

**DM 17**  
*pour le lundi 18 mars 2024*

## Le dioxygène dissous dans l'eau de mer

### Diagramme potentiel pH du manganèse

1. Quel est le degré d'oxydation du manganèse dans l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  ? Donner la configuration électronique du manganèse. Justifier alors que le degré d'oxydation précédent est l'un des plus stables du manganèse.

Le diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse est donné sur le document réponse à rendre avec la copie. Il est tracé pour les espèces suivantes :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ .  
Conventions de tracé : la concentration totale en espèces dissoutes est  $c_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atome de manganèse.

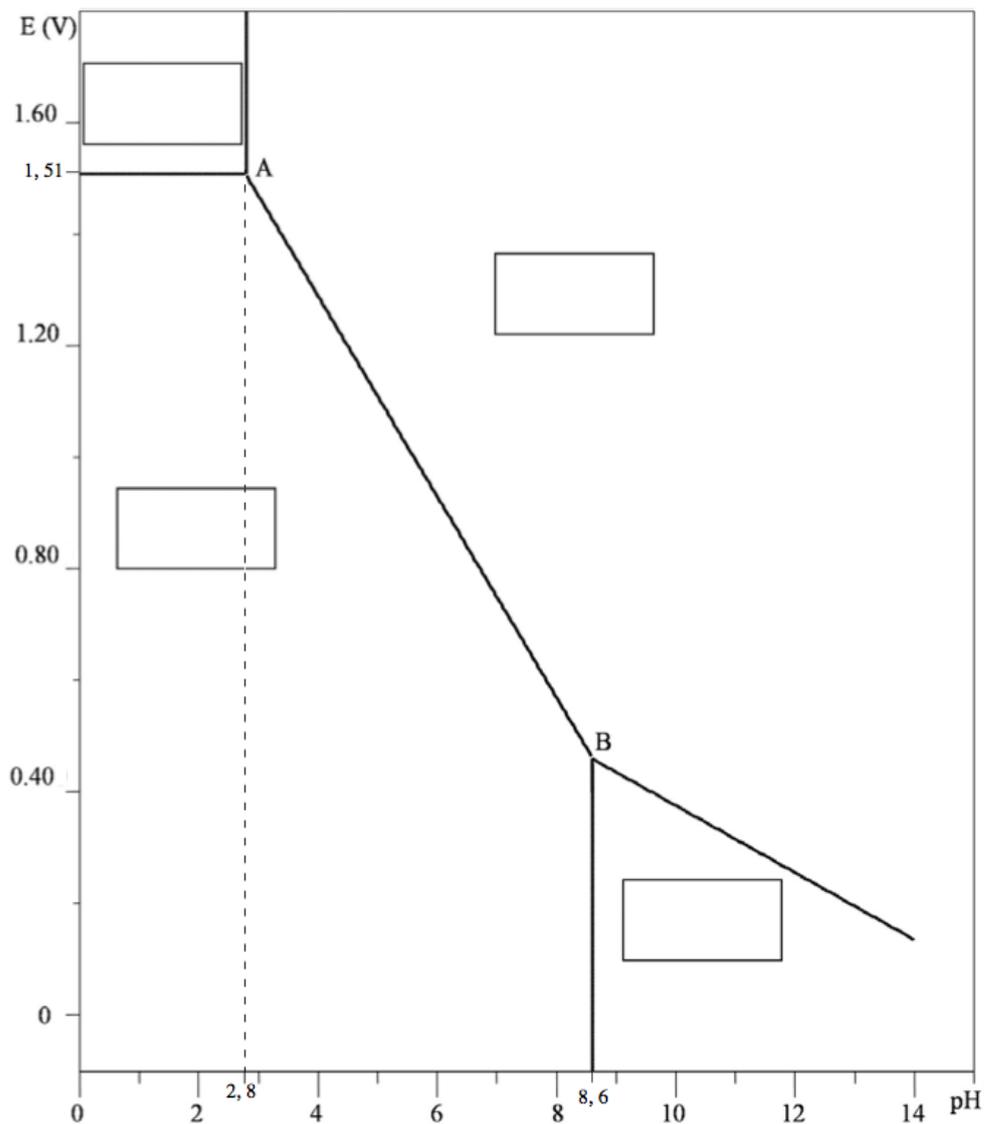
2. Sur le diagramme (à rendre avec la copie), attribuer, en justifiant, les différents domaines aux espèces concernées. Ajouter les frontières correspondant aux couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .
3. Utiliser le diagramme pour déterminer le produit de solubilité de  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ .

### Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

Mode opératoire :

- a) Remplir à ras bord un flacon de 250 mL avec l'échantillon d'eau de mer ; y ajouter quelques pastilles de soude et 2 g de chlorure de manganèse (II) puis boucher le flacon.
  - b) Agiter pendant quelques minutes et attendre trente minutes. Un précipité marron apparaît.
  - c) Ajouter 10 mL d'acide sulfurique concentré puis 3 g d'iodure de potassium. La solution devient limpide et orange.
  - d) Prélever un volume  $V_0 = 50.0 \text{ mL}$  de la solution du flacon et doser avec une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $c_1 = 1.25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .
4. Pourquoi faut-il remplir le flacon à ras bord et le boucher ?
  5. Écrire l'équation de la réaction des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  sur les ions manganèse (II)  $\text{Mn}^{2+}$ .
  6. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se déroule dans le flacon. Quel est le précipité marron formé ? Pourquoi faut-il attendre 30 minutes avant d'effectuer le dosage ?
  7. Écrire les équations des réactions qui se déroulent lors de l'ajout d'acide sulfurique puis lors de l'ajout des ions iodure.
  8. Pourquoi n'est-il pas nécessaire d'introduire une quantité précise de chlorure de manganèse (II) dans le flacon puis d'iodure de potassium ? Quelle est la seule précaution à prendre ?
  9. Pourquoi n'est-il plus nécessaire d'isoler la solution après l'étape c) ?
  10. Le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est  $V_{1q} = 5.1 \text{ mL}$ . En déduire la concentration molaire volumique du dioxygène dans l'échantillon d'eau de mer. Une eau d'excellente qualité présente une concentration massique volumique en  $\text{O}_2$  supérieure à  $7 \text{ mg L}^{-1}$ . Est-ce le cas ici ?

Annexe : diagramme potentiel-pH du manganèse



Potentiels standard à 25° C et à  $pH = 0$  :

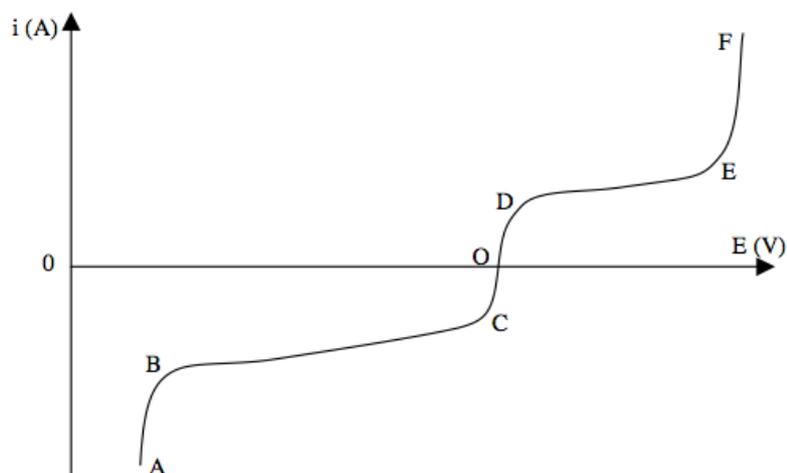
$Mn_{aq}^{3+}/Mn_{aq}^{2+}$	$E_1^0 = 1,51V$
$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$	$E_2^0 = 1,23V$
$I_{2(aq)}/I_{aq}^-$	$E_3^0 = 0,62V$
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	$E_4^0 = 0,08V$

## Courbe Courant-Potentiel de solutions d'ions fer (II) et fer (III)

Les ions ferreux et ferrique forment avec l'ion cyanure des complexes hexacoordinés.

1. Le numéro atomique du fer est 26. Donner la structure électronique de l'atome de fer dans son état fondamental, et celle des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .
2. Donner la formule de Lewis de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$ . On rappelle  $Z(\text{C})=6$  et  $Z(\text{N})=7$ .
3. La formule de Lewis est-elle en accord avec les électronégativités du carbone et de l'azote ?
4. On prépare une solution contenant  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $0.7 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$ . Quelle est la forme prédominante du fer dans cette solution ?
5. Calculer le potentiel standard du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .
6. Calculer à  $\text{pH}=5$  et  $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ , la valeur du potentiel du couple  $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$ . Dessiner un montage expérimental permettant de vérifier cette valeur.

On réalise l'électrolyse entre deux électrodes de platine poli d'une solution aqueuse contenant  $\text{KCl}$  à  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  à  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  et  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  à  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . La mesure du pH indique une valeur proche de 5. Lorsque la différence de potentiel appliquée entre l'anode et la cathode est suffisamment importante, l'expérimentateur observe un dégagement gazeux à l'anode et à la cathode ainsi qu'une odeur piquante à l'anode. La figure suivante donne la courbe courant-potentiel permettant d'analyser ces phénomènes.



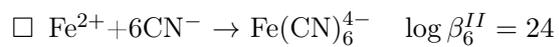
$i$  représente l'intensité entre les deux électrodes de platine.  $E$  représente le potentiel par rapport à l'ESH d'une des électrodes de platine, déterminé à l'aide d'une électrode de référence. Les graduations sur les axes ne sont pas indiquées. Seule l'origine de l'axe des ordonnées est donnée.

7. Énumérer les couples rédox correspondant aux espèces présentes dans la solution. Les classer par potentiel croissant.
8. Indiquer la signification des six parties de cette courbe (AB, BC, CO, OD, DE et EF) en commençant par la partie AB.

9. En déduire approximativement le potentiel correspondant aux trois parties à peu près verticales de la courbe (AB, CD et EF). Pourquoi ne peut-on pas prévoir exactement certaines de ces valeurs ?
10. En utilisant des électrodes de platine platiné, l'odeur piquante n'est plus observée. Expliquer.

*Données à 298K :*

— Constantes de formation globale des complexes du fer



— Potentiels standard

