

Examen de Chimie Minérale

Durée : 2h

(Calculatrice conseillée. Toute réponse doit être justifiée. Il sera tenu compte de la présentation)

LE MANGANESE**I - DOSAGE DU DIOXYGENE DISSOUT PAR LA METHODE DE WINKLER**

Pour illustrer l'intérêt des diagrammes potentiel – pH, on se propose d'étudier la méthode de dosage du dioxygène dissout dans l'eau par la méthode de Winkler. Cette méthode, mise au point en 1888, est aujourd'hui encore très utilisée pour l'analyse des eaux ou l'étalonnage des sondes oxymétriques.

Le protocole expérimental du dosage est le suivant : remplir à ras bord d'eau distillée un erlenmeyer de 250 mL contenant 7 pastilles de soude et 2 g de chlorure de manganèse (II). Boucher rapidement l'erlenmeyer en évitant d'emprisonner de l'air à l'intérieur. Agiter jusqu'à dissolution complète des réactifs et attendre environ 30 minutes. On observe un précipité brun. Verser le contenu de l'erlenmeyer dans un bécher contenant de l'acide sulfurique concentré puis ajouter 3 g d'iodure de potassium. Homogénéiser, agiter jusqu'à persistance de la seule couleur jaune limpide, le précipité brun disparaissant totalement. Prélever 100 mL de la solution et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium à $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1 – Etude du diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse

Ce diagramme, donné en annexe, est établi pour les formes suivantes du manganèse : Mn, Mn^{2+} , Mn^{3+} , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3$. La convention de tracé utilisée est la suivante : les espèces dissoutes contenant le manganèse ont une concentration totale de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et, sur une frontière, les concentrations des deux formes du couple redox considéré sont identiques.

a – Quel est le degré d'oxydation du manganèse dans les différentes espèces considérées dans le diagramme ?

b – Attribuer en le justifiant, à laquelle des espèces du manganèse considérées correspond chacun des domaines du diagramme. S'agit-il de domaines d'existence seule ou de prédominance ?

c – Déterminer le produit de solubilité K_s de $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

d – Etablir l'expression $E = f(\text{pH})$ de la frontière (1).

e – Quelles frontières seraient modifiées si l'on diminuait la concentration totale en manganèse ? Représenter qualitativement leur décalage en pointillés sur le graphe (aucun calcul n'est demandé ici).

f – Représenter sur ce diagramme le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Le manganèse est-il thermodynamiquement stable dans l'eau ?

2 – Analyse du protocole de dosage

a – En vous appuyant sur le diagramme $E = f(\text{pH})$, expliquer pourquoi il faut se placer initialement en milieu basique ? Quelle est la nature du précipité brun formé ?

b – Ecrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui se déroule. Pourquoi doit-on attendre 30 minutes ?

c – Pourquoi passe-t-on ensuite en milieu acide ? Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lors du passage en milieu acide.

d – Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout d'iodure de potassium. Pourquoi l'iodure de potassium est-il ajouté en excès ?

e – Ecrire l'équation de la réaction de titrage par le thiosulfate. Déterminer la concentration du dioxygène en mmol.L^{-1} sachant que le volume de thiosulfate de sodium versé, pour une eau saturée en O_2 à 25°C , est $V_e = 8,2 \text{ mL}$.

II – THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

En solution aqueuse, l'ion Mn^{2+} se trouve sous la forme d'ion complexe hexaquamanganate (II) de symétrie octaédrique.

1 - Sachant que l'énergie d'appariement des électrons pour cet ion est de l'ordre de $2,1 \text{ eV}$, et que l'énergie d'éclatement du champ cristallin est de $0,9 \text{ eV}$, représenter la configuration électronique du complexe suite à la levée de dégénérescence des orbitales d par effet du champ cristallin.

2 – Ce complexe est-il paramagnétique ou diamagnétique ? Est-il sujet à l'effet Jahn-Teller ?

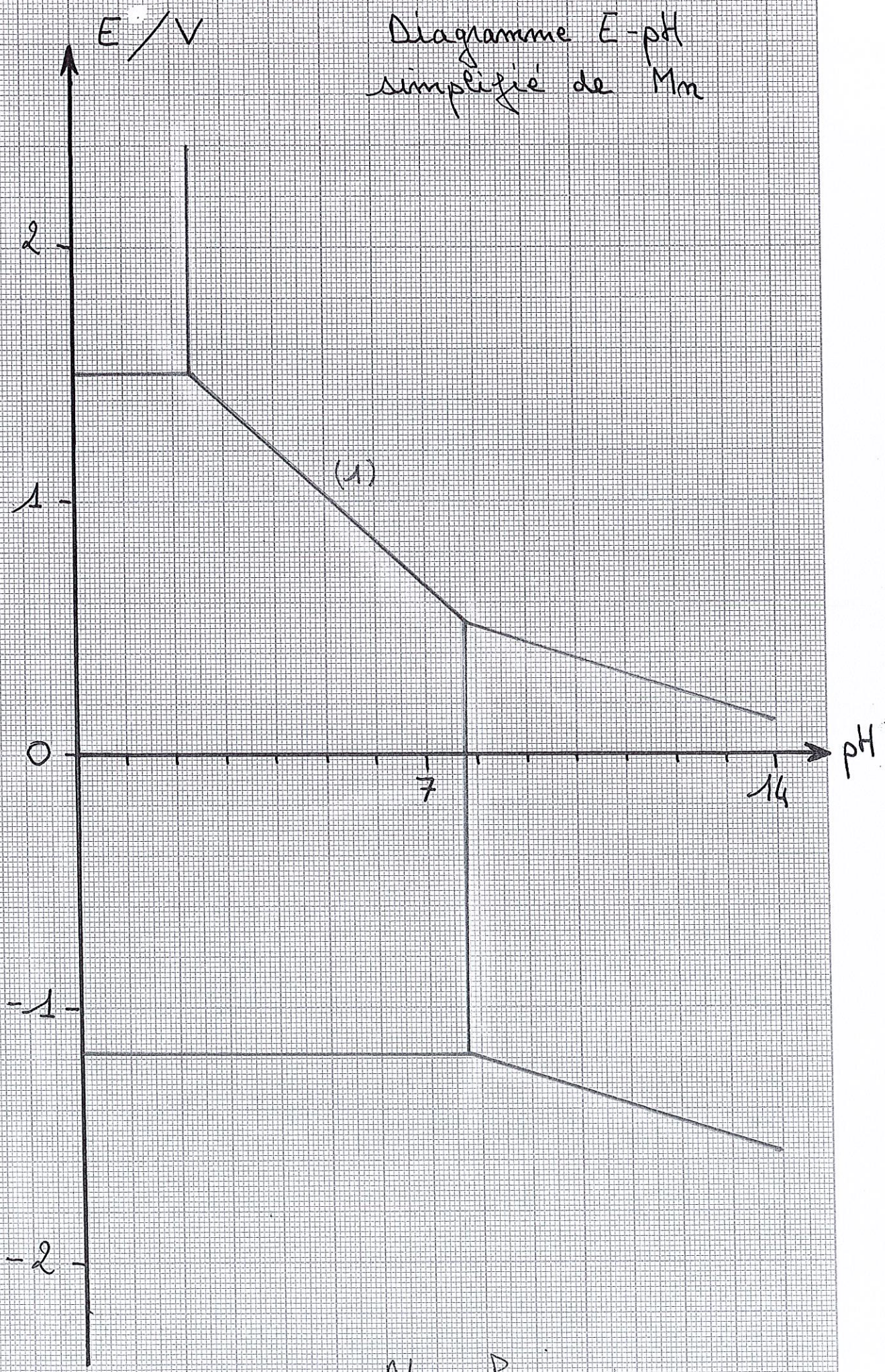
Données :

Numéro atomique du manganèse : $Z = 25$

Potentiel standard à $\text{pH} = 0$ et 298 K :

Ox/Red	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	H^+/H_2
E° / V	1,51	0,62	0,08	1,23	0

Diagramme E-pH simplifié de Mn



Nom-Prénom :