

CEN TSI 2009 - Chimie
Le dioxygène dissous dans l'eau

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

I. A -

I.A.1) O : $1s^2 2s^2 2p^4$

O appartient à la 2^{ème} période et la 16^{ème} colonne de la classification périodique.

I.A.2) Charge de l'ion monoatomique le plus stable : -2 . L'ion O^{2-} a la structure électronique d'un gaz rare (couches toutes complètes).

I. B- Le dioxygène

I.B.1) Règle de l'octet : les atomes d'une molécule partagent autant de doublets d'électrons qu'il leur est nécessaire pour la réalisation de leur octet, c'est-à-dire 8 électrons de valence (valable pour les atomes de la 2^{ème} période).

I.B.2) $\langle \text{O}=\text{O} \rangle$

Cette structure ne rend pas compte du caractère paramagnétique de la molécule.

I. C- La dissolution dans l'eau

I.C.1) $O_2(g) = O_2(aq)$

I.C.2)

À l'équilibre, à la température T , la constante d'équilibre K° est telle que : $K^\circ(T) = Q$

Si on considère la phase gazeuse parfaite et la solution aqueuse très diluée : $Q = \frac{[O_2(aq)] P^\circ}{c^\circ P_{O_2(g)}}$

où c° représente la concentration de référence ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et P° la pression standard (1 bar).

D'où $P_{O_2(g)} = \frac{[O_2(aq)] P^\circ}{c^\circ K^\circ}$

I.C.3) À température constante, K° est constante, donc plus la pression est élevée, plus la concentration en $O_2(aq)$ est grande, la solubilité augmente avec le pression partielle en O_2 .

I.C.4) Grâce à la loi de VAN'T HOFF : $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{dissol}} H^\circ}{RT^2}$ où $\Delta_{\text{dissol}} H^\circ$ représente l'enthalpie standard de la réaction de dissolution de O_2 dans l'eau, on peut prévoir l'influence de la température T sur la constante d'équilibre et donc, sur la solubilité à pression partielle de O_2 constante.

Si $\Delta_{\text{dissol}} H^\circ$ est négative, $K^\circ(T)$ est une fonction décroissante de T et donc la solubilité de O_2 dans l'eau diminue si la température augmente.

Si $\Delta_{\text{dissol}} H^\circ$ est positive, la solubilité de O_2 dans l'eau augmente si la température augmente.

Ici, on ne connaît pas le signe de $\Delta_{\text{dissol}} H^\circ$, on ne peut donc pas conclure.

Il faut connaître l'enthalpie standard de la réaction de dissolution de O_2 dans l'eau pour étudier l'influence de la température sur la solubilité.

I.C.5) Le tableau montre que la solubilité diminue avec la température, on en conclut que $\Delta_{\text{dissol}} H^\circ$ est négative.

L'approximation d'ELLINGHAM permet de considérer $\Delta_{\text{dissol}}H^\circ$ comme indépendante de la température, ce qui permet une intégration de la loi de VAN'T HOFF.

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{dissol}}H^\circ}{RT^2}$$

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_{\text{dissol}}H^\circ}{RT} + A \quad \text{où } A \text{ est une constante}$$

Ainsi,

$$\ln \frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{c^\circ} = -\frac{\Delta_{\text{dissol}}H^\circ}{RT} + A + \ln \frac{P_{\text{O}_2(\text{g})}}{P^\circ}$$

À $P_{\text{O}_2(\text{g})}$ constante :

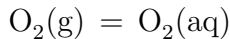
$$\ln \frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{c^\circ} = -\frac{\Delta_{\text{dissol}}H^\circ}{RT} + B \quad \text{où } B \text{ est une constante}$$

On réalise une régression linéaire entre $\ln \frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{c^\circ}$ et $\frac{1}{T}$, on trouve un coefficient de corrélation $r = 0,99684 \simeq 1$, on peut considérer que $\ln \frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{c^\circ}$ est bien une fonction affine de $\frac{1}{T}$, ce qui valide *a posteriori* l'approximation d'ELLINGHAM. Ainsi $\ln \frac{[\text{O}_2(\text{aq})]}{c^\circ} = \frac{D}{T} + B$, avec

$$D = 1640,5 \text{ K} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\Delta_{\text{dissol}}H^\circ = -13,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$B = -13,78$$

I.C.6) L'enthalpie standard de dissolution de O_2 dans l'eau est associée à la réaction d'équation :



Grâce à la loi de HESS, on a : $\Delta_{\text{dissol}}H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{aq})} - \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{g})}$.

Comme $\text{O}_2(\text{g})$ est l'état standard de référence de l'élément oxygène à toute température, on a $\Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} = 0$ à toute température.

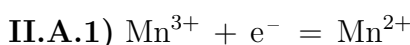
On en déduit $\boxed{\Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{aq})} = \Delta_{\text{dissol}}H^\circ = -13,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

I.C.7) $\Delta_{\text{dissol}}H^\circ < 0$, la dissolution dans l'eau de O_2 est exothermique.

On retrouve bien le fait que la diminution de température favorise la réaction dans le sens de la réaction exothermique (loi de modération). Une diminution de température favorise la dissolution de O_2 dans l'eau et augmente la solubilité.

Partie II - Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse

II. A - Quelques caractéristiques du diagramme potentiel-pH



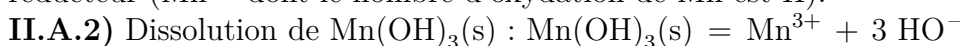
$$E_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} + \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \log \frac{[\text{Mn}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Sur la frontière entre les deux espèces dissoutes : $[\text{Mn}^{3+}] = [\text{Mn}^{2+}]$ d'où

$$E_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$$

Si $E > E_{\text{frontière}}$, $[\text{Mn}^{3+}] > [\text{Mn}^{2+}]$, il s'agit donc du domaine de prédominance de Mn^{3+} .

Mn^{3+} est l'oxydant (nombre d'oxydation égal à III pour Mn), son domaine est au-dessus de celui du réducteur (Mn^{2+} dont le nombre d'oxydation de Mn est II).



À l'équilibre, on a $K_{S_2} = \frac{[\text{Mn}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{c^{\circ 4}}$

En pH_2 , c'est le début de l'existence de $\text{Mn}(\text{OH})_3$, donc on a encore $[\text{Mn}^{3+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'où

$$\text{pH}_2 = \text{p}K_e - \frac{1}{3} (\log 10^{-2} + \text{p}K_{S2}) = 2,8$$

II.A.3) De même, pour $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) : \text{Mn}(\text{OH})_2 = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$

À l'équilibre, on a $K_{S1} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{c^{\circ 3}}$

$\text{pH}_1 = \text{p}K_e - \frac{1}{2} (\log 10^{-2} + \text{p}K_{S1}) = 8,6$

II.A.4) Comme il faut une concentration minimale en ions HO^- pour qu'il y ait précipitation des hydroxydes de manganèse, les domaines d'existence de $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ et de $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$ se situent respectivement au-dessus de pH_1 et de pH_2 . Ainsi, **C** correspond au domaine d'existence de $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$ et **D** est le domaine de $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$.

II.A.5) La frontière entre Mn^{2+} (domaine **A**) et $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$ est donnée en partant de l'équation électronique :



$$E_{\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Sur la frontière $[\text{Mn}^{2+}]$ est fixée, et donc $E_{\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Mn}^{2+}} = -3 \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \text{pH} + C$ (C est une constante).

La pente de la frontière est $-3 \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} = -0,18 \text{ V}$

II.A.6) Sur le diagramme, on constate que $E_{\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}}$ diminue lorsque le pH augmente (pente négative), on en déduit que le pouvoir oxydant du manganèse au nombre d'oxydation +III diminue quand le pH augmente.

II. B- Application à la réduction du dioxygène

II.B.1) $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} + \frac{RT \ln 10}{2\mathcal{F}} \log \frac{P_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{H}^+]^2}{P^{\circ 1/2}}$$

Si $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, alors $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} - \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} \text{pH}$

et donc $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$ (en V).

II.B.2) Pour le couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$, si $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, on a $E_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})} = -0,06 \text{ pH}$ (en V) d'où le schéma en annexe 1, l'oxydant se situant au-dessus de la frontière et le réducteur en-dessous.

II.B.3) Le dioxygène peut être réduit par $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ si $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})} > E_{\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})/\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})}$, ce qui est le cas en milieu basique.

L'équation de la réaction est alors $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) = 2 \text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$

Partie III- Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winckler

III. A- Questions relatives au procédé

III.A.1) Étape 1

III.A.1.a) Les pastilles servent à rendre le milieu basique, Mn^{2+} est transformé en $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$, lequel pourra réduire O_2 .

III.A.1.b) La réaction est lente, l'attente d'un quart d'heure permet à la réaction de se faire totalement, ce qui est nécessaire à la validité du dosage.

III.A.1.c) L'équation de la réaction est $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) = 2 \text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$

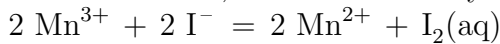
III.A.2) Étape 2

III.A.2.a) L'ajout d'acide sulfurique concentré permet de retrouver un milieu très acide : l'excès de soude est neutralisé, $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$ est dissous, le manganèse III se trouve sous forme d'ions Mn^{3+} .

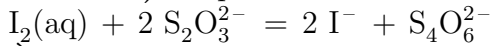
L'équation de la réaction est : $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+ = \text{Mn}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

III.A.2.b) En milieu acide, le potentiel apparent du couple $\text{Mn}(+\text{III})/\text{Mn}(+\text{II})$ est supérieur au potentiel du couple $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-$ ($E_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-}^\circ = 0,62 \text{ V}$), ce qui n'est pas le cas en milieu basique.

En milieu acide, les ions Mn^{3+} oxydent les ions I^- pour donner du diiode selon :

**III.A.3) Étape 3**

III.A.3.a) L'équation de la réaction de dosage de I_2 par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est :



À l'équilibre, les potentiels des deux couples en présence sont égaux, donc :

$$E_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-}^\circ + \frac{RT \ln 10}{2 \mathcal{F}} \log \frac{[\text{I}_2(\text{aq})]}{[\text{I}^-]^2} = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ + \frac{RT \ln 10}{2 \mathcal{F}} \log \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}$$

De plus, à l'équilibre : $K^\circ = Q$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad \log K^\circ &= \frac{2 \mathcal{F} \left(E_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-}^\circ - E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ \right)}{RT \ln 10} \\ K^\circ &= 1,0 \times 10^{18} \end{aligned}$$

La constante d'équilibre est très grande, la réaction est totale, si cette réaction est rapide, elle est bien adaptée à un dosage.

III.A.3.b) L'empois d'amidon donne une coloration bleue à la solution en présence de diiode.

On ajoute l'empois d'amidon quand la solution est devenue jaune paille (la majeure partie du diiode a déjà disparu), le solution devient bleue.

À l'équivalence, tout le diiode ayant été consommé, la solution devient incolore.

III. B- Exploitation d'une mesure

III.B.1) La stœchiométrie de la réaction de dosage permet de déduire : $n_{\text{I}_2} = \frac{C_T V_E}{2}$

avec $C_T = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_E = 10,8 \text{ mL}$. D'où $n_{\text{I}_2} = 5,40 \times 10^{-5} \text{ mol}$

III.B.2) Grâce à l'équation donnée en III.A.2.b, on déduit : $n_{\text{Mn}^{3+}} = 2 n_{\text{I}_2}$

et donc $n_{\text{Mn}^{3+}} = 1,08 \times 10^{-4} \text{ mol}$

III.B.3) $n_{\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})} = n_{\text{Mn}^{3+}}$, c'est-à-dire : $n_{\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})} = 1,08 \times 10^{-4} \text{ mol}$

III.B.4) La quantité de $\text{O}_2(\text{aq})$ initialement présente dans 100 mL d'eau est donc

$$n_{\text{O}_2(\text{aq})} = \frac{n_{\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})}}{4} = 2,70 \times 10^{-5} \text{ mol pour } 100 \text{ mL de solution dosée.}$$

Pour 1,00 L, on aurait $2,70 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de $\text{O}_2(\text{g})$.

III.B.5) La solubilité du dioxygène est donc $32,0 \times 2,70 \times 10^{-4} = 8,64 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ou encore $8,64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'eau n'est pas saturée en dioxygène puisque la valeur est légèrement inférieure à la solubilité sous une pression de 0,2 bar, à 18°C, valeur fournie à la question I.C.5.

Partie IV -

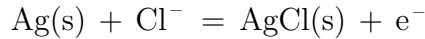
IV. A - Mesure de la teneur en dioxygène dissous dans l'eau en utilisant une électrode de Clark

Voir annexe 2 pour un schéma plus convaincant de l'électrode de Clark que celui donné dans le texte...

IV.A.1) À la cathode, a lieu une réduction :

$$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{HO}^-$$

À l'anode, une oxydation se produit :

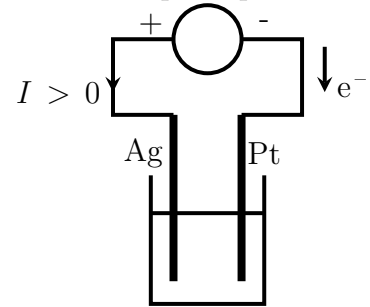


Les électrons circulent de l'anode en argent vers la cathode en platine, l'intensité du courant est positive dans le sens cathode vers anode.

Le platine (cathode) est relié au pôle (-) du générateur, l'argent (anode) au pôle (+).

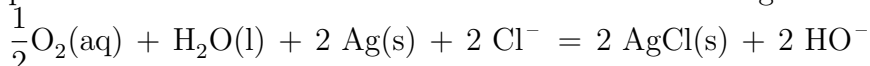
$$E_{\text{Ag}} - E_{\text{Pt}} = +0,7 \text{ V}$$

Schéma de principe :



IV.A.2) L'électrolyte sert à assurer le transport de la charge électrique dans la solution, les porteurs de charge sont les ions K^+ et Cl^- .

IV.A.3) On mesure un courant fonction de la quantité de dioxygène. Le passage du courant correspond au transfert des électrons et donc à une réaction globale de fonctionnement



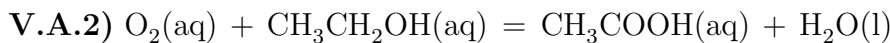
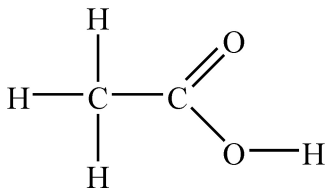
L'intensité n'est pas nulle si l'avancement de la réaction est non nul, il y a donc consommation de dioxygène.

Cette consommation modifie la concentration en dioxygène. La consommation doit être faible.

Partie V -

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

V.A.1)



$$\text{V.A.3) } \Delta_r G^\circ = -461,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

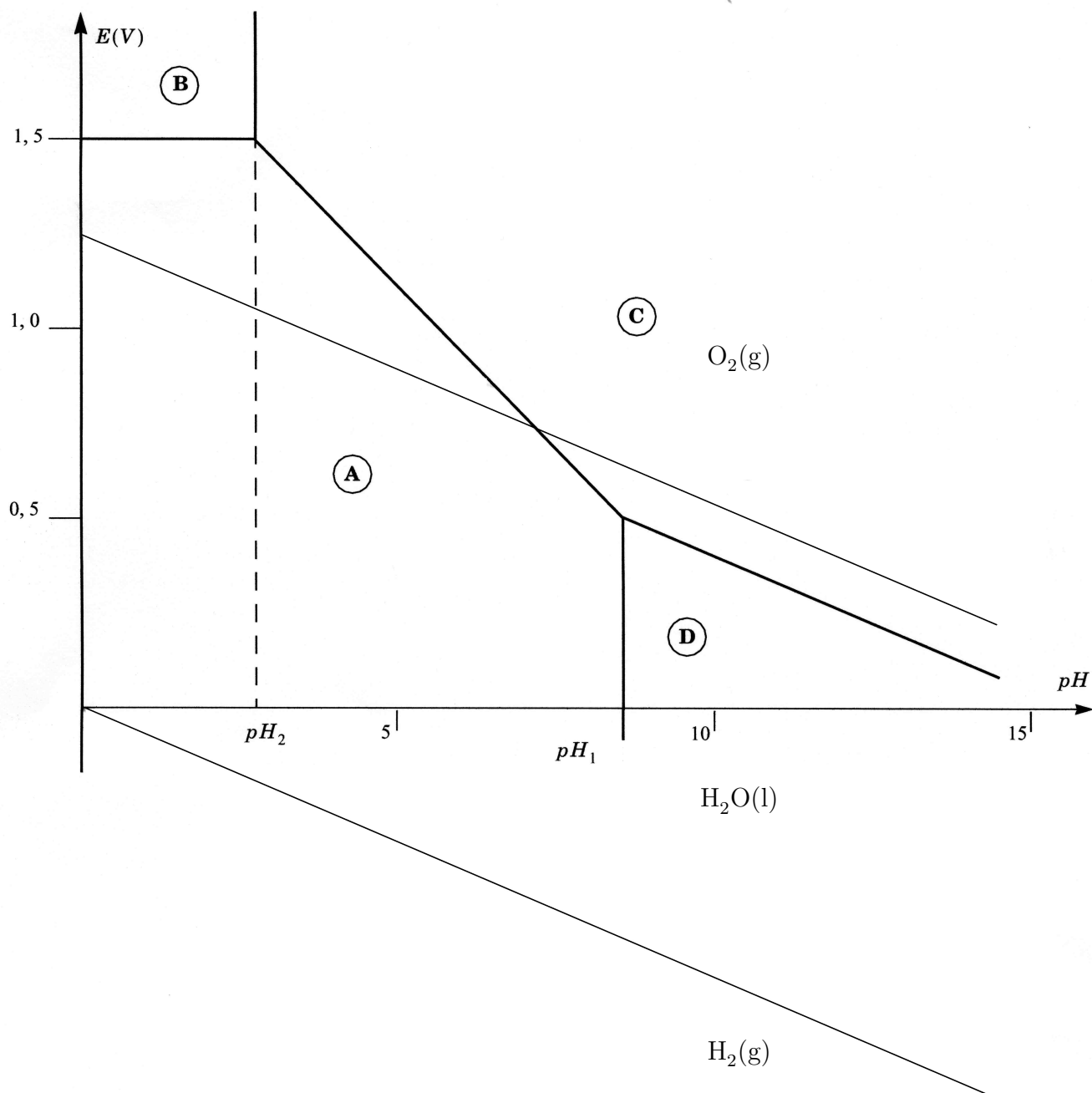
$$\text{V.A.4) } K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \text{ d'où } K^\circ = 8,61 \times 10^{80}$$

La constante d'équilibre est très grande, le dioxygène dissous doit être entièrement consommé.

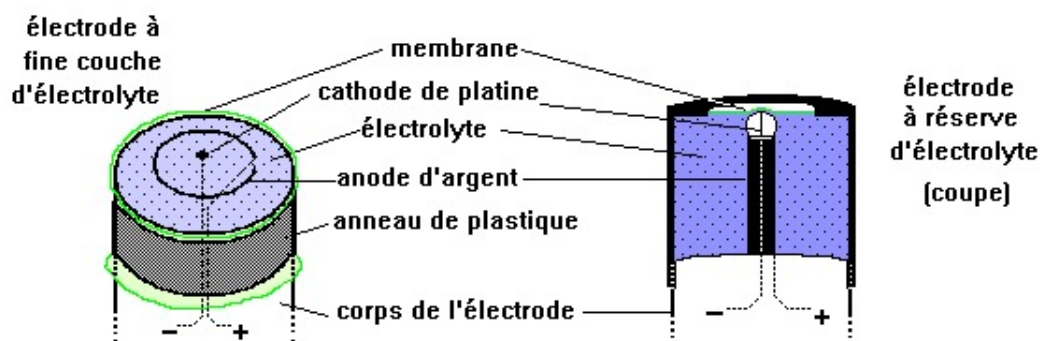
Si le milieu n'est pas en contact avec l'air, il n'y a pas d'apport de dioxygène à la solution. Le dioxygène initialement présent est entièrement consommé (grande constante d'équilibre et réactif en défaut), à l'équilibre, la solution ne contient quasiment plus de dioxygène !

V.A.5) Les microorganismes consomment le dioxygène dissous, mais il y a un apport continu de dioxygène venant de l'atmosphère. On est en présence d'un état stationnaire : apport de O_2 de la phase gazeuse vers la rivière et consommation de O_2 par les microorganismes.

Annexe 1 : diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse



Annexe 2 : schéma d'une électrode de Clark



d'après <http://pedagogie.ac-amiens.fr/svt/labotech/Oxymetre/principe.html>