

Montage n° 22 &
 Expériences illustrant les
 propriétés du Manganèse
 à différents degrés d'oxydation

Introduction:

Selon sa configuration électronique, un élément peut gagner ou perdre des électrons pour adopter une configuration stable. Il pourra être alors soit oxydant soit réducteur selon son nombre d'oxydation et il aura des propriétés physiques et chimiques différentes notamment sa couleur.
 $Mn: Z=25 \Rightarrow 3d^5 4s^2$

Degré les plus stable: +II (perte de $4s^2$)
 (+VII (perte de $3d^5 4s^2$)
 \Rightarrow configuration de l'Ar

0	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	> n.o
Mn	Mn^{2+}	Mn^{3+}	MnO_2	MnO_4^{3-}	MnO_4^{2-}	MnO_4^-	
	incolor	Rouge	brun	bleu	vert	Violet	

On présentera les différents degrés d'oxydation caractérisé par leur couleur. En sachant que l'on soit nécessairement des réductions car les oxydations sont lentes (demande du temps).

On sera 3 applications qui sont la puce de clanché (commerciale), le dosage par $KMnO_4$ et la préparation de Cl_2

I Présentation des divers degrés d'oxydation du Manganèse

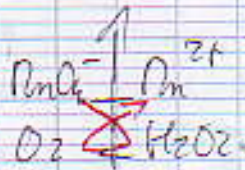
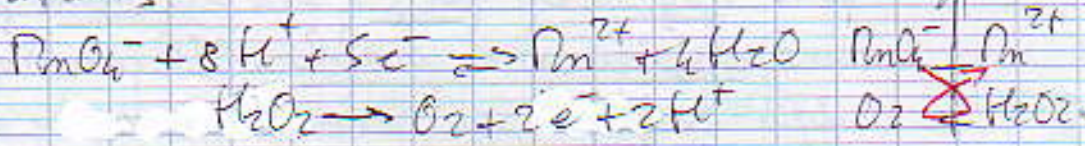
1) VII permanganate à II manganoux

RILIEU
ACIDE

KMnO₄
0,02 mol/l

H₂O₂ 20 vol
H₂SO₄ au 1/3

la solution de permanganate
se décolore
⇒ Mn²⁺



2) VII permanganate à III dioxyde de manganèse

RILIEU
NEUTRE

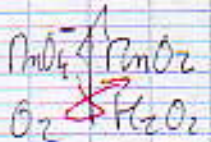
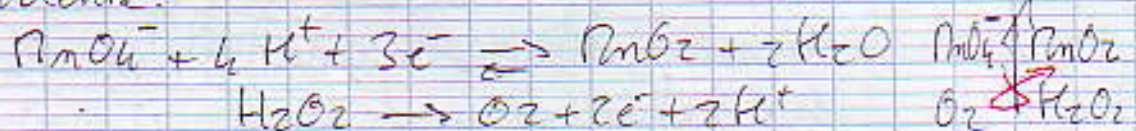
KMnO₄
0,02 mol/l

10ml H₂O₂ 20 vol

la solution vire
au brun

⇒ MnO₂
On caractérise O₂ par une
bûchette enflammée

On utilise un cristallisoir car la réaction peut être
violente.





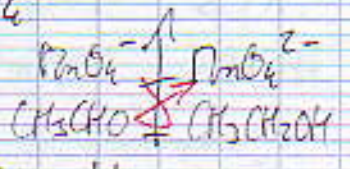
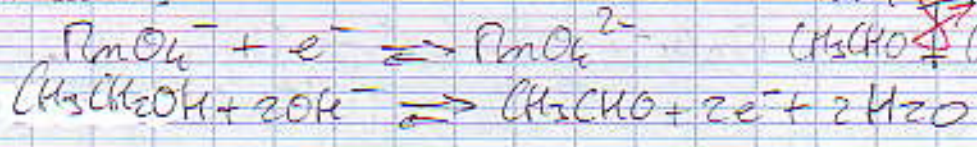
3) VII permanganate à VI Manganate.

éthanol

PILIER
BASIQUE

$KMnO_4$ 0,02 mol/L
NaOH au 1/2

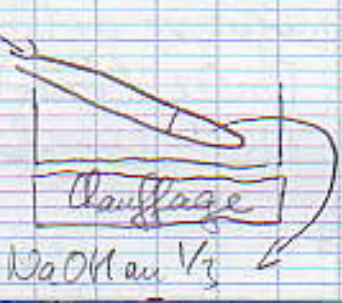
la solution
passe au
vert MnO_4^{2-}



4) VII permanganate à I hypomanganate

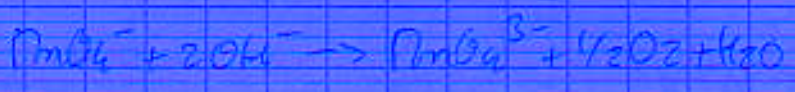
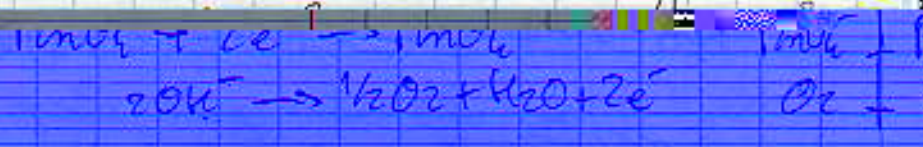
PILIER
TRES
BASIQUE

$KMnO_4$
0,02 mol/L



Bain marie
50-60°C

la solution
devient bleu.
 MnO_4^{3-}



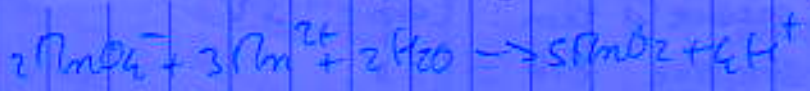
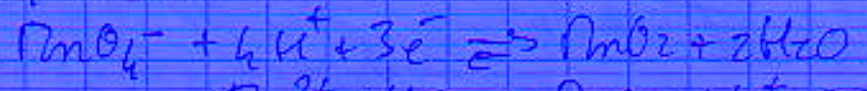
5) Réduction de VII dioxyde de Manganèse

PILIER
ACIDE

$PmSO_4$
0,1 mol/L

$KMnO_4$ 0,02 mol/L
 H_2SO_4 1 mol/L

la solution devient
brune



ganèse

Pm^{2+}



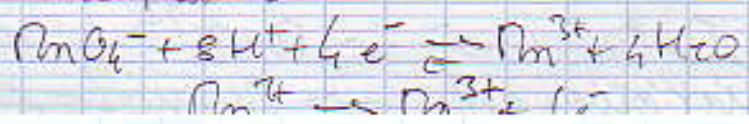
6) Rediamatation III - Manganate

3 ml
KMnO₄
0,2 mol/l

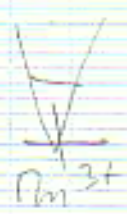
TRÈS
ACIDE

15 ml H₂SO₄ 0,1 mol/l
15 ml H₂SO₄ au 1/3

la solution rose (On fait un
sursat. MnO₄⁻
+ 30 ml d'eau)

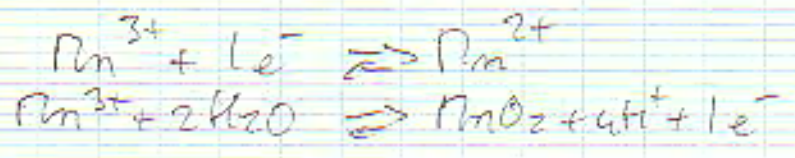


On fait une part de la solution obtenue



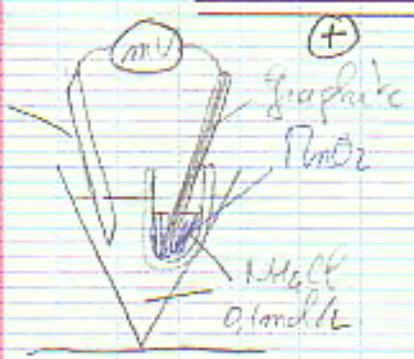
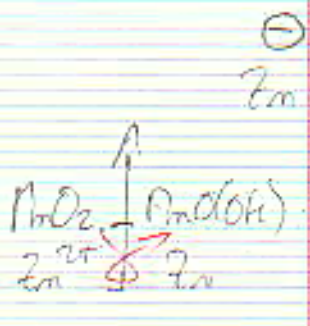
on dilue

Dismutation de Mn³⁺
en MnO₂ (brun)
et Mn²⁺ (incolor)



II Applications :

1) Pile Daniell Zn/MnO₂/KOH



⊖ : Anode - Oxydation
 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

⊕ : Cathode - Réduction
 $MnO_2 + H^+ + 1e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + H_2O$



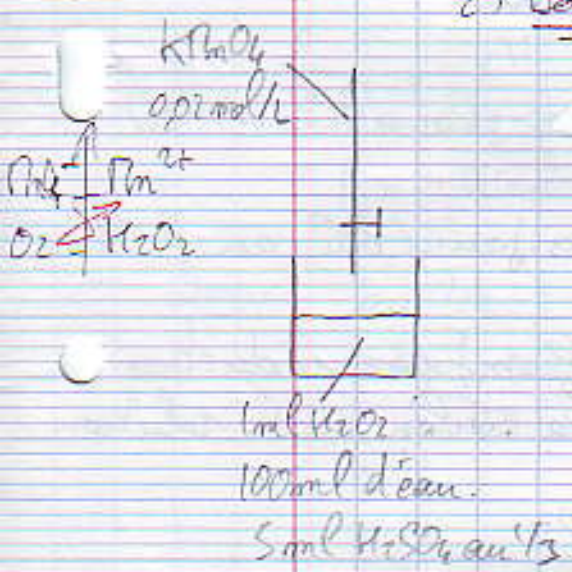
On mesure la fem : E_{exp} = 1,3 V
On compare E_{th} = 1,5 V



Rq : Dans les piles commerciales on utilise un carbon imbibé d'électrolyte. Il existe 2 types de piles :

- piles sèches - électrolyte = $ZnCl_2$. leur ddp diminue en fonction du temps ce qui peut altérer les appareils électriques.
- piles alcalines : électrolyte = KOH (potasse) gélifiée

2) Dosage de H_2O_2 par $KMnO_4$



L'équivalence sera atteinte lorsqu'une goutte de permanganate sera persistante - de couleur rose dans le bécher.

$$V_{eq} = 17,75 \text{ ml}$$

Calcul de $[H_2O_2]$: $n_{H_2O_2} = \frac{5}{2} n_{MnO_4^-}$

$$[H_2O_2] \times V_{H_2O_2} = \frac{5}{2} [MnO_4^-] V_{MnO_4^-}$$

$$\Rightarrow [H_2O_2] = \frac{\frac{5}{2} [MnO_4^-] V_{MnO_4^-}}{V_{H_2O_2}}$$

$$[H_2O_2] = 0,8875$$

Calcul du titre volumique :

Volume de O_2 dégagé pour un litre de H_2O_2 ...
 $H_2O_2 \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O$ (dismutation)

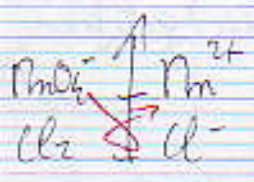
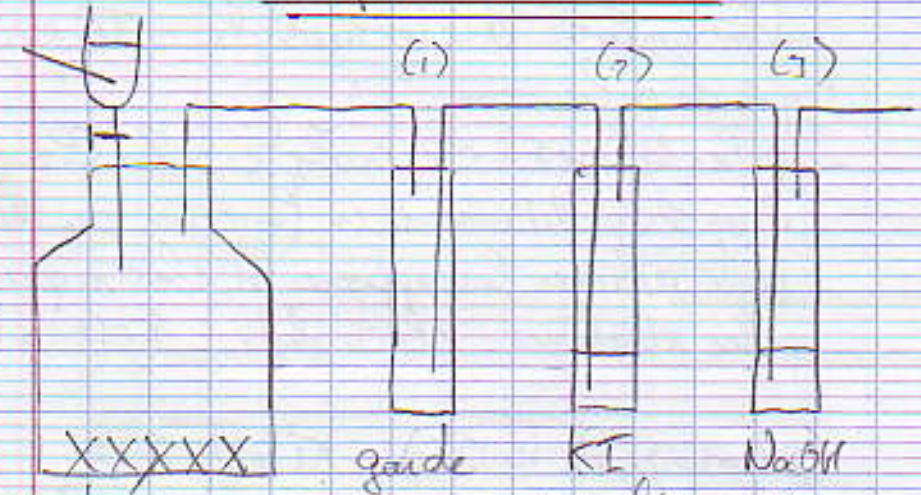
$$t.v = [H_2O_2] \times \frac{V_m}{2} = 0,8875 \times \frac{22,4}{2} = 9,91 \text{ vol}$$

On compare avec le titre sur la bouteille $t.v \text{ théo} = 10 \text{ vol}$



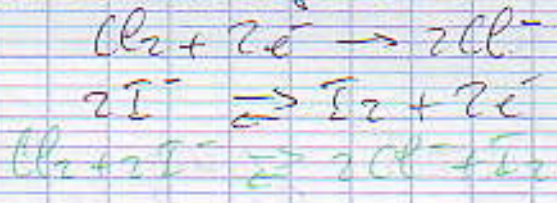
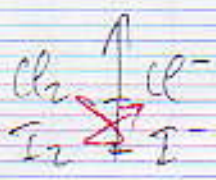
HOTTE
HCl
conc

3) Préparation de Cl₂

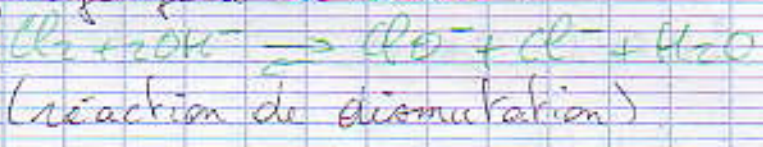


(1) : On observe une coloration jaune due au dichlore formé.

(2) : On caractérise le gaz formé par réduction de I^- en I_2 par Cl_2 , la couleur de la solution devient brune foncée :



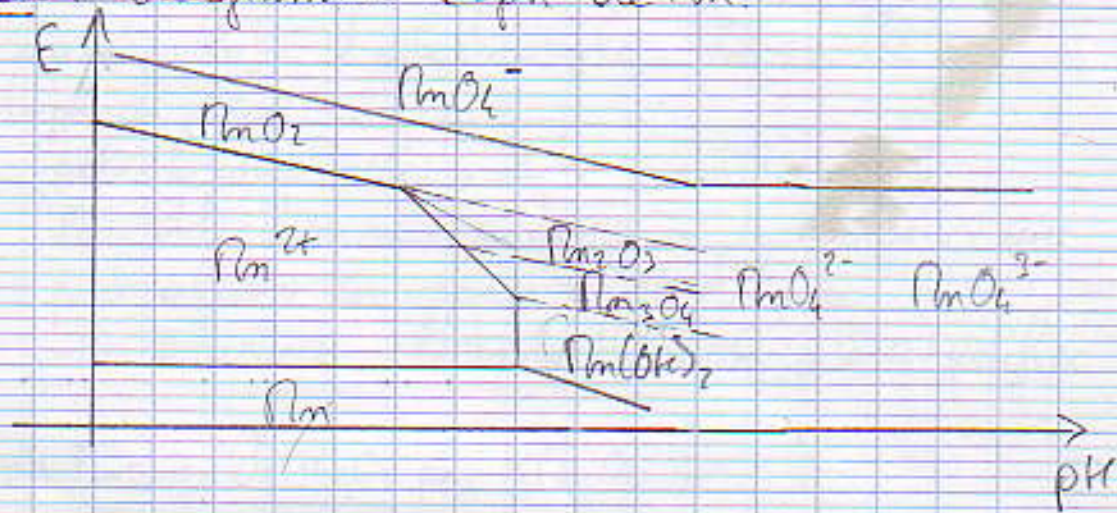
(3) : On empêche le gaz Cl_2 de s'échapper par piégeage à la soude :



Conclusion :

On utilise KMnO_4 surtout pour les dosages, il caractérise également Fe^{2+} . Enfin il est présent dans notre corps, le foie et les reins.

Annexe: Diagramme E-pH de Mn



Remarque:

Au niveau de la sécurité, on manipule sur ce TP beaucoup de solution H_2SO_4 , soit concentrée ou au $1/3$, il faut utiliser des gants et des lunettes. être sûr.