

MANGANIMÉTRIE

Données à 298 K :

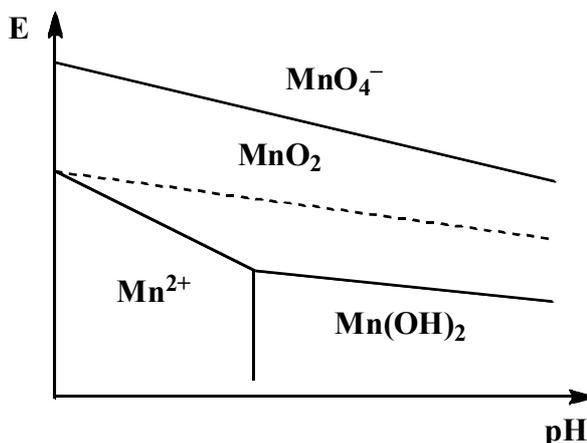
Produit de solubilité : $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 13$

Couple rédox	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{CO}_2(\text{g}) / \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4(\text{aq})$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$
E° (V)	1,51	-0,49	0,77	1,33

Le diagramme E-pH simplifié du manganèse, représenté ci-contre avec une concentration de tracé de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, montre la stabilité thermodynamique des différents degrés d'oxydation de Mn en fonction du pH. Le potentiel apparent du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ y est superposé en pointillés.

$$E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2(\text{s})) = 1,69 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{MnO}_2(\text{s}) / \text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V} .$$



I. Principe et but du TP

L'ion oxydant MnO_4^- est utilisé pour des dosages d'oxydoréduction. En milieu **acide**, le couple rédox est $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$. On pourra, en principe, oxyder tout réducteur d'un couple dont le potentiel standard est inférieur à 1,51 V. L'ion permanganate MnO_4^- joue également le rôle d'indicateur coloré, on le place dans la burette.

Le but de ce TP est de doser par manganimétrie des solutions d'ion Fe^{2+} et d'ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dont les concentrations approximatives sont indiquées sur les bouteilles. Comme l'ion permanganate oxyde lentement l'eau, il est nécessaire de doser préalablement la solution de KMnO_4 fournie pour connaître exactement sa concentration pour la durée de la séance.

Question 1 : Proposer oralement au moins deux méthodes succinctes (principe, sans détailler le protocole) permettant de doser la solution d'ion permanganate disponible.

II. Préparation d'une solution d'acide oxalique à $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

L'acide oxalique est disponible sous forme de dihydrate $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, dont la masse molaire vaut $126,07 \text{ g.mol}^{-1}$. Préparer 100 mL de solution d'acide oxalique de concentration *exacte à environ* $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. Noter avec précision la masse exacte qui a été pesée.

Question 2 : Indiquer la masse pesée. Donner la concentration de la solution d'acide oxalique préparée et calculer l'incertitude expérimentale avec un niveau de confiance de 95%.

III. Manipulations

1) Dosage de la solution de KMnO_4

On se propose de déterminer la concentration de la solution de permanganate de potassium en utilisant la solution d'acide oxalique préparée. Cette réaction est autocatalysée par les ions Mn^{2+} formés. Elle est lente au début, c'est pourquoi on doit tiédir la solution initiale.

On opérera de la façon suivante : la solution de permanganate étant placée dans la burette, on mélangera **avec précaution** une prise d'essai de 10,0 mL d'acide oxalique et 5 mL d'acide sulfurique **concentré** (vitriol !!). La dilution d'un acide concentré étant exothermique, le mélange se trouve donc tiède. Procéder au dosage colorimétrique et noter le volume équivalent.

Question 3 : Écrire la réaction de dosage en milieu acide et calculer sa constante K° . Conclusion ?

Question 4 : Donner le résultat du dosage. Calculer la concentration de la solution de permanganate de potassium et calculer l'incertitude expérimentale (niveau de confiance de 95%).

2) Dosage des ions ferreux Fe^{2+}

Question 5 : Proposer un protocole expérimental précis (principe, quantité des réactifs, schéma du montage et matériel utilisé) pour doser une prise d'essai de 20,0 mL de la solution de sel de Mohr disponible. **Appeler le professeur avant d'effectuer les manipulations.**

Réaliser les manipulations après validation de votre protocole par le professeur.

3) Dosage en retour des ions dichromate

Question 6 : Montrer que l'on peut envisager le dosage de certains oxydants à l'aide du permanganate, en prenant Fe^{2+} comme réducteur. À l'aide des données, du matériel et des produits disponibles, proposer un protocole expérimental précis pour doser la solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ disponible. **Appeler le professeur avant d'effectuer les manipulations.**

Réaliser les manipulations après validation de votre protocole par le professeur.

Un dosage en retour est-il plus précis ou moins précis qu'un dosage direct ?

IV. Suite du compte-rendu

7) Titrage des ions Fe^{2+} : donner les équations bilan des réactions de titrage, leur constante d'équilibre, puis les résultats des dosages et la concentration déterminée.

8) De même pour le titrage des ions dichromate.

Pour les questions suivantes, on utilisera entre autres l'allure du diagramme E-pH fourni et les autres données.

9) Discuter la stabilité thermodynamique de MnO_4^- dans l'eau.

Pour les 5/2 : Interpréter la stabilité cinétique de MnO_4^- dans l'eau à l'aide de courbes intensité-potentiel.

10) Dire pourquoi l'action des réducteurs utilisés dans ce TP sur le permanganate donne Mn^{2+} en milieu acide et non pas MnO_2 .

Noms :

MANGANIMÉTRIE : Compte-rendu

N° paillasse :

1) Proposer oralement au moins deux méthodes succinctes (principe, sans détailler le protocole) permettant de doser la solution d'ion permanganate disponible.

2) Indiquer la masse pesée. Donner la concentration de la solution d'acide oxalique préparée et calculer l'incertitude expérimentale avec un niveau de confiance de 95%.

3) On se propose de déterminer la concentration de la solution de permanganate de potassium en utilisant la solution d'acide oxalique préparée. Écrire la réaction de dosage en milieu acide et calculer sa constante K° . Conclusion ?

4) Donner le résultat du dosage. Calculer la concentration de la solution de permanganate de potassium et calculer l'incertitude expérimentale (niveau de confiance de 95%).

5) Proposer un protocole expérimental précis (principe, quantité des réactifs, schéma du montage et matériel utilisé) pour doser une prise d'essai de 20,0 mL de la solution de sel de Mohr disponible.

6) Montrer que l'on peut envisager le dosage de certains oxydants à l'aide du permanganate, en prenant Fe^{2+} comme réducteur. À l'aide des données, du matériel et des produits disponibles, proposer un protocole expérimental précis pour doser la solution de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ disponible.

7) Titrage des ions Fe^{2+} : donner les équations bilan des réactions de titrage, leur constante d'équilibre, puis les résultats des dosages et la concentration déterminée.

8) De même pour le titrage des ions dichromate.

BONUS :

9) Discuter la stabilité thermodynamique de MnO_4^- dans l'eau. Interpréter la stabilité cinétique de MnO_4^- dans l'eau à l'aide de courbes intensité-potentiel.

10) Dire pourquoi l'action des réducteurs utilisés dans ce TP sur le permanganate donne Mn^{2+} en milieu acide et non pas MnO_2 .