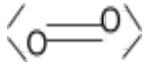
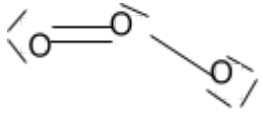
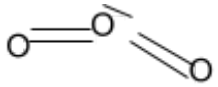
Partie D : Chimie , autour de l'oxygène.

D.1.1. Structure de $^{16}_{8}O$: $1s^2\,2s^2\,2p^4$.

D.1.2. Les isotopes possèdent un même nombre de protons (8 pour l'oxygène) et un nombre de neutrons différent : 8 , 7 , 9 respectivement pour l'oxygène 16 , 17 , 18 .

D.1.3.  La molécule est linéaire.

 ou son mésomère ; la forme réelle est un hybride :

l'angle valentiel est environ de 120°. 

D.1.4.

Les charges de la règle induisent une polarisation des molécules d'eau du filet , qui est attiré par la règle (attraction des dipôles induits par les zones de champ fort).

D.2.1. $Mn^{2+} + 2\,OH^- \leftrightarrow Mn(OH)_{2\,(s)}$

$C_{NaOH} = 0{,}025\ mol.L^{-1}$, $C_{MnCl2} = 0{,}011\ mol.L^{-1}$.

$\Pi_0 = [Mn^{2+}]_0\,[OH^-]_0^2 = 3{,}1.10^{-6} > K_S \Rightarrow$ existence du précipité .

La concentration en ions hydroxyde est plus du double de la concentration en ions manganèse(II), les ions hydroxyde sont donc en excès.

Si $[Mn^{2+}]_0 = 5.10^{-2}$, il y a début de précipitation pour :

$$[OH^-]_{min} = \sqrt{\frac{K_S}{[Mn^{2+}]_0}} = 2.10^{-6}\ mol.L^{-1}\ ,\ \text{soit}\ pH_{min} = 8{,}3\ .$$

D.2.2. $n.o. = +II$ dans $Mn(OH)_{2\,(s)}$, $n.o. = +III$ dans $Mn(OH)_{3\,(s)}$.

Le dioxygène de l'air peut se dissoudre dans l'eau et donc modifier la concentration en dioxygène initialement dissous.

D.2.3. $Mn(OH)_{2\,(s)}$ doit être en excès pour que tout le dioxygène réagisse.

D.2.4. Ajout rapide de l'acide pour que le dioxygène de l'air ne passe pas en solution. Après l'ajout , l'oxydation n'est plus possible (*pH* trop acide) , donc il est inutile de reboucher.

D.2.5. $Mn^{3+} + I^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + \frac{1}{2}\,I_2$ (4)

$$\log K = \frac{1}{0{,}06}(E_1^{\,0} - E_2^{\,0}) \Rightarrow K = 4{,}6.10^4 >> 1$$: réaction quantitative.

D.2.6. $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2\,I^- + S_4O_6^{2-}$ (5)

L'empois d'amidon permet de détecter la disparition de l'iode et donc l'équivalence.

D.2.7. (5) $\Rightarrow [I_2]_{dosés}\,V_0 = \frac{1}{2}\,C\,V_e$.

(4) $\Rightarrow [Mn^{3+}]_{dosés} = 2\,[I_2]_{dosés} = C\,V_e / V_0$.

(2) $\Rightarrow [Mn(OH)_3]_{formés} = [Mn^{3+}]_{dosés}$.

(1) $\Rightarrow [O_{2(aq)}] = \frac{1}{4}\,[Mn(OH)_3]_{formés} \Rightarrow [O_{2(aq)}] = \frac{1}{4}\,C\,V_e / V_0$.

D2.8. $V_e = 11{,}0\ mL \Rightarrow [O_{2(aq)}] = 5{,}5.10^{-4}\ mol.L^{-1}$, soit une concentration massique : $[O_{2(aq)}] = \underline{17{,}6\ mg.L^{-1}}$;

Cette eau est d'excellente qualité .

Rq : la limite de solubilité du dioxygène est de 39 $mg.L^{-1}$ à 25°*C*.

D.2.9. La combinaison (1) + 4 (2) + 2 (5) équivaut au bilan :

$4\,Mn(OH)_{2\,(s)} + O_{2\,(aq)} + 12\,H^+ + 4\,I^- \rightleftharpoons 4\,Mn^{2+} + 2\,I_2 + 10\,H_2O$

La présence du manganèse s'explique par le fait que la solution initiale est basique alors que la solution finale est acide.

Les ions Mn^{3+} permettent de bloquer la réaction de réduction de l'oxygène dissous par remontée en milieu acide du potentiel redox du couple Mn^{3+} / Mn^{2+} au dessus du potentiel du couple O_2 / H_2O .

Décomposition de l'ozone atmosphérique.

D.3.1.a. Un intermédiaire réactionnel est une espèce très réactive de type radical libre ou ionique très électrophile ou très nucléophile , qui disparaît aussi vite quelle se forme et à laquelle on peut appliquer le principe de l'état stationnaire (dit de Bodenstein) :

vitesse globale de formation = 0 .

L'atome $\cdot O \cdot$ est un radical libre très réactionnel avec 2 électrons libres.

b. $$v_{décomp} = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][\cdot O \cdot] + k_2[O_3][\cdot O \cdot]$$

$$\frac{d[\cdot O \cdot]}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][\cdot O \cdot] - k_2[O_3][\cdot O \cdot]$$ d'où :

$$[\cdot O \cdot] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad \Rightarrow \quad v_{décomp} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} .$$

Rq : $v_R = ½\ v_{décomp}$.

c. L'augmentation de $[O_2]$ diminue la vitesse de réaction , le dioxygène est bien un inhibiteur de la réaction.

D.3.2.a. Les étapes sont :

- l'initiation : formation des radicaux par (1) .
- la propagation : avec ici transfert (création d'un nouveau radical) (2) et bouclage de la chaîne (régénération du radical de propagation) (3) .
- la terminaison : réaction de disparition des radicaux de propagation (4) .

b. La vitesse augmente avec la concentration en dichlore ; le dichlore intervient dans le mécanisme mais n'intervient pas dans le bilan de décomposition , c'est bien un catalyseur.

c. $$v_{initiation} = v_{(1)} = k_1[Cl_2][O_3] \quad \Rightarrow \quad l = \frac{k_3}{\sqrt{2k_1k_4}}[Cl_2]^{-1/2}\ [O_3]^{1/2}$$

L'augmentation de $[Cl_2]$ diminue la longueur de chaîne , c'est-à-dire diminue le nombre de bouclages des étapes de propagation à partir d'un seul radical $ClO_2^{\cdot}$.

d. Les étapes intermédiaires étant des réactions simples (ou encore élémentaires) , elles obéissent à la loi d'Arrhénius:

$k_i = A_i\ \exp(-E_{a\,i} / RT)$ et donc :

$$k_{global} = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}\ k_3 = \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}}\ A_3\ \exp(-E_{a\,g} / RT)$$

avec $E_{a\,g} = ½\ E_{a\,1} + E_{a\,3} - ½\ E_{a\,4}$.