

## Données

### Constantes :

Constante d'Avogadro :  $N = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

$RT \ln 10 / F = 0,060 \text{ V}$  à 298 K

$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

### Numéros et masses atomiques :

	Mn	Zr	O	Ca	C	Si	Al
Z	25	40	8	20	6	14	13
M (g.mol <sup>-1</sup> )	54,9	91,2	16,0	40,1	12,0	28,1	27,0

### Potentiel standard à pH = 0 et 298 K :

	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{AgCl}/\text{Ag}$	$\text{H}^+/\text{H}_2$
$E^0$ (volt)	1,51	0,62	0,08	1,23	0,20	0

### Données cristallographiques :

	$\text{Zr}^{4+}$	$\text{O}^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$
Rayon ionique (pm)	84	138	100

Arête de la maille cubique de  $\text{ZrO}_2$  :  $a = 509 \text{ pm}$

### Constantes d'équilibre :

$\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{HCO}_3^-$   $pK_{A1} = 6,2$   $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$   $pK_{A2} = 10,2$

$(\text{CaCO}_3)_s \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$   $pK_s = 8,3$

$\text{CO}_{2\text{gaz}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2\text{aq}}$   $K^0 = 3,2 \times 10^{-2}$

### Energies de liaison :

	C-C	C-H	C-O	C=O	O-H	C=C
$D^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	347	413	351	719	464	614

### Données RMN :

$\delta$ (ppm)	2,0-2,5	3,5-4	5-7	14,5-16,5	1,5-2

Le sujet comporte deux parties indépendantes :

- 1<sup>ère</sup> partie : l'élément oxygène
  - 2<sup>ème</sup> partie : Chimie générale et synthèse d'une phéromone d'insecte
- À l'intérieur de chaque partie, les exercices sont largement indépendants

## L'élément oxygène

Cet élément, qui est le plus abondant de notre planète, joue un rôle essentiel sous forme de dioxygène et se combine à la plupart des éléments pour former des oxydes dont les plus abondants, dans le règne minéral, sont les silicates et les carbonates.

Le texte présente d'abord différentes méthodes de dosage du dioxygène avant de s'intéresser à quelques aspects de la chimie des carbonates et des silicates.

Les différentes parties (I à V) sont indépendantes

### A Méthodes de dosage du dioxygène

#### I. Dosage de l'oxygène dissous par la méthode de Winkler

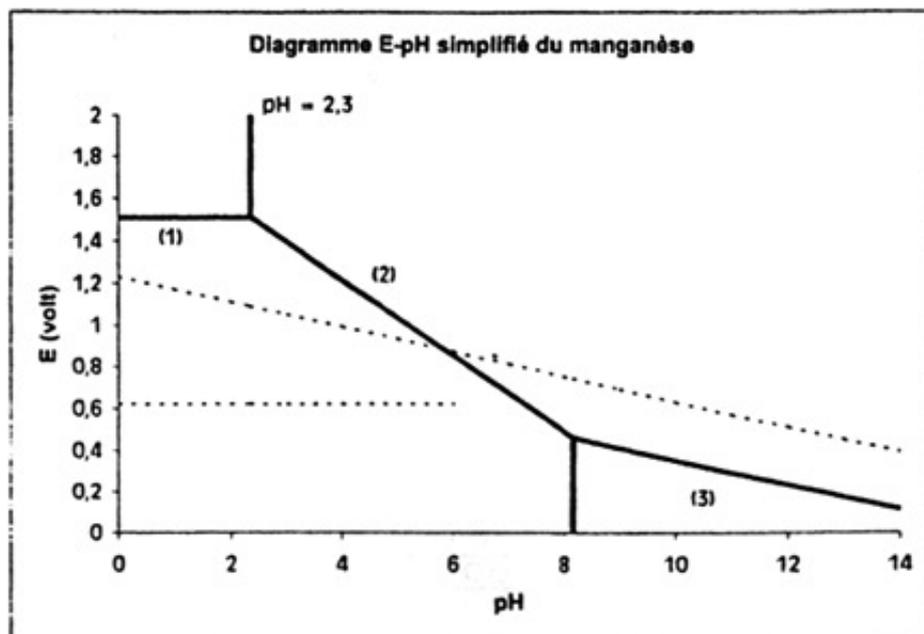
Cette méthode, mise au point par Winkler en 1888, est aujourd'hui encore très utilisée pour l'analyse des eaux ou l'étalonnage des sondes oxymétriques.

*Protocole adapté des Olympiades de chimie : remplir à ras bord d'eau distillée un erlenmeyer de 250 mL contenant 7 pastilles de soude et 2 g de chlorure de manganèse (II). Boucher rapidement l'erlenmeyer en évitant de maintenir de l'air à l'intérieur. Agiter jusqu'à dissolution complète des réactifs et attendre environ 30 minutes. On observe un précipité brun. Verser le contenu de l'erlenmeyer dans un bécher contenant de l'acide sulfurique concentré et 3 g d'iodure de potassium. Homogénéiser, agiter jusqu'à persistance de la seule couleur jaune limpide, le précipité brun disparaissant totalement. Prélever 100 mL de la solution et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium à  $1,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .*

##### I.1. Étude du diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse

*Ce diagramme (donné en page 4) est établi pour les formes suivantes, intervenant dans la méthode de Winkler :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  hydraté que l'on notera  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ . La convention de tracé utilisée est la suivante : les espèces dissoutes contenant le manganèse ont une concentration totale de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et, sur une frontière, seules les deux formes du couple sont considérées. Sur le graphe sont tracées en pointillés les frontières correspondant aux couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .*

- I.1.1. Donner la configuration électronique du manganèse. Quel est le degré d'oxydation maximal possible pour l'élément manganèse ?
- I.1.2. Attribuer, en le justifiant, les différents domaines du diagramme aux espèces concernées en précisant s'il s'agit de domaines d'existence ou de prédominance.
- I.1.3. Calculer la pente de la frontière (2).
- I.1.4. Déterminer le produit de solubilité  $K_s$  de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .
- I.1.5. Quelles frontières seraient modifiées si l'on changeait la concentration totale ?



## I.2. Analyse du protocole

- I.2.1. Pourquoi faut-il se placer initialement en milieu basique ? Quelle est la nature du précipité brun formé ?
- I.2.2. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui se déroule. Pourquoi doit-on attendre 30 minutes ?
- I.2.3. Écrire les équations des réactions qui se produisent lors du passage en milieu acide et de l'ajout d'iodure de potassium.
- I.2.4. Pourquoi l'iodure de potassium est-il ajouté en large excès ?
- I.2.5. Écrire l'équation de la réaction de titrage. Déterminer la concentration du dioxygène en  $\text{mg.L}^{-1}$  sachant que le volume de thiosulfate de sodium versé, pour une eau saturée en  $\text{O}_2$  à  $25^\circ\text{C}$ , est  $V = 8,2 \text{ mL}$ .
- I.2.6. Le tableau suivant donne l'évolution de la concentration de  $\text{O}_2$  dans l'eau, à saturation, en fonction de la température. En déduire, moyennant une approximation que l'on précisera, l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  de dissolution du dioxygène dans l'eau. On considérera que la pression partielle de dioxygène vaut  $0,20 \text{ bar}$ .

$[\text{O}_2]$ en $\text{mmol.L}^{-1}$	0,442	0,341	0,305	0,276	0,230	0,219
T( $^\circ\text{C}$ )	0	10	15	20	30	35