

1 Diagramme E-pH du Manganèse – Dosage du dioxygène dissous (D'après PT 2014)

Le dioxygène dissous est un composé essentiel à la vie de la faune aquatique. Dans le domaine de l'épuration de l'eau, il est indispensable pour assurer la dégradation biologique des matières polluantes. La concentration en dioxygène dissous est donc susceptible de fournir des renseignements utiles pour apprécier la qualité du traitement d'une eau résiduaire.

A) Description du protocole de dosage

♦ Principe du dosage de Winkler

Pour effectuer un dosage volumétrique, plusieurs conditions sont nécessaires : la réaction de dosage doit être unique, totale, rapide et il doit exister un indicateur de l'équivalence. Ces conditions sont difficiles à satisfaire pour une réaction faisant intervenir le couple O_2/H_2O .

La méthode proposée par Winkler est décrite ci-dessous :

- ① On réalise l'oxydation d'un excès de manganèse (II) par le dioxygène dissous. Cette réaction est **quantitative mais lente**.
- ② Le manganèse oxydé est ensuite réduit par un excès d'ions iodure. Cette réaction est quantitative et rapide.
- ③ Le **diode produit** dans cette dernière réaction est ensuite **dosé** par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. L'indicateur coloré est le diode lui-même, son changement de couleur pouvant être renforcé par l'ajout d'empois d'amidon ou de thiodène.

♦ Protocole détaillé

① ^e étape	Prélever à l'aide des sabots de pesée : - environ 2 g de chlorure de manganèse (II) ; - environ 2 g de soude. Placer un erlenmeyer rodé de 250 mL dans un cristalliseur. Mettre l'ensemble sur un agitateur magnétique. Remplir à ras bord l'erlenmeyer (le cristalliseur sert à contenir les débordements) d'eau. Placer dans l'erlenmeyer un barreau aimanté. Verser les solides dans l'erlenmeyer et boucher rapidement sans emprisonner d'air. Démarrer l'agitation et attendre 30 min avant de passer à l'étape suivante. Observation : Il se forme un solide brun dans l'erlenmeyer.
② ^e étape	Ouvrir l'erlenmeyer et ajouter goutte à goutte et sous agitation une solution d'acide sulfurique concentrée jusqu'à pH acide. Observation : Le précipité se dissout. Prélever 3 g d'iodure de potassium et le verser dans l'erlenmeyer. Observation : La coloration brune disparaît et on obtient une solution limpide de couleur jaune orangé, teinte caractéristique du diode $I_{2(aq)}$.
③ ^e étape	Doser 50 mL de la solution obtenue par une solution de thiosulfate de sodium à $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

B) Justification du protocole de titrage avec les diagrammes E-pH

Données

$$\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,060 \text{ V}$$

Potentiels standard :

$$E^\circ_1 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{2+}/\text{Mn}_{(s)}) = -1,17 \text{ V}$$

$$E^\circ_2 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(s)}) = -0,28 \text{ V}$$

$$E^\circ_3 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}) = 1,50 \text{ V}$$

$$E^\circ_4 = E^\circ(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ_5 = E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ_6 = E^\circ(\text{I}_{2(aq)}/\text{I}_{(aq)}^-) = 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ_7 = E^\circ(\text{S}_4\text{O}_{6(aq)}^{2-}/\text{S}_2\text{O}_{3(aq)}^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

Produits de solubilité :



$$K_{s1}$$



$$pK_{s2} = 35,7$$

1) Diagrammes E-pH

Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse (cf p.6)

Les conventions de tracé du diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse sont les suivantes :

- La concentration totale des espèces en solution contenant du manganèse vaut $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- Sur une frontière, seules les deux formes du couple sont prises en compte ; dans le cas d'espèces en solution, elles sont présentes en même concentration.

Q1. Attribuer les différents domaines du diagramme aux espèces suivantes : $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Mn}_{(aq)}^{3+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$.

Q2. Par lecture graphique, déterminer le produit de solubilité K_{s1} de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$.

Q3. A partir des valeurs des potentiels standard E°_1 et E°_2 , retrouver la valeur du potentiel standard E°_3 du couple $\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$. Comparer à la valeur obtenue par lecture graphique.

Q4. A partir de la relation de Nernst, déterminer la pente de la frontière entre $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$.

Diagramme potentiel-pH de l'eau

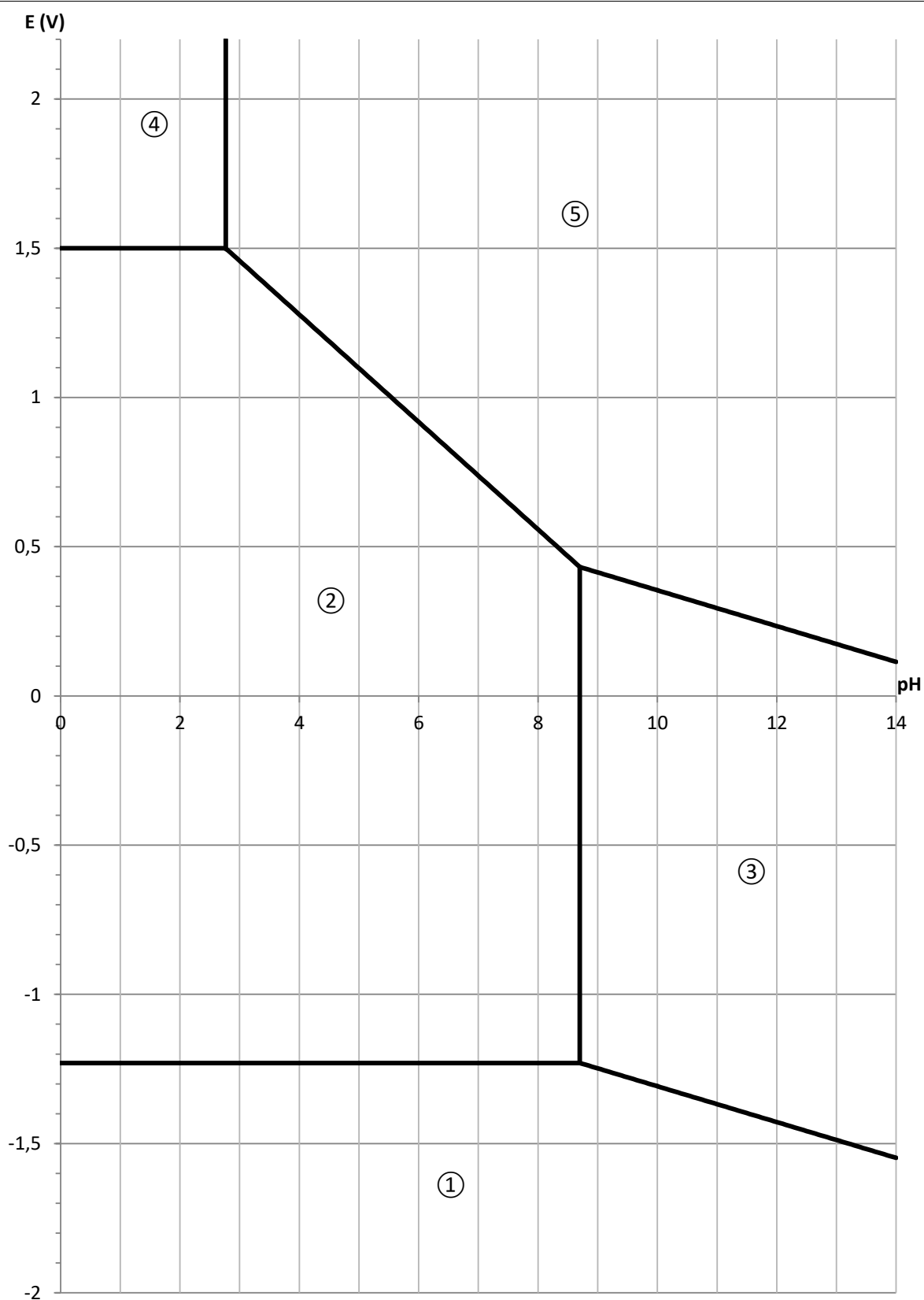
Sur les frontières, les pressions partielles des constituants gazeux sont choisies égales à $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$.

Q5. Proposer des équations d'oxydoréduction pour les deux couples de l'eau ; établir les équations des frontières et construire le diagramme potentiel-pH. Faire figurer clairement sur celui-ci les domaines de stabilité des espèces mises en jeu.

2) Justification de la méthode de Winkler

① ^e étape	Q6. Indiquer sous quelle forme se trouve le manganèse (II) en milieu basique avant oxydation par le dioxygène dissous. Préciser la nature du précipité brun formé après oxydation par le dioxygène dissous $O_{2(aq)}$. En déduire une équation pour la réaction d'oxydoréduction. Q7. Justifier à partir des diagrammes potentiel-pH le choix d'un pH basique. Q8. Justifier la précaution expérimentale suivante : « boucher rapidement sans emprisonner d'air ». Q9. Expliquer le temps d'attente avant de passer à l'étape ②.
② ^e étape	Q10. Proposer une équation pour la réaction de dissolution du précipité. Q11. Expliquer le choix d'une solution concentrée pour l'acide sulfurique. Q12. Expliquer pourquoi après cet ajout, il n'est pas nécessaire d'être à l'abri de l'air. Q13. Ecrire l'équation de la réaction entre le manganèse (III) et les ions iodure et vérifier qu'elle est quantitative en calculant sa constante d'équilibre.
③ ^e étape	Q14. Proposer une équation pour la réaction de dosage entre le diiode $I_{2(aq)}$ et les ions thiosulfate $S_2O_{3(aq)}^{2-}$. Justifier le caractère quantitatif de cette réaction. Q15. Pourquoi ne peut-on pas faire un dosage direct du dioxygène dissous ?

Diagramme E-pH simplifié du Manganèse



2 Diagramme E-pH du Plomb – Toxicité (D'après CCINP 2017)

En France, après plusieurs reports d'interdiction, la grenaille de plomb est théoriquement interdite depuis l'arrêté du 21 mars 2002 sur les zones humides ou pour des tirs portant vers des zones humides. Il s'agit d'une mesure de protection des espèces animales et de l'homme car le plomb est un produit hautement toxique, mutagène, potentiellement cancérogène et inutile à l'organisme.

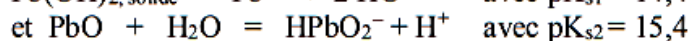
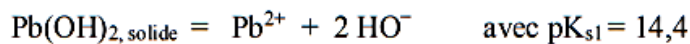
La maladie consécutive à l'ingestion de plomb s'appelle le saturnisme. Elle engendre de graves troubles et est mortelle pour le gibier et les jeunes enfants. Dans l'organisme le plomb, sous la forme de l'ion plombeux Pb^{2+} , après passage par le sang se fixe sur les os dans lesquels il remplace l'ion calcium Ca^{2+} . Sa période (temps de demi-vie) vaut 30 jours dans les tissus mous et 20 ans dans les os et les dents. Il s'agit donc d'un grave problème de santé publique à endiguer. La législation française considère qu'une eau potable ne doit pas contenir plus de $10\text{ }\mu\text{g}$ d'élément Pb par litre.

On donne, sur la **figure 5**, le diagramme potentiel-pH du plomb à $25\text{ }^\circ\text{C}$ tracé pour une concentration $C = 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ en traits pleins. Les droites de l'eau sont représentées en tirets. Les pointillés servent à lire les valeurs numériques. Les seules espèces présentes en solution sont les ions Pb^{2+} et $(\text{HPbO}_2)^-$, les autres espèces oxydes et métal sont solides.

Q34. Indiquer quelle réaction peut se produire entre le plomb solide et une solution aqueuse acide et quelle réaction peut se produire entre le plomb solide et une eau acide aérée.

Q35. Les canards ingurgitent les grenailles dans leur gésier qui est fortement acide. Pourquoi sont-ils touchés par le saturnisme ?

Les réactions de mise en solution sont liées aux équilibres :



Q36. Établir que la solubilité s du plomb dans l'eau est la somme de deux termes qui dépendent du pH. Montrer que la solubilité passe par un extremum pour un pH dont vous établirez l'expression.

Exprimer le minimum de solubilité en $\mu\text{g.L}^{-1}$ sachant que la masse molaire du plomb vaut $M(\text{Pb}) = 207,2\text{ g.mol}^{-1}$.

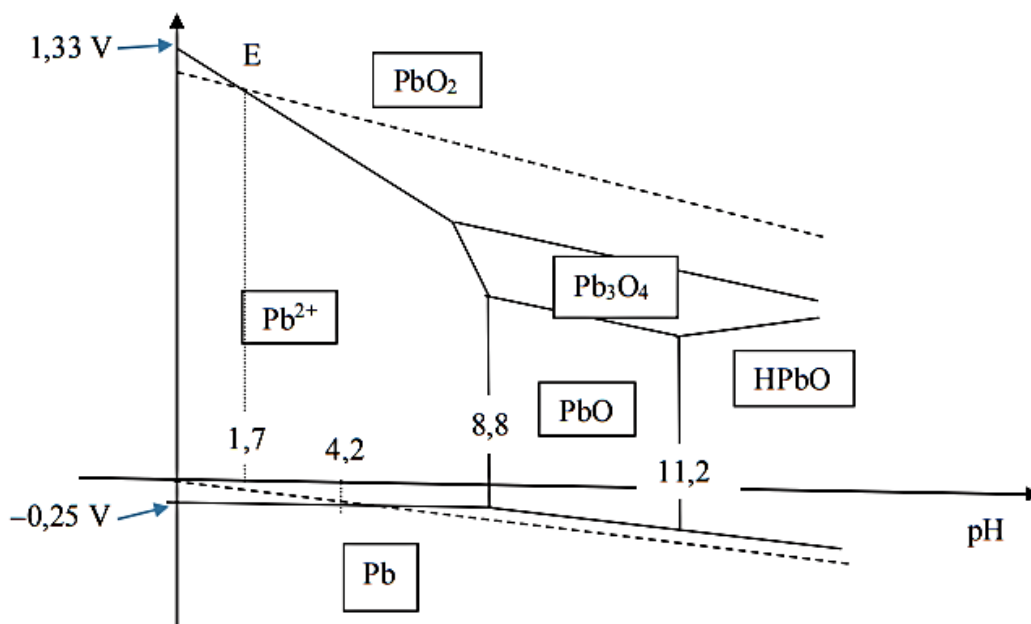
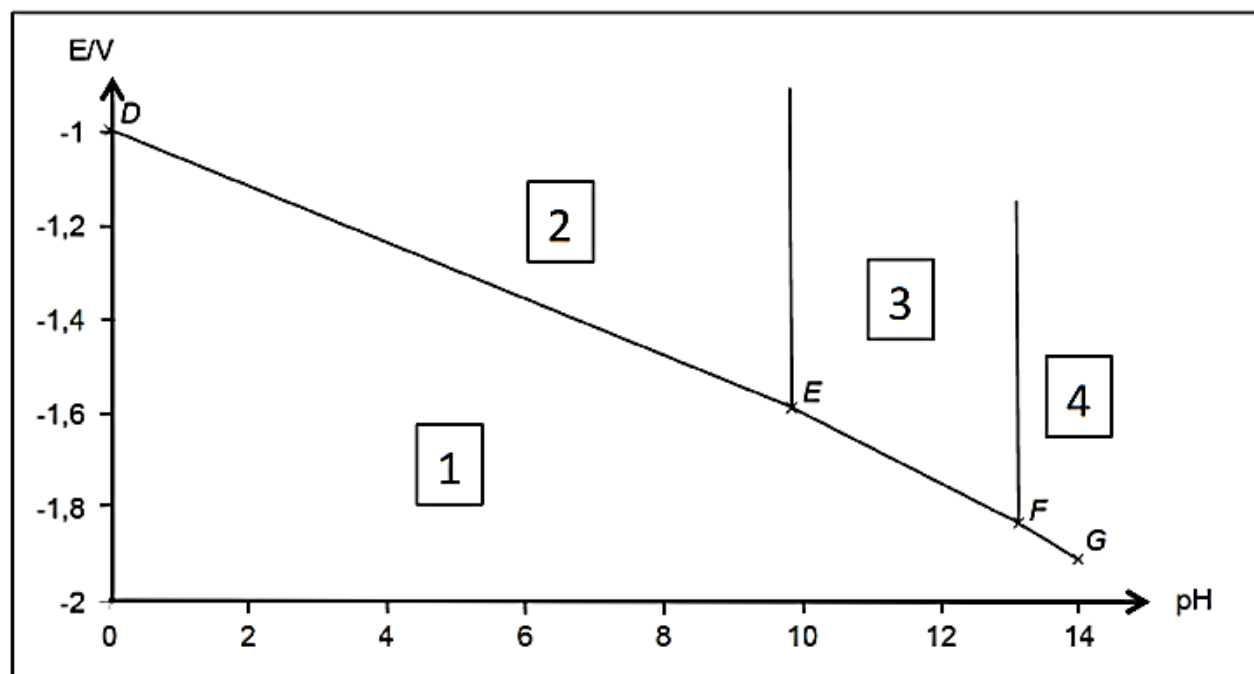


Figure 5 - Diagramme potentiel-pH du plomb
(Par commodité de représentation les échelles ne sont pas respectées.)

3 Diagramme E-pH du Silicium (D'après CCMP MP 2017)

On donne ci-après le diagramme potentiel-pH du système silicium-eau à 298 K. Les espèces présentes sont Si(s) , H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Les coordonnées (pH; E/V) des points remarquables sont les suivantes:

$D(0,0 ; -0,996 \text{ V})$; $E(9,8 ; -1,584 \text{ V})$; $F(13,1 ; -1,832 \text{ V})$ et $G(14,0 ; -1,913 \text{ V})$



6- En justifiant la réponse, affecter à chaque domaine numéroté de 1 à 4 du diagramme l'espèce correspondante.

La droite (DE) a pour équation $E = a + b.pH + c.log(C_2)$, C_2 correspondant à la concentration de l'espèce 2.

7- Déterminer les valeurs de a, b et c.

8- Quelle est la concentration de tracé utilisée pour établir ce diagramme ?

9- En justifiant la réponse, déterminer les pK des constantes d'acidité (qu'on notera pK_{a1} et pK_{a2}) des couples acido-basiques du système étudié.

10- Calculer les pentes des droites (EF) et (FG).

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

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

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

$E^\circ(\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})/\text{Si(s)}) = -0,951 \text{ V}$ à $\text{pH}=0$