

Corrigé exercice 6

MÉDIAMUTATION DU MANGANÈSE

On note : $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V à } 298 \text{ K}$.

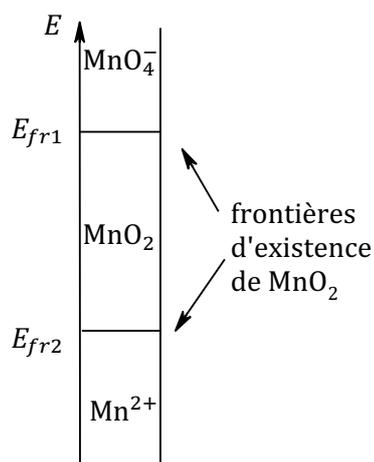
1) Diagramme de stabilité du manganèse à $\text{pH} = 0$

On recense les différentes espèces du manganèse qui interviennent (celles qui apparaissent dans les données) et on les classe par leur nombre d'oxydation :

+VII	MnO_4^-
+IV	MnO_2
+II	Mn^{2+}

MnO_2 étant un solide, on va rechercher ses frontières **d'existence** E_{fr1} dans le couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ d'une part, et E_{fr2} dans le couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ d'autre part.

Pour les concentrations usuelles, E_{fr1} et E_{fr2} sont a priori voisines de E°_1 et E°_2 . Comme $E^\circ_1 > E^\circ_2$, le diagramme devrait se présenter ainsi :



Pour tracer un diagramme de stabilité et calculer précisément les frontières, il faut définir une **concentration de tracé**. Par définition, il s'agit de la concentration totale en manganèse dissous, lorsque la solution est limpide (absence de solide MnO_2). Comme il y a deux espèces du manganèse en solution, on a, en dehors du domaine d'existence de MnO_2 (pour $E \geq E_{fr1}$ et pour $E \leq E_{fr2}$) :

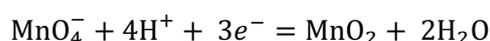
$$C_{tra} = [\text{MnO}_4^-] + [\text{Mn}^{2+}]$$

Il faut maintenant choisir arbitrairement une valeur pour C_{tra} . Comme ce diagramme va servir pour la question 2, on va choisir la somme de toutes les concentrations apportées dans cette question en élément manganèse. Comme on mélange 10,0 mL de MnSO_4 à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec 10,0 mL de KMnO_4 à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$C_{tra} = \frac{10 \times 0,100 + 10 \times 0,100}{20} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On peut maintenant calculer le potentiel de chaque frontière :

Couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$:



La formule de Nernst est applicable si MnO_2 est présent ($E_{fr2} \leq E \leq E_{fr1}$), donc dans cette zone :

$$E = E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{3} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{c^{\circ}} \cdot a_{\text{H}^+}^4 \right)$$

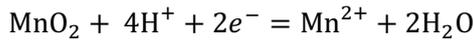
$a_{\text{H}^+} = 1$ car $\text{pH} = 0$.

À la frontière d'existence de MnO_2 , les ions en solution atteignent la concentration de tracé, donc $C_{tra} = [\text{MnO}_4^-] + [\text{Mn}^{2+}] \approx [\text{MnO}_4^-]$ si on suppose que Mn^{2+} est en concentration négligeable à cet endroit.

On trouve donc :

$$E_{fr1} = E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{3} \log \left(\frac{C_{tra}}{c^{\circ}} \right) = 1,68 \text{ V}$$

Couple $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$:



La formule de Nernst est applicable si MnO_2 est présent ($E_{fr2} \leq E \leq E_{fr1}$) :

$$E = E^{\circ}_2 + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left(\frac{a_{\text{H}^+}^4 c^{\circ}}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$a_{\text{H}^+} = 1$ car $\text{pH} = 0$.

À la frontière d'existence de MnO_2 , les ions en solution atteignent la concentration de tracé, donc $C_{tra} = [\text{MnO}_4^-] + [\text{Mn}^{2+}] \approx [\text{Mn}^{2+}]$ si on suppose que MnO_4^- est en concentration négligeable à cet endroit.

On trouve donc :

$$E_{fr2} = E^{\circ}_2 + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left(\frac{c^{\circ}}{C_{tra}} \right) = 1,26 \text{ V}$$

Comme $E_{fr1} > E_{fr2}$, MnO_2 présente bien un domaine d'existence, c'est une espèce stable.

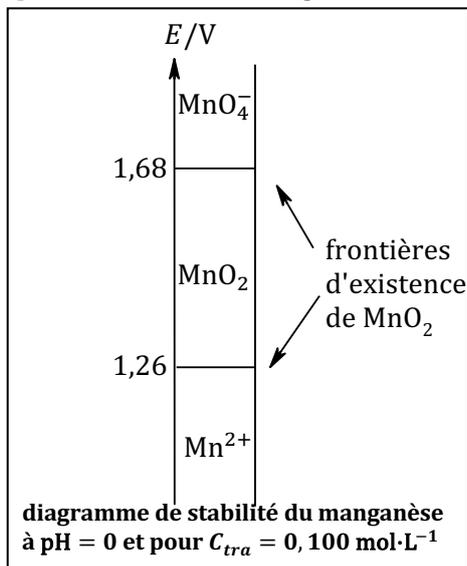
Remarque : si on trouvait $E_{fr2} > E_{fr1}$ cela signifierait que MnO_2 se dismute totalement et ne peut exister. Il faudrait alors tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

On vérifie les hypothèses :

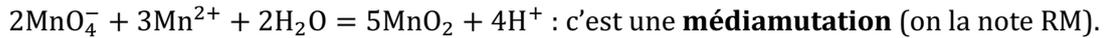
En $E = E_{fr1}$, l'unicité du potentiel $1,68 \text{ V} = E^{\circ}_2 + \frac{e^{\circ}}{2} \log \left(\frac{c^{\circ}}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$ permet de calculer $[\text{Mn}^{2+}] = 5,6 \cdot 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est bien négligeable devant C_{tra} .

En $E = E_{fr2}$, l'unicité du potentiel $1,26 \text{ V} = E^{\circ}_1 + \frac{e^{\circ}}{3} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{c^{\circ}} \right)$ permet de calculer $[\text{MnO}_4^-] = 4,2 \cdot 10^{-23} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est bien négligeable devant C_{tra} .

On peut alors tracer le diagramme :



2) La réaction qui se produit entre espèces apportées (l'oxydant MnO_4^- et le réducteur Mn^{2+}) est :



On voit sur le diagramme d'existence du 1) que MnO_4^- et Mn^{2+} sont dans des **domaines disjoints** : la réaction de médiamutation (RM) est donc très probablement **quasi-totale** (elle ne peut pas être rigoureusement totale car les deux réactifs éventuellement limitants sont des solutés).

On fait alors le bilan de matière de la réaction en la **considérant comme totale**.

Les ions H^+ (H_3O^+) ne sont pas concernés par le bilan car on nous dit que le pH est à 0 pendant toute l'expérience : les ions H_3O^+ sont donc en grand excès et leur variation relative est négligeable.

Attention aux nombres stœchiométriques pour le bilan de matière !

(RM)	2MnO_4^-	+	3Mn^{2+}	$+2\text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	5MnO_2	+	4H^+	
apporté	0,050		0,050			absent		excès	
réaction totale	0,0167		0 (ϵ)			présent		excès	(concentrations en mol·L ⁻¹)

À l'équilibre, on obtient donc une solution contenant $[\text{MnO}_4^-] = 0,0167 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, contenant des traces de Mn^{2+} , en présence du précipité MnO_2 .

D'après le diagramme, un tel système est stable, le potentiel d'équilibre doit se trouver très proche de la frontière du couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$, à l'intérieur du domaine d'existence de MnO_2 .

On vérifie en calculant le potentiel d'électrode (la loi de Nernst est applicable car MnO_2 est présent) :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{3} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{c^\circ} \cdot a_{\text{H}^+}^4 \right) = 1,67 \text{ V}$$

(on prend $a_{\text{H}^+} = 1$ car pH = 0).

Par unicité du potentiel, on en déduit $[\text{Mn}^{2+}]$ par l'autre couple :

$$E = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{a_{\text{H}^+}^4 c^\circ}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = 1,67 \text{ V}$$

$$\Rightarrow [\text{Mn}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[\text{Mn}^{2+}]$ est donc bien négligeable devant $[\text{MnO}_4^-]$ à l'équilibre.

Pour trouver la quantité de MnO_2 formée, il faut faire le bilan de matière de la réaction (RM) en quantité de matière. Or on a déjà calculé l'avancement volumique x pour le bilan de matière en concentrations, il faut donc multiplier par le volume $V_0 = V_1 + V_2 = 20,0 \text{ mL}$ pour obtenir l'avancement : $\xi = xV_0$.

Quantité de MnO_2 formée :

$$n = 5 \times \xi = 5xV_0 = 5V_0 \times \frac{0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{3} = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il reste à multiplier par la masse molaire $M = 86,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$m = Mn = 0,145 \text{ g de MnO}_2 \text{ formé.}$$