

17- M - Métaux

Bibliographie :

Intro :

Solide sauf Hg. Conducteur e⁻ et chaleur. Catalyseur : acide de Lewis (AlCl₄).
Electropositif et réducteur. Peut former des complexes.

- I. Diagramme potentiel pH du Fer (cachau – redox p 206) (aspect thermodynamique)
- II. - Procédé Winckler (utilisation des diagrammes E-pH)
Aspect réducteur
 - Dureté de l'eau ? aspect complexe
- III. Purification (aspect cinétique)
Electrozingage

II / Procédé Winckler (écolo chimie p 297 + Le Maréchal p 78)

Il s'agit d'une méthode de dosage de l'oxygène contenu dans l'eau afin d'avoir un indicateur de la pollution. Une faible quantité de dioxygène dans l'eau dénote la présence de bactéries qui se nourrissent d'azote, de potassium et de phosphore.

Ce procédé se déroule en plusieurs étapes :

Etape 1 : Réaction entre le manganèse et l'eau

Dans un erlenmeyer de 250 mL rempli à ras bord d'eau du robinet (manipuler au dessus d'un cristallisoir à cause des risques de débordement), introduire 2,1g de chlorure de manganèse MnCl₂, 7 pastilles de soude et mettre un agitateur magnétique. Boucher en évitant de laisser de l'air à l'intérieur (sinon on aura pour le dosage une valeur en excès) et agiter. Il y a formation d'un précipité marron. Attendre 30 minutes.

$Mn^{2+}_{(aq)} + 2HO^-_{(aq)} \rightarrow Mn(OH)_{2(s)}$: Il faut se mettre en milieu basique pour que le dioxygène oxyde Mn(II) en Mn(III). A ce pH, c'est l'hydroxyde Mn(OH)₂ qui est dans le milieu et non Mn²⁺. Soude en excès.

$4Mn(OH)_{2(s)} + O_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 4Mn(OH)_{3(s)}$ (1) : Réaction car domaines disjoints. O₂ en défaut. Réaction lente. Obtention d'un précipité marron.

Etape 2 : Bloquer la réaction précédente et la quantifier.

Ajouter rapidement (pour ne pas laisser le temps à du dioxygène de l'air de se dissoudre ce qui fausserait le dosage) 10 mL d'acide sulfurique concentré (jusqu'à pH<7) au fond de l'erlenmeyer puis 3g d'iodure de potassium. La solution devient limpide et orange.

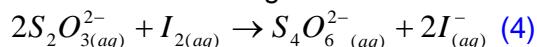
$Mn(OH)_{3(s)} + 4H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{3+}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)}$ (2) : on modifie le potentiel de Mn(II) et Mn(III). La réaction précédente n'est plus possible.

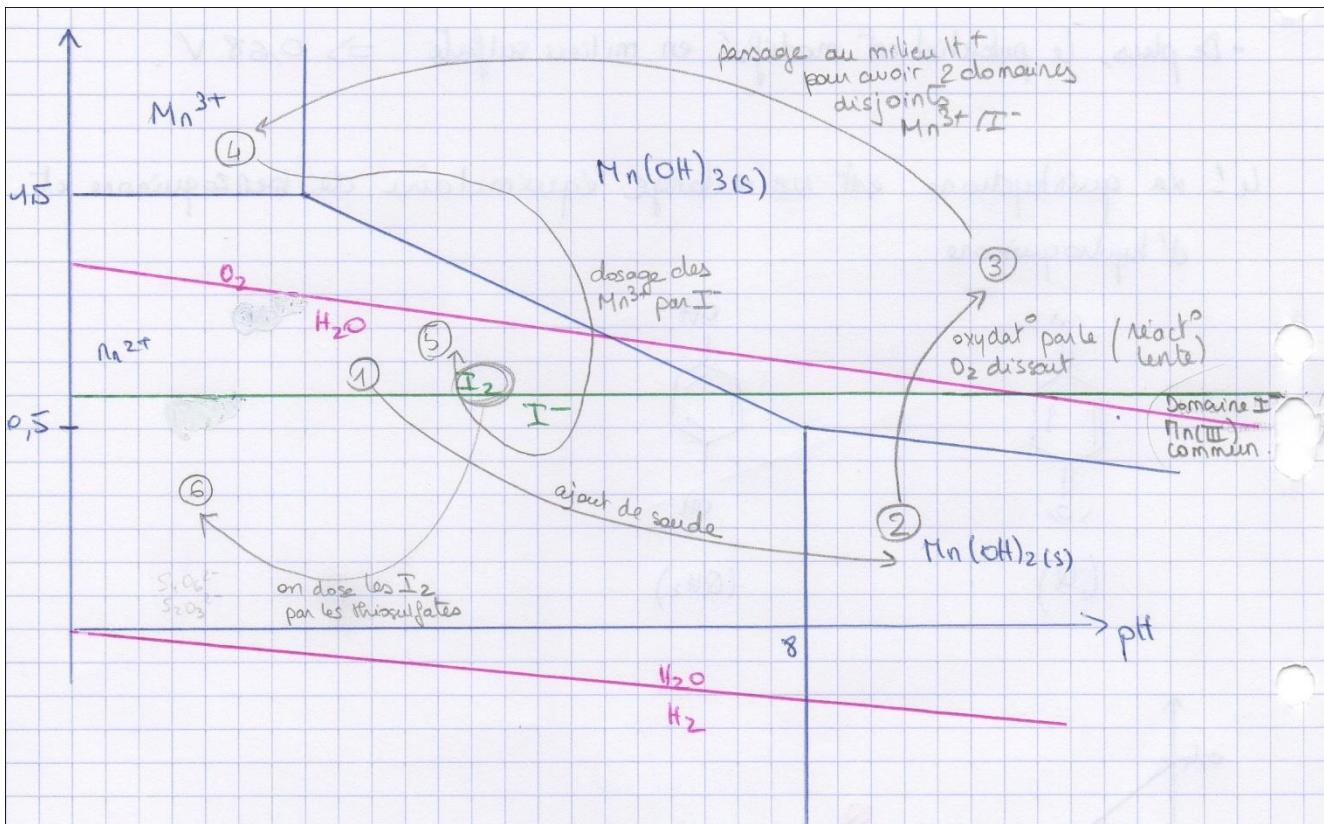
$2Mn^{3+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow 2Mn^{2+}_{(aq)} + I_2_{(aq)}$ (3) : on oppose du KI (en excès pour que Mn(III) soit totalement réduit) pour former I₂ et avoir une espèce facilement titrable.

Etape 3 : Dosage du diiode.

Le diiode formé peut alors être dosé grâce au thiosulfate de sodium. Pour cela, on place dans une burette graduée de 25 mL une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,01 mol/L. Dans l'erlenmeyer de 100mL, on place V=50 mL de la solution contenant le diiode et on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon en fin de dosage, c'est-à-dire lorsque la solution est « jaune paille ». On note V_{eq}, le volume de thiosulfate de sodium versé pour décolorer la solution.

La réaction de dosage est :





$$(4) \rightarrow \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{I_2}$$

$$(3) \rightarrow n_{I_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{2}$$

$$(2) \rightarrow n_{Mn^{3+}} = n_{Mn(OH)_3}$$

$$(1) \rightarrow \frac{n_{Mn(OH)_3}}{4} = n_{O_2}$$

On obtient donc $n_{O_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{4} = \frac{n_{I_2}}{2}$ et finalement $n_{O_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{4}$

On trouve expérimentalement : $V_{eq}=4,8 \text{ mL}$.

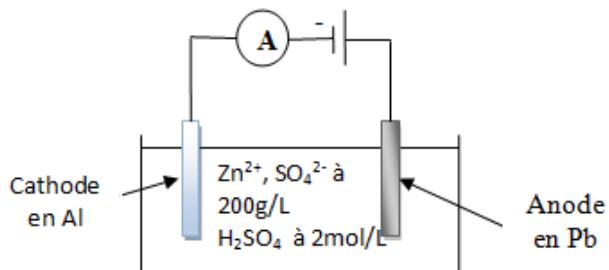
$$[O_2] = \frac{V_{eq} * [S_2O_3^{2-}]}{V_{PE} * 4} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$t_{O_2} = \frac{[O_2]}{M_{O_2}} = 7,68 \text{ mg/L}$$

Il est indiqué qu'une valeur supérieure à 7mg/L indique une eau d'excellente qualité.

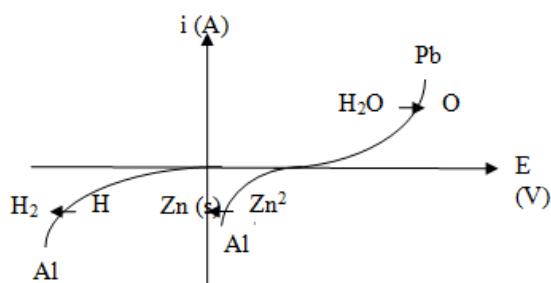
IV. Electrolyse Rendement faradique Zn (électro zingage) (Cachau p 232)

Protocole: Peser la cathode en Aluminium, réaliser le montage suivant avec une anode en plomb et fixer le courant à $I=0.5 \text{ A}$, tout en déclenchant le chronomètre. Au bout d'une durée de 30 min arrêter le chronomètre et le générateur, puis peser à nouveau la cathode et calculer le rendement $r = \frac{m_{\text{expérimental}}}{m_{\text{théorique}}}$



Interprétation

On utilise une électrode d'aluminium afin d'augmenter la surtension cathodique de la réduction de l'eau et ainsi permettre de faire la réduction du zinc (en principe le couple du zinc a un potentiel plus faible que celui de l'eau). En effet les surtensions dépendent du type de l'électrode utiliser. Au bout d'un certain moment on remarque un dépôt de zinc sur l'électrode d'aluminium

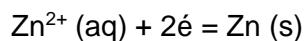


Rq : le courant varie souvent au cours de l'expérience, probablement à cause du fait que le système est perturbé par le dégagement de dihydrogène parasite : le couple de l'eau est trop proche de celui du zinc, il y a donc en partie réduction de l'eau d'où une masse de zinc sous estimée à la fin de la réaction.

Calcul du rendement

$$Q=i*t \text{ (charge, intensité, temps)}$$

$$Q=n(e^-) * F \text{ avec } n(e^-) \text{ le nombre de mole d'électron et } F \text{ constante de Faraday}=96500 \text{ C/mol}$$



$$\Rightarrow \text{Nombre de mol de Zn (s)} = n/e/2$$

Pour un temps de 35 min avec $I=0.48 \text{ A}$ on a recueilli $m_{\text{exp}}=0.33 \text{ g}$ de Zinc

$$\text{Soit un nombre de mol théorique de } n_{\text{thr}} = \frac{i*t}{F*2} = \frac{0.48*35*60}{96500*2} = 0.0052 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{Masse théorique } m_{\text{thr}} = n_{\text{thr}} * M = 0.0052 * 65.39 = 0.34 \text{ g}$$

$$\rho = m_{\text{exp}}/m_{\text{th}} = 0.33/0.34 \text{ soit un rendement de } 96.6 \% !$$

Remarque :

- le rendement n'est pas de 100% car la réduction de H^+ peu venir parasiter la production de Zn en effet on peu voir la formation de bulle sur l'électrode d'aluminium signe de la formation de $\text{H}_2(\text{g})$.
- La constante de Faraday F correspond à la charge que transporte 1 mol d'électron en mouvement, elle est égale à $-96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- Dans la solution il y'a du SO_4^{2-} , si l'on souhaite vérifier que ce dernier ne se soit pas oxydé en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ il suffit de prélever un échantillon de la solution et d'y ajouter du KI en présence d'empois d'amidon (forme un complexe bleu avec I_2)



Damien

On acidifie la solution pour faire baisser la résistance de la solution

On utilise Al(s) comme électrode car la surtension de l'eau y est importante et de se fait on va pouvoir réduire le zinc

Sur l'électrode on voit des bulles alors il y a risque de réaction parasite.

Ensuite pesée et calcul du rendement faradique (65% de mémoire)

