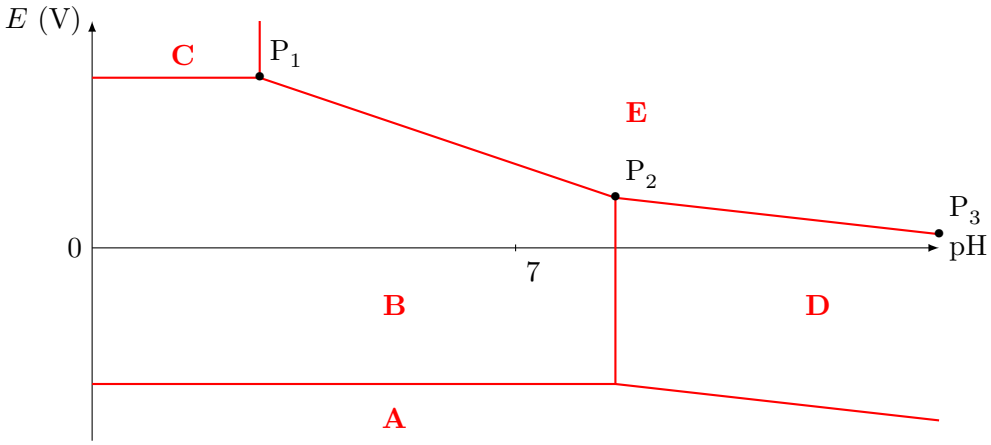
DM 3

Exercice : Diagramme potentiel-pH du manganèse et méthode de Winkler

On considère le diagramme E-pH du manganèse donné ci-dessous. Il est réalisé avec une concentration en espèces dissoutes $C_t = 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et prend en compte les espèces suivantes : $Mn_{(s)}$, $Mn^{2+}_{(aq)}$, $Mn^{3+}_{(aq)}$, $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$.

On donne : $pK_{s1} = 12{,}7$ pour $Mn(OH)_{2(s)}$ et $pK_{s2} = 35{,}7$ pour $Mn(OH)_{3(s)}$.



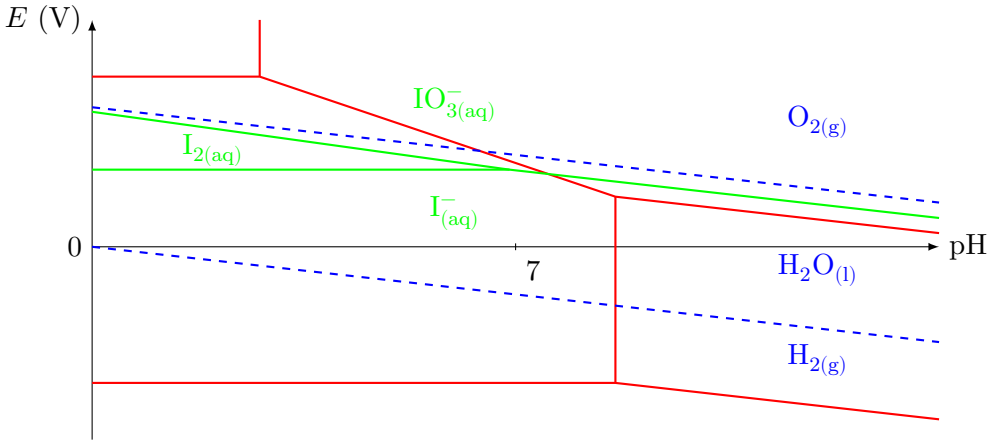
1. Attribuer à chaque espèce du manganèse son domaine de prédominance ou d'existence sur le diagramme.

2. Calculer le pH de début de précipitation de $Mn(OH)_{2(s)}$ pour une solution de $Mn^{2+}_{(aq)}$ de concentration C_t.

3. Calculer le pH de début de précipitation de $Mn(OH)_{3(s)}$ pour une solution de $Mn^{3+}_{(aq)}$ de concentration C_t.

4. Calculer les valeurs des pentes des segments P_1P_2 et P_2P_3.

On superpose au diagramme précédent le diagramme E-pH de l'eau et celui de l'iode, en se limitant aux espèces $I_{2(aq)}$, $I^-_{(aq)}$ et $IO^{3-}_{(aq)}$, avec une concentration en espèces dissoutes $C_t = 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



5. Dans quelle gamme de pH le dioxygène peut-il oxyder le précipité de $Mn(OH)_{2(s)}$?

6. Dans quelle gamme de pH l'ion $I^-_{(aq)}$ peut-il réduire l'ion $Mn^{3+}_{(aq)}$?

La méthode de Winkler est un dosage permettant de mesurer la concentration en dioxygène contenu dans une eau. Pour cela, on ajoute 3 g de $MnCl_{2(s)}$ et quelques pastilles de soude dans un erlenmeyer de 150 mL rempli d'eau et bouché. On peut considérer que toutes les réactions réalisées lors du dosage sont quantitatives.

7. Écrire l'équation-bilan de la réaction de la soude sur $MnCl_{2(s)}$.

8. Écrire l'équation-bilan de la réaction du dioxygène dissous dans l'eau sur $Mn(OH)_{2(s)}$.

On passe ensuite en milieu acide (pH ≈ 1), puis on ajoute 4 g d'iodure de potassium KI. La solution devient brune.

9. Écrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide sur le dernier précipité obtenu.

10. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction faisant intervenir les ions $I^-_{(aq)}$.

On réalise le dosage du diiode formé, en prélevant un volume $V_0 = 50\,mL$ de la solution obtenue, que l'on fait réagir avec une solution de $Na_2S_2O_3$ de concentration $C = 5{,}0.10^{-2}\,mol\cdot L^{-1}$. L'équivalence est observée pour un volume versé $V_{éq} = 5{,}0\,mL$.

11. Écrire l'équation-bilan de la réaction du dosage qui forme des ions $S_4O^{2-}_{6(aq)}$.

12. Comment repère-t-on l'équivalence ? Quel indicateur coloré peut-on ajouter pour rendre l'équivalence plus visible ?

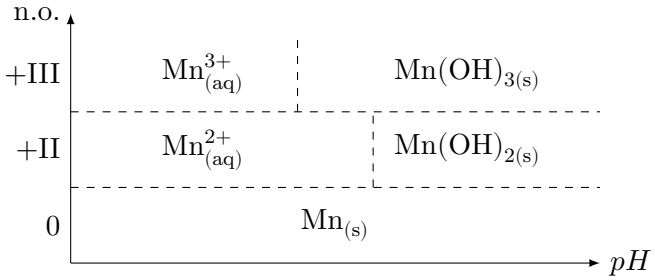
13. En déduire la concentration d'oxygène dissous dans l'eau analysée.

Correction :

1. Le nombre d'oxydation du manganèse dans les différentes espèces est :

- n.o.(Mn) = 0 pour $Mn_{(s)}$;
- n.o.(Mn) = +II pour $Mn^{2+}_{(aq)}$ et $Mn(OH)_{2(s)}$;
- n.o.(Mn) = +III pour $Mn^{3+}_{(aq)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$.

On obtient le diagramme simplifié n.o. $= f(pH)$:



On en déduit les domaines : **A** = $Mn_{(s)}$, **B** = $Mn^{2+}_{(aq)}$, **C** = $Mn^{3+}_{(aq)}$, **D** = $Mn(OH)_{2(s)}$ et **E** = $Mn(OH)_{3(s)}$.

2. Le précipité apparait à la frontière $Mn^{2+}_{(aq)}/Mn(OH)_{2(s)}$, où : $K_{s1} = [Mn^{2+}]\,[HO^-]^2 = C_t\left(\dfrac{K_e}{10^{-pH}}\right)^2$,

d'où : $pH = \dfrac{1}{2}\left(2\,pK_e - pK_{s1} - \log C_t\right) = 8{,}6$.

3. Le précipité apparait à la frontière $Mn^{3+}_{(aq)}/Mn(OH)_{3(s)}$, où : $K_{s2} = [Mn^{2+}]\,[HO^-]^3 = C_t\left(\dfrac{K_e}{10^{-pH}}\right)^3$,

d'où : $pH = \dfrac{1}{3}\left(3\,pK_e - pK_{s2} - \log C_t\right) = 2{,}8$.

4. La réaction à la frontière $Mn(OH)_{3(s)}/Mn^{2+}_{(aq)}$ est : $Mn(OH)_{3(s)} + 3\,H^+_{(aq)} + e^- = Mn^{2+}_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)}$, d'où

le potentiel de la frontière : $E = E^\circ_{Mn(OH)_3/Mn^{2+}} + 0{,}060\log\left(\dfrac{[H^+]^3}{[Mn^{2+}]}\right) = E^\circ_{Mn(OH)_3/Mn^{2+}} - 0{,}060\log C_t - 0{,}180\,pH$.

La pente du segment P_1P_2 est donc de $-0{,}180\,V$ par unité de pH.

La réaction à la frontière $Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}$ est : $Mn(OH)_{3(s)} + H^+_{(aq)} + e^- = Mn(OH)_{2(s)} + H_2O_{(l)}$,

d'où le potentiel de la frontière : $E = E^\circ_{Mn(OH)_3/Mn(OH)_2} + 0{,}060\log([H^+]) = E^\circ_{Mn(OH)_3/Mn(OH)_2} - 0{,}060\,pH$.

La pente du segment P_2P_3 est donc de $-0{,}060\,V$ par unité de pH.

5. Il faut se placer en milieu basique à $pH > 8{,}6$ pour oxyder le précipité de $Mn(OH)_{2(s)}$ avec le dioxygène $O_{2(g)}$.

6. Il faut se placer en milieu très acide à $pH < 2{,}8$ pour réduire l'ion $Mn^{3+}_{(aq)}$ avec l'ion $I^-_{(aq)}$.

7. L'équation-bilan de la précipitation est : $Mn^{2+}_{(aq)} + 2\,HO^-_{(aq)} = Mn(OH)_{2(s)}$.

8. Le dioxygène dissous dans l'eau réagit avec le précipité de $Mn(OH)_{2(s)}$.

Les demi-équations en milieu basique sont :

- $Mn(OH)_{2(s)} + HO^-_{(aq)} = Mn(OH)_{3(s)} + e^-$;
- $O_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} + 4\,e^- = 4\,HO^-_{(aq)}$;

d'où l'équation-bilan : $4\,Mn(OH)_{2(s)} + O_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = 4\,Mn(OH)_{3(s)}$.

9. En milieu acide, le précipité de $Mn(OH)_{3(s)}$ subit la réaction : $Mn(OH)_{3(s)} + 3\,H^+_{(aq)} = Mn^{3+}_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)}$.

10. Les ions $I^-_{(aq)}$ réagissent avec les ions $Mn^{3+}_{(aq)}$. Les demi-équations sont :

- $Mn^{3+}_{(aq)} + e^- = Mn^{2+}_{(aq)}$;
- $2\,I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,e^-$;

d'où l'équation-bilan : $2\,Mn^{3+}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} = 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + I_{2(aq)}$.

11. On dose le diiode $I_{2(aq)}$ formé par les ions thiosulfate $S_2O^{2-}_{3(aq)}$. Les demi-équations sont :

- $I_{2(aq)} + 2\,e^- = 2\,I^-_{(aq)}$;
- $2\,S_2O^{2-}_{3(aq)} = S_4O^{2-}_{6(aq)} + 2\,e^-$;

d'où l'équation-bilan : $I_{2(aq)} + 2\,S_2O^{2-}_{3(aq)} = 2\,I^-_{(aq)} + S_4O^{2-}_{6(aq)}$.

12. La solution se décolore à l'équivalence puisque le diiode (jaune) disparait. La décoloration serait encore plus marquée en présence d'empois d'amidon.

13. À l'équivalence, on a : $n_{I_2,\text{formé}} = \dfrac{n_{S_2O_3^{2-},\text{éq}}}{2} = \dfrac{C\,V_{\text{éq}}}{2}$.

Comme toutes les réactions sont quantitatives, on a : $n_{I_2,\text{formé}} = \dfrac{n_{Mn^{3+},\text{formé}}}{2}$, avec $n_{Mn^{3+},\text{formé}} = n_{Mn(OH)_3,\text{formé}}$ et $n_{Mn(OH)_3,\text{formé}} = 4\,n_{O_2,\text{dissous}}$, soit au final : $n_{O_2,\text{dissous}} = \dfrac{C\,V_{\text{éq}}}{4}$.

La concentration en dioxygène dissous dans l'eau est donc : $C_{O_2,\text{dissous}} = \dfrac{n_{O_2,\text{dissous}}}{V_0} = \dfrac{C\,V_{\text{éq}}}{4\,V_0} = 1{,}2.10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.