

**DM n°13: Chimie des solutions**

*À faire pour le lundi 13 juin 2021*

## I 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>.

Ce problème propose d'étudier la partie théorique du dosage du dioxygène dissous dans l'eau du robinet par la méthode de Winkler<sup>2</sup>, basée sur l'utilisation d'un dosage indirect (en retour) par iodométrie en solution aqueuse.

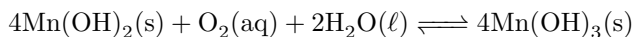
### I.1 Questions préliminaires

1. Donner le degré d'oxydation du manganèse Mn dans les espèces suivantes : Mn,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ . On présentera les résultats sous la forme d'un tableau.
2. L'eau intervient dans les couples rédox  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$  et  $\text{H}_2\text{O}(\ell)/\text{H}_2(\text{g})$  (noté généralement plus simplement  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ ). Écrire la demi-réaction électronique associée à chaque couple puis établir les équations des frontières  $E = f(\text{pH})$  du diagramme potentiel-pH ( $E$ -pH) de l'eau. On supposera la pression partielle de chaque gaz égale à  $P^0 = 1$  bar.

### I.2 Première étape : avoir une « image » du dioxygène dissous à travers les ions manganèse (III)

**Étape 1 :** 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).

3. 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  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ . En exploitant le diagramme  $E$ -pH de la figure ??, calculer numériquement le produit de solubilité  $K_{\text{S1}}$  de  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ .
4. Justifier, en utilisant le diagramme  $E$ -pH de la figure ??, que  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$  est instable en milieu basique en présence de dioxygène. 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) ?

5. 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) ?
6. 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 ? Quelle est, à l'issue de la réaction, la relation entre les quantités de matière  $n_{\text{Mn}(\text{OH})_3}$  produite et  $n_{\text{O}_2}$  initialement dissous dans l'eau ?

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.

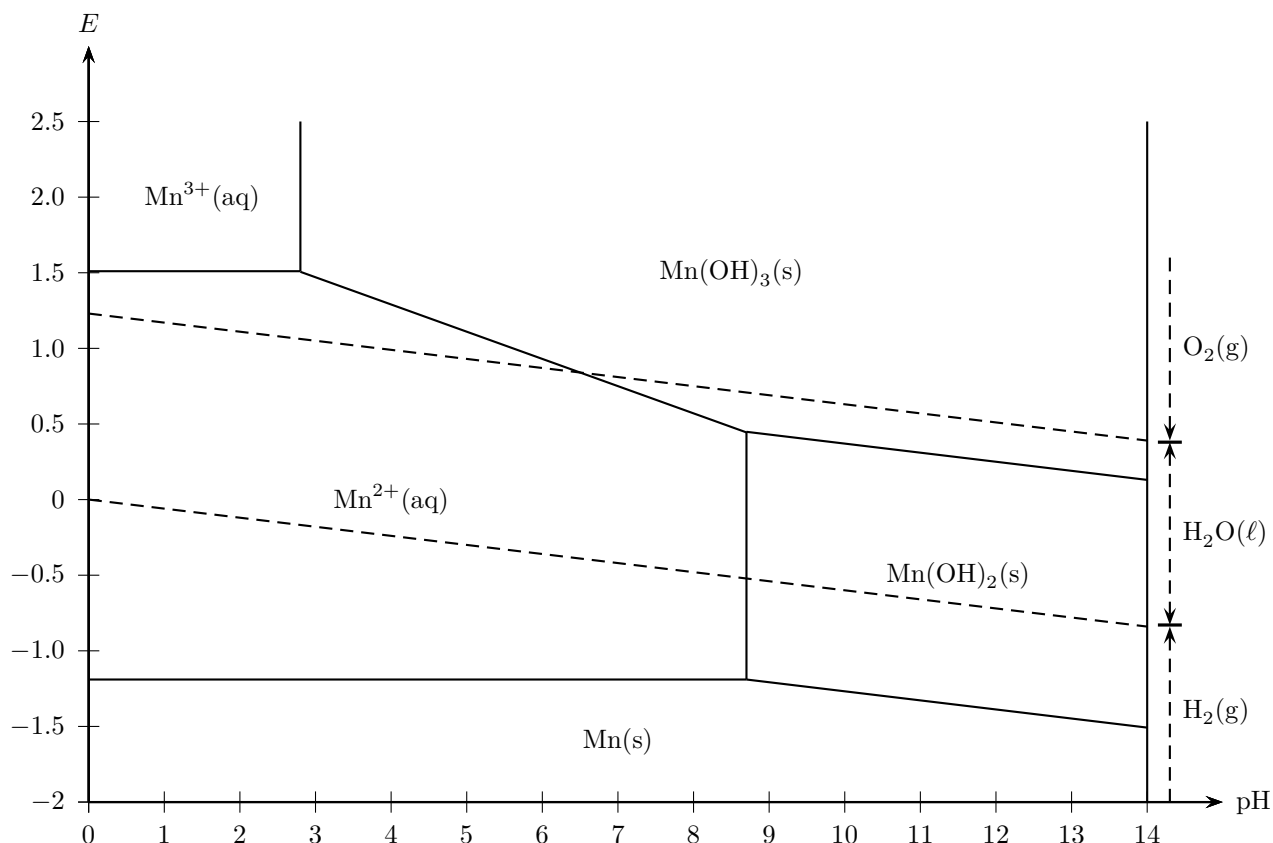
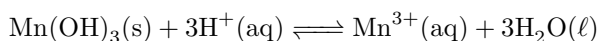
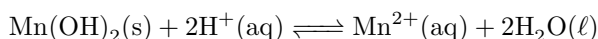


FIGURE 1 – Diagrammes  $E$  - pH du manganèse (trait plein) et de l'eau (trait pointillé) à 298 K pour une concentration totale en manganèse dissous de  $c_{tra} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et pour  $P(H_2) = P(O_2) = P^0 = 1 \text{ bar}$ . La frontière verticale entre  $Mn^{2+}(aq)$  et  $Mn(OH)_2(s)$  est située à  $pH = 8,7$ .

### I.3 Préparation du dosage

**Étape 2 :** Ouvrir l'erenmeyer et acidifier la solution avec précaution (Autilisation 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  $Mn(OH)_2(s)$  (restant) et  $Mn(OH)_3(s)$  (formé) selon les réactions quantitatives et rapides :



Ajouter environ 2 g d'iodure de potassium, source d'ions  $I^-(aq)$  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.

7. Que peut-on dire des quantités de matière  $n_{Mn^{3+}}$  formée et  $n_{O_2}$  initialement dissous dans l'eau à l'issue de la phase d'acidification ?
8. Justifier qu'il n'est pas nécessaire de reboucher l'erenmeyer après cette deuxième étape. Pourquoi l'ajout d'acide sulfurique doit-il être rapide ?
9. Écrire l'équation traduisant la réaction d'oxydoréduction se produisant entre les ions iodure  $I^-(aq)$  et les ions  $Mn^{3+}(aq)$ . Justifier sans calculs que cette réaction est quantitative.
10. En déduire, à l'issue de cette réaction, la relation entre les quantités de matière  $n_{I_2}$  produite et  $n_{O_2}$  initialement dissous dans l'eau.

## II Dosage en retour et calcul de la concentration en dioxygène

**Étape 3 :** 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  $V_e$ .

11. Écrire l'équation traduisant la réaction de dosage.

12. Dédurre de tout ce qui précède que la concentration  $c$  en dioxygène dissous est donnée par la relation :

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

13. On trouve  $V_e = 5,1 \text{ mL}$ . On donne  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 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
$\text{O}_2$ dissous en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$> 7$	5 à 7	3 à 5	$< 3$

### Données

- produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_E = 1,0 \times 10^{-14}$  ;
- produits de solubilité :  $K_S(\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})) = K_{\text{S}2} = 2,2 \times 10^{-38}$  ;
- potentiels standard (milieu acide) :

couple	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$E^0$ (en V)	1,23	0,00	1,51	0,54	0,08