

DEVOIR EN TEMPS LIBRE

DIAGRAMME E-pH

On prendra $\frac{RT}{F} \ln x = 0.06 \log x$

Diagramme potentiel-pH du manganèse :

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K, pour une concentration totale en espèces dissoutes de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (figure 1). On s'intéresse aux espèces suivantes : Mn(s) , $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$, Mn^{2+} , $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ et Mn^{3+} . On superpose en pointillés le diagramme E-pH de l'eau.

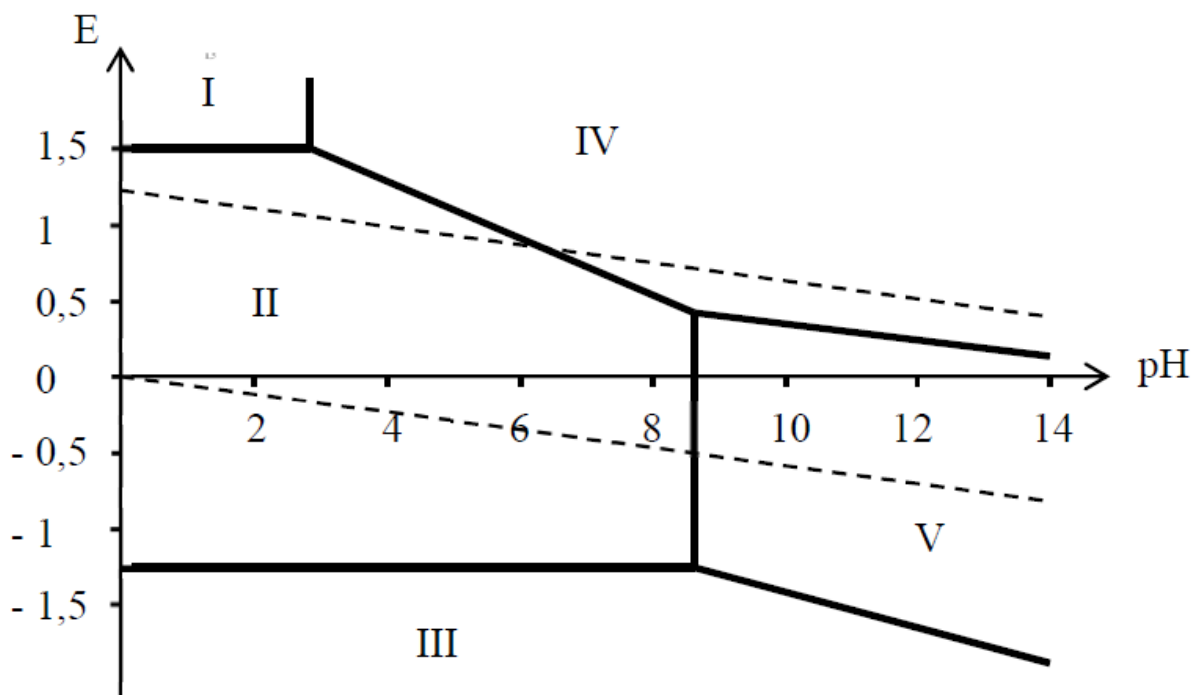


Figure 1

Les frontières verticales sont respectivement à $\text{pH} = 2,8$ et à $\text{pH} = 8,6$.

- 1) Préciser le nombre d'oxydation du manganèse dans chacune des formes envisagées. En déduire quelles sont les espèces qui correspondent à chacun des domaines numérotés de I à V.
- 2) Rappeler les deux demi-équations « rédox » associées à l'eau. En déduire les deux équations des droites qui délimitent le domaine de stabilité de l'eau, avec la convention habituelle : $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$, à $T = 298 \text{ K}$.
- 3) D'après les positions des domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces liées au manganèse, déterminer les valeurs approchées du pK_s de Mn(OH)_2 et du potentiel standard $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn(s)})$.
- 4) Lorsqu'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux. De quel gaz s'agit-il ?
- 5) Ce diagramme est-il utilisable pour une concentration de travail de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$?

Dosage du dioxygène dissous :

Première étape :

On remplit d'eau à doser une fiole de 250 mL jusqu'à son trait de jauge. On y place un barreau aimanté. On ajoute ensuite quelques pastilles de soude et 2,00 g de chlorure de manganèse.

6) On bouche immédiatement la fiole jaugée avant d'agiter jusqu'à dissolution des réactifs. Justifier cette opération.

7) Ecrire le bilan de la réaction chimique entre la soude et le manganèse (II). Le composé obtenu est-il soluble ?

8) Ecrire le bilan de la réaction chimique entre le composé précédent et l'oxygène dissous dans l'eau. Justifier, par l'analyse du diagramme potentiel-pH, l'utilisation de la soude.

Deuxième étape :

On ouvre la fiole jaugée au bout de 30 minutes, on verse son contenu dans un erlenmeyer et on ajoute immédiatement un peu d'acide sulfurique concentré et 1,00 g d'iodure de potassium.

9) Justifier pourquoi on doit attendre 30 minutes avant d'effectuer cette seconde étape. Quelles précautions indispensables, liées à la sécurité, doit-on prendre lors de cette deuxième étape ?

10) Après addition de l'acide sulfurique, sous quelle forme se trouve le Mn(III) ?

11) Ecrire le bilan de la réaction chimique entre le manganèse (III) et l'ion iodure.

12) En fait, le diiode est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans une solution contenant des ions iodures. On obtient alors un ion complexe I_3^- . La solution est alors limpide et de couleur jaune.

Quelle équation doit-on écrire en toute rigueur pour cette deuxième étape ?

Troisième étape :

On prélève alors un volume $V_0 = 100$ mL de cette solution et on la dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 1,50 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On utilise de l'iotect (thiodène) comme indicateur de fin de réaction qui donne une coloration bleue à la solution en présence de I_2 .

13) Quel instrument de verrerie peut-on utiliser pour mesurer ce prélèvement ?

14) Le dosage effectué cet hiver nous a donné un volume à l'équivalence : $V_{eq} = 15,3$ mL avec une incertitude de 0,5 mL.

14) a) Ecrire l'équation bilan entre le thiosulfate et le complexe I_3^- , ou entre le thiosulfate et le diiode.

14) b) En déduire la concentration de $[O_2]$ dissous. On précisera son incertitude relative.

15) Les quantités de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium introduites initialement étaient-elles suffisantes ?

Données

Potentieux standards à 298 K :

$E^\circ(I_{2(aq)}/I^-) = 0,62$ V, $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08$ V.

$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23$ V, $E^\circ(H^+/H_2) = 0$ V.

On prendra : $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$

Masse molaire du chlorure de manganèse ($MnCl_2, 4H_2O$) : 198 g.mol⁻¹.

Masse molaire de l'iodure de potassium KI : 166 g.mol⁻¹.