

**Exercice 6 (extrait CCP, PSI, 2012)****Diagramme E-pH du manganèse**

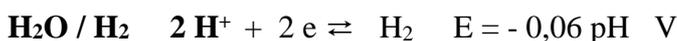
18. En affectant à l'oxygène un degré d'oxydation -II, à l'hydrogène un degré d'oxydation +I et en utilisant la règle  $\Sigma do = \text{charge algébrique de l'espèce}$ , on obtient le do moyen du manganèse dans les différentes espèces :

espèce	Mn <sub>(s)</sub>	Mn(OH) <sub>3(s)</sub>	Mn <sup>2+</sup>	Mn(OH) <sub>2(s)</sub>	Mn <sup>3+</sup>
do(Mn)	0	+ III	+ II	+ II	+ III
domaine	III	IV	II	V	I

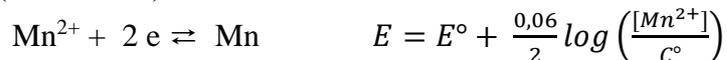
Dans un diagramme potentiel pH une frontière non verticale sépare deux espèces de degré d'oxydation différent et le do augmente quand le potentiel augmente.

Une frontière verticale sépare deux espèces de même degré d'oxydation, l'espèce la plus basique se trouve à droite de la frontière.

On en déduit l'attribution des domaines indiquée dans le tableau ci-dessus

**19. Pour l'eau**

20.  $E^\circ (\text{Mn}^{2+} / \text{Mn})$  se déduit de la frontière horizontale associée à  $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$  (entre les domaines III et II)



$$\text{A la frontière } [\text{Mn}^{2+}] = C_{\text{travail}} = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$E = E^\circ + 0,03 \log (C_{\text{travail}} / C^\circ)$$

Sur le graphe  $E = -1,25 \text{ V}$

$$\boxed{E^\circ (\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}) = -1,19 \text{ V}}$$

Le produit de solubilité de  $\text{Mn(OH)}_2$  se déduit de la frontière verticale entre les domaines II et V

$$\text{A pH} = 8,6 \quad [\text{Mn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 = K_s \quad \text{et} \quad [\text{Mn}^{2+}] = C_{\text{travail}} \quad K_s = 10^{-2} (10^{-5,4})^2 = 10^{-12,8}$$

$$\boxed{\text{p}K_s = 12,8}$$

21. Les domaines de  $\text{H}_2\text{O}$  et de Mn sont disjoints, ils ne peuvent coexister.

Le diagramme potentiel pH permet donc de prévoir que mises en présence les deux espèces réagissent : Mn est oxydé par l'eau qui est réduite :

$$\boxed{\text{Le gaz observé est H}_2}$$

b) Si on se place en milieu basique, les domaines de l'eau et du Mn restent disjoints.

Par conséquent le diagramme prévoit également l'oxydation du manganèse et la formation de  $\text{H}_2$ . ...mais ces prévisions sont purement thermodynamiques.

La non observation du dégagement gazeux est une conséquence d'une cinétique lente pour la réaction.

22. Si on change la concentration de travail, le diagramme conserve la même allure mais les frontières sont déplacées.

Par exemple, en toute rigueur

$$\text{la frontière horizontale entre II et III se trouvera à } E = -1,19 + 0,03 \log(2 \cdot 10^{-2}) = -1,24 \text{ V}$$

$$\text{La frontière verticale entre II et V se trouvera à } [\text{HO}^-]^2 = K_s / 2 \cdot 10^{-2} = 7,92 \cdot 10^{-12}, \text{ soit pH} = 8,45$$

**Conclusion : le déplacement des frontières est minime : on peut bien utiliser ce diagramme.**

## Dosage du dioxygène dissous : grand classique , dosage de Winkler

23. En bouchant on évite que du dioxygène de l'air ne se dissolve dans la solution ; on déterminera ainsi la quantité de O<sub>2</sub> contenue initialement dans les 250 mL d'eau .

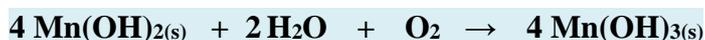
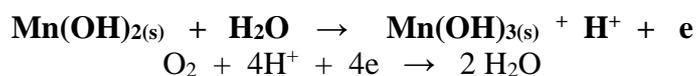
24 . A partir des espèces introduites ( Mn<sup>2+</sup> et HO<sup>-</sup> ) , la réaction envisageable est la précipitation de Mn(OH)<sub>2</sub> selon :



**Mn(OH)<sub>2(s)</sub> n'est pas soluble .**

25. Le dioxygène ne peut intervenir qu'en tant qu'oxydant . Le manganèse au degré d'oxydation + II est oxydé en manganèse au degré d'oxydation + III .

Le milieu étant fortement basique ( pastilles de soude ) , le manganèse au degré d'oxydation + III est sous la forme Mn(OH)<sub>3(s)</sub>



En milieu basique , les domaines de Mn(OH)<sub>2</sub> ( domaine V ) et de O<sub>2</sub> sont bien disjoints , ce qui fait de la réaction précédente une réaction thermodynamiquement favorisée .

En milieu acide , les domaines de Mn<sup>2+</sup> ( domaine II ) et de O<sub>2</sub> ont une partie commune , ce qui ne permet pas de prévoir une réaction.

26. La réaction d'oxydation n'est pas instantanée , elle est **lente** d'où l'attente des 30 minutes

Précautions : gants , , lunettes , sous la hotte car H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est nocif et très corrosif .

Pictogrammes de sécurité



27. L'introduction d'acide a pour effet de dissoudre totalement le précipité d'hydroxyde de manganèse (III)



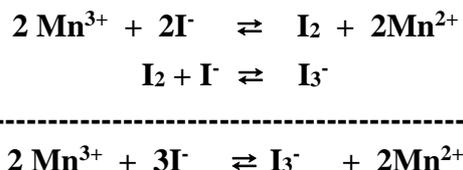
**Le manganèse au degré d'oxydation + III se trouve alors sous la forme d'ions Mn<sup>3+</sup>**

Remarque : si le manganèse a été initialement introduit en excès , il peut rester à ce niveau du Mn(OH)<sub>2(s)</sub> , il sera également dissous par l'acide sulfurique sous la forme d'ions Mn<sup>2+</sup> .

28. L'ion iodure est le réducteur du couple I<sub>2(aq)</sub> / I<sup>-</sup> .. on observe une réaction redox



29. On re écrit la réaction avec  $I_3^-$



30. La quantité de dioxygène se déduit de la concentration en  $I_2$  formé. La détermination de cette concentration se fait par dosage de l'échantillon prélevé : il est nécessaire de connaître avec précision le volume prélevé :

**on utilise de la verrerie jaugée, ici fiole jaugée de 100 mL**

31. Réaction classique de dosage :



Concentration en  $O_2$  dissous :

► On suppose toutes les réactions précédentes quantitatives et  $O_2$  en défaut par rapport au chlorure de manganèse introduite :

$\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 \quad ; \quad n(\text{I}_2) = CV_{\text{eq}} / 2$
$2 \text{Mn}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{Mn}^{2+}$	$n(\text{I}_2) = 0,5 n(\text{Fe}^{3+})$
$\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{Fe}(\text{OH})_3)$
$4 \text{Mn}(\text{OH})_{2(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$	$n(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4 n(\text{O}_2)$

$$4 n(\text{O}_2) = 2 n(\text{I}_2) = CV_{\text{eq}}$$

Le nombre de mole de  $O_2$  ainsi exprimé est celui correspondant à un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$

$$[\text{O}_2] = \frac{CV_{\text{eq}}}{4 V_0} = \frac{1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 15,3}{4 \cdot 100} = 5,74 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

Incertitude :

On n'a qu'une seule mesure on est ramené à un calcul d'incertitude de type b  
 $[\text{O}_2]$  est une fonction composée des mesurandes  $x_i$  ( $C, V_{\text{eq}}, V_0$ ) alors

$$\frac{u[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{u_i}{x_i}\right)^2}$$

Si on ne tient compte que de l'incertitude sur le volume équivalent

$$\frac{u[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]} = \frac{u_{V_{\text{eq}}}}{V_{\text{eq}}} = \frac{0,5}{15,3} = 0,032 \quad u([\text{O}_2]) = 1,9 \cdot 10^{-5} \approx 2 \cdot 10^{-5}$$

Et enfin l'incertitude élargie se calcule selon  $U = 2 u = 4 \cdot 10^{-5}$

$$[\text{O}_2] = (5,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

32. Quantité de O<sub>2</sub> présente dans les 250 mL d'eau  $n = 1,4 \cdot 10^{-4}$  mol

Quantités introduites :

$$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \quad 2 / 198 = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{KI} \quad : 1 / 166 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**Les réactifs ont bien été introduits en excès par rapport à O=2**

33. [O<sub>2</sub>]<sub>printemps</sub> < [O<sub>2</sub>]<sub>hiver</sub>

**Interprétation solubilité de O<sub>2</sub> diminue quand la température de l'eau augmente**