Correction du TP

III Analyser

III/A Diagrammes $E - \mathbf{pH}$

- 1 On analyse les n.o. et on étudie l'acido-basicité des espèces. On trouve le résultat Figure 25.1.
- (2) Idem.

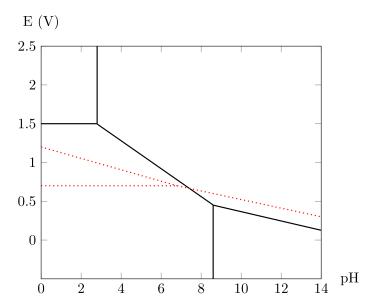


FIGURE 25.1 – Diagrammes E – pH du manganèse en traits plein, de l'iode en pointillés.

III/B Oxydation du manganèse par le dioxygène

$$MnSO_{4(s)} = Mn_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$$
 dissolution
$$Mn_{(aq)}^{2+} + 2 HO_{(aq)}^{-} = Mn(OH)_{2(s)}$$
 (1)

(A)
$$2 H_2 O_{(l)} = O_{2(aq)} + 4 H_{(aq)}^+ + 4 e^-$$
 (R1)

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

$$\Rightarrow 4\,\mathrm{Mn}(\mathrm{OH})_{2(\mathrm{s})} + \mathrm{O}_{2(\mathrm{aq})} + \underbrace{4}_{2}^{4}\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{(\mathrm{l})} + 4\,\mathrm{H}_{(\mathrm{aq})}^{+} = \underbrace{2\,\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{(\mathrm{l})}}_{2(\mathrm{l})} + 4\,\mathrm{Mn}(\mathrm{OH})_{3(\mathrm{s})} + 4\,\mathrm{H}_{(\mathrm{aq})}^{+} - 4(\mathrm{R2}) - (\mathrm{R1})$$

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

$$\operatorname{Mn}(OH)_{2(s)} + 2 H_{(aq)}^{+} = \operatorname{Mn}_{(aq)}^{2+} + 2 H_{2}O_{(l)}$$
 (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

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

$$2S_2O_{3(aq)}^{2-} = S_4O_{6(aq)}^{2-} + 2e^-$$
(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 $2I_{(aq)}^{-}$ -	$+$ $S_4O_6^{2-}$
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	$2c_0V_{\rm eqv}$	$c_0 V_{ m eqv}$

À l'équivalence,

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

$$(13)$$
 \diamond (4) totale, donc

$$\frac{n(\mathrm{Mn}^{3+})}{2} = n(\mathrm{I}_2)$$

$$n(Mn(OH)_{3(s)}) = n(Mn^{3+}) = 2n(I_2)$$

$$\diamond$$
 (2) totale, donc

$$n(\operatorname{Mn}(\operatorname{OH})_{3(s)}) = 4n(\operatorname{O}_2)$$

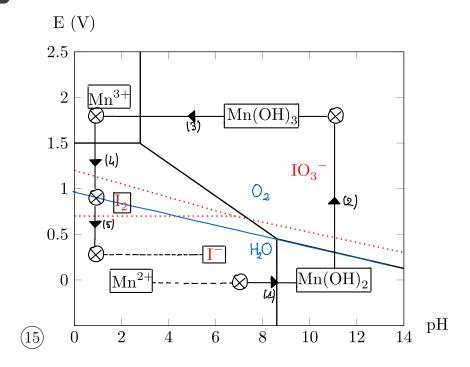
$$(12) \Rightarrow n(I_2) = \frac{c_0 V_{\text{eqv}}}{2}$$

$$4n(\mathcal{O}_2) = 2n(\mathcal{I}_2) \Leftrightarrow n(\mathcal{O}_2) = \frac{n(\mathcal{I}_2)}{2}$$
$$\Leftrightarrow \boxed{[\mathcal{O}_{2(aq)}] = \frac{c_0 V_{eqv}}{4V_0}}$$

IV. Réaliser 3

III/F

Bilan: au travers du diagramme



IV Réaliser



Attention

- ♦ Vous manipulez de la soude et de l'acide sulfurique très concentrés : il est impératif de porter des lunettes, des gants et d'avoir les jambes couvertes.
- ♦ Tout contact avec les yeux ou la peau est sérieusement dangereux. En cas de contact, laver immédiatement et très abondammant à l'eau.
- ♦ Attention à ne pas en mettre sur votre paillasse. Si c'est le cas, nettoyer immédiatement. Prenez soin de manipuler dans un **espace adapté**.



Oxydation du manganèse par le dioxygène



Manipulation 25.1 : Oxydation du manganèse

- 1) Placer un erlenmeyer de volume 250 mL dans un cristallisoir, en prévision de débordements de liquide corrosif. Y placer un barreau aimanté et 1 g de soude, en la manipulant avec des gants. Ajouter ensuite environ 2 g de sulfate de manganèse solide.
- 2) Remplir totalement d'eau du robinet. **Boucher aussitôt l'erlenmeyer** sans laisser aucune bulle d'air entre le bouchon et le niveau d'eau : Le dioxygène de l'air pourrait alors se dissoudre dans l'eau et fausserait le résultat.
- 3) Agiter périodiquement (une agitation continue n'est pas nécessaire) et énergiquement pendant une vingtaine de minutes.
- 1 solu
- 2 solu

IV/B Acidification du milieu



Manipulation 25.2: Acidification

- 1) Quand l'oxydation par le dioxygène est terminée, replacer l'erlenmeyer dans le cristallisoir.
- 2) Mettre des lunettes et ajouter avec précaution 1 mL d'acide sulfurique concentré à la pipette. Il faut appeler læ professeurx pour avoir l'acide.
- 3) Ajuster le niveau pour qu'il n'y ait toujours pas d'air après rebouchage, puis homogénéiser le mélange.
- 3 solu
- 4 solu

IV/C Réduction du manganèse par l'iode



Manipulation 25.3 : Réduction du manganèse



- 1) Ajouter environ 3 g d'iodure de potassium solide. Reboucher et agiter jusqu'à disparition du précipité brun.
- 5 solu

IV/D Titrage du diiode



Manipulation 25.4 : Titrage du diiode

- 1) Prélever un volume $V_0=100\,\mathrm{mL}$ de la solution de l'erlenmeyer en utilisant 2 pipettes de $50\,\mathrm{mL}$, et l'insérer dans un bécher adapté.
- 2) Titrer ce volume par la solution de thiosulfate en utilisant de l'empos d'amidon lorsque la solution vire au jaune clair.
- 6 solu
- 7 solu

$|{ m V}|$ Valider et conclure

- 8 solu
- 9 Oui, ouf!