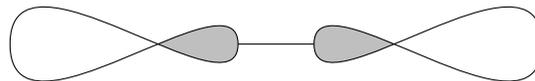
Orbitales moléculaires de HCC^- et HOO^-

1. On donne l'allure de l'orbitale haute occupée (HO) de C_2^{2-} :



- Donner l'ordre énergétique pour les orbitales moléculaires de C_2^{2-} en le supposant identique à celui de la diatomique C_2 .
 - Donner la géométrie de HC_2^- dans le modèle VSEPR et préciser la valeur (ou un encadrement raisonnable) pour l'angle HCC .
 - Rappeler les facteurs favorisant l'interaction entre deux orbitales. En utilisant le modèle des orbitales frontières, proposer une géométrie pour HC_2^- . Cette géométrie est-elle compatible avec le résultat du modèle VSEPR ?
2. Procéder de même qu'au (1) pour comparer la géométrie de HOO^- selon le modèle VSEPR et selon un modèle orbitalaire.

 HOO^- en solution aqueuse

Données : $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. On prendra $(RT/F) \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 25°C . L'activité d'une espèce dissoute à la concentration molaire c_i sera prise égale à c_i/c° . Les gaz seront supposés parfaits.

1. Le fichier `HOOMOINS.g2d` présente les portions de droite du diagramme $E - \text{pH}$ relatif à HO_2^- (aq) formant des couples oxydant/réducteur avec H_2O et $\text{O}_{2(\text{g})}$, pour des valeurs de pH entre 12 et 14.

Convention de tracé à 25°C :

- toutes les espèces dissoutes sont à la concentration de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- tous les gaz sont pris dans leur condition standard à 25°C .

Les équations des deux portions de droites sont (en Volt) :

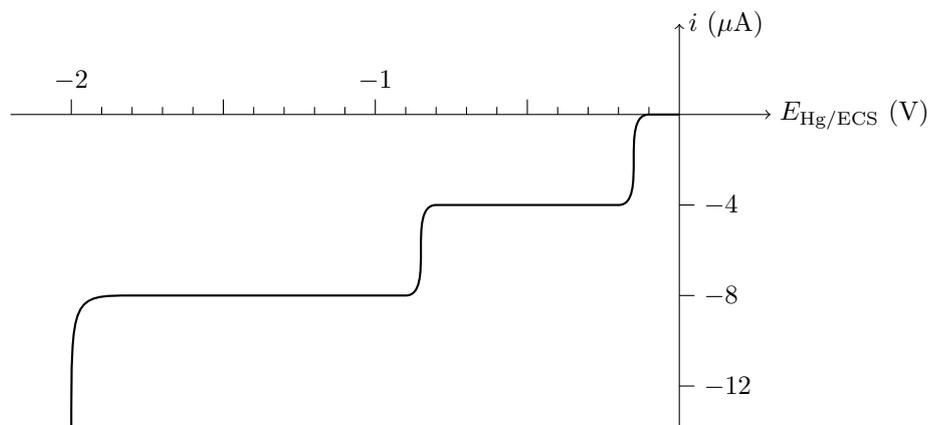
- Fonction 1 : $E_1 = 2,08 - 0,09 \text{ pH}$
- Fonction 2 : $E_2 = 0,38 - 0,03 \text{ pH}$

- Placer les trois espèces considérées sur le diagramme. Expliquer pourquoi les solutions aqueuses renfermant HOO^- ont une durée de conservation limitée.
- HO_2^- est une monobase dans l'eau, de $\text{p}K_A = 12,0$ à 25°C . Compléter par continuité le diagramme $E - \text{pH}$ pour les espèces dérivant de HO_2^- pour des valeurs de pH entre 0 et 14. Parmi les espèces considérées précédemment, placer aussi la frontière associée à des espèces stables dans l'eau d'un point de vue thermodynamique.

2. On peut enregistrer les courbes intensité-potential sur une électrode de mercure, dans une solution aqueuse à 25°C renfermant du chlorure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et **saturée en air**. L'allure est donnée ci-dessous.

On précise :

- que la différence de potentiel est mesurée entre l'électrode de mercure et une électrode au calomel saturé (on prendra $E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$) ;
- que la hauteur relative des deux paliers est inchangée si le chlorure de potassium est à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- a. Écrire les transformations possibles en envisageant entre autres les différentes possibilités issues du diagramme $E - \text{pH}$ construit précédemment. Donner la relation entre intensité et consommation du réactif pour chacune de ces transformations.
- b. Écrire le processus unique mis en jeu lorsque l'intensité vaut $-4 \mu\text{A}$. De même, écrire le processus unique mis en jeu lorsque l'intensité vaut $-8 \mu\text{A}$.
- c. Comparer à l'aide de la courbe les surtensions de seuil (surtensions minimales) des différents systèmes.
- d. Dans quelle zone de potentiel faut-il se placer pour obtenir du peroxyde d'hydrogène dans la solution ? En supposant que ce produit ne se dégrade pas pendant la durée de l'expérience, quelle quantité maximale sera produite en une journée de fonctionnement du système dans les conditions de l'enregistrement des courbes fournies ? (on précise que le barbotage d'air est constant de manière à assurer une **saturation en air**).
- e. Pour augmenter la quantité de peroxyde d'hydrogène produit, on peut penser modifier :
 - l'agitation ;
 - l'aire de l'électrode ;
 - la valeur du potentiel de l'électrode ;
 - la température ;
 - la pression.

Commenter chacune des possibilités.