

Autour du manganèse

1^{ère} partie :

Quelques propriétés structurales

1.1 ${}_{25}\text{Mn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

1.2 valence $3d^5 4s^2$, la 7^{ème} colonne et la 4^{ème} ligne, bloc d, éléments de transition, ${}_{29}\text{Cu}$

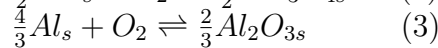
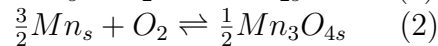
1.3 $\text{Mn}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5$, relativement stable car la sous-couche d est moitié-remplie

2^{ème} partie :

Métallurgie du manganèse

2.1 Diagramme d'Ellingham

2.1.1 :



2.1.2 :

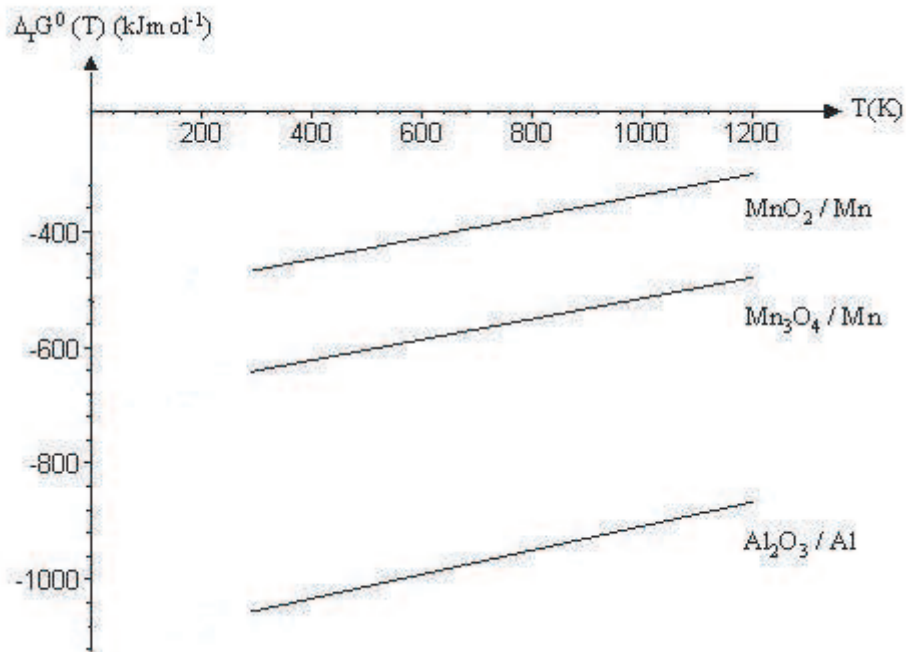
$$\Delta_r G_1^0(T) = -522.1 + 0.184 T \quad \text{kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = -693.5 + 0.178 T \quad \text{kJmol}^{-1}$$

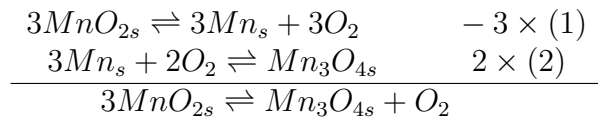
$$\Delta_r G_3^0(T) = -1116 + 0.208 T \quad \text{kJmol}^{-1}$$

2.1.3

	300K	1200K	
$\Delta_r G_1^0$	-467	-301	en kJmol^{-1}
$\Delta_r G_2^0$	-640	-480	
$\Delta_r G_3^0$	-1054	-866	



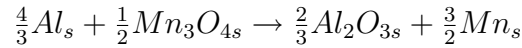
2.2 :



$$\Delta_r G^0(T) = 2\Delta_r G_2^0(T) - 3\Delta_r G_1^0(T) = 179.3 - 0.196 T \quad kJmol^{-1}$$

$$\text{on s'intéresse à } K^\circ > 1 \implies \Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^\circ < 0 \implies \boxed{T > T_{min} = 915 K}$$

2.3 d'après le diagramme la règle de γ permet de dire sur l'intervalle $[300, 1200]K$ on a :



la variance s'écrit $v = (4+1) - (1+4+0) = 0$ car ici P n'est pas un facteur d'équilibre, l'équilibre est invariant : on ne peut choisir aucun paramètre, la température d'équilibre s'impose par nature, elle détermine graphiquement par l'intersection des deux droites d'Ellingham (2) et (3)

3^{ème} partie :

Procédé WINKLER de dosage du dioxygène dissous dans l'eau

3.1 Mode opératoire (cette partie ne comporte aucune question)

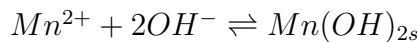
3.2 Diagramme potentiel-pH

3.2.1 Lecture du diagramme

3.2.1.1 une verticale sépare deux espèces correspondant aux même degré d'oxydation

donc $\underline{A} = Mn^{3+}$, $\underline{B} = Mn^{2+}$ et $\underline{C} = Mn_s$

3.2.1.2 la précipitation de $Mn(OH)_2$ s'écrit :

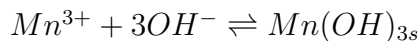


tel que $K_s = [Mn^{2+}][OH^-]^2$, au début de précipitation $[Mn^{2+}] = 10^{-2} mol l^{-1}$

et $[OH^-] = 10^{pH_\beta - 14} = 10^{-5.4} mol l^{-1}$

soit $\boxed{K_s = 1.6 \cdot 10^{-13}}$

3.2.1.3 la précipitation de $Mn(OH)_3$ s'écrit :



tel que $K'_s = [Mn^{3+}][OH^-]^3$, au début de précipitation $[Mn^{3+}] = 10^{-2} mol l^{-1}$

et $[OH^-] = 10^{pH_\alpha - 14} = 10^{-11.2} mol l^{-1}$

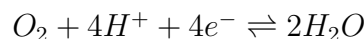
soit $\boxed{K'_s = 2.5 \cdot 10^{-36}}$

3.2.1.4 le pH est au maximum mesuré à trois chiffres significatifs, ceci limite la précision de cette méthode

les méthodes de précision sont conductimétrie (conductivité électrique de la solution ionique) ou gravimétrie (pesée de masse du précipité avec balance électronique)

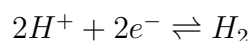
3.2.2 Stabilité en solution aqueuse

3.2.2.1 :



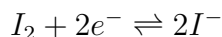
$$E = E^0(O_2/H_2O) + \frac{0.06}{4} \log \frac{h^4 p(O_2)}{P_0} \text{ avec } p(O_2) = 1bar \text{ il vient } \boxed{E = 1.23 - 0.06 pH} \text{ Volt}$$

3.2.2.2 :



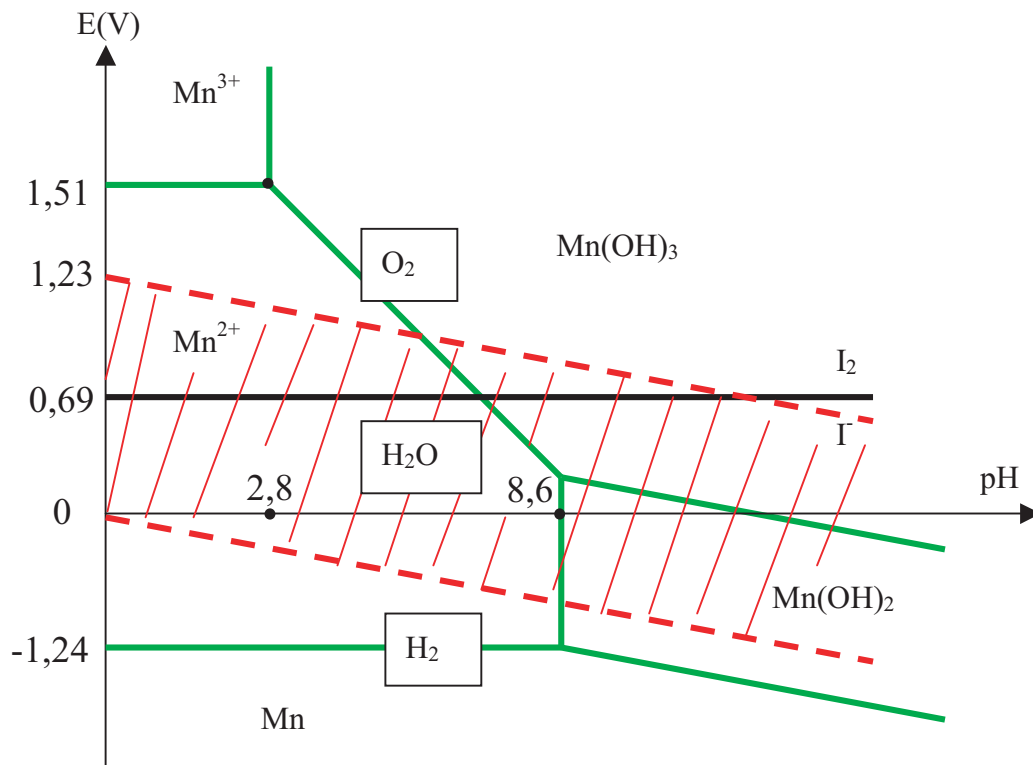
$$E = \underbrace{E^0(H_2O/H_2)} + \frac{0.06}{2} \log \frac{h^2 P_0}{p(H_2)} \text{ avec } p(H_2) = 1 \text{ bar il vient } \underline{E = -0.06 \text{ pH Volt}}$$

3.2.2.3 :

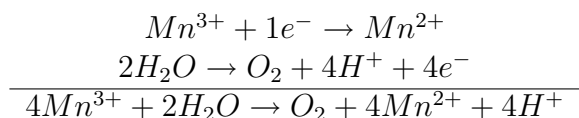


$$E = E^0(I_2/I^-) + \frac{0.06}{2} \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \text{ avec } [I^-] = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ et } [I_2] = 2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ il vient}$$

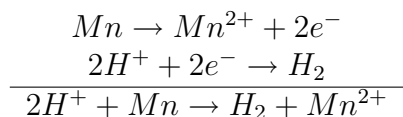
$$\underline{E = 0.69 \text{ Volt}}$$



3.2.2.4 H_2O (réductrice) et Mn^{3+} ont des domaines disjoints, il réagissent suivant



3.2.2.5 H_2O (oxydante) et Mn_s ont des domaines disjoints, il réagissent suivant



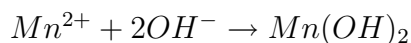
On constate un dégagement gazeux de H_2 et une dégradation du morceau de Mn
En milieu acide on élimine la possibilité de précipitation de $Mn(OH)_2$

3.2.2.6 voir diagramme

3.3 Justification du mode opératoire

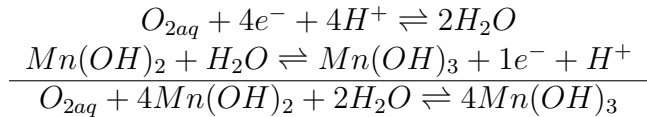
3.3.1 Etape 1

3.3.1.1 la solution devient trouble par formation de précipité



$K^\circ = \frac{1}{K_s} = 6.25 \cdot 10^{12}$, la réaction est totale

3.3.1.2 les deux demi-réactions s'écrivent

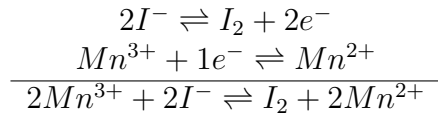


Le mécanisme réactionnel fait intervenir 7 molécules en réactifs donc plusieurs étapes , pour l'accélérer on doit chauffer !

$$3.3.1.3 \implies n(O_2) = \frac{n_{III}}{4}$$

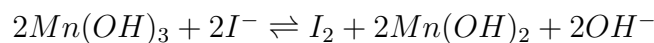
3.3.2 Etape 2

3.3.2.1 les deux demi-réactions s'écrivent



$$3.3.2.2 \implies n(I_2) = \frac{n_{III}}{2}$$

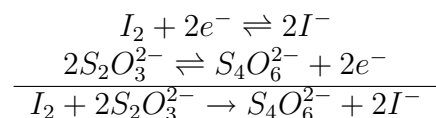
3.3.2.3 on peut aussi avoir :



, qui a une influence sur le dosage , car elle n'est pas quantitative puisque les domaines de I^- et $Mn(OH)_3$ ne sont pas disjoints ! , ce problème disparaît si on opère en milieu acide (ajout d'acide sulfurique) les précipités n'existent pas

3.3.3 Etape 3

3.3.3.1 les deux demi-réactions s'écrivent



$$K_e = 10^{2 \times \frac{E^0(I_2/I^-) - E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})}{0.06}} = 10^{18} > 10^3, \text{ la réaction est totale}$$

3.3.3.2 à l'équivalence $n(S_2O_3^{2-}) = c \times V_e = 2n(I_2) = n_{III} = 4n(O_2)$ or $n(O_2) = c_0(O_2) \times V_0$

$$\text{donc } c_0(O_2) = \frac{c \times V_e}{4V_0}$$

3.3.3.3 un indicateur coloré

3.4 Dosage du dioxygène dissous et discussion

3.4.1

$$3.4.1.1 \quad c_0(O_2) = \frac{2.25 \cdot 10^{-3} \times 21.2}{4 \times 50} \text{ mol } l^{-1} = 2.39 \cdot 10^{-4} \text{ mol } l^{-1}$$

3.4.1.2 $c_m(O_2) = M(O_2) \times c_0(O_2) = 7.63 \text{ mg } l^{-1}$, oui cette eau vérifie les normes !

3.4.2

3.4.2.1 on a $n(I_2) = 2n(O_2) = 2 \times 2.39 \cdot 10^{-4} \times 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2.39 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

or dans $m = 3g$ de KI on a $n(I^-) = \frac{3}{39.1+127} \text{ mol} = 18.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} > 2n(I_2)$

on a aussi $n_{III} = 2n(I_2) = 4.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

or dans $m' = 2g$ de $MnCl_2$ on a $n(Mn) = \frac{2}{55.0+2 \times 35.5} \text{ mol} = 15.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} > n_{III}$

3.4.2.2 $m'_{min}(MnCl_2) = n_{III} \times M(MnCl_2) = 6.02 \text{ mg}$

et on a $n(I_2) = n(I_3^-)$ donc $m_{min}(KI) = 3 \times n(I_2) \times M(KI) = 11.9 \text{ mg}$.

fin du corrigé