

Correction

Réaction 1 : introduction de Mn^{2+} et passage en milieu basique

1. Ecrire la réaction traduisant la précipitation des ions Mn^{2+} provenant de $MnCl_2$ et des ions hydroxyde provenant de $NaOH$. le solide formé est $Mn(OH)_2$.



2. Sous quel nom est plus connu l'hydroxyde de sodium ?

La soude

3. L'hydroxyde de sodium étant en fort excès et la réaction (1) étant totale, calculer le nombre de moles de $Mn(OH)_2(s)$ obtenu. On donne les masses molaires suivantes, exprimées en $g \cdot mol^{-1}$: Mn : 55,0 ; Cl : 35,5

$n(Mn(OH)_2) = n(MnCl_2)$, ce dernier est le réactif limitant

$$n(Mn(OH)_2) = \frac{2}{55 + 2 \cdot 35,5} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

4. Pourquoi a-t-on pris soin de boucher rapidement, et sans emprisonner d'air, l'erenmeyer après avoir ajouté les réactifs ?

Pour ne pas rajouter d'oxygène dans l'eren, oxygène qui serait alors dosé et qui n'est pas celui initialement dissous dans l'eau.

5. Le but de la manipulation étant le dosage du dioxygène dissous, quel composé, de $Mn(OH)_2(s)$ ou de $O_2(aq)$, doit être en excès ?

$Mn(OH)_2(s)$

Réaction 2 (lente) : oxydation de $Mn(OH)_2$ par O_2 en Mn_2O_3

1. Ecrire la réaction d'oxydation de $Mn(OH)_2$ par O_2 en Mn_2O_3 en milieu basique. Les couples rédox mis en jeu sont $Mn_2O_3/Mn(OH)_2$ et O_2/HO^- . La réaction est totale. Faire son tableau d'avancement et calculer le nombre de moles de Mn_2O_3 dans l'état final. On appellera C la concentration en O_2 dans l'eau de Garonne. Raisonner sur V_t mL de solution.

*$4 Mn(OH)_2(s) + O_2(aq) + 2 H_2O = 4 Mn(OH)_3(s)$, $Mn(OH)_3$ est du Mn_2O_3 hydraté, l'équation sera donc $4 Mn(OH)_2(s) + O_2(aq) = 2 Mn_2O_3(s) + 4 H_2O$
 O_2 est le réactif limitant donc $n_{O_2} = x_{max} = C \cdot V_t$ et $n(Mn_2O_3) = 2x_{max} = 2 \cdot C \cdot V_t$*

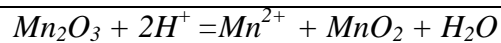
remarque : Le diagramme de pH montre que O_2 ne peut oxyder le manganèse au degré III qu'en milieu basique, car la frontière O_2 / H_2O se trouve au dessus de la frontière $Mn(OH)_3 / Mn(OH)_2$ au delà d'un pH > 8

Interprétation :

Réaction 3 : retour en milieu acide et dismutation de Mn_2O_3

1. Ecrire la réaction de dismutation de Mn_2O_3 en milieu acide. Les couples rédox mis en jeu sont : $Mn_2O_3(s) / Mn^{2+}$ et $MnO_2(s) / Mn_2O_3(s)$. La réaction est totale et les ions H^+ sont en excès.

Faire son tableau d'avancement et calculer le nombre de moles de MnO_2 dans l'état final.



$$n(Mn_2O_3) = 2x_{max} = 2. \quad C. V_t = n(MnO_2)$$

2. Pourquoi l'ajout d'acide sulfurique doit-il être assez rapide ? Est-il nécessaire de reboucher l'erlenmeyer après cet ajout ?

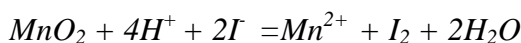
Avant l'ajout d'acide, il ne faut pas que le dioxygène de l'air se dissolve dans la solution, il faut donc procéder rapidement.

Après l'ajout, on peut laisser l'erlenmeyer ouvert, car il n'y a plus d'oxydation possible par O_2 dissout en milieu acide.

Réaction 4 : réduction du MnO_2 par I^-

1. Ecrire la réaction d'oxydo-réduction entre $MnO_2(s)$ et I^- en milieu acide. Les couples mis en jeu sont : $MnO_2(s) / Mn^{2+}$ et I_2 / I^- . La réaction est totale et les ions I^- et H^+ sont en excès.

Faire son tableau d'avancement et calculer le nombre de moles d' I_2 dans l'état final.

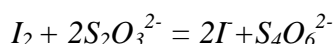


$$n(MnO_2) = n(I_2) = 2x_{max} = 2. \quad C. V_t$$

Réaction 5 : dosage colorimétrique du diiode I_2 apparu par $S_2O_3^{2-}$

1. Ecrire la réaction de dosage entre I_2 et $S_2O_3^{2-}$. Les couples mis en jeu sont : I_2 / I^- et $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$. La réaction est totale et I^- a été mis en excès.

Faire son tableau d'avancement à l'équivalence et retrouver que : $C = C_1 V_{eq} / 4V_t$



A l'équivalence, les deux réactifs sont limitants donc $2 n(I_2) = n(S_2O_3^{2-}) = C_1 \cdot V_{eq}$

D'après les relations précédentes, $n(I_2) = 2x_{max} = 2. C. V_t$

Donc $2. C. V_t = 1/2. C_1 \cdot V_{eq}$ soit $C = C_1 V_{eq} / 4V_t$

2. Evaluer l'incertitude sur la mesure.

$$\Delta C/C = \Delta C_1/C_1 + \Delta V_{eq}/V_{eq} + \Delta V_t/V_t$$

3. Exprimer la concentration massique en O_2 dissous :

On obtient un volume équivalent $V_e = 11,0 \text{ mL}$.

$$[O_2] = 0,25 C_{Ve} / V_t = 0,25 * 0,02 * 11 / 321 = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$\text{soit } 32 * 1,7 \cdot 10^{-4} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/L} = 5,5 \text{ mg/L.}$$

4. Mesurer la température de l'eau sous le robinet et comparer la valeur trouvée au 3. à celle des tables. Conclure sur la qualité de l'eau.

$$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

L'eau de la Garonne est de bonne qualité, le seuil minimal pour les poissons (4 mg/L) est dépassé.

4. Vérifier que Mn^{2+} et KI ont bien été introduits en excès.
($M(K) = 39,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(I) = 127 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$n(O_2) = 0,25 * 0,02 * 11 \cdot 10^{-3} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(KI) = \frac{3}{127 + 39,1} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(Mn^{2+}) = n(Mn(OH)_2) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

