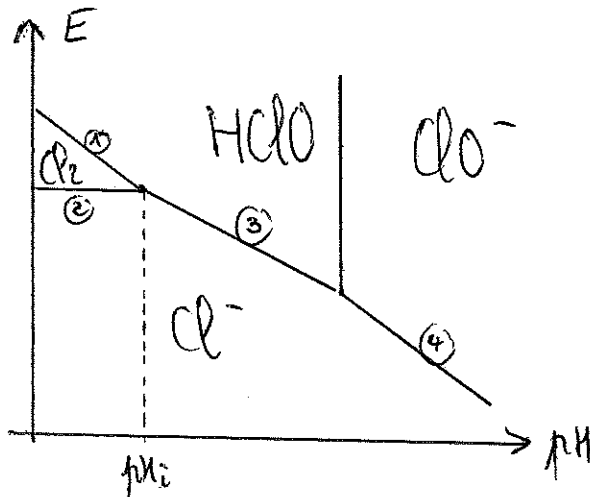


CORRECTION $E = f(\text{pH})$

L'eau de Javel

	M.O.	
+I	HClO	ClO ⁻
0	Cl ₂	
-I	Cl ⁻	

→ pH



- Les frontières pour les couples HClO/Cl₂ et Cl₂/Cl⁻ se coupent pour pH = pH_i.
- Pour pH > pH_i, Cl₂ est instable et seule apparaît la frontière (3) entre les espèces stables HClO et Cl⁻ : dismutation de Cl₂.
- Pour pH < pH_i, Cl₂ est stable et est formé, entre les frontières (1) et (2) par médiation de HClO et Cl⁻.

2/ $\text{p}K_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) \approx 7,5$ puisque la frontière (correspondant par convention à $[\text{HClO}]_{\text{eq}} = [\text{ClO}^-]_{\text{eq}}$) est située à pH = 7,5.

4/ D'après la convention utilisée : $[\text{atome de Cl}]_{\text{totale}} = [\text{atome de Cl}]_{\text{pour Cl}_2} + [\text{atome de Cl}]_{\text{pour Cl}^-} = C_{\text{Cl}}$ à la frontière. Or $[\text{atome de Cl}]_{\text{pour Cl}_2} = 2[\text{Cl}_2]$ et $[\text{atome de Cl}]_{\text{pour Cl}^-} = [\text{Cl}^-]$

Donc $2[\text{Cl}_2] + [\text{Cl}^-] = C_{\text{Cl}}$ à la frontière

Et de plus : $2[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-]$ à la frontière } d'où $[\text{Cl}^-] = 2[\text{Cl}_2] = \frac{C_{\text{Cl}}}{2}$

$$\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{C_{\text{Cl}}/4}{(C_{\text{Cl}}/2)^2} = \frac{1}{C_{\text{Cl}}} \text{ à la frontière (2)}$$

3/ équilibre à la frontière (3) : $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

donc $E = E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HClO}][\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]}$ avec $[\text{HClO}] = [\text{Cl}^-]$ à la frontière (3)

Donc $E_{\text{frontière (3)}} = E^\circ - \frac{0,06}{2} \text{pH}$

pende = -0,03 V/pH

5/ équilibre à la frontière ②: $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$

donc $E = E^\circ(Cl_2/Cl^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$

Donc à la frontière ②: $E = 1,42V = E^\circ(Cl_2/Cl^-) + 0,03 \log \left(\frac{1}{C_n}\right)$

d'où $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,42 + 0,03 \log(10^{-1}) = 1,42 - 0,03 = \boxed{1,39V}$

6/ En milieu très acide A et C ont des domaines d'ajustement donc ils réagissent ensemble pour former Cl_2 et la constante K° de cet équilibre est telle que:

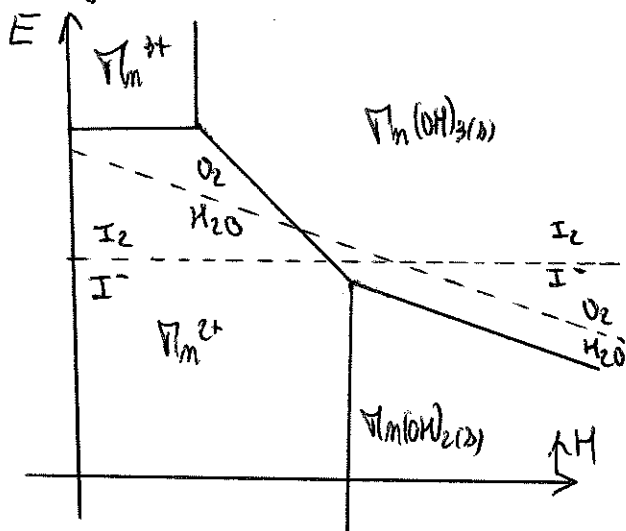
$\log K^\circ = \frac{1}{0,06} \times \Delta E^\circ$ pour l'équilibre $HClO + Cl^- + H^+ = Cl_2 + H_2O$

correspondant à $1e^-$ échangé. Et $\Delta E^\circ = E^\circ(HClO/Cl_2) - E^\circ(Cl_2/Cl^-) > 0$ car la réaction se passe dans le sens du δ . A.N: $K^\circ = 10^{3,5} \approx 3,2 \times 10^3$

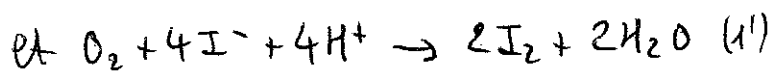
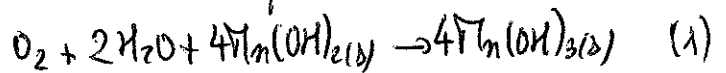
La réaction peut être considérée comme quasi-totale.

7/ Si on acidifie un mélange équimolaire de ClO^- et de Cl^- on se déplace sur la frontière ④ vers la gauche, puis sur la ③ et enfin, arrivé à $pH = pHi$, il y a formation par médiadismutation de Cl_2 , gaz très toxique.

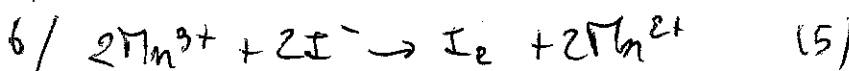
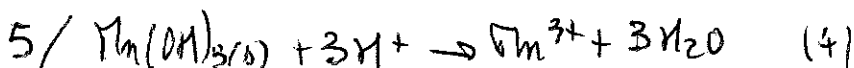
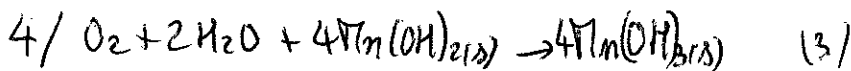
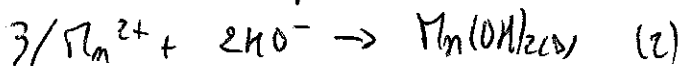
Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler



2/ Les 2 réactions possibles sont :



Ces 2 réactions sont totales et lentes mais la 2^e est tellement lente qu'elle n'est même pas observable.



7/ on reforme autant d'ions Mn^{2+} qu'on en a introduit au départ selon l'enchaînement: $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn(OH)}_{2(s)} \rightarrow \text{Mn(OH)}_{3(s)} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

Mn^{2+} joue donc le rôle de catalyseur; il permet de réaliser, avec CoMn(OH)_2 , une réduction de O_2 plus rapide que directement avec I^- .

Principe du dosage de O_2 :

on réalise une réduction de O_2 par les ions I^- et on dose le I_2 formé par des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Mais comme dit précédemment, on ne réduit pas directement O_2 par I^- mais on utilise Mn^{2+} pour des raisons cinétiques.

8/ Réaction support du titrage: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ (6)

Afin d'observer la disparition du diiode à l'équivalence, on utilise de l'empois d'amidon qui forme un complexe bleu foncé en présence de $\text{I}_2(aq)$.

9/ A l'équivalence: $\frac{n_{\text{I}_2}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{eq}}}{2} = \frac{C \cdot V_E}{2} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'après (6)

Donc $n_{\text{Mn}^{2+}}^{\text{reformé}} = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'après (5)

Donc $n_{\text{Mn}^{3+}}$ (consommé selon (5) et formé selon (4)) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Donc $n_{\text{Mn(OH)}_3}$ (consommé selon (4) et formé selon (3)) = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Donc $n_{\text{O}_2}^{\text{consommé}} = \frac{1}{4} n_{\text{Mn(OH)}_3}^{\text{formé}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ d'après (3) et ce dans $V = 50 \text{ mL}$

D'où n_{O_2} par litre = $20 \times 5,0 \times 10^{-5} = \boxed{1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$

et V_{O_2} gazeux dégagé par 1L de solution = $\frac{n_{\text{O}_2/L} \times RT}{P} = \boxed{22,7 \text{ mL}}$

10/ dans le diagramme $E = f(\text{pH})$ de Mn , on se déplace d'abord vers la droite en basifiant (ce qui est indispensable car O_2 ne réagit pas avec Mn(II) en milieu acide; domaines communs), puis vers le haut (réduction de O_2 et oxydation de Mn(OH)_2 en Mn(OH)_3) puis vers la gauche en acidifiant ($\text{Mn(OH)}_3 \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) ce qui est indispensable car Mn(III) ne réagit pas avec I^- en milieu basique (Mn(OH)_3 et I^- ont des domaines communs) alors que Mn^{3+} et I^- réagissent en milieu acide selon une réaction totale.

