

Nom(s) et prénom(s) :

**DEVOIR EN TEMPS LIBRE N°16**  
**A rédiger seul ou en groupe de 2 ou 3**  
**A rendre le jeudi 13 mars 2025 au plus tard**

**Exercice 1 : DIAGRAMMES E-PH**

Il existe de nombreuses méthodes pour déterminer la concentration en dioxygène dissous dans l'eau (chimique, électrochimique, chromatographie en phase gazeuse). La méthode la plus précise est la méthode de Winkler qui est considérée comme la référence universelle.

Données :

$Mn(OH)_2(s)$  :  $pK_S = 12,5$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$

$Mn(OH)_3(s)$  :  $pK_S = 35,3$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$

produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$

$E^\circ(H^+/H_2) = 0,00\text{ V}$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$

$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23\text{ V}$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$

$R = 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

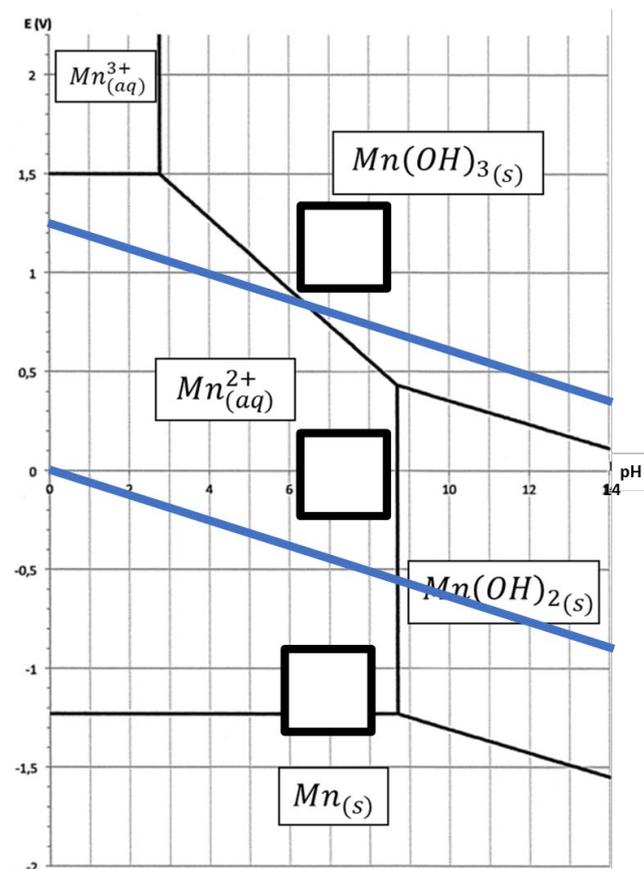
On considère que  $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06\text{ V}$

$M_{O_2} = 32,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Partie A : Étude du diagramme potentiel-pH du manganèse Mn**

Les conventions de tracé du diagramme potentiel-pH du manganèse représenté ci-contre sont les suivantes :

- la concentration totale des espèces en solution contenant du manganèse vaut  $1,0\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- 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.



**A-1-** Justifier la position relative dans le diagramme E-pH des espèces à base de l'élément manganèse Mn.

**A-2-** Calculer théoriquement le pH limite de précipitation de  $Mn(OH)_3(s)$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  et vérifier la cohérence du résultat avec le diagramme potentiel pH du manganèse.

**A-3-** A l'aide du diagramme E-pH, déterminer la valeur du potentiel standard du couple  $Mn^{2+}_{(aq)} / Mn_{(s)}$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

**A-4-** Calculer théoriquement la valeur de la pente du segment délimitant les domaines de stabilité de  $Mn(OH)_3(s)$  et  $Mn^{2+}_{(aq)}$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

**A-5-** Placer sur le diagramme ci-dessus les domaines des espèces des couples de l'eau.

**A-6-** Conclure sur les espèces du manganèse stables en présence de dioxygène dissous et les espèces susceptibles de réagir en présence de dioxygène dissous dans l'eau.

**Partie B : Dosage du dioxygène dissous dans l'eau**

On souhaite analyser l'eau d'un aquarium en suivant la méthode de Winkler.

Indication : Il est conseillé de s'aider du diagramme E-pH pour suivre les différentes étapes du protocole.

Devoir d'entraînement

PSI – PSI\* - Année 2024-2025

## Document 1 – Mode opératoire pour la préparation des échantillons et le dosage par la méthode de Winkler

**1<sup>ère</sup> étape** : Dans un erlenmeyer de 250 mL muni d'un barreau aimanté contenant environ 200 mL de l'échantillon d'eau à analyser, ajouter aussitôt 2,0 g de chlorure de manganèse (II)  $\text{MnCl}_2$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $2 \text{Cl}^-$ ). Introduire avec précaution 700 mg d'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ). Finir de remplir à ras bord l'erlenmeyer avec l'eau à analyser. Boucher rapidement sans emprisonner d'air et agiter pendant 30 min.

*Observation expérimentale* : Formation instantanée d'un précipité blanc. Puis, après 30 min d'agitation, observation d'un solide brun dans l'erlenmeyer.

**2<sup>ème</sup> étape** : Ouvrir l'erlenmeyer et ajouter goutte à goutte et sous agitation une solution d'acide sulfurique concentrée jusqu'à pH acide.

*Observation expérimentale* : Disparition de tout le précipité, la solution prend une teinte jaune-orangée.

*Modélisation de la transformation* :  $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{aq}) + 3 \text{H}^+(\text{aq}) = \text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

**3<sup>ème</sup> étape** : Ajouter sous agitation 3,0 g d'iodure de potassium  $\text{KI}$  ( $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ ).

*Observation expérimentale* : Disparition de la teinte jaune-orangée de la solution et apparition d'une coloration brune.

*Modélisation de la transformation* :  $2 \text{Mn}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$

**4<sup>ème</sup> étape** : Titrer un volume  $V_0 = 250$ , mL de la solution contenue dans l'erlenmeyer par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $2 \text{Na}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en utilisant de l'empois d'amidon comme indicateur coloré.

*Résultat expérimental* : Le volume de solution titrante versé à l'équivalence est égal à  $V_{eq} = 10,0 \text{ mL}$ .

**B-1-** Indiquer dans quel domaine de pH l'oxydation du manganèse au degré +II peut être réalisée par le dioxygène dissous. Expliquer ce qu'il se passe au cours de la 1<sup>ère</sup> étape du protocole en détaillant les équations des réactions modélisant les transformations chimiques ayant lieu au cours de la 1<sup>ère</sup> étape. On admettra que ces réactions sont toutes quasi-totales, que  $\text{NaOH}$  est en excès et que le dioxygène est en défaut.

**B-2-** Justifier la décision expérimentale de travailler avec un erlenmeyer bouché.

L'intérêt de cette première étape est donc de consommer tout le dioxygène dissous dans l'échantillon d'eau à analyser. A l'issue de la 1<sup>ère</sup> étape, on se retrouve avec un précipité. Ce précipité est acidifié lors de la seconde étape pour conduire à la formation de  $\text{Mn}^{3+}$ . Lors de la 3<sup>ème</sup> étape, les ions  $\text{Mn}^{3+}$  réagissent avec les ions iodure en excès ; la réaction est quasi-totale. Enfin, la 4<sup>ème</sup> étape de la méthode est le dosage du diiode  $\text{I}_2$  formé dans la 3<sup>ème</sup> étape par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . L'équation de la réaction de titrage est alors :  $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$

**B-3-** En exploitant le volume équivalent obtenu à l'issue de la quatrième étape et en vous aidant des informations du **document 2** répondre à la problématique suivante « Faut-il réapprovisionner l'eau de l'aquarium en dioxygène ? ».

## Document 2 – Quelques informations utiles

### Détermination de la qualité d'une eau

Pour conclure sur le dosage par la méthode de Winkler, il faut exploiter le volume équivalent pour calculer :

- Dans un premier temps, la quantité de matière de diiode  $\text{I}_2$  dosé lors de la 4<sup>ème</sup> étape ;
- Dans un second temps, la quantité de matière d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  présent à l'issue de la 2<sup>ème</sup> étape ;
- Enfin, la concentration en dioxygène dissout dans l'eau analysée.

### Vie aquatique et besoins en dioxygène

Le tableau ci-dessous présente le lien entre le taux de dioxygène dissous dans l'eau et la conséquence sur la vie aquatique dans un aquarium.

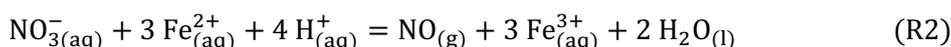
Plus de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Entre 3 et $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Entre 1 et $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Inférieur à $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Développement normal	Développement perturbé	Vie en difficulté	Asphyxie

## Exercice 2 : AZOTE ET PHOSPHORE (EXERCICE A FAIRE SANS CALCULATRICE)

L'azote et le phosphore sont les deux premiers éléments de la famille des pnictogènes, située à la quinzième colonne du tableau périodique. Ce sujet s'intéresse à quelques-uns de leurs composés.

### Partie A – Titration des ions nitrate dans un engrais

La teneur en éléments nutritifs des engrais chimiques est quantifiée par le symbole NPK, où N représente des composés de l'azote, P des composés du phosphore et K des composés du potassium. On trouve dans ces engrais des ions nitrate  $\text{NO}_3^-$ , qu'on cherche à titrer. Pour ce faire, sous une hotte bien ventilée, on mélange une masse  $m = 400 \text{ mg}$  d'engrais liquide,  $5 \text{ mL}$  d'acide sulfurique concentré et  $V_1 = 30,0 \text{ mL}$  d'une solution de sel de Mohr contenant des ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  à la concentration  $c_1 = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le mélange est chauffé à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Il se produit alors la réaction totale (R2). Les ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  sont introduits en excès.

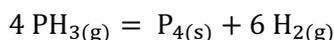


Les ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium ( $2 \text{K}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )<sub>(aq)</sub> de concentration  $c_2 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'équivalence est repérée pour un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution titrante. Les couples en jeu pour ce titrage sont  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

- Q1.** Proposer un schéma de Lewis pour l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  (l'azote est l'atome central et il n'y a aucune liaison entre atomes d'oxygène).
- Q2.** Déterminer, à  $298 \text{ K}$ , la constante d'équilibre de la réaction (R2) et commenter la valeur obtenue.
- Q3.** Etablir l'équation de la réaction (R3) support du titrage des ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  restants.
- Q4.** En déduire l'expression de la quantité  $n_1$  d'ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$  restant dans le mélange à l'issue de la réaction (R2) en fonction de  $c_2$  et  $V_2$ , puis calculer  $n_1$ .
- Q5.** Exprimer littéralement la quantité de matière d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction de  $n_1$ ,  $c_1$  et  $V_1$  puis réaliser l'application numérique.
- Q6.** En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais utilisé.

### Partie B – Cinétique de décomposition de la phosphine

On étudie la décomposition de la phosphine  $\text{PH}_3$  selon la réaction d'équation (R1) :



A  $t = 0$ , on introduit une quantité  $n_0$  de phosphine et une quantité connue de catalyseur dans un réacteur indéformable, initialement vide, de volume  $V$  et maintenu à la température  $T = 800 \text{ K}$  pendant toute la durée de l'expérience. On mesure alors l'évolution temporelle de la pression totale  $P$  dans le réacteur. Les gaz sont modélisés par des gaz parfaits.

- Q7.** Dresser un tableau d'avancement pour la réaction (R1) en indiquant une ligne pour l'état initial et une ligne à un état d'avancement  $\xi$  quelconque.
- Q8.** Etablir l'équation ci-dessous liant la pression initiale  $P_0$  dans le réacteur, la pression totale  $P$  à l'instant  $t$ , et la pression partielle  $P_{\text{PH}_3}$  en phosphine à l'instant  $t$  :  $P_{\text{PH}_3} = 3P_0 - 2P$
- Q9.** En déduire l'expression de la concentration molaire en phosphine  $C_{\text{PH}_3}$  dans la phase gazeuse en fonction, entre autres, de la pression totale  $P$  et de la pression initiale  $P_0$ .

Grâce à la relation précédente, on établit les tracés de la figure 2 et les régressions linéaires associées.

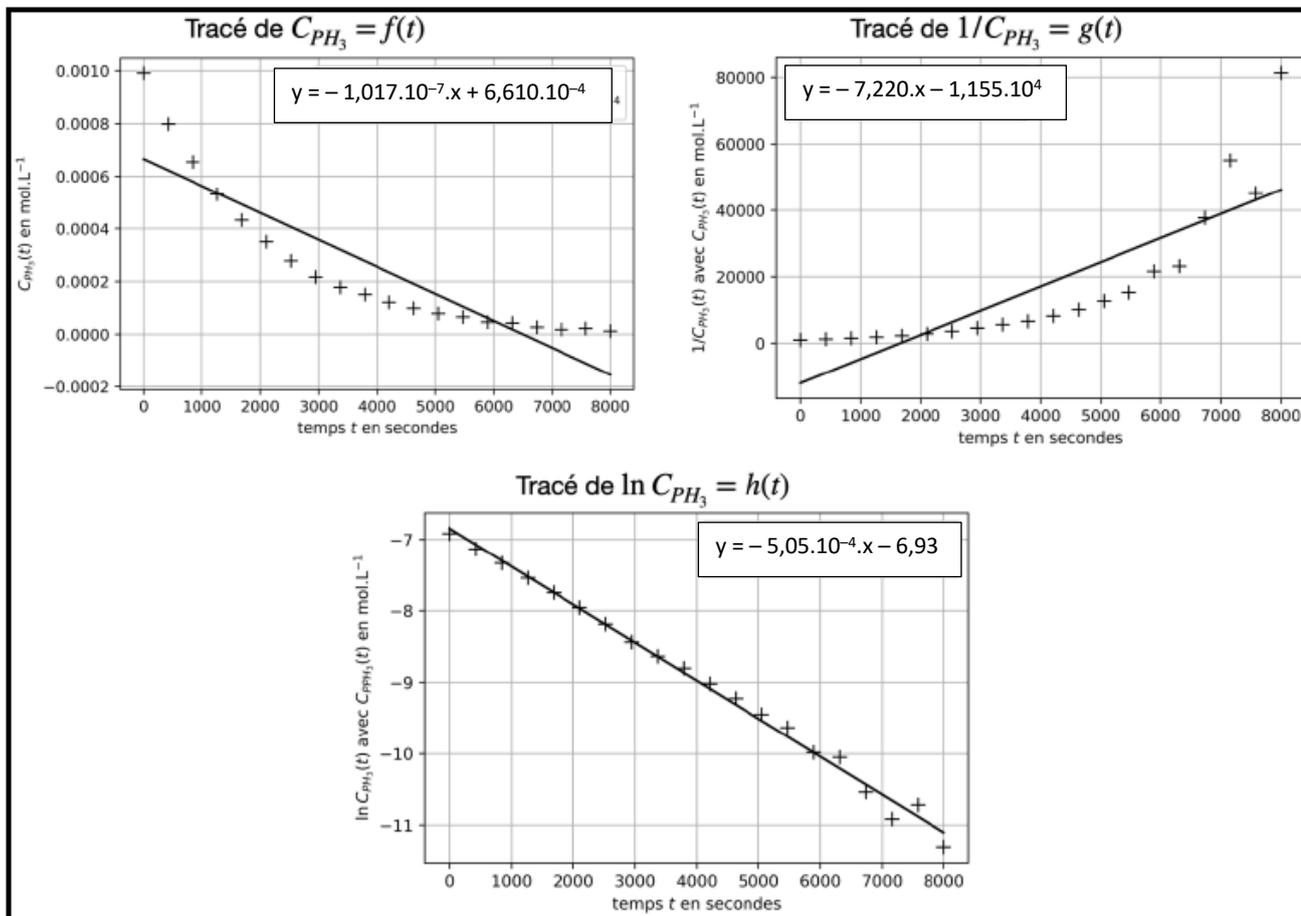


Figure 2

- Q10.** En vous basant sur la Figure 2, montrer que la décomposition de la phosphine obéit à une loi de vitesse d'ordre 1, et établir une relation entre les concentrations molaires  $C_{PH_3}(t)$  et  $C_0 = C_{PH_3}(t = 0)$ , le temps  $t$  et la constante de vitesse  $k$  associée à (R1). Déterminer la valeur de  $k$ .
- Q11.** Etablir l'expression littérale du temps  $\tau$  nécessaire à la décomposition de 90 % de la phosphine dans les conditions de l'expérience en fonction de  $k$ . Evaluer  $\tau$  en secondes.

**Données pour l'exercice n°2 :**

Les applications numériques seront réalisées avec les valeurs approchées suivantes :

- $\ln 10 \approx 2,3$
- $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$  à 298 K

Masse molaire de l'ion nitrate :  $M_{NO_3^-} = 62 \text{ g.mol}^{-1}$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à  $pH = 0$  et à 298 K :

	$Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$	$NO_3^-_{(aq)}/NO_{(g)}$
$E^\circ / V$	0,77	0,97