

1. Nombres d'oxydation

$Mn_{(s)}$: le nombre d'oxydation du manganèse est 0.
 $Mn(OH)_{3(s)}$: le nombre d'oxydation du manganèse est III.
 Mn^{2+} : le nombre d'oxydation du manganèse est II
 $Mn(OH)_{2(s)}$: le nombre d'oxydation du manganèse est II.
 Mn^{3+} : le nombre d'oxydation du manganèse est III.

Position dans le diagramme

Une frontière horizontale sépare les éléments d'un couple redox. Celui qui a le nombre d'oxydation le plus grand est au-dessus de la frontière, celui qui a le nombre d'oxydation le plus petit est en dessous de celle-ci.

Une frontière verticale sépare les espèces de même nombre d'oxydation. L'espèce la plus basique se place à droite de la frontière.

D'où l'identification :

n.o. \ pH	2,8	8,6
III	1 : Mn^{3+}	4 : $Mn(OH)_{3(s)}$
II	2 : Mn^{2+}	5 : $Mn(OH)_{2(s)}$
0	3 : Mn	

2. Couples de d'eau

• Couple O_2/H_2O :

La demi-équation : $O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O_{(l)}$

Le potentiel d'oxydoréduction: $E = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0,06}{4} \log \left(h^4 \frac{P_{O_2}}{P^0} \right)$

A la frontière : $P_{O_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$: $E_{F1} = E^0_{O_2/H_2O} - 0,06 \text{ pH}$

Application numérique : $E_{F1} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$.

• Couple H^+/H_2 :

La demi-équation : $2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$

Le potentiel d'oxydoréduction : $E = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{2} \log \left(h^2 \frac{P_{H_2}}{P^0} \right)$

A la frontière : $P_{H_2} = P^0 = 1 \text{ bar}$: $E_{F2} = E^0_{H^+/H_2} - 0,06 \text{ pH}$

Application numérique : $E_{F2} = -0,06 \text{ pH}$.

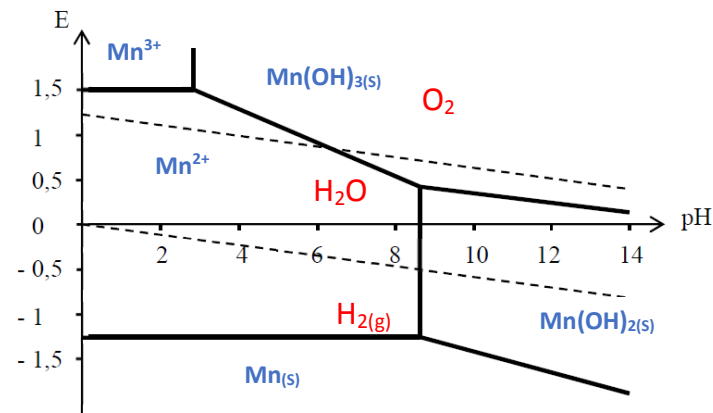


Figure 1
Figure 1

3. $pK_s(Mn(OH)_{3(s)})$

Soit la réaction de dissolution : $Mn(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 2 HO^-_{(aq)}$ $K = K_s$

D'après le diagramme, la frontière entre Mn^{2+} et $Mn(OH)_{2(s)}$ qui délimite le domaine d'existence du précipité est à $pH = 8,6$ donc $[HO^-] = K_e / 10^{-pH} = 10^{-5,4} \text{ mol L}^{-1}$.

D'après les conventions aux frontières : $[Mn^{2+}] = C_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et on a un grain de précipité.

L'équilibre de dissolution étant établi, le produit de solubilité est vérifié

$$K_s = [Mn^{2+}][HO^-]^2$$

Application numérique : $pK_s = -\log K_s = -\log(C_0) + 2pK_e - 2pH = 12,8$.

Détermination du potentiel standard $E^0_{Mn^{2+}/Mn(s)}$:

La demi-équation : $Mn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Mn_{(s)}$

Le potentiel d'oxydoréduction : $E = E^0_{Mn^{2+}/Mn(s)} + \frac{0,06}{2} \log[Mn^{2+}]$

A la frontière : D'après les conventions aux frontières : $[Mn^{2+}] = C_0 = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et on a un grain de précipité, le potentiel est vérifié :

$$E_F = E^0_{Mn^{2+}/Mn(s)} + \frac{0,06}{2} \log C_0$$

Lecture du diagramme : On relève sur le diagramme $E_F = -1,25 \text{ V}$

Ainsi $E^0_{Mn^{2+}/Mn(s)} = E_F - 0,03 \log C_0$

Application numérique : $E^0_{Mn^{2+}/Mn(s)} = -1,19 \text{ V}$

4. Mn dans l'eau

Mn et H_2O ont des domaines distincts, il y a donc une réaction :



On observe un dégagement gazeux de dihydrogène

5. Etude pour une autre concentration

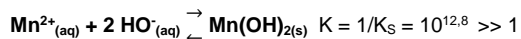
Un diagramme potentiel-pH dépend de la concentration en espèces dissoutes, celui-ci n'est donc pas utilisable pour une concentration de travail égal à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. (Certaines frontières seront déplacées si on change la concentration de travail).

DOSAGE DU DIOXYGENE DISSOUS

6. Justification de l'opération

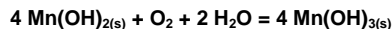
On bouche immédiatement la fiole jaugée afin d'éviter que du dioxygène ne continue à se dissoudre avec l'agitation dans l'eau à étudier.

7. Le bilan de la réaction

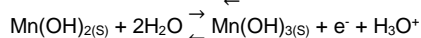
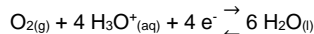


Ainsi $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ est très très peu soluble.

8. Bilan chimique



C'est le bilan des demi-réactions :



D'après le diagramme potentiel-pH, pour des pH inférieurs à environ 6, O_2 et Mn^{2+} ont un domaine commun, la réaction ne se fait donc pas forcément.
En ajoutant de la soude on se place dans un domaine basique pour avoir des domaines disjoints entre $\text{Mn}(\text{II})$ et O_2 ainsi on aura une réaction quasitotale.

9. Attente de 30 minutes

La réaction doit être cinétiquement lente. Il faut être certain d'avoir atteint l'état final.

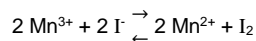
Précaution de manipulation

L'acide sulfurique ajouté étant concentré, il est nécessaire de porter des **lunettes de protection** ainsi que des **gants**.

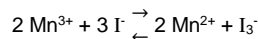
10. Mn(III) en milieu acide

D'après le diagramme, en milieu acide le manganèse (III) est sous forme **Mn^{3+}**

11. Réaction entre Mn(III) et I^{-}



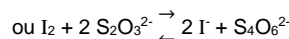
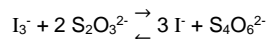
12. Réaction donnant I_3^{-}



13. Choix de la verrerie

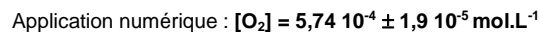
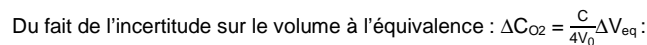
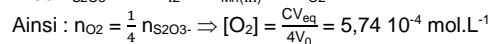
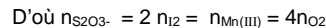
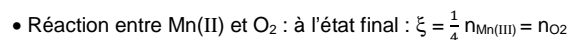
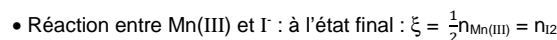
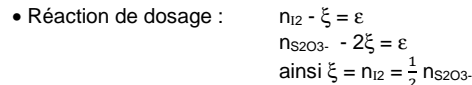
On utilise une **pipette jaugée de 100 mL** afin d'avoir une précision satisfaisante.

14. a. L'équation bilan



14.b. $[\text{O}_2]$ dissous

Par des tableaux d'avancement :



15. Quantités utilisées

Dans les 250 mL de départ, $n_{\text{O}_2} = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Or on a utilisé $m_{\text{MnCl}_2} = 2 \text{ g}$ ce qui correspond à $n_{\text{Mn}(\text{II})} = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ et $m_{\text{KI}} = 1 \text{ g}$ ce qui correspond à $n_{\text{KI}} = 6,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

On a $n_{\text{Mn}(\text{II})} > 4 n_{\text{O}_2}$ et $n_{\text{KI}} > 6 n_{\text{O}_2}$ donc le chlorure de manganèse et l'iodure de potassium ont bien été introduit **en excès**.