

## TP C6 : Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

L'oxygène est un élément d'une grande importance, tant biologique qu'industrielle (respiration, combustions, ...). C'est, par ailleurs, l'élément le plus abondant (49,5% en masse) dans l'écorce terrestre. L'eau contient en permanence du dioxygène dissous ; ce dernier y est consommé à la fois par les systèmes chimiques et biologiques qui s'y trouvent. À l'équilibre sa solubilité dépend de la pression partielle en dioxygène au-dessus de la solution (loi de Henry) et de la température. Le dosage du dioxygène dissous dans une eau donnée permet de déterminer sa qualité : une concentration en dioxygène trop faible est en effet signe de pollution<sup>1</sup>.

### Objectifs

Le but de ce TP est de doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet par la méthode de Winkler<sup>2</sup>. On réalisera ainsi un dosage indirect (en retour) par iodométrie en solution aqueuse. À l'issue du TP, il s'agira de maîtriser les capacités suivantes :

- \* *Mettre en œuvre des règles de sécurité liées à l'utilisation de produits chimiques.*
- \* *Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel - pH.*
- \* *Identifier et exploiter la réaction support du titrage. Justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.*
- \* *Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.*

### Présentation du matériel

Le matériel utilisé pour ce TP est, par poste :

- ☐ un erlenmeyer de 250 mL avec son bouchon, un cristalliseur, une burette graduée, une pipette jaugée de 50 mL, une tige de verre, des béchers ;
- ☐ un agitateur magnétique muni d'un barreau aimanté
- ☐ des pastilles de soude ( $\simeq 8$ ) ;
- ☐ de l'iodure de potassium solide (2 g) ;
- ☐ de l'acide sulfurique concentré ;
- ☐ du papier pH ;
- ☐ une solution de tiosulfate de sodium à  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- ☐ de l'empois d'amidon.

1. Dans les eaux de rivières, les eaux usées, ..., le dioxygène dissous est consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau et la concentration est donc inférieure à celle attendue.

2. Clemens Winkler (1838-1904) était un chimiste allemand. Ses activités de chimie analytique l'ont conduit à mettre au point de nombreuses méthodes de dosage. La précision de son travail lui a également permis de découvrir le germanium en 1886, dont l'existence avait été prédite quelques années auparavant par Mendeleiev.

## Données

On pourra avoir besoin des données suivantes :

- potentiels standard à « pH = 0 » :

couple	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$E^\circ$ (en V)	1,23	0,00	1,51	1,23	0,08

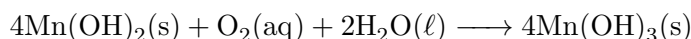
- produits de solubilité :  $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})) = 2,0 \times 10^{-13}$  et  $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})) = 2,2 \times 10^{-38}$

## I. Première étape : avoir une « image » du dioxygène dissous à travers les ions manganèse (III)

☞ Laisser couler l'eau du robinet quelques instants. Remplir à ras bord avec de l'eau du robinet un erlenmeyer de 250 mL dans lequel on a placé un barreau magnétique. Veiller à ce qu'aucune bulle d'air ne reste fixée contre la paroi. Pour cela, remplir par un filet d'eau fin et régulier. Placer l'erlenmeyer dans un cristalliseur pour recueillir d'éventuels débordements. Introduire dans l'eau 8 pastilles de soude et environ 2 g de sulfate de manganèse (II), ce qui correspond à un excès. Refermer rapidement l'erlenmeyer avec son bouchon en veillant à ce qu'il y ait bien un débordement et poser l'ensemble sur l'agitateur magnétique. Laisser ensuite le système évoluer une vingtaine de minutes (cinétique lente).

✎ Écrire l'équation traduisant la précipitation des ions  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ , provenant du sulfate de manganèse, et des ions hydroxyde  $\text{OH}^-(\text{aq})$ , provenant de la soude, en hydroxyde de manganèse  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ .

✎ Justifier, en utilisant le diagramme  $E$  - pH de la figure 1, que  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$  est instable en milieu basique en présence de  $\text{O}_2(\text{aq})$ . Le dioxygène présent dans l'eau transforme ainsi  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$  en  $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$  (précipité brun) selon la réaction qualitative d'équation :



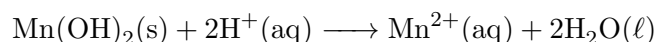
Le manganèse au degré d'oxydation +II aurait-il pu réagir quantitativement avec le dioxygène dissous dans l'eau en milieu acide (sans ajout de pastilles de soude) ?

✎ Pourquoi a-t-on pris soin de boucher rapidement, et sans emprisonner d'air, l'erlenmeyer après avoir ajouté la soude et le chlorure de manganèse (II) ?

✎ Le but de la manipulation étant le dosage du dioxygène dissous, quel composé, de  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$  et de  $\text{O}_2(\text{aq})$ , doit-il être en excès ?

## II. Préparation du dosage

☞ Ouvrir l'erlenmeyer et acidifier la solution avec précaution (⚠ utilisation de lunettes et de gants) mais sans tarder, en utilisant de l'acide sulfurique concentré, de manière à ce que le pH revienne à une valeur proche de 2. On pourra contrôler avec du papier pH. Cette opération a pour effet de dissoudre les hydroxydes de manganèse  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$  (en excès) et  $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$  (formé) selon les réactions quantitatives et rapides :



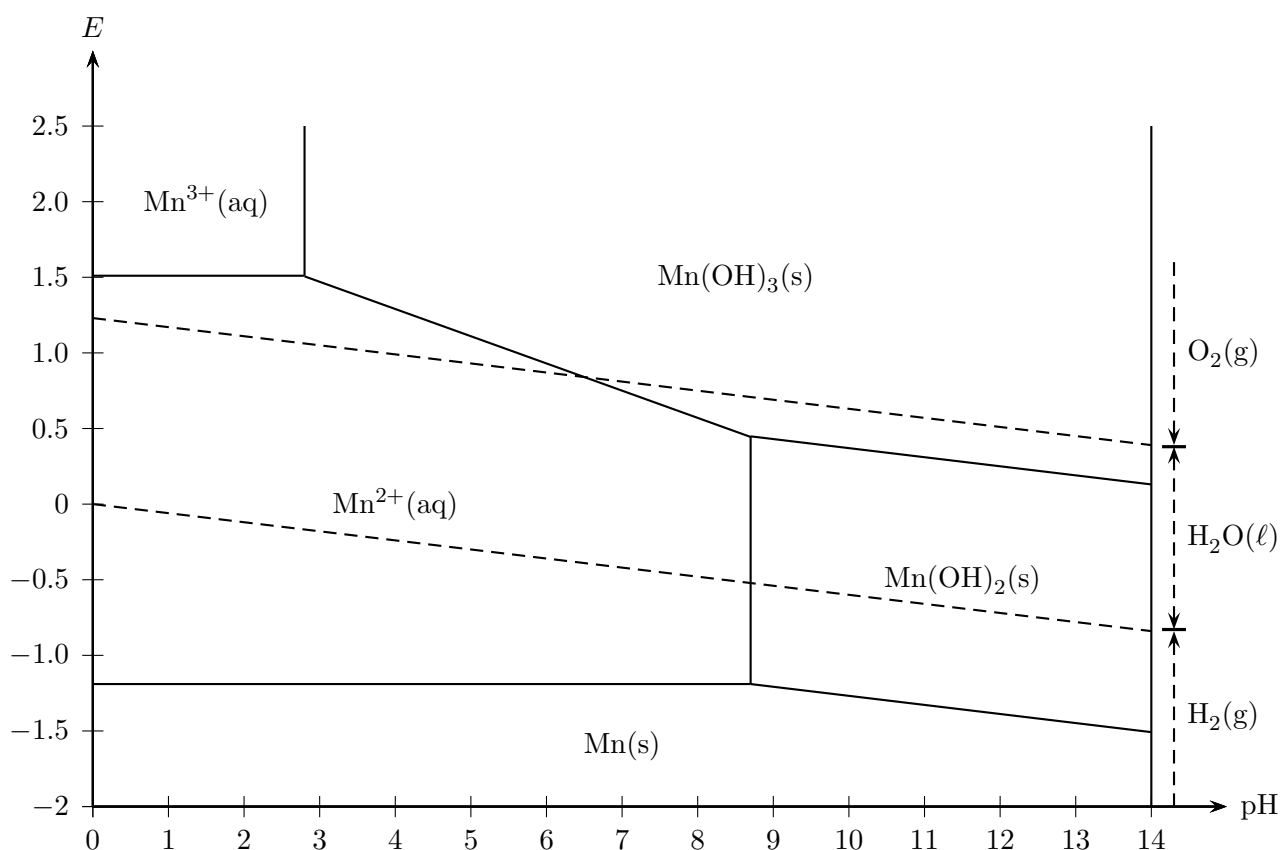
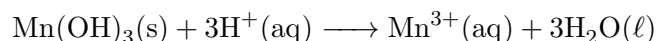


FIGURE 1 – Diagrammes  $E$ -pH du manganèse (trait plein) et de l'eau (trait pointillé) à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et pour  $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ .



➤ Ajouter environ 2 g d'iodure de potassium, source d'ions  $\text{I}^-(\text{aq})$  en solution, ce qui correspond à un excès, à la solution brunâtre obtenue après acidification. Homogénéiser à l'aide de l'agitateur magnétique et vérifier que la solution est limpide.

➤ Justifier qu'il n'est pas nécessaire de reboucher l'erlenmeyer après cet ajout. Pourquoi l'ajout d'acide sulfurique doit-il être rapide ?

➤ Écrire l'équation traduisant la réaction d'oxydoréduction se produisant entre les ions iodure  $\text{I}^-(\text{aq})$  et les ions  $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$ . Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Est-elle quantitative ?

### III. Dosage en retour et calcul de la concentration en dioxygène

➤ Remplir la burette avec une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+(\text{aq}), \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ ) à  $c_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Prélever  $V_0 = 100 \text{ mL}$  de la solution à doser à l'aide d'une pipette

jaugée de 50 mL, et y ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (qui donne une coloration bleue à la solution en présence de diiode). Réaliser le dosage et relever le volume équivalent  $V_e$  ainsi que l'incertitude  $\Delta V_e$  correspondante (effectuer éventuellement un second dosage pour préciser ces grandeurs).

✎ Écrire l'équation traduisant la réaction de dosage.

✎ Écrire l'équation, équivalente à l'ensemble des réactions précédentes, entre le dioxygène et les ions iodure. En déduire que la concentration  $c$  en dioxygène est donnée par la relation :

$$c = \frac{c_0 V_e}{4V_0}$$

Calculer sa valeur ainsi que l'incertitude associée.

✎ Qualifier l'eau dosée d'après le tableau ci-après :

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages (exemples)	Tous usages	Industrie alimentaire	Irrigation	Navigation
O <sub>2</sub> dissous en mg · L <sup>-1</sup>	> 7	5 à 7	3 à 5	< 3

✎ Conclure quant-au rôle joué par le manganèse dans cette expérience.

## Ce qu'il faut retenir !

Effectuer sur votre cahier de laboratoire un bilan du TP résumant :

- ★ les propriétés physiques qui ont été mises en évidence,
- ★ les lois physiques qui ont été démontrées ou utilisées,
- ★ les nouvelles fonctions des différents appareils auxquelles vous avez fait appel. Pour ces dernières, préciser leur rôle et les moyens de les activer.

## Phrases H et P

### Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ )

H314 — Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaire.  
Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.



### Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

H314 — Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaire.  
Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.



### Thiosulfate de sodium ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, 2\text{Na}^+$ )

Irritant

$\triangle$  Ne surtout pas mélanger avec l'acide sulfurique concentré.



### Sulfate de manganèse ( $\text{MnSO}_4$ )

H318 — Provoque des lésions oculaires graves.

H373 — Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.

H411 — Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

P260 — Ne pas respirer les poussières/les émanations/les brouillards.

P280 — Porter un appareil de protection des yeux/du visage.

P305+P351+P338 — EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

P310 — Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON/un médecin.

