

e un dosage quand quelque  
duit ; assez couramment, les  
tendent que le précipité  
alors que seule la coloration  
ait.

chimiques qu'il faut bien iden-

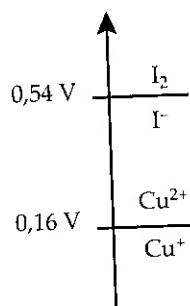
dox).

précipitation).

asse réellement).

le thiosulfate du diiode formé).

produit simultanément les réac-  
é dans un deuxième temps.



de  $I_2$  formé (équation 1), donc de  
est donnée par  $n_{I_2} = V_e \times C_{thio}/2$  ;  
ion 4. La quantité de cuivre étant  
 $\times C_{thio}$  et la concentration

onne :  $2 Cu^{2+} + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 Cu^+ + S_4O_6^{2-}$ .  
elle ne correspond à aucune réaction  
e calcul de la concentration en ions  $Cu^{2+}$   
e montre que  $[Cu^{2+}] = V_e \times C_{thio}/V_{Cu}$ .

## COMMENTAIRES

Les deux pièges à maîtriser avant de présenter cette équation sont :

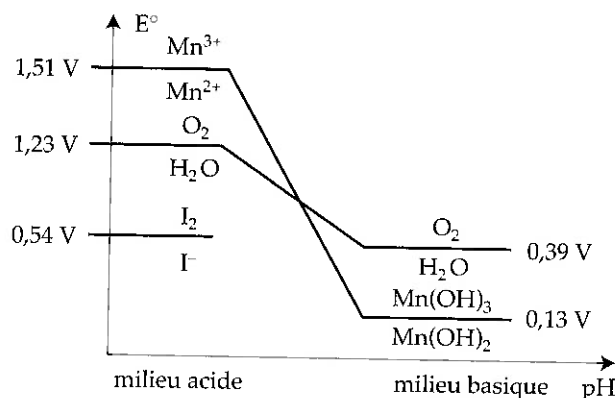
- Expérimentalement, ne pas attendre que tout  $CuI$  soit dissous pour s'arrêter au volume équivalent.
- Lors de l'interprétation, comprendre que c'est la précipitation de  $CuI$  qui permet la formation du diiode, et non la position respective des potentiels de référence.

## 5.4 DOSAGE DU DIOXYGÈNE DANS L'EAU : MÉTHODE DE WINKLER<sup>11</sup>

Prép.	Prés.	Compr.
3	3	4

Il s'agit de doser par iodométrie le dioxygène dissous dans l'eau. À l'équilibre, sa solubilité dépend de la pression partielle en dioxygène au-dessus de la solution (loi de Henry) ainsi que de la température. Dans les eaux des rivières, les eaux usées, ..., le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau ; l'équilibre de Henry n'est pas établi et le dioxygène est en concentration inférieure à la concentration attendue, ce qui est signe de pollution.

### 5.4.1 Dosage de $O_2$ dans l'eau du robinet<sup>12</sup>



11. Winkler (1836-1904) était un modeste mais très méticuleux professeur de chimie analytique de la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle principalement impliqué en chimie appliquée. Ces activités de chimie analytique l'ont conduit à mettre au point de nombreuses méthodes de dosage. La précision de son travail lui a permis, lors de ses analyses du minéral argyrodite, de détecter un défaut de masse systématique de 7 % ; il en conclut qu'un élément chimique inconnu était présent. Il put l'isoler. Encouragé par les prestigieux chimistes purs de l'époque, Lothard Meyer et Mendeleïev, Winkler poursuivit ses travaux et trouva suffisamment de propriétés de son nouvel élément chimique pour prouver qu'il s'agissait de l'ékasilicium prévu par Mendeleïev lors de l'établissement de la classification périodique. Winkler l'appela germanium.

12. G. André, *Écolochimie, chimie appliquée à l'environnement*, Éd. Culture et technique, 1994, p. 297.  
Union des physiciens, Union des industries chimiques, Recueil d'épreuves sélectionnées des quatre premières olympiades nationales de la chimie 1990, 48-50.

On se propose de doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet. Les potentiels rédox des couples mis en jeu sont :

– Mn(III)/Mn(II) 1,51 V à pH 0 0,13 V à pH 14

– O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 1,23 V à pH 0 0,39 V à pH 14

– I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> 0,54 V à pH 0 I<sub>2</sub> n'existe pas à pH basique (dismutation en iodate et iodure)

**Matériel et produits :** grand cristalliseur ou cuvette, erlen de 250 mL et son bouchon, pipette de 50 mL, burette, agitation magnétique, spatule, accès à une balance, coupelles de pesée, papier pH, pastilles de soude, chlorure de manganèse (solide), solution d'acide sulfurique 9 mol.L<sup>-1</sup>, iodure de potassium (solide), solution de thiosulfate de sodium (0,010 mol.L<sup>-1</sup>), thiodène.

### Mode opératoire

- On se met au-dessus d'une cuvette ou d'un grand cristalliseur. On remplit à ras bord un erlen de 250 mL de l'eau à analyser. On introduit un barreau magnétique.

- 1<sup>re</sup> étape : On ajoute ≈ 700 mg de soude et 2 g de chlorure de manganèse (solide).

- On bouche rapidement sans emprisonner d'air.

- On agite pendant 30 minutes.

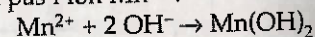
- Un solide brun précipite.

- 2<sup>e</sup> étape : On ouvre l'erlen et on ajoute rapidement de l'acide sulfurique 9 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à pH < 7.

### Signification

- C'est une expérience qui déborde toujours.

- Il faut se mettre en milieu basique pour que le dioxygène oxyde Mn(II) en Mn(III), (voir les potentiels des couples en fonction du pH). À ce pH, c'est l'hydroxyde Mn(OH)<sub>2</sub> qui est dans le milieu et non pas l'ion Mn<sup>2+</sup> :



- Si on laisse de l'air, celui-ci sera petit à petit dissous et on aura pour le dosage une valeur par excès.

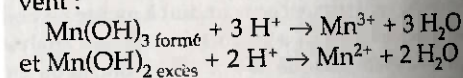
- Les concentrations sont faibles, la cinétique est lente.

- C'est Mn(OH)<sub>3</sub> formé par la réaction :  

$$4\text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn(OH)}_3$$

- Il faut faire vite pour ne pas laisser le temps à du dioxygène de l'air de se dissoudre ce qui fausserait le dosage.

- À pH < 7, les hydroxydes se redissolvent :



- On se met à pH < 7 pour pouvoir oxyder I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub> à l'étape suivante. À ce pH, le dioxygène qui se dissout n'oxydara plus Mn(II), à cause du potentiel du couple en milieu acide.

l'eau du robinet. Les potentiels

4

4

dismutation en iodate et iodure)  
 erlen de 250 mL et son bouchon,  
 le, accès à une balance, coupelles  
 de manganèse (solide), solution  
 (solide), solution de thiosulfate de

### Signification

une expérience qui déborde

se mettre en milieu basique pour  
 dioxygène oxyde Mn(II) en  
 (voir les potentiels des couples  
 tion du pH). À ce pH, c'est l'hy-  
 Mn(OH)<sub>2</sub> qui est dans le milieu  
 pas l'ion Mn<sup>2+</sup> :  
 $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mn(OH)}_2$

laisse de l'air, celui-ci sera petit à  
 ssous et on aura pour le dosage  
 leur par excès.

concentrations sont faibles, la ciné-  
 est lente.

t Mn(OH)<sub>3</sub> formé par la réaction :  
 $\text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn(OH)}_3$

ut faire vite pour ne pas laisser le  
 à du dioxygène de l'air de se  
 idre ce qui fausserait le dosage.  
 H < 7, les hydroxydes se redissol-

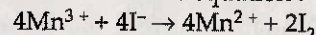
$\text{Mn(OH)}_3 \text{ formé} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Mn(OH)}_2 \text{ excès} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

se met à pH < 7 pour pouvoir  
 er I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub> à l'étape suivante. À ce  
 e dioxygène qui se dissout n'oxy-  
 plus Mn(II), à cause du potentiel du  
 le en milieu acide.

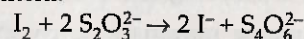
• **3<sup>e</sup> étape** : Ajouter 3 g de KI. Agiter. La coloration brune doit disparaître complètement.

• Pipetter exactement Vo = 50,0 mL de cette solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration C<sub>thio</sub> = 0,010 mol.L<sup>-1</sup>, en présence de thiodène. Soit Ve le volume à l'équivalence.

• Il faut que tout Mn(III) soit réduit par un excès de I<sup>-</sup> suivant l'équation :



• On dose le diiode formé par le thiosulfate ; il s'en est formé d'autant plus qu'il y avait beaucoup de dioxygène dissous initialement.



Les équations chimiques intervenant lors de ce dosage sont nombreuses. En se limitant aux équations redox, on a (on symbolise par Mn(II) toutes les espèces de manganèse au degré d'oxydation 2) :

- Équation 1 :  $4 \text{Mn(II)} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Mn(III)} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ,

- Équation 2 :  $4 \text{Mn(III)} + 4 \text{I}^- \rightarrow 4 \text{Mn(II)} + 2 \text{I}_2$ ,

- Équation 3 :  $2 \text{I}_2 + 4 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 4 \text{I}^- + 2 \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .

### CALCULS

On peut effectuer un calcul de proche en proche en utilisant toutes les équations redox ; on calcule la quantité de I<sub>2</sub> dosé, puis celle de Mn(III) impliqué et enfin celle de O<sub>2</sub> dissous.

• Quantité de I<sub>2</sub> dosé = n<sub>I<sub>2</sub></sub> = Ve × C<sub>thio</sub>/2 (à cause de la stœchiométrie de l'équation 3)

• Quantité de Mn(III) formé = n<sub>Mn(III)</sub> = n<sub>I<sub>2</sub></sub> × 2 (à cause de la stœchiométrie de l'équation 2)

• Quantité de O<sub>2</sub> initialement présent n<sub>O<sub>2</sub></sub> = n<sub>Mn(III)</sub>/4 (à cause de la stœchiométrie de l'équation 1)

La concentration du dioxygène initial dans l'eau est donc :

$$[\text{O}_2] = n_{\text{O}_2} / \text{Vo} = n_{\text{Mn(III)}} / 4\text{Vo} = 2n_{\text{I}_2} / 4\text{Vo} = n_{\text{I}_2} / 2\text{Vo} = \text{Ve} \times C_{\text{thio}} / 4\text{Vo}.$$

$$[\text{O}_2] = 5.10^{-5} \times \text{Ve} \text{ (avec Ve en mL)}^{13}$$

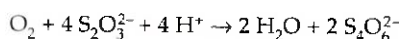
### COMMENTAIRES

Il s'agit d'une expérience riche en détails qui sont autant de difficultés. Il faut être capable de répondre aux questions suivantes sans regarder ce qui précède :

- Écrire les différentes réactions intervenant au cours de la première étape.

- Justifier l'addition de soude au cours du dosage.

13. En ajoutant membre à membre les 3 équations chimiques 1, 2 et 3 du dosage, on trouve l'équation chimique fictive (fictive car au moment où on ajoute le thiosulfate, il n'y a plus du tout de dioxygène) :



Une mole de dioxygène correspond donc à 4 moles de thiosulfate.

On retrouve donc :  $[\text{O}_2] = \text{Ve} \times C_{\text{thio}} / 4\text{Vo}$ .



- Pourquoi doit-on attendre 30 minutes avant de passer à la deuxième étape ?
- Après passage en milieu acide, sous quelle forme se trouve Mn(III) ?
- Écrire l'équation entre le manganèse(III) et l'ion iodure.
- A-t-on besoin d'être à l'abri du dioxygène de l'air pour la troisième étape ? Pourquoi ?
- Calculer la concentration en dioxygène dissous dans l'échantillon testé.
- À quel volume de gaz, mesuré dans les conditions normales T et P, cela correspond-il ?
- Quelle masse minimale de chlorure de manganèse (II) doit-on utiliser pour que ce dosage soit possible ?
- Comment qualifier l'eau dosée d'après le tableau présenté ci-dessous ?

#### 5.4.2 Tableau de la qualité d'une eau<sup>14</sup>

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, abreuvement des animaux, baignade, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
Caractéristiques principales				
Conductivité /mS.cm <sup>-1</sup> à 20 °C	< 400	400 à 750	750 à 1 500	1 500 à 3 000
Température	< 20° C	20 à 22° C	22 à 25° C	> 25° C
pH	6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 8,5
O <sub>2</sub> dissous /mg.L <sup>-1</sup>	> 7	5 à 7	3 à 5	
DCO /mg.L <sup>-1</sup>	< 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80
DBO <sub>5</sub> /mg.L <sup>-1</sup>	< 3	3 à 5	5 à 10	10 à 25
N /mg.L <sup>-1</sup> )	< 1	1 à 2	2 à 3	> 3

DCO = demande chimique en O<sub>2</sub> ; c'est ce que les substances chimiques dissoutes ou en suspension sont susceptibles de consommer comme dioxygène.

DBO<sub>5</sub> = demande biochimique en O<sub>2</sub> en 5 jours ; c'est ce que les micro-organismes présents dans l'eau sont susceptibles de consommer en 5 jours.

N = élément chimique azote présent dans l'eau.

La concentration du dioxygène dans l'eau est donnée dans le tableau ci-après à différentes températures.

14. D'après J.-L. Vigne, G. André et F. Kapala, *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, 7<sup>e</sup> éd., 1997-98, CRPC, ENS de Cachan, p. 86.

à la deuxième étape ?

rouve Mn(III) ?

re.

ur la troisième étape ? Pourquoi ?

l'échantillon testé.

males T et P, cela correspond-il ?

(II) doit-on utiliser pour que ce

présenté ci-dessous ?

2	3
Eau industrielle	Eau médiocre
Irrigation	Navigation, refroidissement

750 à 1 500	1 500 à 3 000
22 à 25° C	> 25° C
6 à 9	5,5 à 8,5
3 à 5	
25 à 40	40 à 80
5 à 10	10 à 25
2 à 3	> 3

stances chimiques dissoutes ou en suspension

ce que les micro-organismes présents dans l'eau

est donnée dans le tableau ci-après à droite

tées sur les principaux produits chimiques, métalliques, p. 86.

Température (°C)	0	20	25	40	60	80
Solubilité (mg de O <sub>2</sub> par kg d'eau)	69,4	43,4	39,3	30,8	22,7	13,8
Solubilité de O <sub>2</sub> /mmol.L <sup>-1</sup>	2,17	1,35	1,22	0,96	0,69	0,42

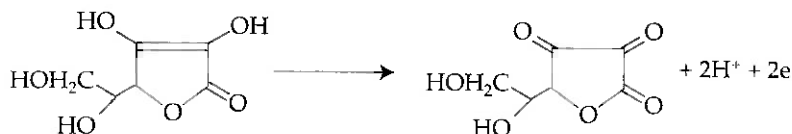
La conversion de g.kg<sup>-1</sup> en mol.L<sup>-1</sup> prend en compte la variation de la masse volumique ( $\rho$ ) de l'eau avec la température.

La formule utilisée est : concentration =  $\rho \times$  masse de O<sub>2</sub>/32, en prenant 32 pour la masse molaire de O<sub>2</sub>, en g.mol<sup>-1</sup>.

## 5.5 DOSAGE PAR EXCÈS : DÉTERMINATION DE LA MASSE DE VITAMINE C CONTENUE DANS UN COMPRIMÉ DE VITASCORBOL\*

Prép.	Prés.	Compr.
2	3	3

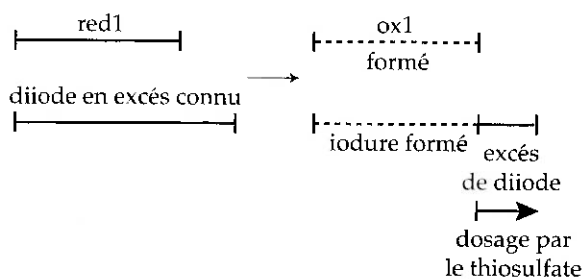
Le Vitascorbol\* contient de la vitamine C (également appelée acide ascorbique, formule développée à gauche ci-dessous) de formule brute C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. C'est un réducteur que nous appellerons red1. La demi-équation entre la vitamine C et sa forme oxydée fait intervenir 2 électrons et le potentiel rédox associé vaut 0,13 V. L'acide est un diacide faible dont les pK<sub>a</sub> sont 4,17 et 11,57. Sa solubilité dans l'eau est grande, supérieure à 300 g par litre d'eau.



### 5.5.1 Le principe d'un dosage par excès

Le principe d'un dosage par excès (ou par différence ou en retour) est le suivant. À la différence du dosage indirect, l'excès doit être connu précisément.

C'est l'excès de diiode<sup>15</sup> non réduit qui est dosé par le thiosulfate.



\* Marque déposée.

15. Le diiode n'oxyde pas les groupements OH des alcools ordinairement. Dans le cas de la vitamine C, il ne s'agit pas d'un alcool mais d'un enol. Sa réactivité est différente.