

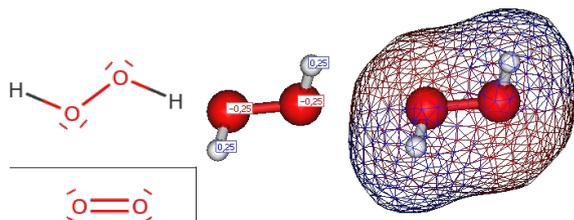
La convention d'attribution pour une liaison polarisée est d'attribuer le nombre +I à l'atome le moins électronégatif et -I à l'autre. La formule de LEWIS de l'eau montre ainsi que



$$\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II} \quad \text{et} \quad \text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$$

Q.2.

Les formules de LEWIS sont les suivantes



L'attribution des charges montre directement que

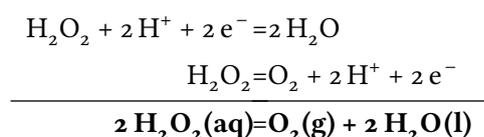
$$\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$$

On observe que la liaison multiple est bien plus courte que la liaison simple.

Sans utiliser de diagramme d'O.M. pour justifier cette propriété, on ne peut pas dire beaucoup mieux.

Q.3.

Comme dans toutes les questions à venir, on donne les demi-équations rédox puis la réaction pertinente. On se sert pour cela d'un axe de potentiel rédox standard pour déterminer les équations à considérer.



L'énoncé ne contraint pas le choix des nombres stœchiométriques ce qui est ennuyeux pour la suite. J'ai choisi de travailler avec des nombres entiers, on aurait pu prendre 1 pour H₂O₂ ...

Q.4.

La constante de cette réaction vaut (l'énoncé ne semble pas attendre de démonstration ici) :

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0.06}(E_1^\circ - E_2^\circ)} = 10^{36}$$

La réaction est **thermodynamiquement très favorable**. Puisque l'eau oxygénée peut se conserver, c'est que la vitesse de cette réaction est très faible : la décomposition du peroxyde d'hydrogène est **cinétiquement bloquée**.

Q.5.

L'augmentation de température est très généralement un facteur qui accélère une réaction chimique : la dégradation de l'eau oxygénée **s'accélère à haute température**.

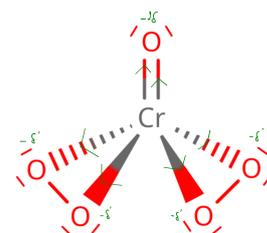
Les liaisons peroxyde sont instables et peuvent donner une rupture homolytique deux radicaux HO· par irradiation photochimique.

Q.6.

Le chrome a donc 6 électrons de valence et peut donc acquérir la structure électronique de l'argon en perdant 6 électrons, soit un **degré d'oxydation maximal de +VI**.

Q.7.

On attribue les charges comme précédemment, ce qui donne du **Cr(+VI)**.



Q.8.

On observe que les liaisons faisant intervenir le chrome sont plus longues que la liaison O-O, ce qui paraît conforme au fait que le chrome est plus gros que l'oxygène.

Les notions de rayons (atomique, ionique, ...) ne sont plus vraiment au programme.

Évaluons les deux grandeurs proposées :

$$l_{\text{Cr-O}} - l_{\text{Cr=O}} = 16 \text{ pm} \quad \text{et} \quad \frac{l_{\text{O-O}} - l_{\text{O=O}}}{2} = 13 \text{ pm}$$

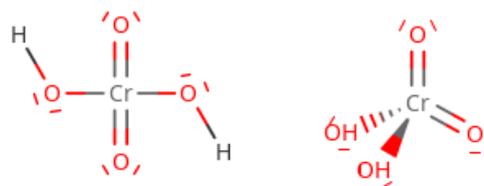
On pourrait donc dire que la variation de longueur entre ces deux liaisons n'est due qu'au seul oxygène. Ce type de raisonnement, sans s'adosser à un diagramme d'O.M. complet pour le complexe, reste très vaseux.

Q.9.

On utilise le cercle chromatique fourni pour identifier la couleur complémentaire du jaune qui est l'**indigo**.

Q.10.

L'énoncé montre que l'acide chromique est un diacide. On va donc proposer une structure qui fait intervenir deux liaisons O-H.

Partie 2 : Constante de formation de CrO₅

Q.11.

Le diagramme demandé est reproduit ci-dessous

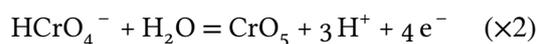


À pH = 1,5, on se trouve dans le domaine de prédominance du **mono-acide HCrO₄⁻**.

Les valeurs de pK_a négatives, c'est à dire la chimie en solvant non aqueux, ne sont pas vraiment dans l'esprit du programme de M.P.

Q.12.

On procède comme précédemment pour cette **réaction d'oxydoréduction** (des électrons sont bien échangés; on peut raisonner sur les nombres d'oxydation de l'oxygène qui évoluent, ceux du chrome se conservent) :



Le quotient réactionnel vaut alors

$$Q_{\text{éq}} = \frac{a(\text{CrO}_5(\text{aq})) a(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))}{a(\text{HCrO}_4^-(\text{aq})) a(\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}))^2 a(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))}$$

L'énoncé confond ici quotient réactionnel à l'équilibre et constante d'équilibre.

Q.13.

La loi de BEER-LAMBERT indique que l'absorbance \mathcal{A} de la solution contenant une unique espèce absorbante vaut :

$$\mathcal{A} = \varepsilon_{\text{CrO}_5}^{\lambda, \theta} l [\text{CrO}_5]$$

où $\varepsilon_{\text{CrO}_5}^{\lambda, \theta} = \varepsilon$ est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce CrO₅ à la longueur d'onde λ et la température θ , et l la longueur de solution traversée par le faisceau lumineux. La loi est additive dans le cas de plusieurs solutés absorbants et n'est valable qu'en solution diluée.

Q.14.

Le tableau d'avancement est le suivant

$\text{HCrO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{CrO}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$				
c_{Cr}	$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	h	o	X
$c_{\text{Cr}} - x$ = [Cr]	$c_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2x$ = [H ₂ O ₂]	h	x = [CrO ₅]	X

L'augmentation de la concentration en réactif provoque un **déplacement d'équilibre** vers les produits; la réaction est déplacée dans le sens direct ce qui augmente la valeur du

$$\text{taux de conversion } \tau = \frac{x}{c_{\text{Cr}}} = \frac{[\text{CrO}_5]}{c_{\text{Cr}}}$$

Q.15.

En reprenant la loi de BEER-LAMBERT et la définition de l'énoncé, l'absorbance peut s'exprimer :

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \varepsilon l [\text{CrO}_5] \\ &= \varepsilon^* l c_{\text{Cr}} \end{aligned}$$

ce qui montre que

$$\varepsilon^* = \varepsilon \tau$$

Le taux de conversion du réactif limitant croît pour atteindre 1 pour une réaction quantitative :

$$\varepsilon_{\infty} = \varepsilon$$

En revenant à la définition du coefficient d'absorption molaire apparent et en utilisant la conservation de matière de l'élément chrome :

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \varepsilon_{\infty} l [\text{CrO}_5] \\ &= \varepsilon^* l ([\text{Cr}] + [\text{CrO}_5]) \end{aligned}$$

ce qui donne bien l'expression demandée.

Q.16.

D'après le tableau d'avancement :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = c_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2x \quad \text{avec} \quad x = \tau c_{\text{Cr}} = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty}$$

Q.17.

En revenant à l'expression du quotient réactionnel :

$$\begin{aligned} Q_{\text{éq}} &= \frac{\left(\frac{[\text{CrO}_5]}{c^\circ}\right)}{\left(\frac{[\text{HCrO}_4^-]}{c^\circ}\right) \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ}\right)^2 \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)} \\ &= \frac{[\text{CrO}_5]}{[\text{HCrO}_4^-]} \frac{1}{\left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ}\right)^2 \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)} \end{aligned}$$

D'après la relation de GULDBERG & WAAGE :

$$\log K^\circ = \log \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*} - 2 \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^\circ} \right)^2 + \text{pH}$$

La courbe représentée sur la figure 3 correspond donc à l'équation :

$$y = 2x + \log K^\circ - \text{pH}$$

Comme précédemment, un abaissement du pH déplace l'équilibre vers les produits, ce qui correspond bien à la remontée de la courbe observée.

La pente de 2 correspond bien au coefficient stœchiométrique du peroxyde d'hydrogène.

Numériquement, on obtient :

$$\log K^\circ = 5,74 - \log 0,02 \Rightarrow K^\circ = 10^{7,4}$$

$$\log K^\circ = 5,56 - \log 0,01 \Rightarrow K^\circ = 10^{7,56}$$

Les deux valeurs semblent bien cohérentes.

Q.18.

En se plaçant dans l'approximation d'ELLINGHAM :

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

En identifiant avec les valeurs de l'énoncé :

$$\boxed{\Delta_r H^\circ = -Ra} = \underline{-63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

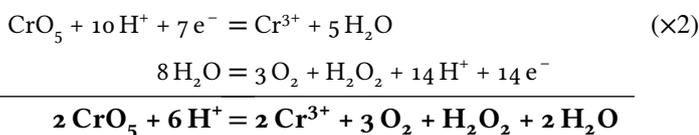
$$\boxed{\Delta_r S^\circ = Rb} = \underline{-72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Le signe de l'enthalpie standard de réaction montre que la réaction est exothermique.

Partie 3 : Solutions acides aqueuses de CrO₅

Q.19.

L'écriture des « demi-réactions » impliquées permet comme précédemment de justifier la nature d'oxydo-réduction de cette réaction, en voyant que le complexe de chrome est l'oxydant et que l'eau est le réducteur (on prend pour oxydant conjugué les deux espèces selon les proportions données par l'énoncé).



Q.20.

Exprimons de deux façons la vitesse r :

$$\begin{aligned} r &= k_d [\text{CrO}_5]_{\text{tot}} = k_d \left([\text{CrO}_5\text{H}^+] + [\text{CrO}_5] \right) \\ &= k_1 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CrO}_5] + k_2 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HCrO}_5^+] \end{aligned}$$

L'expression de la constante k_d s'en déduit :

$$\boxed{k_d = \frac{k_1 K_a + k_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}}$$

Q.21.

On peut, comme cela a été présenté dans la partie 2, tâcher de valider cette loi par régression linéaire. Si la loi est bien vérifiée, le tracé de $k_d \cdot \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) = f([\text{H}_3\text{O}^+])$ donne une droite

- de **pente** $k_1 K_a$
- d'**ordonnée à l'origine** k_2

Q.22.

Pour une réaction d'ordre 1 de constante de vitesse k_d , on sait que le temps de demi-réaction τ est indépendant des conditions initiales et vaut $\tau = \frac{\ln 2}{k_d}$.

On peut retrouver très rapidement ce résultat en écrivant l'équation différentielle d'ordre 1 vérifiée par c , l'intégrant pour trouver $c = c_0 e^{-k_d t}$, puis résolvant $c(\tau) = \frac{c_0}{2}$ puisque l'oxyde de chrome reste le réactif limitant.

En prenant $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on trouve :

$$\text{A.N. : } \underline{k_d = 1,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}, \tau = 540 \text{ s}}$$