

# TP

## *Exploitation d'un diagramme potentiel-pH ; méthode de Winkler*

### I Objectifs

---

- Savoir exploiter un diagramme potentiel-pH fourni et la superposition de plusieurs.
- Déterminer la concentration en dioxygène dissous  $C(O_2)$  dans l'eau du robinet par titrage colorimétrique redox.

### II S'approprier

---

#### A Introduction

La teneur en dioxygène est significative de la qualité biologique d'une eau :

- Les eaux polluées renferment peu ou pas de dioxygène ( $O_2$  dissous) parce que les microorganismes qui font fermenter les déchets organiques consomment cet oxygène massivement.
- Les eaux non polluées renferment des quantités importantes du dioxygène parce que le gain du dioxygène par la dissolution de ce gaz en surface ainsi que par la photosynthèse des plantes aquatiques est plus important que sa perte par la putréfaction des rares déchets.

#### B Titrage du taux de dioxygène dissous

Comme le dioxygène est un oxydant, on peut songer à réaliser un titrage par oxydo-réduction. Or, il n'existe pas de réducteur qui à la fois change de couleur en passant à l'état oxydé et qui réagit assez rapidement avec l'oxygène. Il faudra donc opérer par voie détournée : c'est la **méthode de Winkler**.

On oxyde du manganèse II par le dioxygène dissous dans l'eau en milieu basique. Le manganèse devient alors du  $Mn(OH)_{3(s)}$  (précipité). Cette réaction est lente. En milieu suffisamment acide, ce précipité peut oxyder des ions iodures en excès. Finalement, on dose l'iode ainsi formée par une solution de thiosulfate, en présence d'empois d'amidon (la coloration bleue de l'amidon en présence d'iode disparaît au virage).

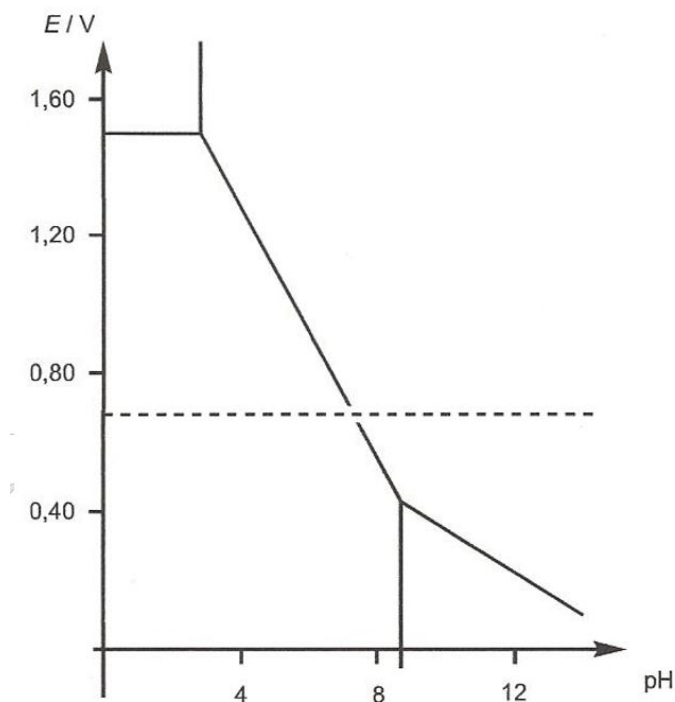
### III Analyser

---

#### A Diagrammes potentiels-pH

On donne ci-contre les diagrammes potentiel-pH du manganèse (faisant figurer  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn(OH)_{2(s)}$ ,  $Mn(OH)_{3(s)}$  en traits pleins et de l'iode ( $I_2$  et  $I^-$ ) en pointillé, pour une concentration de tracé  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en chaque élément.

- Attribuer chaque zone à l'espèce correspondante.
- Superposer le diagramme du couple  $O_2/H_2O$ .



## B Analyse des différentes étapes

### III.B.1 Etape 1

Dans un erlenmeyer rempli d'eau du robinet, on ajoute 1 g de soude, puis environ 2 g de  $MnSO_{4(s)}$  qui est très soluble dans l'eau.

1. Écrire l'équation bilan (1) (acido-basique) de l'action de la soude sur le sulfate de manganèse  $MnSO_{4(s)}$ .
2. Écrire l'équation bilan (2) (oxydo-réduction) de l'action du dioxygène dissous sur le précipité obtenu. Justifier la nécessité d'un milieu réactionnel basique à l'aide du diagramme potentiel-pH.

### III.B.2 Etape 2

Quand l'oxydation par le dioxygène est terminée, on ajoute 1 mL d'acide sulfurique concentré.

1. Écrire l'équation bilan (3) (acido-basique) de l'action de l'acide.
2. Pourquoi faut-il passer en milieu acide, avant l'ajout des ions  $I^-$  ?

### III.B.3 Etape 3

On ajoute ensuite 3 g d'iodure de potassium  $KI$  solide.

Écrire l'équation bilan (4) (oxydo-réduction) correspondant à l'action des ions  $I^-$ .

### III.B.4 Etape 4

On prélève un volume  $V_0 = 100$  mL de la solution du flacon pour le doser par une solution de thiosulfate de sodium ( $2Na^+$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ) de concentration en ions thiosulfates égale à  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. On note  $V_{eq}$  le volume équivalent.

1. Écrire les deux demi-équations redox mises en jeu et en déduire la réaction (5) support du dosage. On admet qu'elle est quantitative (totale).

- Déterminer la relation entre  $n(I_2)$ ,  $C_0$  et  $V_{eq}$  à l'équivalence.
- En utilisant les équations (4), (3) et (2), déterminer les relations entre  $n(Mn^{3+})$  et  $n(I_2)$ , puis entre  $n(Mn(OH)_3(s))$  et  $n(I_2)$ , et enfin, entre  $n(Mn(OH)_3(s))$  et  $n(O_2)$ .
- En déduire la relation entre  $n(O_2)$  et  $n(I_2)$ , puis montrer qu'à l'équivalence, on a :

$$C(O_2) = \frac{C_0 V_{eq}}{4 V_0}$$

### III.B.5 Bilan : se balader dans un diagramme E-pH

Reprendre votre diagramme E-pH (superposition des diagrammes de l'eau, de l'iode et du manganèse). Faire figurer sur ce diagramme chacune des étapes précédentes. L'état initial et l'état final ainsi que les états intermédiaires seront représentés par des croix tandis que les réaction entre ces états seront figurées par des flèches.

## IV Réaliser

Le port de la blouse fermée et des lunettes de protection est obligatoire durant **toute** la séance ; Les cheveux longs doivent être attachés, les éventuelles lentilles de contact sont interdites. En particulier dans ce TP, vous manipulez de la soude et de l'acide très concentré. Tout contact avec les yeux est extrêmement dangereux. En cas de contact avec la peau, laver immédiatement et très abondamment. Veuillez également être attentif à ne pas en mettre sur votre paillasse ou nettoyez immédiatement.

### A Etape 1

- Placer un erlenmeyer, de volume 250 mL, dans un cristalliseur en prévision de débordements de liquide corrosif. Y placer un barreau aimanté et 1 g de soude en la manipulant avec des gants. Puis environ 2 g de  $MnSO_{4(s)}$  qui est très soluble dans l'eau.
- Remplir totalement d'eau du robinet. Boucher aussitôt l'erlenmeyer sans laisser aucune bulle d'air entre le bouchon et le niveau d'eau : Le dioxygène de l'air pourrait alors se dissoudre dans l'eau et fausserait le résultat.
- Agiter périodiquement (une agitation continue n'est pas nécessaire) et énergiquement pendant une vingtaine de minutes.
- Noter l'aspect du contenu de l'erlenmeyer.
- Quel est l'intérêt de laisser le mélange pendant une vingtaine de minutes ?

### B Etape 2

- Quand l'oxydation par le dioxygène est terminée, mettre des lunettes et ajouter avec précaution 1 mL d'acide sulfurique concentré à la pipette (appeler le professeur pour avoir l'acide sulfurique). Ajuster le niveau pour qu'il n'y ait toujours pas d'air après rebouchage. Homogénéiser le mélange. Vérifier, avec du papier pH, que la solution est très acide.
- Qu'observe-t-on ?

### C Etape 3

- Ajouter environ 3 g d'iodure de potassium solide. Reboucher et agiter jusqu'à disparition du précipité brun.
- Quelle est la couleur de la solution à l'étape 3 ? Est-elle limpide ? Contient-elle un précipité ?

## D Etape 4

1. Prélever un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  de la solution du flacon (en utilisant 2 pipettes de 50 mL). Le doser par une solution de thiosulfate de sodium de concentration en ions thiosulfates égale à  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On utilisera l'empois d'amidon comme indicateur coloré redox : Celui-ci est foncé en présence de diiode et devient incolore quand tout  $I_2$  a disparu. Les quelques gouttes d'empois d'amidon seront ajoutées un peu avant l'équivalence, lorsque la solution vire au jaune clair.
2. Relever  $V_{\text{eq}}$ .

## V Valider

Calculer numériquement la concentration molaire  $C(O_2)$  en dioxygène de l'eau du robinet, ainsi que la concentration massique  $C_m(O_2)$ . On donne  $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## VI Conclure

On donne le tableau ci-dessous indiquant les qualités d'eau. Conclure quant à la potabilité liée à  $O_2$  de cette eau.

$[O_2]$ dissous ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Qualité	Usages
> 7	excellente	potable (tout usage)
7-5	bonne	potable (industrie, alimentaire, baignade, pisciculture)
5-3	moyenne	non potable (irrigation)
3-1	mauvaise	non potable (navigation, eaux de refroidissement)
< 1	très mauvaise	non potable (navigation, eaux de refroidissement)

## Programme officiel

- Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage indirect.
- indicateurs colorés de fin de titrage.
- Justifier la nécessité de faire un titrage indirect.
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.