

I Autour de l'oxygène et du soufre [d'après Banque PT 14]

L'oxygène et le soufre sont deux éléments de la famille des chalcogènes : ils présentent donc des propriétés physico-chimiques comparables, en particulier un caractère non métallique et une forte électronégativité.

À l'état de corps simples, on trouve couramment l'oxygène sous forme de dioxygène O_2 ou d'ozone O_3 et le soufre sous forme de cyclo-octasoufre S_8 ; les deux éléments s'assemblent pour former du dioxyde de soufre SO_2 et du trioxyde de soufre SO_3 .

A) Approche structurale

1) Écrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'oxygène O ($Z = 8$) et celle du soufre S ($Z = 16$). En déduire la position de chacun de ces éléments dans la classification périodique (numéro de ligne ; numéro de colonne).

2) Préciser les valeurs des nombres d'oxydation extrêmes du soufre. Indiquer quel anion usuel il peut former.

Les énergies de première ionisation des éléments de la deuxième période de la classification périodique sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Élément	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
ε_i (eV)	5,32	9,32	8,29	11,26	14,53	13,62	17,42	21,56

3) Définir l'énergie de première ionisation.

4) Justifier l'évolution générale sur la période, puis interpréter la singularité observée pour l'oxygène.

5) Proposer une représentation de Lewis pour les molécules et ions suivants :

- Dioxygène O_2
- Radical anion superoxyde O_2^-
- Ozone O_3
- Dioxyde de soufre SO_2
- Trioxyde de soufre SO_3
- Ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (un soufre central)

Le manganèse cristallise au-dessus de 1352 K dans un réseau cubique. La compacité vaut 0,74.

6) Indiquer, en justifiant la réponse (avec ou sans calcul), si la structure est alors cubique centrée ou cubique à faces centrées.

Données : $\frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$; $\frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$

B) Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

Le dioxygène dissous est un composé essentiel à la vie de la faune aquatique. Dans le domaine de l'épuration de l'eau, il est indispensable pour assurer la dégradation biologique des matières polluantes. La concentration en dioxygène dissous est donc susceptible de fournir des renseignements utiles pour apprécier la qualité du traitement d'une eau résiduaire.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont fournies à 25°C.

■ Diagrammes potentiel-pH

- Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse (voir annexe)

Les conventions de tracé du diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse 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.

Données : $\alpha = \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln(10) = 0,060 \text{ V}$

Potentiels standard : $E_1^\circ = E^\circ(\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Mn}_{(\text{s})}) = -1,17 \text{ V}$

$E_2^\circ = E^\circ(\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Mn}_{(\text{s})}) = -0,28 \text{ V}$

Produits de solubilité : $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})} = \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^- \quad K_{s1} = 10^{-12,7}$

$\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})} = \text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{HO}_{(\text{aq})}^- \quad K_{s2} = 10^{-35,7}$

Produits ionique de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^- \quad K_e = 10^{-14}$

7) Attribuer les différents domaines du diagramme aux espèces suivantes : $\text{Mn}_{(\text{s})}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

8) Par lecture graphique, retrouver la valeur du produit de solubilité K_{s1} de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

9) À partir des valeurs des potentiels standard E_1° , et E_2° , retrouver la valeur du potentiel standard E_3° du couple $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$. Comparer à la valeur obtenue par lecture graphique.

10) À partir de la relation de Nernst du couple $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}/\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, déterminer la pente de la frontière entre $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

• Diagramme potentiel-pH de l'eau

Sur les frontières, les pressions partielles des constituants gazeux sont choisies égales à $P_{\text{travail}} = P^\circ = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Potentiels standard : $E_4^\circ = E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V} \quad E_5^\circ = E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,23 \text{ V}$

11) Proposer des demi-équations d'oxydoréduction pour les deux couples de l'eau ci-dessus. Pour chacun des deux couples, exprimer la relation de Nernst correspondante.

En déduire les équations des frontières et construire le diagramme potentiel-pH. Faire figurer clairement sur celui-ci les domaines de stabilité des espèces mises en jeu.

■ Dosage du dioxygène dissous dans une eau d'épuration

Le dioxygène dissous est dosé par la méthode de Winkler :

• 1^{ère} étape : Dans un erlenmeyer de 500 mL, introduire environ 400 mL de l'eau à analyser et un barreau aimanté. Ajouter aussitôt 4,0 g de chlorure de manganèse (II) (dissocié en solution sous forme d'ions $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ et d'ions $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$), puis 1,4 g de pastilles d'hydroxyde de sodium pour rendre le milieu basique. Remplir à ras bord avec l'eau à analyser. Boucher rapidement sans emprisonner d'air et agiter pendant 30 mn.

Observation : Il se forme un solide brun dans l'erlenmeyer.

12) Indiquer sous quelle forme se trouve le manganèse (II) en milieu basique avant oxydation par le dioxygène dissous. Préciser la nature du précipité brun formé après oxydation par le dioxygène dissous $\text{O}_{2\text{aq}}$. En déduire une équation pour la réaction d'oxydoréduction.

13) Justifier à partir des diagrammes potentiel-pH le choix d'un pH basique.

• 2^{ème} étape : Ouvrir l'erlenmeyer et ajouter goutte à goutte et sous agitation une solution d'acide sulfurique concentrée jusqu'à pH acide.

Observation : Le précipité se dissout.

14) Proposer une équation pour la réaction de dissolution du précipité.

15) Expliquer le choix d'une solution concentrée pour l'acide sulfurique.

• **3^{ème} étape :** *Ajouter sous agitation 6,0 g d'iodure de potassium (dissocié en solution sous forme d'ions $I_{(aq)}^-$ et $K_{(aq)}^+$).*

Observation : *La coloration brune disparaît et on obtient une solution limpide de couleur jaune orangé, teinte caractéristique du diiode $I_{2(aq)}$.*

Potentiels standard : $E_3^\circ = E^\circ(Mn_{(aq)}^{3+}/Mn_{(aq)}^{2+}) = 1,50 \text{ V}$

$$E_6^\circ = E^\circ(I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-) = 0,62 \text{ V}$$

16) Écrire la réaction d'oxydoréduction qui a lieu et vérifier qu'elle est quantitative en calculant sa constante d'équilibre.

• **4^{ème} étape :** *Doser un volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de la solution contenue dans l'erlenmeyer par une solution de thiosulfate de sodium (dissocié en solution sous forme d'ions $S_2O_{3(aq)}^{2-}$ et $Na_{(aq)}^+$) de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, en utilisant de l'empois d'amidon ou du thiodène comme indicateur coloré.*

Résultat : *Le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est égal à $V_{eq} = 20,0 \text{ mL}$.*

Potentiels standard : $E_7^\circ = E^\circ(S_4O_{6(aq)}^{2-}/S_2O_{3(aq)}^{2-}) = 0,08 \text{ V}$

17) Proposer une équation pour la réaction de dosage entre le diiode $I_{2(aq)}$ et les ions thiosulfate $S_2O_{3(aq)}^{2-}$.

18) Exploiter le volume équivalent pour établir successivement :

- la quantité de diiode n_{I_2} titrée lors de la 4^{ème} étape ;
- la quantité $n_{Mn^{3+}}$ d'ions manganèse (III) présents à l'issue de la 2^{ème} étape (les ions iodure étant en excès dans la 3^{ème} étape) ;
- la quantité $n_{Mn(OH)_3}$ d'hydroxyde de manganèse (III) présent à l'issue de la 1^{ère} étape ;
- La concentration molaire C_0 de dioxygène dissous dans l'eau d'épuration (le dioxygène étant le réactif limitant dans la 1^{ère} étape).

Annexe à compléter et à rendre avec la copie

NOM / Prénom :

Code Copie :

Diagramme $E = f(pH)$ simplifié du manganèse

