

# CHIMIE

Calculatrices autorisées.

## *Le dioxygène dissous dans l'eau*

Le dioxygène contenu dans l'air peut se dissoudre dans l'eau. La concentration en dioxygène dissous est un paramètre essentiel pour juger de la qualité bactériologique de l'eau. Par exemple une diminution de la teneur en dioxygène dissous est un indice de présence de matière organique. Cette solubilité s'exprime habituellement en milligramme par litre d'eau : mg/L ; pour une eau douce saturée elle vaut typiquement 9,45 mg.L<sup>-1</sup> à 18° C. L'objectif de ce problème est d'étudier la dissolution du dioxygène gazeux et de présenter deux méthodes de mesure de teneur en dioxygène dans l'eau : la méthode chimique de Winkler mise au point en 1888, précise mais longue à mettre en œuvre et une méthode physico-chimique utilisant l'électrode de Clark, rapide à mettre en œuvre.

### **Données :**

Toutes les données nécessaires pour répondre aux questions du problème sont rassemblées dans cette partie. Dans tout le problème, on considérera que l'air est constitué en volume de 20% de dioxygène et de 80% de diazote, à une pression  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .  $T(\text{K}) = 273 + \theta(^{\circ}\text{C})$  ;  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Données thermodynamiques à 298 K :

- Potentiels rédox :

Couple	$E^\circ$ en Volt à $pH = 0$
$Mn^{3+}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$	1,51
$I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$	0,62
$S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}$	0,08
$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$	1,23

On prendra  $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$ , quelle que soit la température de travail.

# Filière TSI

- Enthalpies libres standard de formation  $\Delta_f G^\circ$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(aq)}$  : -181, 8 ;  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(aq)}$  : -389, 9 ;  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  : -237, 1 ;  $\text{O}_{2(aq)}$  : 16, 3
- Produits de solubilité :  
 $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{HO}^-$  :  $K_{S1} = 1, 9 \cdot 10^{-13}$  ;  
 $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Mn}^{3+} + 3\text{HO}^-$  :  $K_{S2} = 2, 1 \cdot 10^{-36}$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

## **Partie I - Le dioxygène et sa dissolution dans l'eau**

**I.A** - L'oxygène est caractérisé par son numéro atomique égal à 8

I.A.1) Donner la configuration électronique de l'élément oxygène dans son état fondamental. À quelle période et quelle colonne de la classification périodique des éléments appartient-il ?

I.A.2) Quelle est la charge de l'ion monoatomique le plus stable de l'oxygène ?

### **I.B - Le dioxygène**

I.B.1) Énoncer la règle de l'octet.

I.B.2) Donner la formule de Lewis du dioxygène.

### **I.C - La dissolution dans l'eau**

I.C.1) Écrire l'équation bilan traduisant la dissolution du dioxygène dans l'eau.

I.C.2) En notant  $K^\circ(T)$  la constante de cet équilibre, indiquer la relation liant la pression partielle de dioxygène gazeux à la concentration en dioxygène dissous à l'équilibre.

I.C.3) Comme le souligne l'introduction de ce problème, le dioxygène est soluble dans l'eau. Que pensez-vous qualitativement de l'influence de la pression partielle en dioxygène, à température constante, sur cette solubilité ?

I.C.4) Peut-on prévoir l'influence de la température sur cette solubilité ? Si non, indiquer de quelle grandeur cette influence dépend.

I.C.5) Le tableau suivant donne les valeurs, en fonction de la température, de la teneur en dioxygène à saturation d'une eau déminéralisée :

Température (°C)	5	10	15	20	25	30	35
[O <sub>2</sub> ] (mol · L <sup>-1</sup> )	3,86 · 10 <sup>-4</sup>	3,41 · 10 <sup>-4</sup>	3,05 · 10 <sup>-4</sup>	2,76 · 10 <sup>-4</sup>	2,53 · 10 <sup>-4</sup>	2,30 · 10 <sup>-4</sup>	2,19 · 10 <sup>-4</sup>

En considérant que la pression de dioxygène dans l'air en équilibre est de 0,2 bar, et en utilisant l'approximation d'Ellingham, déterminer l'enthalpie standard de dissolution du dioxygène dans l'eau  $\Delta_{\text{dissol}}H^\circ$ .

I.C.6) En déduire une mesure expérimentale de l'enthalpie standard de formation du dioxygène dissous.

I.C.7) La dissolution du dioxygène dans l'eau est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter alors l'influence de la température sur la dissolution du dioxygène dans l'eau.

## **Partie II - Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse**

Pour ce diagramme (voir annexe 1), on se limite aux espèces :  $Mn^{2+}_{(aq)}$ ,  $Mn^{3+}_{(aq)}$ ,  $Mn(OH)_{2(s)}$  et  $Mn(OH)_{3(s)}$ .

Il est établi pour une concentration de tracé en espèces dissoutes égale à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La convention de frontière entre deux domaines de prédominance d'espèces dissoutes est l'égalité des concentrations.

L'allure du diagramme potentiel  $-pH$  du manganèse est donnée en annexe 1 sur la feuille séparée qui sera rendue avec la copie, après l'avoir complétée.

### **II.A - Quelques caractéristiques du diagramme potentiel-pH**

II.A.1) Rappeler la formule de Nernst pour le couple  $Mn^{3+}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$ . En déduire l'équation de la frontière entre ces deux constituants et identifier, en le justifiant, le domaine de prédominance de chacun de ces deux composés.

II.A.2) Écrire l'expression, en fonction des concentrations à l'équilibre, de la constante de l'équilibre de dissolution de  $Mn(OH)_{3(s)}$ . En déduire la valeur numérique de  $pH_2$ .

II.A.3) En procédant de manière analogue, trouver la valeur numérique de  $pH_1$ .

II.A.4) En déduire les domaines d'existence de  $Mn(OH)_{2(s)}$  et  $Mn(OH)_{3(s)}$ .

II.A.5) Déterminer par le calcul et non graphiquement la pente du segment de droite marquant la frontière entre  $Mn^{2+}_{(aq)}$  et  $Mn(OH)_{3(s)}$ .

II.A.6) Conclure qualitativement sur l'évolution avec le  $pH$  du « pouvoir oxydant » de l'élément manganèse au degré d'oxydation  $+III$ .

## II.B - Application à la réduction du dioxygène dissous dans l'eau

II.B.1) Écrire la demi-équation électronique relative au couple  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  ainsi que la formule de Nernst associée. En supposant la pression partielle des espèces gazeuses à la frontière égale à 1 bar, montrer que l'équation de la frontière relative à ce couple est  $E = 1,23 - 0,06pH$ .

II.B.2) Compléter alors la figure donnée en annexe 1 et y faire figurer les domaines de stabilité de  $O_{2(g)}$  et de  $H_2O_{(l)}$ .

II.B.3) Montrer alors qu'il est possible de réduire le dioxygène dissous dans l'eau en milieu basique en utilisant  $Mn(OH)_{2(s)}$ . Écrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction.

## Partie III - Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode Winkler

Le protocole se décompose en trois étapes :

### Étape 1 : « mise en solution et réduction »

- On place dans un flacon de 300 mL :
  - quelques billes de verre,
  - 8 pastilles de soude à l'aide d'une spatule,
  - 2 g de chlorure de manganèse ( $MnCl_2$ ) en excès.
- On ajoute alors 300 mL d'eau à analyser et on bouche rapidement le récipient (les conditions de travail sont telles que la quantité d'air emprisonnée dans le flacon est négligeable au regard du protocole).
- On agite jusqu'à dissolution complète de la soude et du chlorure de manganèse.
- On laisse reposer environ un quart d'heure.

### Étape 2 : « passage en milieu acide et action de $KI$ »

- On ajoute, en ouvrant rapidement, 2 mL d'acide sulfurique concentré.
- puis on ajoute environ 3 g d'iodure de potassium  $KI$  en excès et on mélange avec une baguette de verre.

### Étape 3 : « dosage »

- On prélève précisément à l'aide d'une pipette 100 mL de la solution, que l'on dose à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en présence d'empois d'amidon.

**III.A - Questions relatives au procédé**

## III.A.1) Étape 1

- À quoi servent les pastilles de soude ?
- Pourquoi est-il nécessaire d'attendre un quart d'heure ?
- Écrire l'équation bilan de la réaction du dioxygène dissous avec  $Mn(OH)_{2(s)}$ .

## III.A.2) Étape 2

- Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique concentré ? Écrire l'équation de la réaction associée.
- Expliquer pourquoi en milieu acide, les ions iodures  $I_{(aq)}^-$  peuvent réduire les ions  $Mn^{3+}_{(aq)}$  en ions  $Mn^{2+}_{(aq)}$  en formant du diiode  $I_{2(aq)}$ . Écrire l'équation bilan de cette réaction chimique.

## III.A.3) Étape 3

- Écrire la réaction de dosage du diiode  $I_{2(aq)}$  par l'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ . Calculer la constante de cet équilibre et justifier le caractère quantitatif de cette réaction chimique.
- À quoi sert l'empois d'amidon ?

**III.B - Exploitation d'une mesure**

Lors d'une analyse de l'eau du robinet faite à 18° C, le volume de solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  versé à l'équivalence lors de l'étape 3 vaut 10,8 mL.

III.B.1) Déduire de cette donnée la quantité de matière de  $I_{2(aq)}$  formée pour le volume prélevé de 100 mL de la solution.

III.B.2) En déduire le nombre de mole d'ions  $Mn^{3+}_{(aq)}$  présents lors de l'étape 2 pour un volume de 100 mL de solution.

III.B.3) Ces ions  $Mn^{3+}_{(aq)}$  proviennent de la mise en milieu acide de la solution basique contenant  $Mn(OH)_{3(s)}$ . En déduire le nombre de mole de  $Mn(OH)_{3(s)}$  présents lors de l'étape 1 du dosage toujours pour un volume 100 mL de la solution.

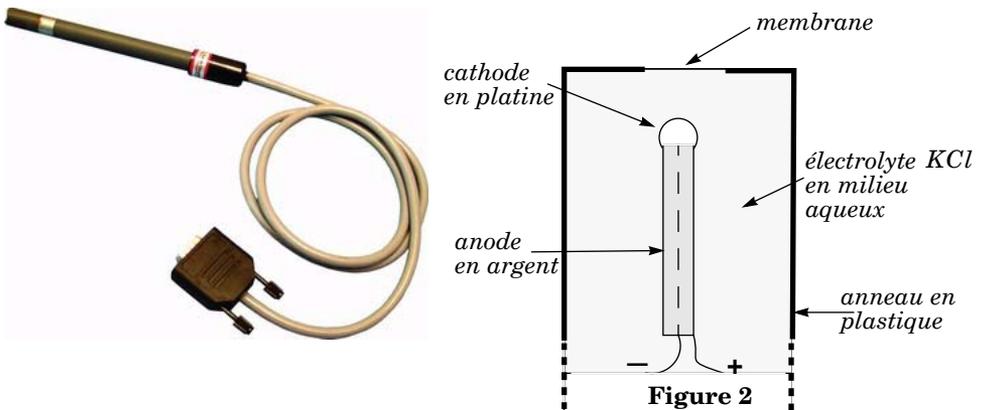
III.B.4) En déduire le nombre de mole de dioxygène dissous présent pour un volume de 100 mL de solution puis pour un volume 1 L de solution.

III.B.5) Donner, dans ce cas, la solubilité du dioxygène en milligramme par litre d'eau et commenter la valeur obtenue. La masse molaire de l'élément oxygène vaut  $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## Partie IV -

### IV.A - Mesure de la teneur en dioxygène dissous dans l'eau en utilisant une électrode de Clark

L'électrode de Clark, très utilisée en biologie, comporte une cathode en platine et une anode en argent plongeant dans un électrolyte. L'ensemble électrodes-électrolyte est séparé du milieu étudié par une membrane en Téflon perméable au dioxygène. Une tension de polarisation d'environ  $+0,7\text{ V}$  est appliquée entre l'électrode d'argent et l'électrode de platine. La figure 1 présente une photographie d'un capteur à électrode de Clark et la figure 2 une coupe de l'élément terminal sensible du capteur.



La mesure de l'intensité du courant qui traverse l'électrode permet de déterminer la teneur en dioxygène dans le milieu étudié. Les deux couples d'oxydoréduction qui interviennent dans le fonctionnement de cette électrode sont  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$  et  $(AgCl_{(s)})/Ag_{(s)}$ .

IV.A.1) En tenant compte du signe de la tension de polarisation, déduire le sens du courant dans l'électrode et écrire les réactions anodique et cathodique.

IV.A.2) Quel est le rôle de l'électrolyte ?

IV.A.3) Au cours de son fonctionnement, cette électrode consomme un peu de dioxygène. Justifier cette consommation; quel est l'inconvénient induit par celle-ci ?

**Partie V -****V.A - Appauvrissement en dioxygène d'un milieu contenant des matières organiques**

La diminution de la concentration en dioxygène d'un milieu contenant des molécules organiques est due à la présence de microorganismes favorisant l'oxydation de ces matières organiques. Par exemple les levures *saccharomyces cerevisiae* oxydent par fermentation l'éthanol  $CH_3 - CH_2OH$  en acide éthanique  $CH_3 - CO_2H$ .

V.A.1) Donner la formule développée de l'acide éthanique.

V.A.2) Écrire le bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol en acide éthanique par le dioxygène dissous  $O_{2(aq)}$ .

V.A.3) Déterminer à partir des données thermodynamiques l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  à 298 K.

V.A.4) En déduire la constante d'équilibre  $K^\circ$  de cette réaction à 298 K. Si dans un milieu aqueux, non en contact avec l'air, le dioxygène initialement présent est en défaut par rapport à la matière organique, que peut-on dire de la quantité de dioxygène présente si les équilibres chimiques sont atteints ?

V.A.5) Les rivières contiennent des matières organiques, des microorganismes et pourtant elles contiennent en permanence du dioxygène dissous. Justifier en quelques lignes.

---

••• FIN •••

---