

Dosage d'ions Ni^{2+} et dosage du dioxygène dans l'eau

Prérequis : connaître le principe du dosage des ions Mg^{2+} par l'EDTA (TP n°4 _ série 1).

Objectifs :

1^{ère} partie : on fournit une solution de chlorure de nickel NiCl_2 , de concentration C à vérifier.

2^{ème} partie : Le dioxygène de l'air se dissout dans l'eau. Dans les eaux des rivières ou dans les eaux usées, il est alors consommé par la faune, la flore ou les polluants organiques.

Il est nécessaire d'en déterminer sa concentration pour savoir si une eau est potable.

Il existe différents procédés pour déterminer cette concentration.

Nous mettrons en œuvre la méthode dite de Winkler.

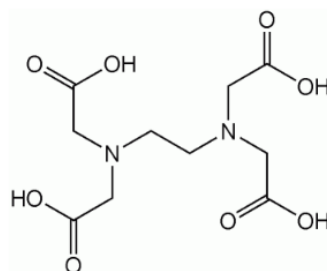
En début de séance, pour préparer la seconde partie du TP, faire chauffer jusqu'à ébullition, dans un erlenmeyer de 500 mL, environ 300 mL d'eau du robinet. Puis boucher l'erlenmeyer et laisser refroidir.

I. Dosage d'ions métalliques Ni^{2+} par l'EDTA

- Solution titrante disponible :

Vous disposez pour le titrage d'une solution titrée d'EDTA, que vous préparerez par pesée.

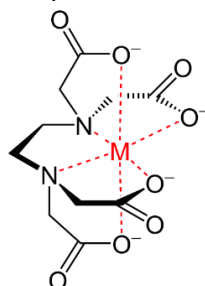
L'EDTA est l'acide éthylène diamine tétracétique dont la formule est la suivante :



forme acide H_4Y de l'EDTA

Il s'agit d'un tétraacide, dont les pK_a successifs sont : 2,0 ; 2,6 ; 6,2 et 10,3.

Sous sa forme totalement déprotonée Y^{4-} , l'EDTA est un excellent complexant pour de nombreux cations métalliques. Il possède en effet six sites basiques au sens de Lewis, ce qui lui donne un caractère de ligand hexadenté. Il peut ainsi « séquestrer » de très nombreux cations.



Cette propriété le rend incontournable, il est ainsi utilisé dans l'industrie papetière, la photographie, les industries de l'hygiène et de l'alimentaire...mais son usage est toutefois limité par sa toxicité et sa faible biodégradabilité.

Les complexes entre l'EDTA et les cations métalliques sont incolores.

- **Indicateur coloré disponible :**

Le noir ériochrome T (NET) est également un bon complexant des ions métalliques.

Le NET forme des complexes fortement colorés avec la plupart des ions métalliques.

En particulier, en milieu tamponné à pH=10, le complexe formé en présence de Mg^{2+} ou Ca^{2+} est rose.

- **Utilisation d'un tampon ammoniacal**

Le titrage sera réalisé en milieu tamponné à pH = 10,0. Ce pH permet à une quantité d'EDTA suffisante d'être sous sa forme complexante Y^{4-} , au NET d'avoir une couleur adaptée au titrage, et au milieu de ne pas être trop basique pour éviter la précipitation d'hydroxydes métalliques comme $Ni(OH)_2$.

On ajoutera pour cela dans chaque solution à titrer un volume d'environ 10 mL de solution tampon de pH = **10, 0** fournie.

- **Stabilité des complexes formés**

Valeurs des pK_D et couleurs des complexes en milieu tamponné à pH=10:

complexes	M^{2+} -NET	CaY^{2-}	MgY^{2-}	NiY^{2-}	NET
pKd	5,4	10,7	8,7	18,6	
Couleur(pH=10)	rose	incolore	incolore	incolore	bleu

Quels sont les complexes les plus stables ? Les complexes entre M^{2+} et l'EDTA ou les complexes avec le NET ?

Le problème du titrage des ions nickel par l'EDTA, est que la cinétique d'échange de ligands entre l'EDTA et le NET est extrêmement lente, même si l'on chauffe. On ne peut donc pas procéder à un titrage direct comme pour les ions Mg^{2+} ou Ca^{2+} .

Une réaction formant un complexe peut être utilisée comme réaction de dosage, pourvu qu'elle remplisse les conditions que doit remplir une telle réaction, à savoir **être totale (critère thermodynamique) et instantanée (critère cinétique)**.

Dans ce TP, on va donc procéder à **un dosage en retour (ou titrage d'excès) car le critère cinétique n'est pas rempli.**

- Manipulation et résultats

Proposer un protocole expérimental pour doser indirectement (dosage en retour) les ions Ni^{2+} en présence de l'EDTA (en excès) et du NET dans un milieu tamponné ($\text{pH}=10$) avec la solution de chlorure de magnésium de concentration connue.

Préparer 50 mL d'une solution d'EDTA à 0,0100 M.

Ecrire les réactions intervenant dans le dosage des ions Ni^{2+} .

Interpréter le déroulement du dosage et notamment l'évolution de la couleur de la solution.

Calculer la concentration de la solution de Ni^{2+} à disposition.

II. . Dosage du dioxygène dissous dans l'eau

1. But :

Principe de la méthode de Winkler :

- On fait réagir totalement le dioxygène de l'eau avec l'espèce Manganèse au degré d'oxydation II : Mn(II) en excès. On obtient alors Mn(III)
- On fait ensuite réagir le Mn(III) formé avec des ions iodure I^- en excès. Il se forme alors du diiode I_2 .
- Enfin, on dose les I_2 formés et on en déduit la quantité de dioxygène qui a réagi.

Le but de ce TP est de déterminer la concentration en dioxygène dissout dans l'eau de robinet et dans une eau ébouillante et refroidie.

2. Manipulations :

Première Etape : Réactions entre O_2 et Mn(II) et réaction entre Mn(III) et I^-

- Remplir à ras bord un erlenmeyer de 100 ml avec l'eau du robinet.
- Préparer deux erlens avec chacun environ 700 mg de soude et 2 g de MnCl_2 et les remplir ensuite avec l'eau du robinet et l'eau ébouillante et refroidie.
- Introduire un barreau aimanté.
- **Boucher rapidement** sans emprisonner l'air. Agiter pendant 30 minutes.
- Enlever le bouchon et transvaser la solution dans un erlen de 250 mL.
- Verser de l'acide sulfurique concentré jusqu'à avoir un pH faible. (environ 5 mL suffisent)
- Ajouter environ 1,5 g de KI et agiter.
- Refaire les mêmes opérations directement avec l'eau ébouillante et refroidie.

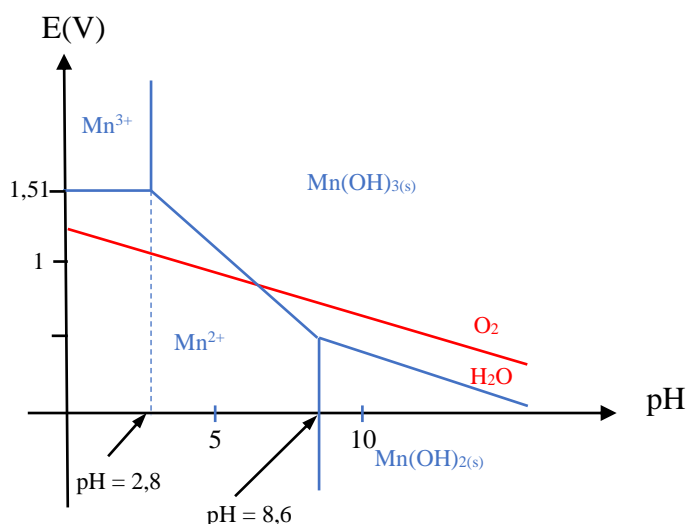
Deuxième Etape : Dosage du I_2

Prélever exactement un volume $V_0 = 50,0$ mL de chaque solution et la doser par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-3}$ M, soit V_1 le volume versé à l'équivalence.

3. Exploitation des résultats

- Dans un premier temps, les ions manganèse (II) réagissent avec les ions hydroxyde pour former l'hydroxyde de manganèse (II). Ecrire l'équation de cette réaction que l'on notera (1).
- Le dioxygène (dissout dans l'eau) oxyde ensuite lentement l'hydroxyde de manganèse (II) en hydroxyde de manganèse (III). Ecrire l'équation de cette réaction que l'on notera (2).

- Lors de l'ajout d'acide sulfurique, les ions oxonium libérés transforment l'hydroxyde de manganèse (III) en ion manganèse (III). Ecrire l'équation de la dissolution du précipité de l'hydroxyde de manganèse (III) en milieu acide que l'on notera (3).
- Les ions iodures introduit en excès, réagissent avec les ions Manganèse (III), pour former du manganèse (II) et du diiode. Écrire l'équation de cette réaction d'oxydo-réduction que l'on notera (4).
- Pour chacune des réactions précédentes, établir une relation entre les nombres de moles des ions manganèse (III) et du dioxygène dissout dans l'eau.
- Etablir ensuite lors de la réaction (4), la relation entre les nombres de moles de diiode et des ions manganèse (III).
- **Interprétation du diagramme potentiel-pH :**
 - Sur le diagramme potentiel pH ci-dessous, indiquer les réaction (1), (2), (3) et (4) par une flèche entre les espèces manganèse.
 - Expliquer pourquoi Mn^{2+} ne peut pas réagir directement avec O_2 et pourquoi on se place alors en milieu basique pour faire réagir le Mn(II) avec le dioxygène.
- Ecrire l'équation de la réaction de dosage notée entre le diiode et les ions thiosulfate et en déduire la relation à l'équivalence entre les nombres de moles de ces deux espèces.
- Calculer la concentration en dioxygène dissout en mol/L puis en mg/L.
- Quelle qualité possède l'eau du robinet dosée pour le dioxygène dissout (voir le tableau)



$[\text{O}_2]$ 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)

IV. Conclure

Vérifiez la présence, l'état et la propreté de votre matériel en début et en fin de séance.

Liste du matériel nécessaire :

- 1 agitateur magnétique
- 1 barreau aimanté
- 3 béchers de 100 cm^3
- 1 burette graduée
- 1 entonnoir liquide
- 1 éprouvette graduée de 25 cm^3

- 3 erlenmeyers de 100 cm³
- 1 fiole jaugée 50 mL
- 1 fiole jaugée de 250 cm³
- 1 erlenmeyer 500 mL
- 2 erlenmeyers 250 mL
- 1 support burette + pince de Mohr
- 1 verre de montre
- 1 Micropipette 1-10 mL
- 1 Micropipette 0,5-1 mL
- 1 poire à pipeter pour pipette pasteur
- 1 pissette d'eau distillée
- papier pH

Liste des produits nécessaires :

- Ethylène Diamine Tétra-Acétate de potassium dihydraté
- Noir Eriochrome T 5% dans NaCl
- Solution tampon pH = 10
- Chlorure de nickel NiCl₂ à doser (environ 0,005 mol/L)
- Chlorure de magnésium à 0,010 M
- Hydroxyde de sodium NaOH pastilles (M = 40,00 g.mol⁻¹) pur à 98%
- Dichlorure de Manganèse II MnCl₂ solide
- Iodure de potassium KI solide
- H₂SO₄ concentré
- Thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ à 5,00.10⁻³ M