

Correction - TD Chimie n°5 - Révisions d'oxydoréduction en solution aqueuse

1 Méthode de Winkler - Dosage du dioxygène dissout dans une solution

II.A – Diagramme E-pH du manganèse

Q8. On classe les espèces par degré d'oxydation du manganèse : +III dans Mn^{3+} et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ qui se trouvent donc en haut du diagramme; +II dans Mn^{2+} et $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ qui sont intermédiaires et 0 dans $\text{Mn}_{(s)}$ qui est donc en bas du diagramme.

Enfin, à degré d'oxydation égal, l'acide (Mn^{2+} , p.e.) est à gauche et la base conjuguée ($\text{Mn}(\text{OH})_2$, p.e.) à droite. On a finalement :

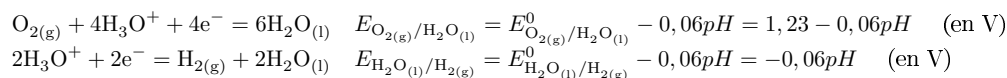
- (1) $\text{Mn}_{(s)}$
- (2) $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$
- (3) $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$
- (4) $\text{Mn}_{(aq)}^{3+}$
- (5) $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$

Q9. La réaction de précipitation s'écrit : $\text{Mn}^{3+} + 3\text{HO}^- = \text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ avec $K_S(\text{Mn}(\text{OH})_3) = [\text{Mn}^{3+}][\text{HO}^-]^3$. On prend sur la frontière $[\text{Mn}^{3+}] = c_T$ donc $[\text{HO}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_S(\text{Mn}(\text{OH})_3)}{c_T}}$ soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{K_e} \sqrt[3]{\frac{c_T}{K_S(\text{Mn}(\text{OH})_3)}}$ ou encore :

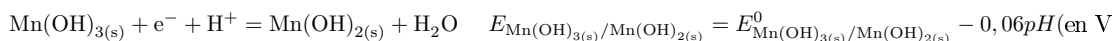
$$\boxed{pH_1 = pK_e - \frac{1}{3} (\log c_T + pK_S(\text{Mn}(\text{OH})_3))} \quad \text{AN : } \underline{pH_1 \approx 2,9}$$

On trouve un début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ à environ $pH_1 = 2,9$, ce qui correspond bien à la valeur lue sur le diagramme de la figure 3.

Q10. On a, d'après la loi de Nernst (en prenant les pressions des gaz égales à 1 bar) :



Q11. On écrit la loi de Nernst pour le couple concerné :



On trouve une pente de $-0,06 \text{ V/unité de pH}$.

Q12. Graphiquement, on lit que $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = -1,25$. Appliquons la loi de Nernst au couple $\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}(\text{s})$:

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}} = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 + \frac{0,06}{2} \log[\text{Mn}^{2+}]$$

Or sur la frontière, on prend $[\text{Mn}^{2+}] = c_T$ d'où $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,25 - 0,03 \log(10^{-2})$. On trouve $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,19 \text{ V}$.

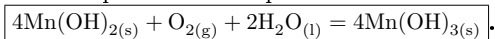
Q13. Le manganèse métallique ($\text{Mn}(\text{s})$) n'a pas de domaine commun avec l'eau, il est donc thermodynamiquement instable en présence d'eau à tout pH. Il en est de même pour les ions $\text{Mn}(\text{aq})^{3+}$ qui ne seront pas stables. Les trois autres espèces peuvent en revanche coexister avec l'eau (en fonction du pH).

II.B – Dosage du dioxygène dissout dans l'eau par la méthode de Winkler

II.B.1. Première étape

Q14. Il s'agit de la précipitation de l'hydroxyde de manganèse (II) : $\text{Mn}(\text{aq})^{2+} + 2\text{HO}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$, très favorisée en milieu basique ($\text{pH} > 8,6$).

Q15. Le composé obtenu n'a pas de domaine commun avec le dioxygène et est donc oxydé selon :



II.B.2. Deuxième étape

Q16. En milieu acide : $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}(\text{aq})^+ = \text{Mn}(\text{aq})^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Q17. À $\text{pH} = 1,5$, on a la réaction : $2\text{Mn}(\text{aq})^{3+} + 2\text{I}^-(\text{aq}) = 2\text{Mn}(\text{aq})^{2+} + \text{I}_2(\text{aq})$.

II.B.3. Troisième étape

Q18. La réaction de titrage du diiode par les ions thiosulfates s'écrit (en phase aqueuse) :

	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+	I_2	=	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+	2I^-
EI	C_1V		$C_{\text{I}_2}V_0$		0		excès
EF	$C_1V - 2\xi$		$C_{\text{I}_2}V_0 - \xi$		ξ		excès

Q19. À l'équivalence, on a donc la relation : $C_{\text{I}_2} = \frac{C_1V_{\text{eq}}}{2V_0}$. La quantité de I_2 formé valait donc $n_{\text{I}_2} = C_{\text{I}_2}V_0$. Or le diiode avait été formé par la réaction donnée à la question Q17, d'où on a que $n_{\text{Mn}^{3+}} = 2n_{\text{I}_2} = n_{\text{Mn}(\text{OH})_3}$. Enfin, cet hydroxyde avait été obtenu par la réaction de la question Q15 soit : $n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{Mn}(\text{OH})_3}}{4} = \frac{n_{\text{I}_2}}{2}$. En négligeant les variations de volumes

dues aux différents ajouts de solide, on peut alors écrire : $C_{\text{O}_2} = \frac{C_1V_{\text{eq}}}{4V_0}$. C.Q.F.D.

Q20. La concentration massique s'écrit alors $c_{\text{O}_2} = \frac{C_1V_{\text{eq}}M_{\text{O}_2}}{2V_0}$ soit, numériquement : $c_{\text{O}_2} \approx 12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette concentration étant supérieure à $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, on en déduit que cette eau peut être utilisée à des fins d'irrigation.

II.C – Simulation de Monte-Carlo

Q21. Ligne 11 et 12 :

11 C1 = 0.015 # concentration C1 en mol/L
12 u_C1 = 0.0015 # incertitude sur C1 en mol/L

Et pour la ligne 17 :

17 C1_sim = C1 + rd.normal(0,u_C1,N) # Simulation des valeurs de C1

Q22. Compte tenu des incertitudes, on écrira : $c_{\text{O}_2} = (12,0 \pm 1,2) \text{ mg/L}$.