Correction du TP

III Analyser

III/A Diagrammes E - pH

- 1 On analyse les n.o. et on étudie l'acido-basicité des espèces. On trouve le résultat Figure 25.1.
- ② Idem. Attention, cette fois $a(O_2) = [O_2]$, donc à la frontière on a $[O_2] = 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}$ et $\log \frac{[O_2]_{\text{front}}}{c^{\circ}} = -2$.

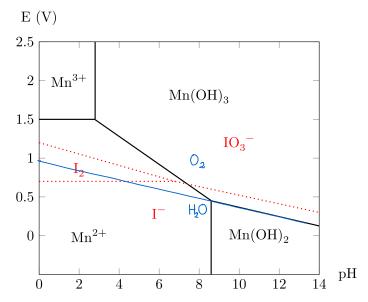


Figure 25.1 – Diagrammes E – pH du manganèse en traits plein, de l'iode en pointillés.

III/B Oxydation du manganèse par le dioxygène

$$MnSO4(s) = Mn2+(aq) + SO4(aq)2-$$

$$Mn2+(aq) + 2 HO-(aq) = Mn(OH)2(s)$$
(1)

$$4 2 H2O(l) = O2(aq) + 4 H+(aq) + 4 e- (R1)$$

$$Mn(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)} = Mn(OH)_{3(s)} + H_{(aq)}^+ + e^-$$
 (R2)

$$\Rightarrow 4\,\mathrm{Mn}(\mathrm{OH})_{2(s)} + \mathrm{O}_{2(aq)} + 4\,\mathrm{H}_{2}^{+} + 2\,\mathrm{H}_{2}^{-} + 2\,\mathrm{H}_{2}^{-}$$

$$\Leftrightarrow 4 \operatorname{Mn}(OH)_{2(s)} + O_{2(aq)} + 2 \operatorname{H}_2O_{(l)} = 4 \operatorname{Mn}(OH)_{3(s)}$$
 (2)

On se met en milieu basique pour éviter l'obtention de $\mathrm{Mn^{2+}}$ ou $\mathrm{Mn^{3+}}$. Sur le diagramme, on voit que les domaines sont séparés d'au moins $0.20\,\mathrm{V}$, donc la réaction est bien totale.

(5) solu

III/C Acidification du milieu

$$Mn(OH)_{3(s)} + 3H_{(aq)}^{+} = Mn_{(aq)}^{3+} + 3H_2O_{(l)}$$
(3)

$$Mn(OH)_{2(s)} + 2H_{(aq)}^{+} = Mn_{(aq)}^{2+} + 2H_{2}O_{(l)}$$
 (3')

- (7) Sinon on ne formera pas le diiode que l'on veut titrer!
- 8 En milieu basique, les ions $Mn_{(aq)}^{2+}$ ont un domaine commun avec $O_{2(aq)}$: ils ne réagissent pas ensemble. Ainsi, étant donné qu'on a précédemment consommé tout le dioxygène pour former du manganèse III, il n'y a pas de risque à ce que du dioxygène soit re-dissout en solution : ce n'est pas lui que l'on va titrer et il ne réagit pas avec les espèces d'intérêt. On peut laisser le bouchon ouvert.

III/D Réduction du manganèse par l'iode

(9)
$$Mn_{(aq)}^{2+} = Mn^{3+} + e^{-}$$
 (R3)

$$2I_{(aq)}^{-} = I_{2(aq)} + 2e^{-}$$
 (R4)

$$(R4)-2(R3) \Rightarrow \Rightarrow 2 \operatorname{Mn}_{(aq)}^{3+} + 2 \operatorname{I}_{(aq)}^{-} = 2 \operatorname{Mn}_{(aq)}^{2+} + \operatorname{I}_{2(aq)}$$
 (4)

L'écart de potentiel est d'environ 1 V en milieu basique, donc la réaction est bien totale.

(10) Comme précédemment, le réactif limitant était O_2 qui donnaît $4 \operatorname{Mn}(OH)_3$, lui-même donnant totalement des Mn^{3+} . Avec 3 g d'iodure de potassium, on a...

III/E Titrage du diiode par le thiosulfate

(11)
$$2 S_2 O_{3(aq)}^{2-} = S_4 O_{6(aq)}^{2-} + 2 e^-$$
 (R5)

$$2I_{(aq)}^{-} = I_{2(aq)} + 2e^{-}$$
 (R6)

$$(R5)-(R6) \Rightarrow I_{2(aq)} + 2 S_2 O_{3(aq)}^{2-} = 2 I_{(aq)}^- + S_4 O_{6(aq)}^{2-}$$
 (5)

(12)						
	Équation		I _{2(aq)} -	$+ 2S_2O_{3(aq)}^{2-}$ -	\rightarrow $2I_{(aq)}^{-}$ -	$+ S_4 O_6^{2-}$
	Initial	$\xi = 0$	$n(I_2)$	c_0V	0	0
	Interm.	ξ	$n(I_2) - \xi$	$c_0V - 2\xi$	2ξ	ξ
	Équiv.	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	0	0	$2c_0V_{\rm eqv}$	$c_0 V_{\rm eqv}$

À l'équivalence,

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} \Leftrightarrow n(I_2) = \frac{c_0 V_{\text{eqv}}}{2}$$

(13) (4) totale, donc
$$\frac{n(\operatorname{Mn}^{3+})}{2} = n(I_2)$$

$$\diamond$$
 (3) totale, donc $n(Mn(OH)_{3(s)}) = n(Mn^{3+}) = 2n(I_2)$

$$\diamond$$
 (2) totale, donc $n(Mn(OH)_{3(s)}) = 4n(O_2)$

$$4n(O_2) = 2n(I_2) \Leftrightarrow n(O_2) = \frac{n(I_2)}{2}$$

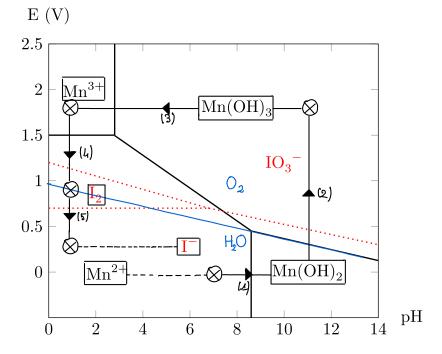
$$(12) \Rightarrow n(I_2) = \frac{c_0 V_{\text{eqv}}}{2}$$

$$\Leftrightarrow \left[[O_{2(\text{aq})}] = \frac{c_0 V_{\text{eqv}}}{4V_0} \right]$$

IV. Réaliser 3

III/F Bilan : au travers du diagramme

(15)



IV Réaliser

IV/A Oxydation du manganèse par le dioxygène

- 1 solu
- 2 solu

IV/B Acidification du milieu

- 3 solu
- 4 solu

IV/C Réduction du manganèse par l'iode

5 solu

IV/D Titrage du diiode

- 6 solu
- 7 solu

Valider et conclure

- 8 solu
- 9 Oui, ouf!