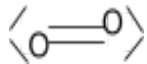
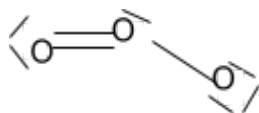


Partie D : Chimie , autour de l'oxygène.

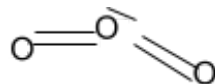
D.1.1. Structure de $^{16}_8\text{O}$: $1s^2 2s^2 2p^4$.

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

$C_{\text{NaOH}} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{\text{MnCl}_2} = 0,011 \text{ mol.L}^{-1}$.

$P_0 = [\text{Mn}^{2+}]_0 [\text{OH}^-]_0^2 = 3,1 \cdot 10^{-6} > K_S \Rightarrow$ 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 $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$, il y a début de précipitation pour :

$$[\text{OH}^-]_{\min} = \sqrt{\frac{K_S}{[\text{Mn}^{2+}]_0}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} , \text{ soit } \text{pH}_{\min} = 8,3 .$$

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

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

D.2.3. $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ 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. $\text{Mn}^{3+} + \text{I}^- \square \text{Mn}^{2+} + \frac{1}{2} \text{I}_2$ (4)

$$\log K = \frac{1}{0,06} (E_1^0 - E_2^0) \Rightarrow K = 4,6 \cdot 10^4 \gg 1 : \text{réaction quantitative.}$$

D.2.6. $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \square 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (5)

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

D.2.7. (5) $\Rightarrow [\text{I}_2]_{\text{dosés}} V_0 = \frac{1}{2} C V_e$.

(4) $\Rightarrow [\text{Mn}^{3+}]_{\text{dosés}} = 2 [\text{I}_2]_{\text{dosés}} = C V_e / V_0$.

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

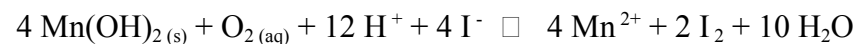
(1) $\Rightarrow [\text{O}_{2(aq)}] = \frac{1}{4} [\text{Mn}(\text{OH})_3]_{\text{formés}} \Rightarrow [\text{O}_{2(aq)}] = \frac{1}{4} C V_e / V_0$.

D2.8. $V_e = 11,0 \text{ mL} \Rightarrow [\text{O}_{2(aq)}] = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, soit une concentration massique : $[\text{O}_{2(aq)}] = \underline{17,6 \text{ mg.L}^{-1}}$;

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 :



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 qu'elle se forme et à laquelle on peut appliquer le principe de l'état stationnaire (dit de Bodenstein) :

$$\text{vitesse globale de formation} = 0.$$

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

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

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

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

$$Rq : v_R = \frac{1}{2} v_{décomp}.$$

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.

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

c.

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 .

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

$$k_i = A_i \exp(-E_{ai} / RT) \quad \text{et donc :}$$

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

$$\text{avec } E_{ag} = \frac{1}{2} E_{a1} + E_{a3} - \frac{1}{2} E_{a4}.$$