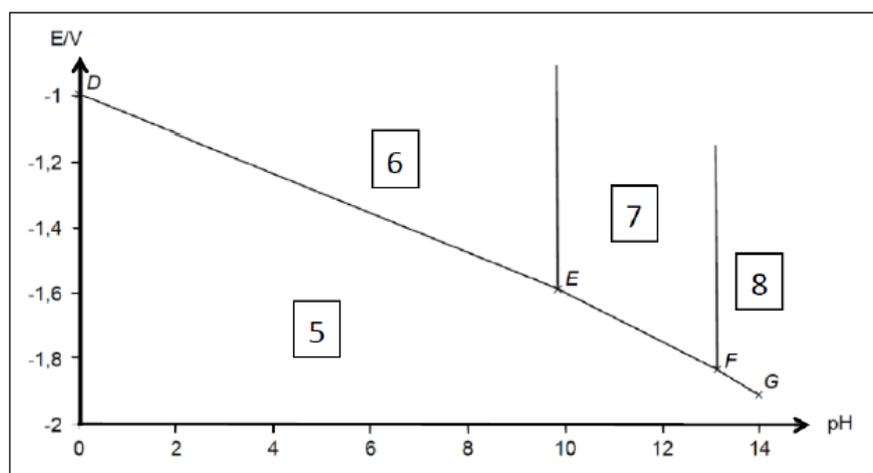


TD 11 Diagrammes potentiel-pH

I Diagramme du silicium

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 $H_2SiO_4^{2-}$. Les coordonnées ($pH; E/V$) des points remarquables sont les suivantes : D(0,0; -0,996 V); E(9,8; -1,584 V); F(13,1; -1,832 V) et G(14,0; -1,913 V).

Donnée : $E^\circ(H_4SiO_4(aq)/Si(s)) = -0,951 V$.



1. En justifiant la réponse, affecter à chaque domaine numéroté de 5 à 8 du diagramme l'espèce correspondante.

La droite (DE) a pour équation $E = a + b.pH + c.log(C_6)$, C_6 correspondant à la concentration de l'espèce 6.

2. Déterminer les valeurs de a, b et c.
3. Quelle est la concentration de tracé utilisée pour établir ce diagramme ?
4. 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.
5. Calculer les pentes des droites (EF) et (FG).

II Contrôle de qualité de l'eau (CCS 2024)

II.A - Étude préliminaire de diagrammes E-pH superposés

La figure 2 ci-dessous représente plusieurs diagrammes E-pH superposés.

- le diagramme E-pH de l'élément manganèse, représenté en ligne pleine, est limité aux espèces chimiques suivantes : $Mn(s)$, $Mn_{(aq)}^{2+}$, $Mn_{(aq)}^{3+}$, $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$;
- le diagramme E-pH simplifié de l'élément iode, représenté en tirets, est limité aux espèces chimiques suivantes : $I_{2(aq)}$, $IO_{3(aq)}^-$ et $I_{(aq)}^-$;
- le diagramme E-pH de l'eau est tracé en pointillés.

Pour les diagrammes E-pH des éléments manganèse et iode, la convention de tracé utilisée est la suivante : sur une frontière, seules les deux formes du couple oxydant-réducteur sont considérées et chaque espèce dissoute contenant le manganèse (ou l'iode) a une concentration de valeur égale à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

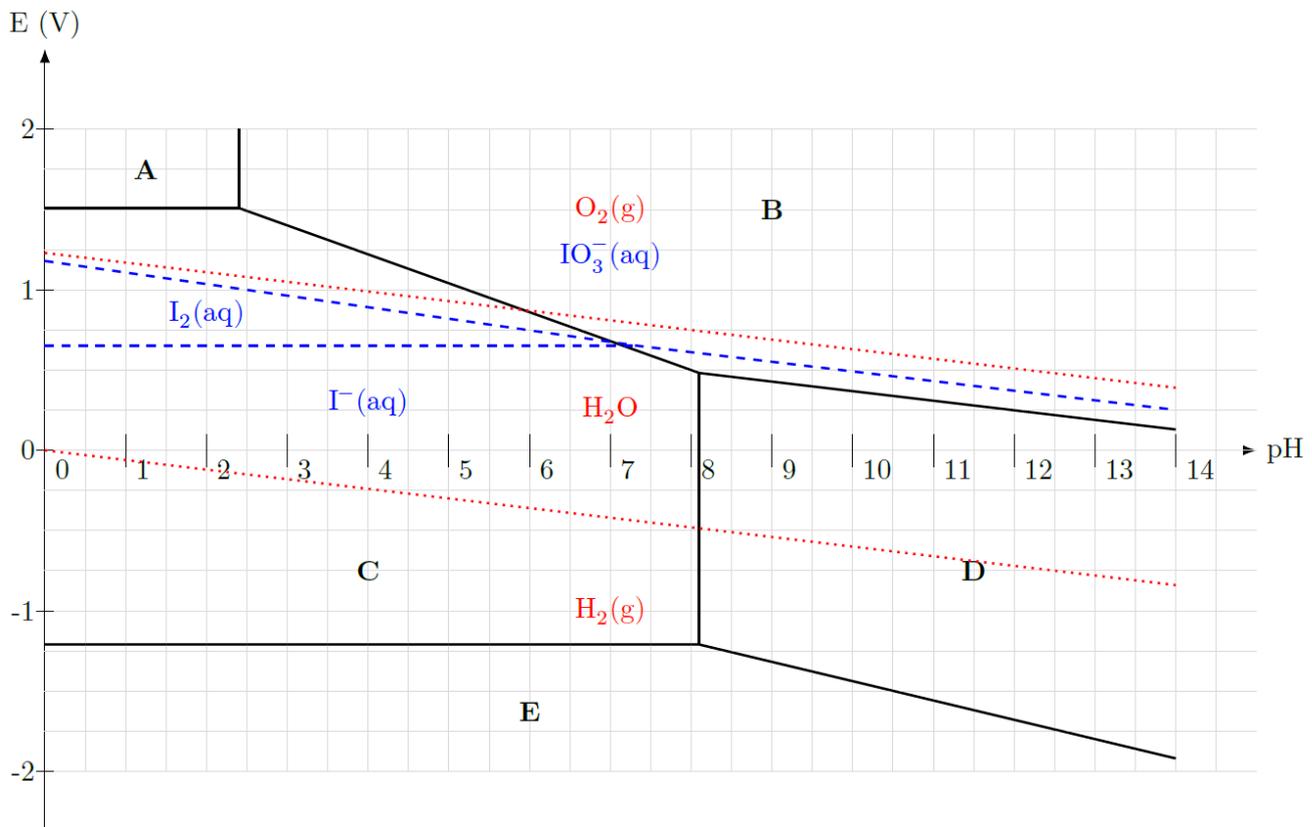


Figure 2 Diagrammes E-pH simplifiés de l'élément manganèse (en ligne pleine), de l'élément iode (en tirets) et de l'eau (en pointillés)

- Q1.** Attribuer, en justifiant la réponse, les différents domaines du diagramme E-pH de l'élément manganèse, repérés par les lettres **A**, **B**, **C**, **D** et **E** (voir figure 2), aux différentes espèces considérées contenant l'élément manganèse.
- Q2.** En utilisant les diagrammes E-pH de la figure 2, identifier quelles sont les espèces, contenant l'élément manganèse, stables dans l'eau en présence de dioxygène dissous.
- Q3.** A quel pH se produit la dismutation du diiode ? Ecrire l'équation de la réaction.

II.B - Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

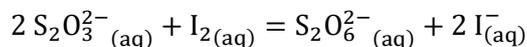
Pour déterminer la concentration en dioxygène dissous dans l'eau, on utilise la méthode de Winkler dont le protocole est décrit ci-après :

Protocole

- **Étape 1** : placer 2,1 g de chlorure de manganèse (II), de la soude en excès sous forme de pastilles solides et un barreau aimanté dans un erlenmeyer de 250 mL. Dans un grand cristallisoir, remplir l'erlenmeyer à ras bord avec l'eau à analyser (le cristallisoir permet de prévenir tout débordement de la solution). Boucher rapidement l'erlenmeyer et éviter de maintenir de l'air à l'intérieur.
- **Étape 2** : agiter jusqu'à dissolution complète des réactifs et attendre environ trente minutes. On observe un précipité brun.
- **Étape 3** : peser 3 g d'iodure de potassium. Verser le contenu de l'erlenmeyer dans un grand béccher contenant de l'acide sulfurique concentré et ajouter très rapidement les 3 g d'iodure de potassium (l'ajout d'acide sulfurique permet de ramener le pH de la solution à une valeur voisine de 1). Homogénéiser et agiter jusqu'à disparition totale du précipité brun et persistance d'une couleur jaune limpide.
- **Étape 4** : prélever un volume $V_0 = 50$ mL de la solution et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_1 = 5 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹. Un indicateur coloré indique la fin du dosage.

- Q4.** Expliquer pourquoi il est nécessaire de se placer initialement (étapes 1 et 2 du protocole) en milieu fortement basique. On pourra justifier la réponse en prenant appui sur les diagrammes E-pH de la figure 2.

- Q5.** Identifier la nature du précipité brun formé et écrire l'équation qui modélise sa formation (étape 2 du protocole). Proposer une explication à la nécessité d'attendre trente minutes.
- Q6.** Écrire les équations qui modélisent les transformations chimiques qui interviennent lors du passage en milieu acide et de l'ajout d'iodure de potassium (étape 3 du protocole). On pourra justifier la réponse en prenant appui sur les diagrammes E-pH de la figure 2.
- Q7.** Expliquer pourquoi l'iodure de potassium est ajouté en large excès.
- Q8.** L'équation de la réaction support du titrage qui intervient lors de l'étape 4 est la suivante :



En déduire que la concentration en dioxygène dissous dans l'eau analysée, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et notée $c(\text{O}_2)$, est donnée par la relation suivante :

$$c(\text{O}_2) = \frac{c_1 V_1}{4V_0}$$

où V_1 désigne le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence et $V_0 = 50 \text{ mL}$ le volume prélevé au début de l'étape 4 du protocole.

- Q9.** Exprimer, en micromoles par kilogramme d'eau, la valeur de la concentration $c(\text{O}_2)$, dans le cas où $V_1 = 8,3 \text{ mL}$. Commenter la valeur obtenue, sachant qu'on considère que la vie marine devient difficile lorsque la valeur de la concentration en dioxygène dissous devient inférieure à 90 micromoles de dioxygène par kilogramme d'eau.

Couples oxydant-réducteur et potentiels standards à 298 K pour $\text{pH} = 0$:

Couple oxydant-réducteur	Valeur du potentiel standard
$\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$	1,51 V
$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	1,23 V
$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	0,62 V
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	0,08 V

Masses molaires

Espèce chimique	Valeur de la masse molaire
Soude (NaOH)	$40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Chlorure de manganèse (II)	$126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Dioxygène (O_2)	$32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Iodure de potassium (KI)	$166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$