

DM 17
pour le lundi 18 mars 2024

Le dioxygène dissous dans l'eau de mer

Diagramme E-pH du manganèse

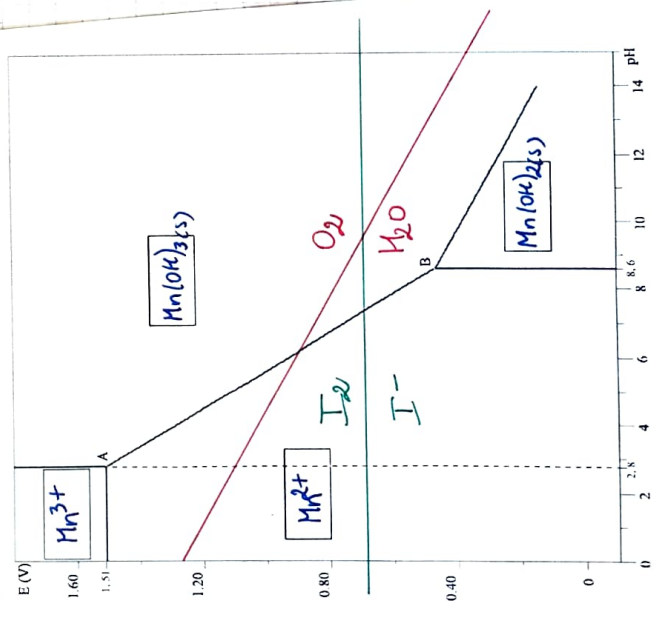
1) $n.o(Mn) + 4 \times (-2) = -1 \Rightarrow n.o(Mn) = +VII$
dans MnO_4^-

$Z(Mn) = 25$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
cœur valence

Au degré d'oxydation VII, le manganèse n'a plus aucun e⁻ de valence, il a une structure électronique de gaz noble, d'où la stabilité.

2) Mn^{2+} II, Mn^{3+} III, $Mn(OH)_3(s)$ III, $Mn(OH)_2(s)$ II

$E_f(O_2/H_2O) = 1.23 - 0.06 pH$ si $pO_2 = p^0 = 1 \text{ bar}$ sur la frontière



(2)

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

$$E = E^0(I_2/I^-) + \frac{0.06}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

Si on prend la même convention de tracé que pour le manganèse, on a sur la frontière $[I^-] = \frac{Co}{2}$ et $[I_2] = \frac{Co}{4}$

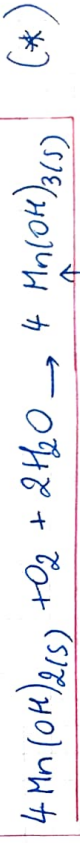
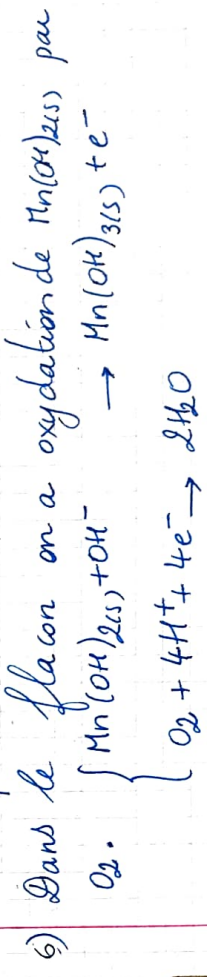
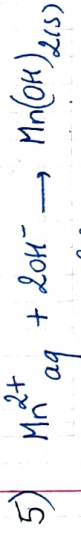
$$E_f = E^0(I_2/I^-) + 0.03 \log \frac{Co/4}{Co^2/4} = E^0(I_2/I^-) - 0.03 \log Co$$

$$E_f = 0.62 + 0.03 \times 2 = 0.68V$$

3) A la limite d'apparition du précipité $Mn(OH)_2(s)$ on a $[Mn^{2+}][OH^-]^2 = K_s(Mn(OH)_2(s))$
avec $[Mn^{2+}] = Co = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
et $[OH^-] = 10^{-14+8.6} = 10^{-5.4}$
 $K_s(Mn(OH)_2(s)) = 10^{-12.8} = 1.6 \cdot 10^{-13}$

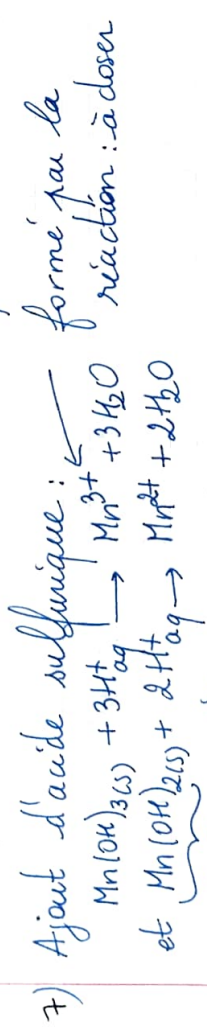
Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

4) On remplit à ras bord pour qu'il n'y ait pas de tout d'air piégé (ie pas de O2 de l'air). Ainsi seul O2 dissous dans l'eau à doser pourra oxyder $Mn(OH)_2(s)$ en $Mn(OH)_3(s)$.



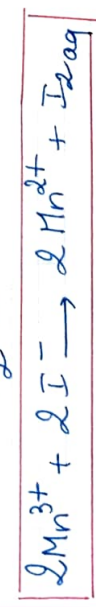
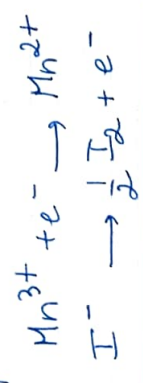
↑ précipité maçon

3) Comme de nombreuses réactions d'oxydo-réduction la cinétique de cette réaction est lente, il faut attendre qu'elle soit entièrement réalisée ie que tout O_2 dissous ait été consommé par la réaction.



Mn^{II} en excès
La solution devient limpide car les précipités disparaissent en milieu acide.

I^- et Mn^{3+} ont des domaines de prédominance disjointes: ils réagissent pour former Mn^{2+} et I_2 qui donne la couleur orangée à la solution

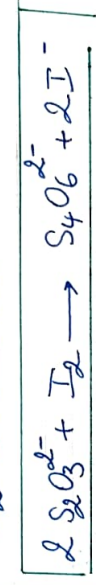
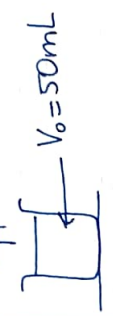
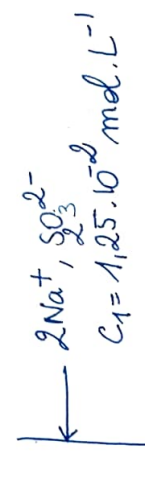


8) Il faut introduire les ions Mn^{2+} en excès pour que la réaction (*) consomme tout O_2 dissous. La quantité exacte n'a pas besoin d'être connue.

De même l'iode de potassium doit être en excès pour consommer tous les ions Mn^{3+} : il suffit ensuite de doser I_2 formé pour en déduire la quantité de O_2 initialement présent.

4) 9)

Après l'étape c) l'oxygène de l'air ne peut pas oxyder Mn^{2+} restant lorsque l'on est en milieu acide.



est la réaction de dosage.

$$n(S_2O_8^{2-})_{\text{utilisé}} = 2n(I_2) = C_1 V_{\text{ég}}$$

avec $n(I_2) = [I_2] \times V_0$

$$\text{or } [I_2] = \frac{[Mn^{3+}]}{2} \text{ et } [Mn^{3+}] = 4 [O_2]_{\text{dissous}}$$

$$C_1 V_{\text{ég}} = 2 V_0 \times 2 [O_2]_{\text{dissous}}$$

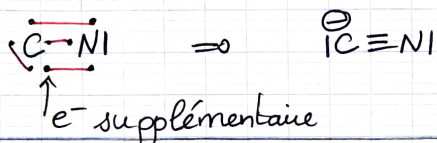
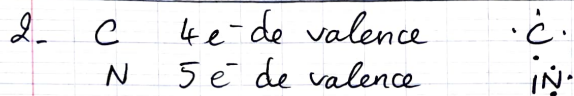
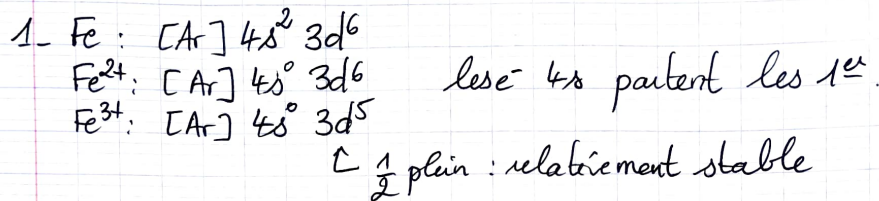
$$[O_2]_{\text{dissous}} = \frac{C_1 V_{\text{ég}}}{4 V_0} = \frac{1,25 \cdot 10^{-2} \times 5,1}{4 \times 50} = 3,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$CO_2 \text{ manrique} = [O_2] \times M(O_2) = 3,19 \cdot 10^{-4} \times 32 = \frac{10,2 \text{ mg} \cdot L^{-1}}{4 \times 50}$$

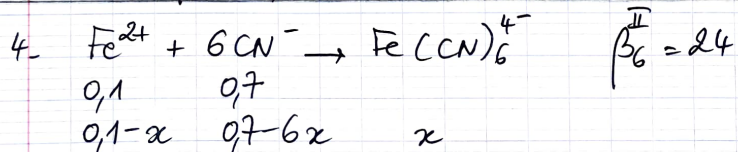
Cette eau est donc de bonne qualité du point de vue de l'aérogénéation.

①

Courbe Courant-Potentiel de solutions fer (II) et fer (III)



3- Pour respecter la règle de l'octet pour C et pour N, c'est le carbone qui porte la charge \ominus alors de N est plus électro-négatif.
 Le doublet non liant porté par le C est susceptible d'être partagé avec un ion métallique pour former un complexe.



$\beta_6 = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} \gg 1$ la réaction est

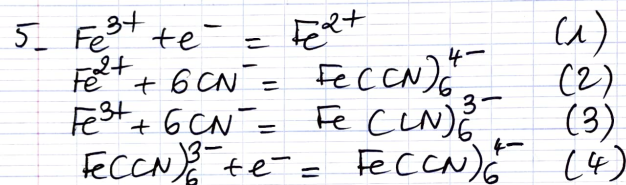
quantitative, presque tous les ions Fe²⁺ sont complexés en Fe(CN)₆⁴⁻

②

$x \approx 0,1 \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 0,1 \text{ mol/L}$
 et $[\text{CN}^-] = 0,7 - 6 \times 0,1 \approx 0,1 \text{ mol/L}$

$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{\beta_6^{\text{II}} [\text{CN}^-]^6} \approx \frac{10^{-1}}{10^{24} 10^{-6}} \approx 10^{-19} \text{ mol/L}$
 $[\text{Fe}^{2+}] \ll [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$

On confirme numériquement que la concentration en ions Fe²⁺ est largement négligeable devant celle en la forme complexée Fe(CN)₆⁴⁻.



(4) = (1) + (2) - (3)
 $\Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_3^0$
 $-FE_4^0 = -FE_1^0 - RT \ln \beta_6^{\text{II}} + RT \ln \beta_6^{\text{III}}$

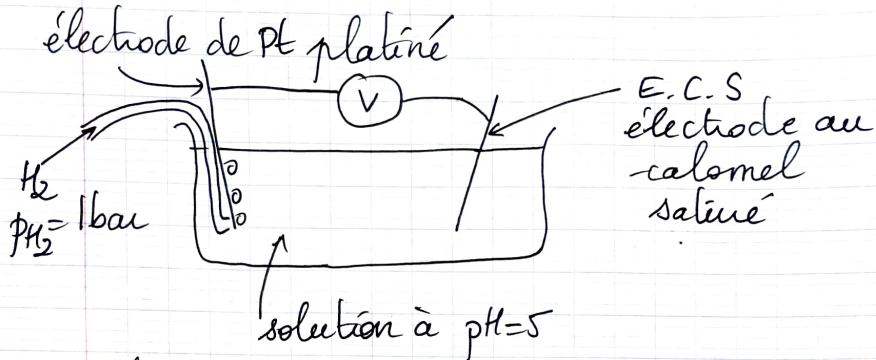
$E_4^0 = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta_6^{\text{II}}}{\beta_6^{\text{III}}}$

$E_4^0 = E_1^0 + 0,06 (\log \beta_6^{\text{II}} - \log \beta_6^{\text{III}})$

AN $E_4^0 = 0,77 + 0,06 (24 - 31)$
 $= 0,77 - 0,06 \times 7 = 0,77 - 0,42$
 $E_4 = 0,35 \text{ V}$

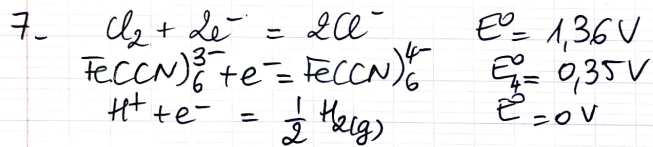
3

6. $E = -0,06$ pH = $-0,30V$ pour H^+/H_2 à pH=5



La mesure de la tension aux bornes du voltmètre donne $E_{ECS} - E_{H^+/H_2, pH=5}$.

L'électrode de platine platine permet de ne pas avoir de surtension.

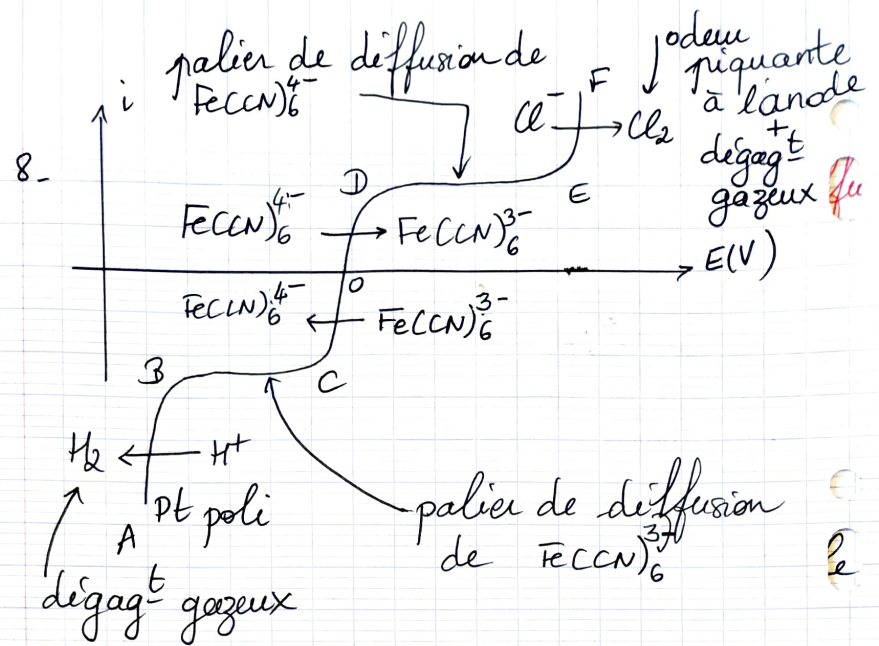


• Comme $[Cl^-] = 0$, si on choisit comme convention $P_{Cl_2} = 1 \text{ bar}$, on a $E(Cl_2/Cl^-) = E^0 = 1,36V$

• $[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}] = 0$ $E = E_4^0 = 0,35V$

• pH=5 $\Rightarrow E(H^+/H_2) = -0,30V$

4

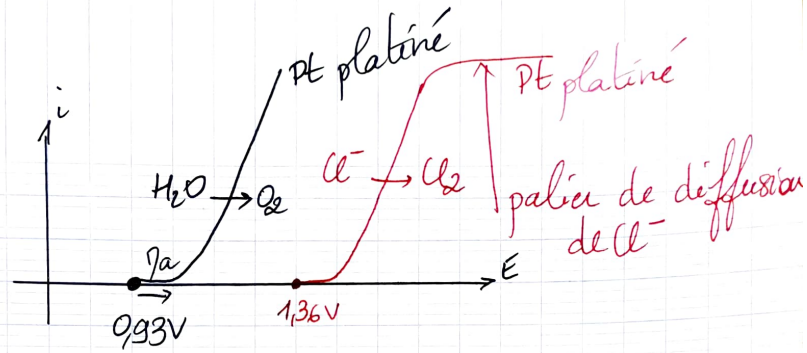


9. La partie {OD} correspond à $Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$ rapide sur électrode de Pt poli. En O, on a $E = E_{Nernst} = E_4^0 = 0,35V$

• La partie EF correspond à $2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$. sans surtension anodique, le point E correspondrait à $E(Cl_2/Cl^-) = 1,36V$. Il y a certainement une surtension anodique sur l'électrode de platine poli $E > E(Cl_2/Cl^-)$

• La partie AB correspond à H^+/H_2 sur Pt poli $E_{Nernst} = -0,30V$. Avec la surtension cathodique on a $E_B < -0,30V$

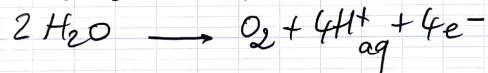
10.



$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad \left. \vphantom{E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} \right\} E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,93 \text{ V}$$

ici pH = 5

La surtension anodique de $(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ sur l'électrode de platine platine est faible : La courbe anodique de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ passe à gauche de celle de Cl^-/Cl_2 sur cette électrode. La réaction qui se produit à l'anode est alors :



et non plus $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$

Sur Pt poli les courbes ont plutôt cette allure :

