

Diagrammes potentiel-pH

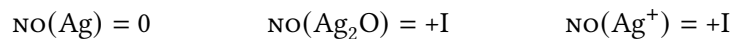
Lecture de diagrammes

Exercice 1 : Diagramme E-pH de l'argent

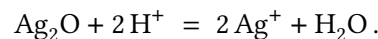


- Attribution de domaines ;
 ▸ Équations de frontières ;
 ▸ Stabilité dans l'eau.

1.a Le nombre d'oxydation de l'argent dans les différentes espèces vaut respectivement :



En termes acido-basiques, on peut constater que Ag_2O est plus basique que Ag^+ :

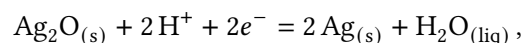


Ainsi, le domaine ❶ est celui de Ag^+ , ❷ celui de Ag_2O et ❸ celui de Ag .

1.b La frontière en question est une frontière redox. L'équation de frontière s'obtient par la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log[\text{Ag}^+] \quad \text{soit} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log C_T = 0,74 \text{ V}.$$

1.c Il s'agit à nouveau d'une frontière redox. La demi-équation associée s'écrit



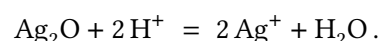
d'où on déduit l'écriture de la loi de Nernst,

$$E = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{H}^+]^2 \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) - 0,06 \text{ pH}.$$

La frontière entre Ag_2O et Ag a donc une pente de $-0,06 \text{ V}$.

Remarquons que l'équation de la frontière ne dépend pas de la concentration de tracé ... et que l'on peut déterminer sa pente même sans connaître le potentiel standard du couple.

1.d La réaction étudiée s'écrit



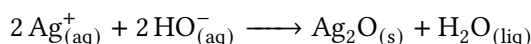
D'après la loi d'action des masses, lorsque l'équilibre est atteint,

$$\frac{[\text{Ag}^+]^2 \times 1}{1 \times [\text{H}^+]^2} = K^\circ.$$

Sur la frontière,

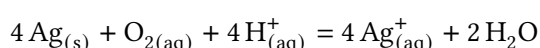
$$K^\circ = \frac{C_T^2}{[\text{H}^+]_{\text{fr}}^2} = \left(\frac{0,1}{10^{-7,3}} \right)^2 \quad \text{d'où} \quad K^\circ = 10^{12,6}$$

1.e On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité de Ag^+ . Lorsque l'on augmente le pH, on va rencontrer la frontière verticale et passer dans le domaine de stabilité de Ag_2O . On va donc observer l'apparition d'un dépôt solide de Ag_2O dans le fond du bécher. L'équation de réaction associée s'écrit



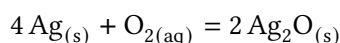
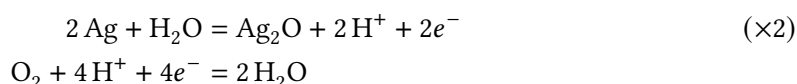
2.a Les couples de l'eau sont $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Parmi ces trois espèces, O_2 est plus oxydant que H_2O , elle-même plus oxydante que H_2 . Les oxydants étant stables aux potentiels les plus élevés, on en déduit que le domaine ① est celui de O_2 , le domaine ② celui de H_2O et le domaine ③ celui de H^+ .

2.b En solution aqueuse aérée, on peut considérer qu'il y a réaction entre l'argent et le dioxygène dissous. À faible pH, la forme stable de l'argent oxydé est l'ion Ag^+ . La réaction éventuelle s'écrit donc



On constate qu'à pH 2 les domaines de stabilité de Ag et de O_2 sont disjoints, les deux espèces ne peuvent donc pas coexister et la réaction a donc bien lieu.

2.c En milieu basique, l'argent s'oxyde sous forme de Ag_2O . Ainsi, la réaction s'écrit



Rappel de méthode : Pour écrire une équation bilan d'oxydoréduction en milieu basique, le plus simple consiste à procéder exactement comme en milieu acide, c'est-à-dire d'équilibrer les demi-équations avec H^+ , puis ensuite si nécessaire de « neutraliser » les H^+ qui resteraient dans l'équation bilan en ajoutant un même nombre de HO^- de part et d'autre de l'équation afin de simplifier les H^+ selon la réaction $\text{H}^+ + \text{HO}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$... mais cette dernière étape n'est pas nécessaire ici.

Cependant, l'argent métallique et le dioxygène ont un domaine commun très étroit, ils peuvent donc coexister et la réaction n'a pas lieu.

Malgré l'étroitesse du domaine commun, il n'y a effectivement aucune réaction car des phénomènes cinétiques élargissent notablement le domaine d'inertie électrochimique de l'eau : cf. cours d'électrochimie de deuxième année.

Exercice 2 : Diagramme E-pH de l'aluminium

oral CCINP PSI |  2 |  1 | 



- Attribution de domaines ;
- Équations de frontières ;
- Stabilité dans l'eau.

1 • Classement redox :

- NO 0 : Al (aluminium) ;
- NO +III : Al^{3+} (ion aluminium III), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (précipité d'hydroxyde d'aluminium), $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (ion hydroxyaluminate).

• **Classement acido-basique :** seul le NO +III est concerné, où Al^{3+} est plus acide que $\text{Al}(\text{OH})_3$, lui-même plus acide que $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

• **Identification des domaines :** ① Al^{3+} , ② $\text{Al}(\text{OH})_3$, ③ $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, ④ Al.

Il faut savoir nommer le précipité, en revanche je ne pense pas que le jury attende du candidat qu'il connaisse l'hydroxyaluminate. Lorsque le classement acido-basique et/ou l'identification des domaines est immédiat, prendre des raccourcis n'est pas interdit. Cependant, il faut savoir justifier le classement, tout comme il faut savoir construire et utiliser le pré-diagramme, qui est incontournable dans les situations un peu plus compliquées.

2 Étudions la frontière entre Al et Al³⁺ :

▷ Loi de Nernst :

$$E = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log[\text{Al}^{3+}]$$

▷ Sur la frontière : en notant c la concentration de tracé,

$$E_{\text{fr}} = E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} + \frac{0,06}{3} \log c \quad \text{soit} \quad \log c = \frac{E_{\text{fr}} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ}}{0,02}$$

Numériquement, on lit $E_{\text{fr}} = -1,72 \text{ V}$ d'où

$$\log c = \frac{-1,72 + 1,66}{0,02} = -3 \quad \text{donc} \quad \boxed{c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

3 Étudions la frontière entre Al(OH)₃ et Al³⁺ :

▷ Équation de dissolution du précipité :



▷ Loi d'action des masses : lorsque le solide est présent,

$$[\text{Al}^{3+}] [\text{HO}^-]^3 = K_s \quad \text{soit} \quad [\text{Al}^{3+}] \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]^3} = K_s$$

et en passant au logarithme

$$\log[\text{Al}^{3+}] + 3 \log K_e - 3 \log[\text{H}^+] = \log K_s$$

▷ Sur la frontière,

$$\log c - 3 \text{p}K_e + 3 \text{pH}_{\text{fr}} = -\text{p}K_s \quad \text{soit} \quad \text{p}K_s = 3 \text{p}K_e - \log c - 3 \text{pH}_{\text{fr}}$$

Numériquement,

$$\text{p}K_s = 3 \times 14 + 3 - 3 \times 2,7 = 36,3 .$$

4 La droite du couple H₂O/H₂ a pour équation $E_{\text{fr}} = -0,06 \text{ pH}$ (en volt), donc elle se trouve toujours au dessus du domaine de stabilité de l'aluminium : thermodynamiquement, l'aluminium devrait être oxydé par l'eau. On peut avoir malgré cela des casseroles en aluminium grâce à phénomène appelé **passivation** (vous y reviendrez l'an prochain) : l'oxydation de l'aluminium en surface de la casserole produit de l'hydroxyde d'aluminium. S'agissant d'un solide, il forme une couche solide protectrice et bloque la corrosion du métal.

De nombreux métaux forment un hydroxyde à pH intermédiaire, mais il n'y a pas toujours passivation : il faut pour cela que l'hydroxyde formé reste en surface du métal et forme une couche étanche, qui le protège de son environnement ... ce qui est finalement assez rare.

Exercice 3 : Diagramme E-pH du plomb

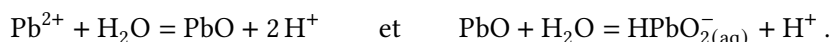


- ▷ Attribution des domaines ;
- ▷ Équation de frontière ;
- ▷ Stabilité dans l'eau.

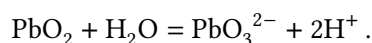
1 Commençons par classer les différentes espèces en fonction du nombre d'oxydation du plomb.

- ▷ NO = 0 : $\text{Pb}_{(s)}$;
- ▷ NO = +II : $\text{PbO}_{(s)}$, Pb^{2+} , $\text{HPbO}_2^-_{(aq)}$;
- ▷ NO = +IV : $\text{PbO}_{2(s)}$, $\text{PbO}_3^{2-}_{(aq)}$;
- ▷ le cas de $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ est particulier, puisque l'application naïve des règles de calcul donne un nombre d'oxydation égal à $8/3$, ce qui n'est pas possible : comme il y a trois atomes de plomb dans la molécule, on en déduit que deux d'entre eux sont au NO +III et le troisième au NO +II.

Classons maintenant les espèces de chaque NO par basicité croissante. Pour le NO +II, on peut écrire les équilibres acido-basiques



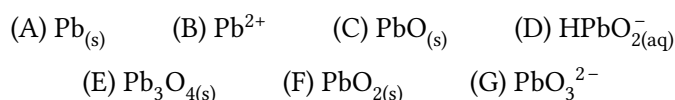
Pb^{2+} est donc à même de « libérer » deux protons, et il est donc plus acide que PbO , lui-même plus acide que HPbO_2^- . En ce qui concerne le NO +IV, on a cette fois



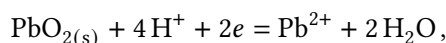
On en déduit le diagramme de situation suivant, où $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ n'est pas représenté :

NO = +IV	PbO_2 PbO_3^{2-}
NO = +II	Pb^{2+} PbO HPbO_2^-
NO = 0	Pb

Comment placer $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$? Comme certains atomes sont au NO +II, on s'attend à ce que son domaine de stabilité ait une partie commune avec la bande du NO +II, et comme le dernier atome est au NO +III il est plutôt sur le haut de cette bande. En outre, comme les NO extrêmes 0 et IV sont nécessairement stables à tout pH, le domaine de stabilité de $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$ se trouve dans un domaine de pH pour lequel quatre domaines sont empilés (NO 0, II, III et IV). On en déduit finalement l'identification suivante :



2 Il s'agit d'une frontière redox. La demi-équation du couple s'écrit



ce qui donne comme loi de Nernst

$$E = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{c} \quad \text{soit} \quad E_{\text{fr}/V} = E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} + 0,12 - 0,12 \text{ pH} .$$

La pente de la frontière est donc de -0,12 V.

3 Le domaine d'existence de PbO est le domaine (C). À la frontière avec le domaine de prédominance de Pb^{2+} , on a

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{fr}} [\text{HO}^-]_{\text{fr}}^2 = K_{s1} \quad \text{et} \quad [\text{Pb}^{2+}]_{\text{fr}} = c$$

car le « premier grain » de solide est formé mais pratiquement aucun ion n'a été consommé. Cela donne

$$c \frac{K_e^2}{[\text{H}^+]_{\text{fr}}^2} = K_{s1} \quad \text{soit} \quad [\text{H}^+]_{\text{fr}}^2 = c \frac{K_e^2}{K_{s1}} . \quad \text{donc} \quad 2 \log[\text{H}^+] = \log c + 2 \log K_e - \log K_{s1}$$

et finalement

$$\text{pH}_{\text{fr}} = \frac{1}{2} (-\log c + 2 \text{p}K_e - \text{p}K_{s1}) = 8,75.$$

De même, à la frontière de prédominance avec le domaine de HPbO_2^- ,

$$[\text{HPbO}_2^-]_{\text{fr}} [\text{H}^+]_{\text{fr}} = K_{s2} \quad \text{et} \quad [\text{HPbO}_2^-]_{\text{fr}} = c$$

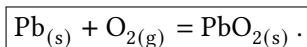
d'où

$$[\text{H}^+]_{\text{fr}} = \frac{K_{s2}}{c} \quad \text{donc} \quad \log[\text{H}^+]_{\text{fr}} = \log K_{s2} - \log c \quad \text{et} \quad \text{pH}_{\text{fr}} = \text{p}K_{s2} + \log c = 11.$$

4 Le domaine de stabilité du dioxygène est le domaine au dessus de la deuxième droite pointillée. À pH 7, l'espèce stable du plomb ayant un domaine commun avec O_2 est PbO_2 . Les demi-équations redox à considérer sont donc



ce qui donne finalement en sommant



Le dioxygène étant de toute façon en large excès, il faut absolument considérer l'espèce du plomb stable en sa présence, et pas une espèce intermédiaire.

Exercice 4 : Diagramme E-pH du zirconium

Mines Chimie MP-PSI 2025 | 2 | 1



- Attribution de domaines ;
- Équations de frontières ;
- Stabilité dans l'eau.

1 En considérant $\text{NO}_H = +I$ et $\text{NO}_O = -II$, on trouve

$$\text{NO}(\text{Zr}) = 0 \quad \text{NO}(\text{ZrO}_2) = +IV \quad \text{NO}(\text{Zr}^{4+}) = +IV \quad \text{NO}(\text{HZrO}_3^-) = +IV$$

2 Les réactions indiquées dans les données montrent que Zr^{4+} est plus acide que ZrO_2 , lui-même plus acide que HZrO_3^- . On en déduit le prédiagramme :

NO +IV	Zr ⁴⁺	ZrO ₂	HZrO ₃ ⁻
NO 0	Zr		

Ainsi, le domaine A est associé à $\text{Zr}_{(s)}$. De plus, le potentiel à la frontière AB est indépendant du pH, il ne peut donc s'agir que de la frontière entre Zr et Zr^{4+} . On en déduit que le domaine B est associé à Zr^{4+} , et C à ZrO_2 alors que HZrO_3^- n'apparaît pas sur le diagramme.

3 Raisonnons sur la frontière AB. D'après la loi de Nernst,

$$E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Zr}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Zr}_{(s)}) + \frac{0,06}{4} \log[\text{Zr}^{4+}]_{\text{fr}}$$

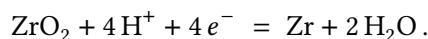
$$E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Zr}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Zr}_{(s)}) + 0,015 \log c_0$$

$$\log c_0 = \frac{E_{\text{fr}} - E^\circ(\text{Zr}_{(\text{aq})}^{4+}/\text{Zr}_{(s)})}{0,015}$$

ce qui donne une concentration de tracé

$$c_0 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4 Le couple ZrO_2/Zr a pour demi-équation



D'après la loi de Nernst,

$$E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{ZrO}_2/\text{Zr}) + \frac{0,06}{4} \log[\text{H}^+]^4 \quad \text{soit} \quad \boxed{E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{ZrO}_2/\text{Zr}) - 0,06 \text{ pH} .}$$

d'où une pente $b = -0,06 \text{ V}$ par unité de pH.

5 D'après la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre (2),

$$\frac{[\text{HZrO}_3^-]_{\text{fr}}}{[\text{HO}^-]_{\text{fr}}} = K_2 \quad \text{soit} \quad \frac{c_0[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fr}}}{K_e} = K_2 \quad \text{donc} \quad \log c_0 + \log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{fr}} - \log K_e = \log K_2$$

ce qui conduit à

$$\boxed{\text{pH}_{\text{fr}} = \log c_0 + \text{p}K_e - \log K_2 = 15 .}$$

Le domaine de stabilité de HZrO_3^- est donc inaccessible dans l'eau, et n'apparaît pas sur le diagramme.

6 Les demi-équations s'écrivent

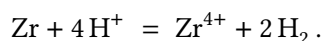


ce qui donne comme équation pour les frontières (cf. cours)

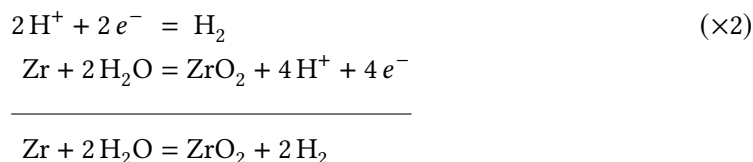
$$\boxed{E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} \quad \text{et} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} .}$$

7 Le domaine de stabilité du zirconium est toujours en dessous de celui de l'eau : il y est donc **instable**.

▷ À pH < 1,25, Zr s'oxyde en Zr^{4+} selon la réaction

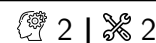


▷ À pH plus élevé, Zr s'oxyde en ZrO_2 selon la réaction



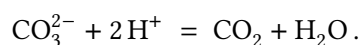
Utilisation de diagrammes

Exercice 5 : Hydrométallurgie du cuivre

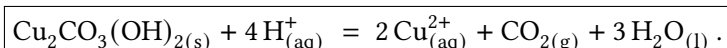


- ▷ Attribution de domaines ;
- ▷ Prédiction de réactions ;
- ▷ Calcul de constantes d'équilibre.

1 La malachite est un précipité contenant les ions Cu^{2+} , CO_3^{2-} et HO^- . L'ion carbonate est une dibase, qui donne en milieu très acide

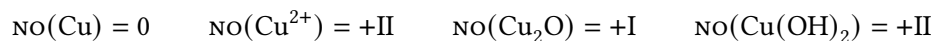


Ainsi, la dissolution de la malachite en milieu acide s'écrit



2 • Diagramme du cuivre :

► *Classement redox :*

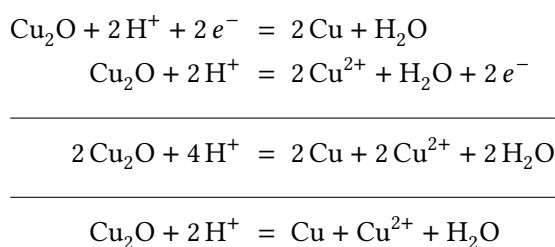


► *Classement acido-basique au NO +II :* l'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est plus basique que le cation métallique Cu^{2+} .

► *Conclusion :*

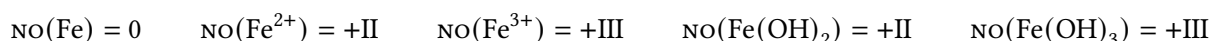
NO +II	A : Cu^{2+} B : $\text{Cu}(\text{OH})_2$
NO +I	C : Cu_2O
NO 0	D : Cu

► À bas pH, l'espèce **C** Cu_2O devient instable : si on la place dans une solution très acide, elle se dismute selon la réaction



● **Diagramme du fer :**

► *Classement redox :*



► *Classement acido-basique aux NO +II et +III :* les hydroxydes sont plus basiques que les cations métalliques.

► *Conclusion :*

NO +III	1 : Fe^{3+} 2 : $\text{Fe}(\text{OH})_3$
NO +II	3 : Fe^{2+} 4 : $\text{Fe}(\text{OH})_2$
NO 0	5 : Fe

3 Les demi-équations des couples de l'eau s'écrivent



ce qui donne comme équation pour les frontières (cf. cours)

$$E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} \quad \text{et} \quad E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH},$$

avec $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$. Ces droites sont tracées figure 1.

4 ● **Première étape : soufflage d'air.** On constate sur le diagramme figure 1 que les ions Fe^{2+} sont incompatibles avec le dioxygène de l'air. Ils vont donc être oxydés, sous forme de Fe^{3+} car le pH est nettement inférieur à 2 :



Cette réaction met en jeu l'échange de quatre électrons, sa constante d'équilibre K_1 est donc telle que

$$\log K_1 = \frac{4}{0,06} (E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})) .$$

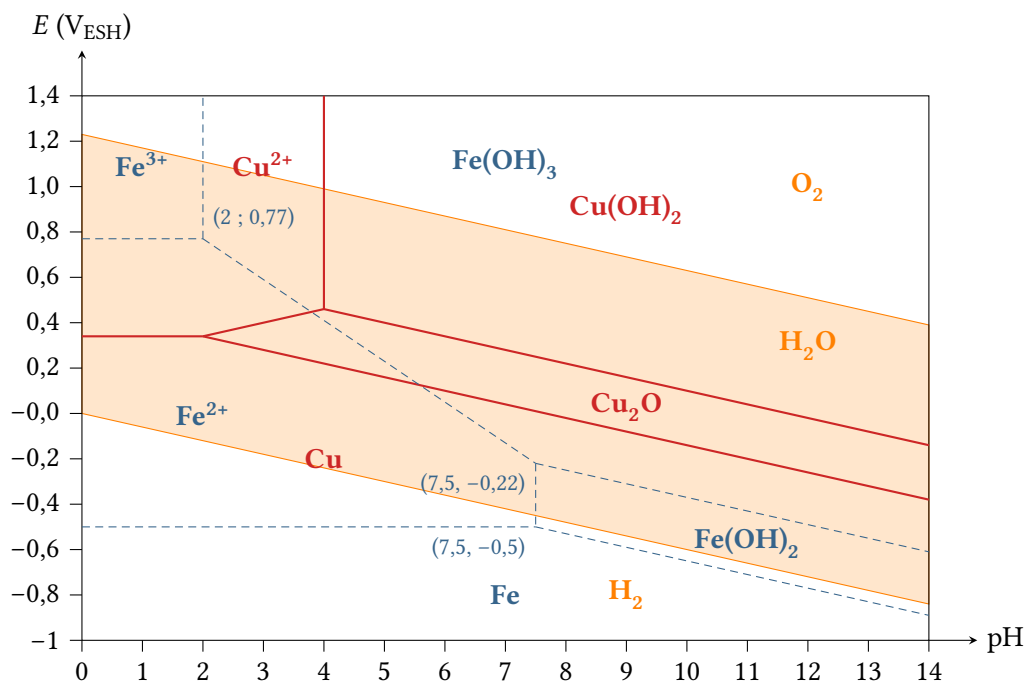


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH complété.

Le potentiel standard manquant se détermine grâce à la frontière séparant les domaines de Fe^{3+} et Fe^{2+} :

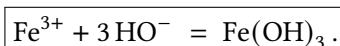
$$E_{\text{fr}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \underbrace{\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}}_{=1} = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \underset{\substack{\uparrow \\ \text{graph}}}{=} 0,77 \text{ V}.$$

On en déduit

$$\log K_1 = 30,7 \quad \text{donc} \quad \boxed{K_1 = 10^{30,7} \gg 1}$$

La réaction est quasi-totale : tous les ions Fe^{2+} sont transformés en Fe^{3+} .

• **Deuxième étape : basification.** L'ajout de chaux place le pH dans le domaine de stabilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$: les ions Fe^{3+} précipitent selon la réaction



Sa constante d'équilibre K_2 est l'inverse du produit de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, qui se détermine grâce à la frontière séparant les domaines de Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{fr}} [\text{HO}^-]_{\text{fr}}^3 = c_{\text{tr}} \frac{K_e^3}{[\text{H}^+]_{\text{fr}}^3} = K_s = \frac{1}{K_2} \quad \text{d'où} \quad K_2 = \frac{(10^{-2})^3}{10^{-2} \times (10^{-14})^3} \quad \text{soit} \quad \boxed{K_2 = 10^{38} \gg 1.}$$

La réaction est de nouveau quasi-totale : tous les ions Fe^{3+} précipitent, et sont éliminés par filtration. Il ne reste donc plus de fer en solution, la purification atteint son objectif.

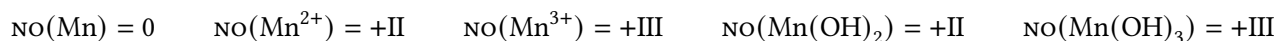
Exercice 6 : Dosage de Winkler



- ▷ Attribution de domaines ;
- ▷ Équations de frontières ;
- ▷ Prédiction de réactions ;
- ▷ Titration en plusieurs étapes.

1.a • Diagramme du manganèse :

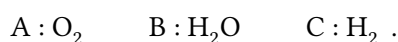
▷ Classement redox : les règles usuelles conduisent aux NO suivants pour Mn :



- ▷ Classement acido-basique : les hydroxydes sont toujours plus basiques que les cations métalliques.
- ▷ Conclusion :

NO +III	I : Mn ³⁺	IV : Mn(OH) ₃
NO +II	II : Mn ²⁺	V : Mn(OH) ₂
NO 0	III : Mn	

• Diagramme de l'eau : l'eau est le réducteur du couple O₂/H₂O et l'oxydant du couple H₂O/H₂, d'où



• Stabilité en présence de O₂ dissous : seul Mn²⁺ et Mn(OH)₃ sont stables en présence de dioxygène dissous.

Outre ces deux espèces thermodynamiquement stables, les ions Mn³⁺ sont raisonnablement stables dans l'eau sur des durées pas trop longues (réaction avec l'eau cinétiquement lente), ce qui permet de réaliser l'étape ③ du dosage sans perte d'ions Mn³⁺ par réaction avec l'eau.

1.b L'équation de dissolution s'écrit



donc d'après la loi d'action des masses, lorsque le solide est présent,

$$[\text{Mn}^{q+}][\text{HO}^-]^q = K_s .$$

En limite de précipitation $[\text{Mn}^{q+}] = C_T = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: le solide est présent en quantité infime, donc presque aucun ion manganèse n'a réagi. On en déduit la concentration limite en H₃O⁺

$$C_T \frac{K_e^q}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{lim}}^q} = K_s \quad \text{soit} \quad \log C_T + q \log K_e - q \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{lim}} = \log K_s$$

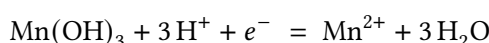
puis le pH limite,

$$\text{pH}_{\text{lim}} = \text{p}K_e - \frac{\text{p}K_s + \log C_T}{q} .$$

Numériquement, on trouve

$$\text{pH}_{\text{lim}}(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 8,75 \quad \text{et} \quad \text{pH}_{\text{lim}}(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 2,9 ,$$

ce qui est en bon accord avec le diagramme.

1.c La frontière concerne le couple Mn(OH)₃/Mn²⁺, de demi-équation

d'où la loi de Nernst

$$E_{\text{fr}} = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{fr}}} \quad \text{soit} \quad \boxed{E_{\text{fr}} = E^\circ - 0,06 \log C_T - 0,18 \text{ pH} .}$$

La pente de la frontière vaut donc $-0,18 \text{ V}$ par unité de pH.

2.a ▶ Le chlorure de manganèse libère des ions Mn^{2+} , la soude des ions HO^- qui basifient le milieu : le précipité blanc qui se forme est donc $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (pas de transformation redox, seulement acido-basique).

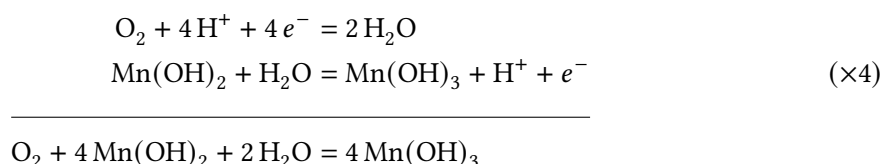
- ▶ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ est instable en présence de dioxygène dissous, et s'oxyde en $\text{Mn}(\text{OH})_3$ qui est ainsi le solide brun (le pH ne varie pas, c'est donc une transformation redox qui a lieu).
- ▶ L'acidification du milieu a pour effet de dissoudre le précipité $\text{Mn}(\text{OH})_3$ en ions Mn^{3+} dont la couleur caractéristique est jaune-orangée (seul le pH varie, s'il y avait eu une transformation redox avec H^+ elle aurait conduit à la formation de H_2 gazeux que l'énoncé aurait mentionné).

Les cristaux de soude permettent de basifier le milieu, ce qui entraîne l'oxydation du manganèse au NO +II (ici sous forme) par le dioxygène. À pH neutre, les ions Mn^{2+} sont compatibles avec O_2 et ne réagiraient pas.

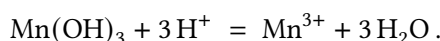
2.b • **Étape ①** : d'abord la précipitation,



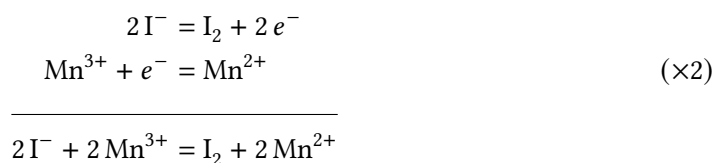
puis la réaction entre $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et O_2



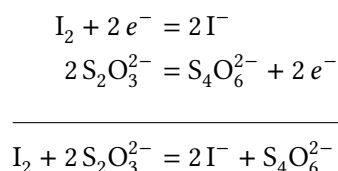
• **Étape ②** : dissolution du précipité



• **Étape ③** : oxydation des ions iodure par Mn^{3+} , le milieu étant acide c'est Mn^{2+} qui est formé (ça ne peut pas être Mn car il est incompatible avec l'eau).



• **Étape ④** : réaction de titrage entre le diiode formé et les ions thiosulfate.



2.c Il faut que le dioxygène dissout dans l'eau réagisse complètement en formant $\text{Mn}(\text{OH})_3$, puis que le manganèse formé au NO +III réagisse complètement pour former Mn^{2+} . Ce faisant, la quantité de matière de I_2 titrée est directement reliée à la quantité de matière de dioxygène dissout initialement présente dans l'erenmeyer.

2.d Il ne faut pas que du dioxygène issu de l'air puisse se dissoudre dans la solution titrée pendant la réaction avec $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ce qui viendrait fausser le résultat du titrage. Il n'est pas nécessaire d'être aussi précautionneux dans les

étapes ultérieures, car le milieu est acide et toutes les espèces sont compatibles avec O_2 : même si du dioxygène se dissout, il ne réagit pas et n'affecte donc pas le résultat.

3.a Notons $V_{\text{tot}} = 250 \text{ mL}$ le volume total d'eau extraite de la mare subissant les différentes réactions.

• **Bilan de matière de l'étape ①** : la réaction est totale et O_2 limitant, donc la quantité de matière $n_{\text{Mn}(\text{OH})_3}$ formée est reliée à la quantité n_{O_2} initiale par

$$\frac{n_{\text{Mn}(\text{OH})_3}}{4} = n_{O_2} = C_{O_2} V_{\text{tot}}$$

• **Bilan de matière de l'étape ②** : la réaction est totale, donc la quantité de matière $n_{\text{Mn}^{3+}}$ formée vaut

$$n_{\text{Mn}^{3+}} = n_{\text{Mn}(\text{OH})_3} = 4C_{O_2} V_{\text{tot}}.$$

• **Bilan de matière de l'étape ③** : la réaction est totale et Mn^{3+} est limitant, donc la quantité de matière n_{I_2} de diiode formée vaut

$$n_{I_2} = \frac{n_{\text{Mn}^{3+}}}{2} = 2C_{O_2} V_{\text{tot}}$$

• **Bilan de matière de l'étape ④** : seul 1/10^e de la solution est titrée, si bien qu'à l'équivalence

$$\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = \frac{n_{I_2}}{10} \quad \text{soit} \quad \frac{CV_{\text{éq}}}{2} = \frac{C_{O_2} V_{\text{tot}}}{5}$$

d'où on déduit

$$C_{O_2} = \frac{5}{2} \frac{V_{\text{éq}}}{V_{\text{tot}}} C = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3.b La teneur massique en dioxygène dans la mare vaut

$$\tau_{O_2} = 2 C_{O_2} M_O = 3,90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La mare est donc légèrement déficitaire en dioxygène par rapport à une situation normale, ce qui est généralement le signe d'une pollution chimique ou biologique.