

Le diagramme potentiel-pH présenté en **figure 2** positionne les domaines de prédominances des espèces suivantes : le dioxyde de carbone CO_2 , l'acide formique $HCOOH$ et enfin l'ion méthanoate $HCOO^-$. En pointillés sont repérées les frontières correspondant aux couples oxydant-réducteur de l'eau. On prendra à une température de 298 K :

$$\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V.}$$

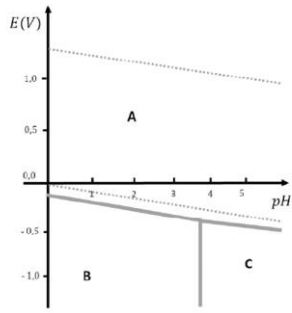


Figure 2 – Diagramme potentiel-pH de l'acide formique

Il est établi avec les conventions suivantes :

- concentration en espèce dissoute : $C_t = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- pression partielle des gaz : $P_{gaz} = P^0 = 1 \text{ bar}$.

Q38. Affecter les espèces dans les domaines repérés **A**, **B** et **C** en détaillant votre raisonnement.

Q39. Déterminer le pKa du couple acide base $HCOOH/HCOO^-$. Justifier votre réponse.

Q40. Déterminer la pente à la frontière entre les espèces **A** et **B**.

Q41. Quelle est la réaction attendue pour une solution aqueuse d'acide formique de $pH = 2,9$?

II Analyse de l'eau captée

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 mg.L^{-1} .

II.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 $c_T = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On ne considère que les espèces $Mn_{(s)}$, $Mn_{(aq)}^{2+}$, $Mn_{(aq)}^{3+}$, $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$.

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

Données thermodynamiques à 298 K

Produit ionique de l'eau

$$K_e = 10^{-14}$$

Produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse

$$K_s(Mn(OH)_3) = 10^{-35,6}$$

Potentiel standard du couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$

$$E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}^0 = 1,23 \text{ V}$$

Potentiel standard du couple $H_2O_{(l)}/H_2_{(g)}$

$$E_{H_2O_{(l)}/H_2_{(g)}}^0 = 0,00 \text{ V}$$

Potentiel standard du couple $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$

$$E_{I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-}^0 = 0,62 \text{ V}$$

Potentiel standard du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

$$E_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}^0 = 0,08 \text{ V}$$

Masses molaires

Oxygène

$$M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$

Tétrahydrate de chlorure de manganèse

$$M(MnCl_2 \cdot 4H_2O) = 198 \text{ g.mol}^{-1}$$

Iodure de potassium

$$M(KI) = 166 \text{ g.mol}^{-1}$$

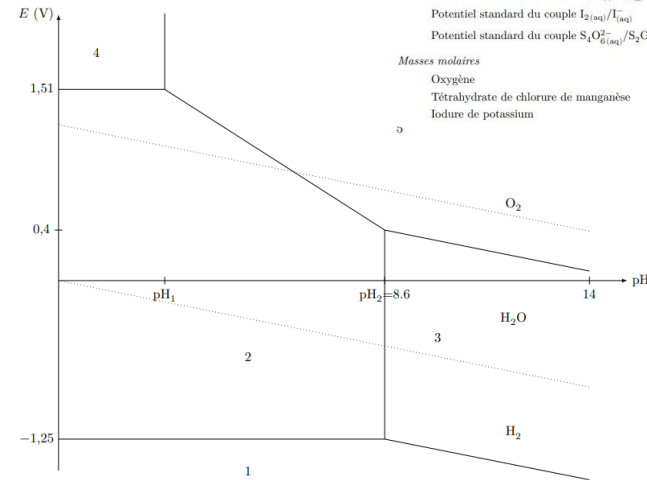


Figure 3

Q 8. Associer chaque domaine aux espèces chimiques du manganèse en justifiant.

Q 9. Calculer le pH de début d'apparition du précipité $Mn(OH)_{3(s)}$.

Q 10. Écrire les demi-équations électroniques associées aux couples de l'eau $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$. En déduire les équations des droites $E_{O_{2(g)}/H_2O_{(l)}}$ et $E_{H_2O_{(l)}/H_{2(g)}}$. On suppose qu'aux différentes frontières la pression partielle des gaz est égale à 1 bar.

Q 11. Retrouver la valeur de la pente de la droite frontière séparant le couple $Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}$.

Q 12. Déduire par lecture graphique, le potentiel standard $E_{Mn^{2+}/Mn_{(s)}}$ du couple $Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}$.

Q 13. Discuter de la stabilité dans l'eau des espèces dérivant du manganèse en fonction du pH.

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

Le dosage s'effectue en 3 étapes.

II.B.1) Première étape

- Remplir une fiole jaugée de volume $V = 250$ mL de l'échantillon d'eau à analyser.
- Ajouter des pastilles de soude.
- Ajouter 2,00 g de chlorure de manganèse hydraté ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$).
- 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.

Q 14. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre les ions manganèse II $Mn_{(aq)}^{2+}$ et les ions hydroxyde $HO_{(aq)}^-$.

Q 15. Écrire l'équation de réaction modélisant la transformation chimique entre le composé obtenu et le dioxygène dissout $O_{2(g)}$.

II.B.2) Deuxième étape

- Acidifier l'échantillon jusqu'à $pH = 1,5$ 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.

Q 16. Écrire l'équation de réaction modélisant la dissolution du précipité de $Mn(OH)_{3(s)}$ en milieu acide.

Q 17. Écrire l'équation de réaction modélisant la réaction d'oxydoréduction entre les ions $Mn_{(aq)}^{3+}$ et $I_{(aq)}^-$ à $pH = 1,5$ pour former $Mn_{(aq)}^{2+}$ et $I_{2(aq)}$.

II.B.3) Troisième étape

- Prélever un volume $V_0 = 50$ mL de la solution obtenue.
- Doser cette solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,5 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹.

Q 18. Écrire l'équation de réaction support du titrage entre les ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ et le diiode I_2 pour former $S_4O_6^{2-}$ et I^- .

Q 19. On repère l'équivalence par un ajout de volume équivalent $V_{eq} = 5,0$ mL de thiosulfate de sodium. Montrer que la concentration molaire en dioxygène dissout C_{O_2} s'écrit

$$C_{O_2} = \frac{C_1 V_{eq}}{4V_0}$$

Q 20. En déduire la concentration massique c_{O_2} en dioxygène dissout dans l'échantillon.

Devoir_cours_23 Nom :

Prénom :

TSI2