

Problème 1 : Dosage du dioxygène dissous : méthode de Winkler

On étudie dans ce problème une méthode de mesure du taux de $O_{2(aq)}$ dans l'eau, utilisant du manganèse au degré d'oxydation II.

La figure 1 représente les diagrammes de Pourbaix du manganèse (Mn) et de l'eau. Pour le cas de Mn, les espèces considérées sont :

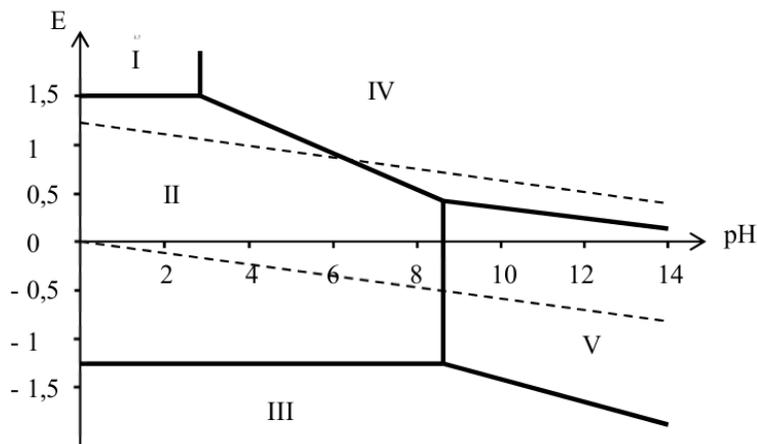
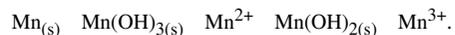


Fig. 1 : Diagrammes de Pourbaix du manganèse (en traits pleins) et de l'eau (en traits interrompus) à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avec équirépartition de l'élément Mn à la frontière entre les domaines de deux espèces dissoutes. Les potentiels sont donnés en V. Les frontières verticales sont respectivement à $\text{pH} = 2,8$ et $\text{pH} = 8,6$.

Données :

Potentiels standard à 298 K : $E^\circ(I_{2(aq)}/I^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$; $E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) = 1,23 \text{ V}$

Masses molaires : $M(MnCl_2(H_2O)_4) = 198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(KI) = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(NaOH) = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On prendra $RT \ln(x)/\mathcal{F} = 0,059 \log(x)$ et $\text{p}K_e = 14,0$.

I Étude du diagramme

- I.1.** (a) Préciser le nombre d'oxydation de l'élément Mn dans chacune des formes envisagées. En déduire quelles sont les espèces qui correspondent à chacun des domaines numérotés de I à IV. Préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
- (b) Déterminer, par calcul, la pente de la frontière entre les domaines II et IV.
- (c) Déduire du diagramme la valeur du produit de solubilité de $Mn(OH)_{2(s)}$

(d) Déduire du diagramme des valeurs approchées des potentiels standard des couples :

- Mn^{3+}/Mn^{2+}
- $Mn^{2+}/Mn_{(s)}$,
- $Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}$,

I.2. Rappeler les deux $\frac{1}{2}$ -équations « rédox » traditionnellement associées à l'eau. En déduire les équations des droites qui délimitent le domaine de stabilité de l'eau, avec la convention habituelle aux frontières : $P(O_{2(g)}) = 1 \text{ bar}$ et $P(H_{2(g)}) = 1 \text{ bar}$ à 298 K.

On s'intéresse dans ce problème au dioxygène dissous $O_{2(aq)}$ mais on considérera par la suite que les conclusions qualitatives sur les réactions faisant intervenir O_2 sont les mêmes selon qu'on étudie le diagramme avec $O_{2(g)}$ ou $O_{2(aq)}$: on utilisera donc le diagramme de la figure 1.

- I.3.** (a) Lorsqu'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux. Identifier le gaz.
- (b) Avec la même expérience effectuée en milieu basique (vers $\text{pH} = 11$), on n'observe aucun dégagement gazeux. Proposer une explication sachant que parmi les espèces solides, seul $Mn_{(s)}$ est conducteur.

II Première étape

On remplit de l'eau à doser un flacon de 250 mL. On ajoute environ 4 g de soude $NaOH_{(s)}$ et 2,000(5) g de chlorure de manganèse tétrahydraté $MnCl_2(H_2O)_4$.

- II.1.** Écrire le bilan de la réaction chimique entre la soude et le manganèse au degré d'oxydation II. Estimer le pH de la solution obtenue et justifier brièvement que la réaction est totale.
- II.2.** Écrire le bilan de la réaction chimique entre le produit de la réaction précédente et le dioxygène dissous dans l'eau. Justifier l'utilisation de la soude.
- II.3.** Calculer la constante de cette réaction en utilisant les valeurs de la question **I.1d** et commenter.
- II.4.** Justifier brièvement qu'on utilise un flacon comme celui représenté sur la figure ci-contre, rempli jusqu'à la limite du bouchon plutôt qu'une fiole jaugée traditionnelle.

**III Deuxième étape**

On ouvre le flacon après environ 30 min, on verse son contenu dans un erlenmeyer et on ajoute immédiatement un peu d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré et 1,000(5) g d'iodure de potassium KI.

- III.1.** Sous quelle forme se trouve principalement l'élément Mn après l'addition d'acide sulfurique ? Écrire le bilan de la réaction qu'on observe alors avec les ions iodure I^- . Calculer sa constante en utilisant les valeurs de la question **I.1d** et commenter.
- III.2.** En fait le diiode est peu soluble dans l'eau mais soluble dans une solution contenant des ions iodure. On obtient alors un ion complexe I_3^- . En déduire la véritable équation bilan à prendre en compte. On obtient une solution limpide et de couleur jaune.

IV Troisième étape

On prélève alors un volume $V_0 = 100,0(5)$ mL de cette solution et on la dose par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c = 1,500(5) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On utilise du thiodène comme indicateur coloré qui prend une teinte bleue en présence de I_2 .

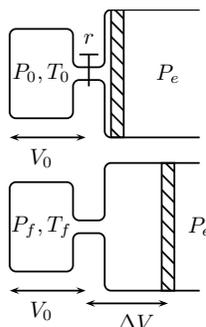
- IV.1.** Un dosage effectué en hiver donne un volume à l'équivalence $V_{\text{eq}} = 15,3(5)$ mL. Déterminer la concentration en $\text{O}_{2(\text{aq})}$ dissous. On précisera son imprécision relative.
- IV.2.** Les quantités de $\text{Mn}(\text{Cl})_2$ et KI introduites initialement étaient-elles suffisantes ?
- IV.3.** Le même dosage effectué en été donne une concentration de $[\text{O}_{2(\text{aq})}] = 4,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec une imprécision relative de 3%. Commenter.

Exercice 1 : Détentes de gaz

On considère un gaz parfait initialement contenu dans une enceinte de volume V_0 , à la température T_0 et à la pression P_0 . L'enceinte peut communiquer, par un robinet r , avec un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement, de masse négligeable, le séparant de l'atmosphère dans laquelle règne la pression $P_e < P_0$ uniforme et stationnaire. Les parois sont athermanes.

On ouvre le robinet et on laisse le système évoluer. À l'équilibre, le volume occupé par le gaz est $V_0 + \Delta V$.

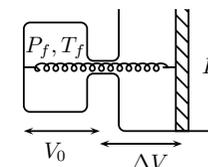
- (a) Déterminer la pression finale P_f . En déduire une relation entre les volumes $V_0, \Delta V$ et les rapports $P_e/P_0, T_f/T_0$.
- (b) Déterminer le travail reçu par le gaz lors de la détente, considérée brutale.
- (c) En déduire, par un bilan énergétique, les rapports T_f/T_0 et $\Delta V/V_0$ en fonction du rapport P_e/P_0 et du coefficient γ .



- On reprend dans cette question la même détente de P_0 à P_f mais un opérateur agit sur le piston pour que son déplacement soit infiniment lent.
 - Déterminer les nouvelles valeurs des rapports $\Delta V/V_0$ et T_f/T_0 en fonction de P_e/P_0 et γ .
 - Déterminer également le travail W_{op} exercé par l'opérateur et vérifier son signe.

- On reprend à nouveau la détente brutale du 1 de P_0 à P_f mais le piston est maintenant retenu par un ressort de raideur k , d'élongation initialement nulle avant ouverture du robinet et de capacité thermique négligeable. On désigne par S l'aire du piston.

Déterminer l'équation vérifiée par le rapport $\Delta V/V_0$ à l'équilibre final. On l'exprimera en fonction de γ , du rapport P_e/P_0 , et d'un terme, dont on vérifiera qu'il est sans dimension, faisant intervenir entre autres k et S .



- (a) Calculer les variations d'entropie correspondant aux transformations des questions 1 et 1.
- (b) Déterminer le signe de ces deux expressions. Commenter.

Correction du problème 1

I Étude du diagramme

I.1. (a) On a $n.o.(Mn) = 0$, $n.o.(Mn^{2+}) = +II$, $n.o.(Mn(OH)_2) = II$, $n.o.(Mn^{3+}) = III$, $n.o.(Mn(OH)_3) = III$. Pour les espèces solides, il s'agit d'un domaine d'existence, et d'un domaine de prédominance pour Mn^{2+} .

(b) Pour la frontière entre Mn^{2+} et $Mn(OH)_3(s)$, on a la $\frac{1}{2}$ -équation redox :



avec le potentiel de Nernst :

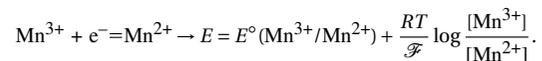
$$E = E^\circ(Mn(OH)_3(s)/Mn^{2+}) + \frac{RT}{\mathcal{F}} \log \frac{h^3}{[Mn^{2+}]},$$

de pente $-0,18V/pH$.

(c) À la frontière entre Mn^{2+} et $Mn(OH)_2(s)$, le produit de solubilité est vérifié et $[Mn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On a donc, puisque $[OH^-] = 10^{-14+8,6}$:

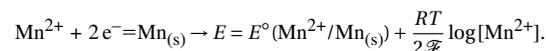
$$[Mn^{2+}][OH^-]^2 = K_s \rightarrow pK_s = 12,8. \quad (1)$$

(d) • On a la $\frac{1}{2}$ -équation redox et l'expression du potentiel de Nernst suivants :



À la frontière, $[Mn^{3+}] = [Mn^{2+}]$ et donc : $E^\circ(Mn^{3+}/Mn^{2+}) = E \approx 1,50V$.

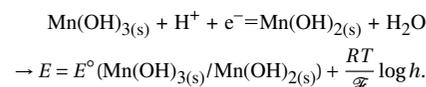
• On a cette fois :



À la frontière, $[Mn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et donc :

$$E^\circ(Mn^{2+}/Mn(s)) = E - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log [Mn^{2+}] \approx -1,19V.$$

• Enfin, en prenant garde d'équilibrer la $\frac{1}{2}$ en milieu acide :



On a donc $E = E^\circ(Mn(OH)_3(s)/Mn(OH)_2(s))$ quand $pH = 0$,

$$E^\circ(Mn(OH)_3(s)/Mn(OH)_2(s)) = E \approx 0,8V$$

(e)

I.2. On a :

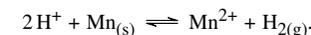
$$\begin{aligned} \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2e^- + 2H^+ &= H_2O & E &= E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log \sqrt{P(O_{2(g)})} h^2 \\ & & &\approx E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) - 0,06pH. \end{aligned}$$

et

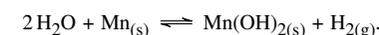
$$\begin{aligned} H^+ + e^- &= \frac{1}{2} H_{2(g)} & E &= E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \log \sqrt{P(O_{2(g)})} h^2 \\ & & &\approx 1,23V - 0,06pH, \end{aligned}$$

pour $E^\circ(O_{2(g)}/H_2O) = 1,23V$ et $\log(P(O_{2(g)})) = 0$.

I.3. (a) Le manganèse solide et l'eau ont des domaines disjoints, on observe la production de $H_{2(g)}$ par réduction de H_2O selon (en milieu acide) :



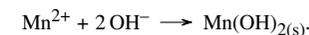
(b) En milieu basique, on observe plutôt :



Néanmoins on peut imaginer qu'une couche de $Mn(OH)_2(s)$ se forme en surface du métal, qui le protège de toute réduction ultérieure par l'eau.

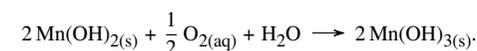
II Première étape

II.1. En milieu basique, on observera :



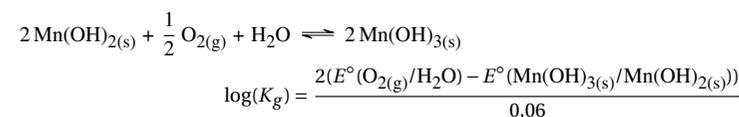
On a introduit 4g de $NaOH(s)$, soit $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$. On a donc un grand excès par rapport aux $1,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de Mn. En supposant la réaction totale, il reste $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de OH^- dans 250 mL, soit une concentration de $3,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de OH^- et donc $pH = 13,5$. On est très loin du domaine de prédominance de Mn^{2+} : il est donc présent en quantité négligeable et l'hypothèse de réaction totale était bien légitime.

II.2. Les domaines de $O_{2(aq)}$ (ou $O_{2(g)}$) et $Mn(OH)_2(s)$ sont disjoints : on observe donc :



En milieu suffisamment acide, les domaines de O_2 et Mn^{2+} ont une intersection non nulle et la réaction ne se serait pas produite.

II.3. On calcule la constante en utilisant les potentiels standard connus, ie avec $O_{2(g)}$:

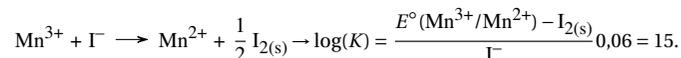


Avec les valeurs des potentiels standard connues, on calcule une constante $K_g = 10^{(1,23-0,8)/0,06} = 2,15 \cdot 10^{38}$ La réaction sera totale.

- II.4. Une fiole jaugée remplie au trait de jauge contient toujours de l'air dans son col. La dissolution du $O_{2(g)}$ dans la solution au cours des manipulations (assez longues car certaines réactions sont lentes) fausserait la mesure.

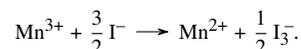
III Deuxième étape

- III.1. L'acidification ramène le $Mn(OH)_{3(s)}$ sous forme aqueuse Mn^{3+} . Les domaines de Mn^{3+} et I^- sont disjoints et on observe :



Cette réaction sera ici aussi totale.

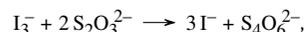
- III.2. On observera plutôt :



La constante est alors différente puisqu'il faut prendre en compte celle de l'équilibre $I_{2(s)} + I^- = I_3^-$. Néanmoins elle est très élevée et ne modifie pas la conclusion précédente.

IV Troisième étape

- IV.1. On observe enfin la réaction :



totale elle aussi au vu de la différence des potentiels standard des couples participant. À l'équivalence, on aura donc :

$$c_{I_3^-} V_0 = \frac{c_{Veq}}{2}.$$

Or les réactions précédentes permettent de relier :

$$c_{I_3^-} = \frac{c_{Mn^{3+}}}{2} = \frac{c_{Mn(OH)_{3(s)}}}{2} = \frac{4c_{O_2(aq)}}{2} = 2c_{O_2(aq)} \rightarrow c_{O_2(aq)} = \frac{c_{I_3^-}}{4} = \frac{c_{Veq}}{4V_0} = 5,7(2) \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

La source principale d'imprécision étant bien évidemment les 3% sur le volume à l'équivalence.

- IV.2. Il fallait introduire des quantités de $Mn(Cl)_{2(s)}$ et KI quatre fois plus grande que la quantité de $O_{2(aq)}$ contenu dans le flacon, soit supérieures à $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. On vérifie que c'est bien le cas.

- IV.3. Les deux mesures diffèrent de plus de 3% qui est leur imprécision relative commune. Elles sont donc incompatibles : la concentration en $O_{2(aq)}$ varie en effet selon la saison, en raison d'une activité biologique aquatique différente.

Correction de l'exercice 1

1. (a) L'équilibre du piston à l'état final assure $P_f = P_e$. La conservation du nombre de moles de gaz parfait assure alors : $\frac{P_f(V_0 + \Delta V)}{T_f} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$.

- (b) Le gaz est soumis à la pression extérieure stationnaire P_e : il reçoit donc le travail $W = -P_e \Delta V$.

- (c) Le premier principe appliqué au gaz parfait assure alors, pour une transformation adiabatique où $Q = 0$:

$$\Delta U = nC_{vm} \Delta T = W = -P_e \Delta V \rightarrow \frac{P_0 V_0}{RT_0} \frac{R}{\gamma - 1} (T_f - T_0) = -P_e \Delta V$$

$$\frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left(\frac{T_f}{T_0} - 1 \right) = -P_e V_0 \left(\frac{P_0 T_f}{P_e T_0} - 1 \right) \rightarrow \frac{T_f}{T_0} = \frac{(\gamma - 1) \frac{P_e}{P_0} + 1}{\gamma}.$$

Comme $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{P_0}{P_e} \frac{T_f}{T_0} - 1$ (relation des gaz parfaits), on en déduit $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{P_0}{P_e} \frac{1}{\gamma}$.

2. (a) La transformation est adiabatique et réversible car infiniment lente. Elle est donc isentropique. On est en présence d'un gaz parfait, de coefficients γ constant, subissant une transformation isentropique : on lui applique donc la loi de Laplace pour obtenir :

$$P_e (V_0 + \Delta V)^\gamma = P_0 V_0^\gamma \rightarrow \frac{\Delta V}{V_0} = \left(\frac{P_0}{P_e} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \quad P_e^{1-\gamma} T_f^\gamma = P_0^{1-\gamma} T_0^\gamma \rightarrow \frac{T_f}{T_0} = \left(\frac{P_0}{P_e} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}.$$

- (b) Le plus simple est ici d'utiliser le premier principe : le gaz est soumis au travail de l'opérateur W_{op} et à celui de l'atmosphère $-P_e \Delta V$. On obtient donc :

$$\Delta U = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left(\frac{T_f}{T_0} - 1 \right) = W = W_{op} - P_e \Delta V \rightarrow W_{op} = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left(\left(\frac{P_e}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) + \underbrace{P_e V_0 \left(\left(\frac{P_0}{P_e} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right)}_{= P_0 V_0 \left(\left(\frac{P_e}{P_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - \frac{P_e}{P_0} \right)}$$

$$W_{op} = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left(\gamma \frac{P_e}{P_0} \frac{\gamma-1}{\gamma} - 1 - (\gamma - 1) \frac{P_e}{P_0} \right).$$

On peut vérifier son signe en étudiant la fonction $f : x \rightarrow \gamma x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1$ de dérivées successives $f'(x) = (\gamma - 1)x^{-\frac{1}{\gamma}}$ et $f''(x) = -\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right)x^{-\frac{1+\gamma}{\gamma}}$. La courbe représentative de cette fonction est en effet convexe puisque $f''(x) < 0 \forall x$ et donc en dessous de toute tangente, en particulier celle en $x = 1$ d'équation $(\gamma - 1)x$. On en déduit : $\gamma x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - (\gamma - 1)x < 0 \forall x$, soit $W_{op} < 0$.

3. On applique maintenant le premier principe à l'ensemble gaz + ressort. Son énergie est la somme de l'énergie interne U du gaz (toujours macroscopiquement au repos à l'équilibre macroscopique) et de l'énergie mécanique du ressort, qui se résume à son énergie potentielle \mathcal{E}_{pot} à l'équilibre macroscopique où ses extrémités sont immobiles. On a donc : $\Delta(U + \mathcal{E}_{pot}) = W = -P_e \Delta V$. La variation de volume étant reliée à l'allongement Δl du ressort par $\Delta V = S \Delta l$, on peut écrire :

$$\frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} \left(\frac{T_f}{T_0} - 1 \right) + \frac{1}{2} k \left(\frac{\Delta V}{S} \right)^2 = -P_e \Delta V.$$

On exprime ensuite $\frac{T_f}{T_0} = \frac{P_f}{P_0} \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right)$ et, par équilibre du piston : $P_f = P_e + \frac{k \Delta l}{S} = P_e + \frac{k \Delta V}{S^2}$. On obtient finalement, après quelques manipulations :

$$\frac{k(\gamma + 1) V_0}{2\gamma S^2 P_e} \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right)^2 + \frac{\Delta V}{V_0} \left(1 + \frac{k V_0}{\gamma S^2 P_e} \right) = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{P_0}{P_e} - 1 \right).$$

Dans cette expression, on vérifie que le terme $\frac{kV_0}{P_0 S^2} = \frac{kV_0/S}{P_e S}$ est bien sans dimension.

4. (a) La variation d'entropie est évidemment nulle pour la deuxième transformation. Pour la première, on utilise l'expression $dS = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$ pour obtenir :

$$\Delta S_1 = \frac{P_0 V_0}{T_0} \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_f}{T_0} - \ln \frac{P_e}{P_0} \right) = \frac{P_0 V_0}{T_0} \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{(\gamma-1) \frac{P_e}{P_0} + 1}{\gamma} - \ln \frac{P_e}{P_0} \right) = \frac{P_0 V_0}{T_0} \ln \frac{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{P_e}{P_0} + \frac{1}{\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{\frac{P_e}{P_0}}.$$

- (b) On étudie le signe de ΔS_1 en considérant la fonction $f : x \rightarrow \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} x + \frac{1}{\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$, de dérivée $f'(x) = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} x + \frac{1}{\gamma} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$ et de dérivée seconde

$$f''(x) = \frac{1}{(\gamma-1)^2} \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} x + \frac{1}{\gamma} \right)^{\frac{2-\gamma}{\gamma-1}} > 0 \forall x > 0. \text{ La courbe représentative de } f \text{ est donc concave et en particulier}$$

au-dessus de sa tangente en $x = 1$, d'équation $x \times f'(1) = x$. On a donc $\left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{P_e}{P_0} + \frac{1}{\gamma} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} > \frac{P_e}{P_0} \forall \frac{P_e}{P_0} > 0$, soit $\Delta S_1 > 0$ comme il se doit pour l'évolution spontanée d'un système isolé.