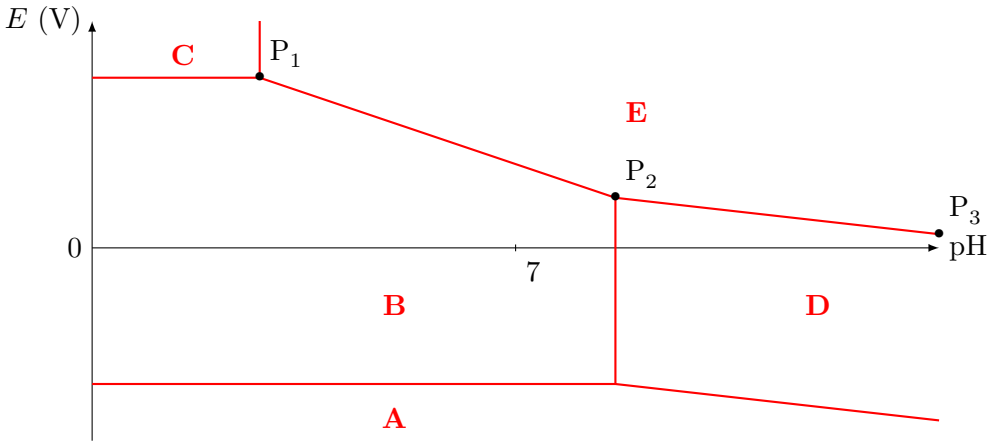
DM 3

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 $Mn(OH)_{3(s)}$.



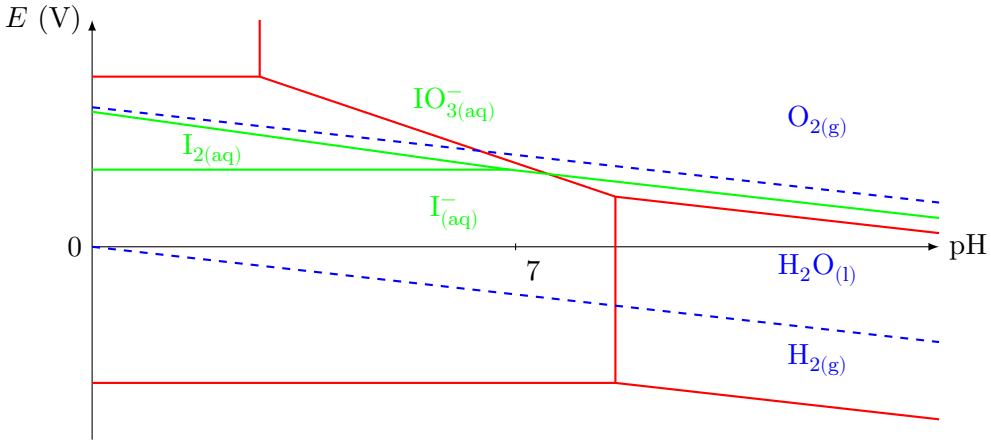
1. Attribuer à chaque espèce du manganèse son domaine de prédominance ou d'existence sur le diagramme.

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

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.