

Exercice Diagramme E-pH (centrale TSI 2023)

La solubilité du dioxygène O_2 dans l'eau dépend de la valeur de la pression partielle de O_2 au-dessus de l'eau ainsi que de celle de la température. Le dioxygène dissout O_2 est en permanence consommé par les systèmes chimiques et biologiques. La concentration en dioxygène O_2 dissout est un indicateur de qualité de l'eau. Une eau ne peut servir en irrigation que si la concentration massique en dioxygène dissout est supérieure à $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A – Diagramme E-pH du manganèse

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K pour une concentration molaire totale en espèces dissoutes de $c_T = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On ne considère que les espèces Mn(s) , $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$.

On superpose le diagramme E-pH de l'eau en pointillé.

1. Associer chaque domaine aux espèces chimiques du manganèse en justifiant.
2. Calculer le pH de début d'apparition du précipité $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$.
3. Écrire les demi-équations électroniques associées aux couples de l'eau $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)}$ et $\text{H}_2\text{O(l)}/\text{H}_2(\text{g})$. En déduire les équations des droites $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)}}^{\circ}$ et $E_{\text{H}_2\text{O(l)}/\text{H}_2(\text{g})}^{\circ}$. On suppose qu'aux différentes frontières la pression partielle des gaz est égale à 1 bar.
4. Retrouver la valeur de la pente de la droite frontière séparant le couple $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})/\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$.
5. Déduire par lecture graphique, le potentiel standard $E_{\text{Mn}^{2+}(\text{aq})/\text{Mn(s)}}^{\circ}$ du couple $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})/\text{Mn(s)}$.
6. Discuter de la stabilité dans l'eau des espèces dérivant du manganèse en fonction du pH.

B – Dosage du dioxygène dissout dans l'eau par la méthode de Winkler

Le dosage s'effectue en 3 étapes.

B.1) Première étape

- Remplir une fiole jaugée de volume $V = 250 \text{ mL}$ de l'échantillon d'eau à analyser.
 - Ajouter des pastilles de soude.
 - Ajouter 2,00 g de chlorure de manganèse hydraté ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).
 - Boucher la fiole sans emprisonner d'air et la maintenir sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète des réactifs.
 - Agiter 30 minutes.
 - Observer l'apparition d'un précipité brun.
7. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre les ions manganèse II $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ et les ions hydroxyde $\text{HO}^{-}(\text{aq})$.
 8. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre le composé obtenu et le dioxygène dissout $\text{O}_2(\text{g})$.

B.2) Deuxième étape

- Acidifier l'échantillon jusqu'à $\text{pH} = 1,5$ avec de l'acide chlorhydrique concentré HCl.
 - Ajouter 3,0 g d'iodure de potassium KI.
 - Observer la formation d'un précipité et l'apparition d'une solution limpide orangée.
9. Écrire l'équation de réaction modélisant la dissolution du précipité de $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$ en milieu acide.
10. Écrire l'équation de réaction modélisant la réaction d'oxydoréduction entre les ions $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{I}^-(\text{aq})$ à $\text{pH} = 1,5$ pour former $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})$.

B.3) Troisième étape

- Prélever un volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ de la solution obtenue.
 - Doser cette solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
11. Écrire l'équation de réaction support du titrage entre les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et le diiode I_2 pour former $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et I^- .
12. On repère l'équivalence par un ajout de volume équivalent $V_{\text{eq}} = 5,0 \text{ mL}$ de thiosulfate de sodium. Montrer que la concentration molaire en dioxygène dissout C_{O_2} s'écrit

$$C_{\text{O}_2} = \frac{C_1 V_{\text{eq}}}{4V_0}.$$

13. En déduire la concentration massique c_{O_2} en dioxygène dissout dans l'échantillon. Conclure quant à son utilisation en irrigation.

Données thermodynamiques à 298 K

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- Produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse : $K_s(\text{Mn(OH)}_3) = 10^{-35,6}$
- Potentiel standard du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ = 1,23 \text{ V}$
- Potentiel standard du couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$: $E_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})}^\circ = 0,00 \text{ V}$
- Potentiel standard du couple $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$: $E_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})}^\circ = 0,62 \text{ V}$
- Potentiel standard du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$: $E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})}^\circ = 0,08 \text{ V}$

Masses molaires

- Oxygène : $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Tétrahydrate de chlorure de manganèse : $M(\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}) = 198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Iodure de potassium : $M(\text{KI}) = 166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$