



Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau - méthode de Winkler

- ◇ Verrerie : flacon avec bouchon à vis, cristalliseur, 4 tubes à essais, 5 bechers (3 × 50 mL, 200 mL et 400 mL), burette graduée, fiole jaugée 100 mL, éprouvette 100 mL, pipette jaugée 10mL.
- ◇ Composés : chlorure de manganèse 2g pesé à l'avance, 7 pastilles de soude, acide sulfurique à 5 mol/L, thiosulfate de sodium à $1,25 \times 10^{-2}$ mol/L, iodure de potassium 3g, indicateur diode (empois d'amidon ou autre)
- ◇ Divers : papier pH, balance et coupelle, barreau aimanté et agitateur magnétique, propipette.

- Rentrer dans la salle en blouse le sac à la main en dessous du niveau des paillasses.
- Lavez-vous les mains au gel hydro-alcoolique avant de manipuler le matériel.
- Les solutions acides et basiques sont extrêmement concentrées, il est nécessaire d'utiliser des gants  et des lunettes de protection .
- Une fois le travail accompli les solutions **ne doivent pas** être évacuées dans l'évier mais dans un béccher poubelle (le diode doit être réduit avant d'être évacué).
- Laisser la solution de thiosulfate de sodium dans la burette graduée pour les suivants.

Notions et contenus

Titration.

Diagrammes potentiel-pH.

Risque chimique.

Capacités exigibles

Mettre en oeuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Mettre en oeuvre une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse. Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.

Mettre en oeuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

Relever les indications sur le risque associé au prélèvement, au mélange et au stockage des produits chimiques et adopter une attitude responsable lors de leur utilisation.

Le but de ce TP est de mesurer la quantité de dioxygène dissous dans l'eau du robinet.

1 Principe de la méthode de Winkler

Le dioxygène dissous ne pouvant pas être dosé directement pour des raisons cinétiques, on utilise la méthode de Winkler (mise au point en 1888), dont les étapes sont listées chronologiquement ci-dessous (les réactions sont effectuées dans l'eau à tester) :

1. Précipitation de $Mn_{(aq)}^{2+}$ en $Mn(OH)_{2(s)}$ par introduction de $HO_{(aq)}^-$.
2. Oxydation de $Mn(OH)_{2(s)}$ en $Mn(OH)_{3(s)}$ par action du dioxygène dissous présent dans l'eau. Le dioxygène est entièrement consommé lors de cette étape.
3. Dissolution de $Mn(OH)_{3(s)}$ en $Mn_{(aq)}^{3+}$ en acidifiant la solution (ajout de $H_3O_{(aq)}^+$).
4. Réduction de $Mn_{(aq)}^{3+}$ en $Mn_{(aq)}^{2+}$ par action d'un excès d'ions iodure, réducteur du couple $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$
5. Dosage du diiode formé $I_{2(aq)}$ par des ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$, réducteur du couple $S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ en présence d'un indicateur coloré (bleu foncé/noir en présence de diiode, incolore en son absence y compris pour $I_{(aq)}^-$).


La teneur en dioxygène dissout dans une eau est indicateur de sa qualité. Les eaux polluées en renferment peu ou pas car les micro-organismes qui font fermenter les déchets organiques le consomment massivement ; tandis que les eaux non polluées en renferment des quantités importantes provenant d'une part de la dissolution du dioxygène atmosphérique et d'autre part de celui produit par photosynthèse par les plantes aquatiques. L'étude de cette teneur en dioxygène est également importante pour l'eau des rivières, une teneur supérieure à 5,0 mg/L étant nécessaire pour la survie des poissons. Rajoutons enfin que le potentiel standard élevé du couple O_2/H_2O ($E^\circ = 1,23$ V) fait du dioxygène un oxydant fort à l'origine de phénomènes de corrosion dans l'eau. Le quantifier dans l'eau est donc important pour des secteurs variés.

Numérotation	1A	1B	2	3
Usages souhaitables	Tous	Industrie alimentaire, pisciculture, baignade	Irrigation	Navigation, refroidissement
mg/L de dioxygène dissout	> 7	[5,7]	[3,5]	< 3

2 Manipulations


Pour limiter au maximum les variations de volume du système, on ajoutera les réactifs sous forme solide ou très concentrés. Les variations de pH sont obtenues par ajout de soude en pastille ou d'acide sulfurique concentré : attention aux projections, porter obligatoirement des lunettes et des gants lors des manipulations.

Réduction du dioxygène dans l'eau.

1. Dans un flacon introduire 7 pastilles de soude  et 2g de chlorure de manganèse II (MnCl_2).
2. Placer l'agitateur magnétique dans le flacon, le fermer (bouchon noir a vis) et peser l'ensemble.
3. Après avoir laissé couler un peu l'eau du robinet, remplir le flacon a ras bord et remettre le bouchon en place.
4. Peser a nouveau et en déduire la masse m d'eau contenue dans le flacon.
5. Placer le flacon dans un cristalliseur pour éviter les débordements. Agiter jusqu'à dissolution complète puis attendre environ 30 minutes (réaction lente). On doit observer un précipité brun.
6. Pendant les 30 minutes d'attente, préparer 3g d'iodure de potassium KI (K^+ , I^-) pour l'étape suivante et répondez aux questions préliminaires du document réponse.

 30 min

Préparation du dosage indirect de la quantité de $\text{Mn}(\text{OH})_3$

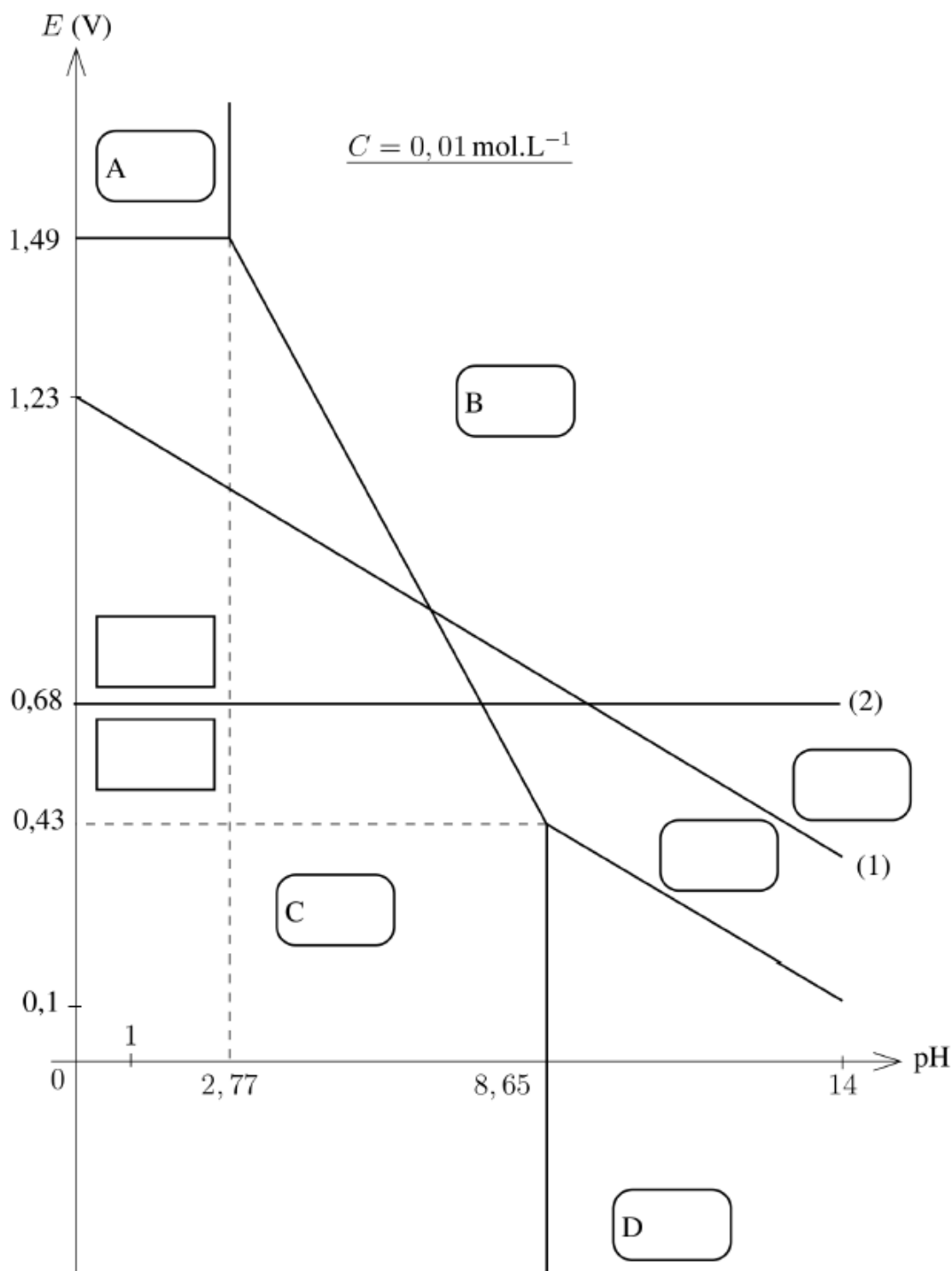
1. Ouvrir le flacon et transférer le contenu (avec le barreau aimanté) dans le bécher de 400 mL.
2. Mesurer un ordre de grandeur du pH avec un morceau de papier indicateur (on ne trempe pas la bandelette dans la solution, on récupère une goutte de la solution au bout d'une tige en verre pour la déposer sur un morceau de bandelette pH).
3. Ajouter lentement 10 mL d'acide sulfurique a 5 mol/L  tout en agitant pour obtenir un pH inférieur à 2 (attention aux projections).
4. Vérifier l'ordre de grandeur du nouveau pH avec un morceau de papier indicateur.
5. Ajouter alors les 3g d'iodure de potassium et agiter jusqu'à persistance d'une couleur jaune limpide, ce qui signifie que le précipité a totalement disparu.

Dosage du diiode par du thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1. Prélever un volume de 100 mL de la solution et le placer dans un bécher.
2. Placer la solution de thiosulfate de sodium à $1,25 \times 10^{-2}$ mol/L dans la burette graduée.
3. Effectuer le titrage. Pendant le titrage, la couleur jaune du diiode doit s'estomper peu à peu pour laisser place à l'ion iodure incolore. Ajouter de l'empois d'amidon (indicateur bleu foncé en présence du diiode et incolore sinon) juste avant la disparition de la coloration jaune pour mieux repérer l'équivalence.
4. Reporter le volume équivalent dans le document réponse et analyser vos résultats.

On dispose du diagramme E-pH simplifié du manganèse ($C_{\text{tracé}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$), de celui de l'iode limité au couple I_2/I^- (même concentration de tracé) et de celui de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Données : $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ = 0,62 \text{ V}$; $E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ = 0,08 \text{ V}$.

1. Porter dans les cadres vides A, B, C et D du diagramme le nom des espèces du manganèse prises en compte : Mn^{2+} , Mn^{3+} , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3$.
2. Porter dans les cadres vides (bords arrondis) du diagramme (1) les noms du couple de l'eau $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.
3. Porter dans les cadres vides (bords anguleux) du diagramme (2) le noms des espèces du couple I_2/I^- (cf cours pour le diagramme réel de l'iode avec dismutation).
4. (chez vous) Retrouver les produits de solubilité K_{s1} et K_{s2} de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3$ à partir du diagramme.



Analyse de l'étape de réduction du dioxygène :

1. Écrire l'équation-bilan de l'action la soude sur le manganèse (II) (II = état d'oxydation).
2. Dans quelles conditions le dioxygène peut-il oxyder Mn^{2+} ?
3. Écrire l'équation-bilan de l'action de O_2 dissout sur le précipité obtenu.
4. (chez vous) Montrer que la réaction est quantitative (totale).

Analyse de la transformation de l'hydroxyde de manganèse III :

5. Écrire l'équation-bilan de l'action l'acide sur l'hydroxyde de manganèse III.
6. Dans quelles conditions I^- peut-il réduire $Mn(III)$ en $Mn(II)$?
7. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre le manganèse (III) et l'iodure en milieu acide.
8. (chez vous) Montrer que la réaction est quantitative entre le manganèse (III) et l'ion iodure à $pH \simeq 2$.

Analyse du titrage de I_2 par $S_2O_3^{2-}$:

9. Écrire l'équation-bilan du titrage.
10. (chez vous) Montrer que cette réaction est quantitative.
11. Écrire une relation entre la masse de dioxygène dissous et le volume équivalent obtenu expérimentalement. Vous aurez besoin d'un ou plusieurs tableaux d'avancement.

Reporter ci-contre le volume équivalent obtenu :

En déduire la masse de dioxygène dissous. Commenter