

# Travaux Pratiques de Chimie



## MP

2 heures

Calculatrices autorisées

## Dosage de $O_2(gaz)$ par la méthode de Winkler

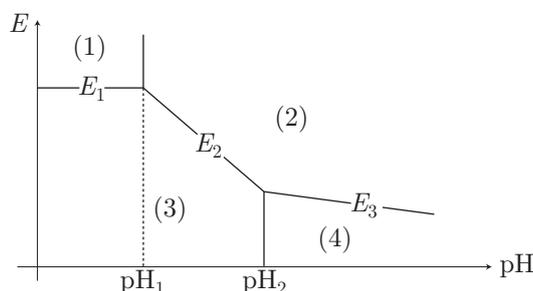
### Objectif

L'objectif de ce TP est d'amener l'étudiant à interpréter les diagrammes potentiel-pH (les couples  $Mn^{III}/Mn^{II}$ ,  $I_2/I^-$ ,  $O_2/H_2O$ ) en vue d'effectuer un dosage en retour dans des milieux d'acidités diverses. Le protocole ainsi suivi fournira une estimation de la concentration du dioxygène dissous dans l'eau.

## I- Approche théorique

### 1. Diagramme potentiel-pH

En tenant compte des espèces  $Mn^{2+}_{(aq)}$ ,  $Mn^{3+}_{(aq)}$ ,  $Mn(OH)_{2(sol)}$ ,  $Mn(OH)_{3(sol)}$ , le diagramme potentiel-pH du couple  $Mn^{III}/Mn^{II}$  prend l'allure suivante :



On se propose d'établir ce diagramme avec une concentration totale en espèce dissoutes valant  $C = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour chacun des degrés d'oxydation.

- Affecter à chacun des domaines du diagramme (1), (2), (3) et (4), les espèces prépondérantes correspondantes.
- Montrer que les frontières verticales du diagramme correspondent à  $pH_1 = 2,8$  et  $pH_2 = 8,6$ .
- Établir également les expressions numériques des frontières horizontales et obliques :

$$E_1 = 1,54 \text{ V} \quad E_2 = 2,03 - 0,18 \times \text{pH} \quad E_3 = 1,00 - 0,06 \times \text{pH}$$

- Tracer ce diagramme sur une feuille de papier millimétré.
- Établir, de même, que le diagramme du couple  $O_2/H_2O$  est caractérisé par une courbe d'équation :

$$E_4 = 1,23 - 0,06 \times \text{pH}$$

- Établir enfin que, pour une concentration  $C' = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de chaque espèce, le diagramme potentiel-pH du couple  $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$  est décrit par l'équation<sup>1</sup> :  $E_5 = 0,57 \text{ V}$ .

1. En réalité,  $I_2$  est peu soluble dans l'eau, mais forme facilement le complexe  $I_3^-$ . Il serait donc plus légitime de s'intéresser au couple  $I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-$ . Cependant, l'interprétation des courbes sera la même qu'avec le couple  $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$ , préféré pour sa simplicité d'écriture.

**Question**

Superposer les trois diagrammes potentiel-pH sur un même graphe, que l'on rendra avec le compte-rendu, et répondre aux questions suivantes :

1. Le dioxygène dissous dans l'eau peut-il réagir avec  $\text{Mn}^{\text{II}}$  en milieu acide ? en milieu basique ?
2. Les ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  peuvent-ils réagir avec le dioxygène dissous dans l'eau, en milieu acide ? en milieu basique ?

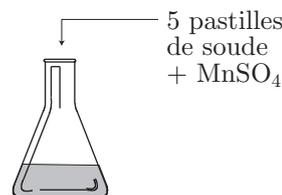
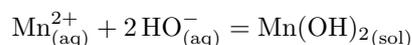
**2. Description du dosage en retour**

Une description quantitative des différentes étapes du dosage va être développée, en conséquence de quoi l'usage des tableaux d'avancement est vivement recommandé.

**Première étape**

Une quantité  $n_1 = 5.10^{-3}$  mol de sulfate de manganèse est introduite dans un erlenmeyer, en présence de soude.

- Calculer la masse de cristaux de sulfate de manganèse qu'il faut introduire dans le récipient.
- La réaction qui se produit a pour équation-bilan :



Vérifier que cette réaction est presque totale.

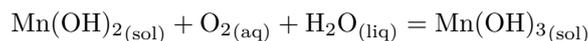
- Calculer la quantité de  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{sol})}$  formée.

**Question**

L'objectif de l'étape suivante est d'assurer la réaction de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  avec l'oxygène dissous dans l'eau. Pourquoi opère-t-on en milieu basique ?

**Deuxième étape**

L'erlenmeyer est rempli d'eau (qui occupe alors un volume  $V_0$ ) et est bouché de manière à interdire toute réaction de  $\text{Mn}^{\text{II}}$  avec l'oxygène de l'air. Le dispositif est soumis à une agitation régulière, afin que se réalise la réaction entre  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{sol})}$  et  $\text{O}_{2(\text{aq})}$  selon l'équation-bilan :



Équilibrer cette équation.

**Question**

Cette réaction est supposée totale et l'oxygène est le réactif en défaut. Quelle quantité  $n_2$  de  $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{sol})}$  est produite à l'issue de cette réaction ? (on exprimera  $n_2$  en fonction de la quantité  $n_0$  de  $\text{O}_2$ ).

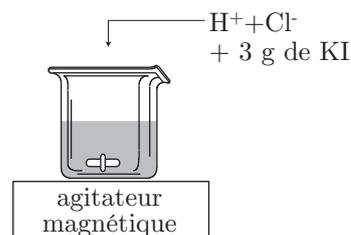
S'assurer que  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{sol})}$  est le réactif en excès à condition que :

$$n_0 < 1,25.10^{-3} \text{ mol} \quad (1)$$

**Troisième étape**

Après plusieurs minutes d'agitation (quand on estime que la réaction a consommé tout l'oxygène dissous), on introduit rapidement l'acide chlorhydrique concentré (le milieu devient acide) et on maintient l'agitation en milieu clos pendant encore quelques minutes. Le milieu réactionnel est alors transvasé dans un bécher équipé d'un barreau aimanté, dans lequel est introduite une masse  $m_3 = 3$  g d'iodure de potassium (KI).

Pourquoi le milieu est-il rendu acide ?



Justifier qu'une réaction peut mettre en œuvre les ions  $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$  produits au cours des étapes précédentes et les ions  $\text{I}^-$  introduits en excès dans le milieu réactionnel.

**Question**

Exprimer, en fonction de  $n_0$  (quantité initiale de  $O_{2(aq)}$  dans le milieu), la quantité  $n_4$  de diiode formée à l'issue de cette étape.

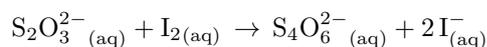
Les ions  $I_{(aq)}^-$  ont été supposés en excès au cours de cette réaction. Montrer que cette hypothèse est valide tant que :

$$n_0 < 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (2)$$

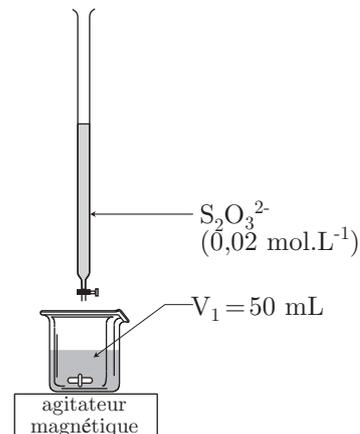
**Quatrième étape**

Un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  du milieu réactionnel est prélevé en vue d'un dosage de  $I_{2(aq)}$  par les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$  à la concentration  $C = 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

- Équilibrer l'équation-bilan de la réaction (qui sera supposée totale) :



- Ce dosage est réalisé avec ajout d'empois d'amidon (ou du thiodène). Trouver une explication.
- L'équivalence est observée après un volume  $V_{eq}$  de solution titrante versée.

**Question**

Montrer que ce dosage permet de retrouver la quantité  $n_0$  d'oxygène dissous initialement, à l'aide de la formule :

$$n_0 \simeq 0,1 \times (V_0 + 0,01) \times V_{eq} \quad (3)$$

dans laquelle tous les volumes sont exprimés en litres et  $n_0$  en mole.

**II- Approche expérimentale**

Il s'agit maintenant de mettre en œuvre les différentes étapes décrites précédemment.

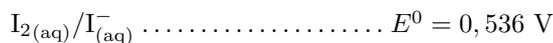
- Peser l'erlenmeyer de 250 mL (soit  $m$  sa masse) avec son bouchon et le barreau aimanté.
  - Prélever une quantité  $n_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de sulfate de manganèse ; l'introduire dans l'erlenmeyer de 250 mL avec de l'eau.
  - Ajouter cinq pastilles de soude à cette solution, agiter jusqu'à dissolution totale et compléter avec de l'eau. Boucher alors le récipient qui ne doit plus contenir d'air (ajouter de l'eau si nécessaire).
  - Mesurer la masse  $m'$  de l'ensemble et en déduire le volume  $V_0$  de solution contenue dans l'erlenmeyer.
  - Laisser le milieu réactionnel sous agitation régulière pendant 30 minutes. Un précipité brun persistant se forme. De quoi s'agit-il ?
  - Placer l'erlenmeyer dans un cristalliseur, le déboucher et y introduire rapidement une dose de 10 mL (ou deux si possible) d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique. Observe-t-on un changement de couleur ? Commenter.
- Verser alors le contenu de l'erlenmeyer dans un bécher de 400 mL et y ajouter 3 g d'iodure de potassium (KI). Agiter le milieu réactionnel jusqu'à ce qu'il demeure jeune-brun et limpide. Que se produit-il ?
- Prélever 50 mL de cette solution dans une fiole jaugée et la doser avec une solution de thiosulfate de sodium à la concentration  $C = 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On prendra soin de verser préalablement, dans le milieu réactionnel, une pointe de spatule de thiodène (ou d'empois d'amidon).

**Questions**

1. Relever le volume d'équivalence  $V_{eq}$  et en déduire la valeur de  $n_0$  à partir de la relation (3).
2. Quelle est alors la concentration du dioxygène dissous dans l'eau ?
3. Commenter les inégalités (1) et (2)

## Données numériques

– Potentiels standard de quelques couples à 298 K :



– Produits de solubilité :



– Masses molaires :



– Masse volumique de l'eau :  $\mu = 1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

– Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$

## Matériel disponible

PAILLASSES ÉLÈVES

- 1 erlenmeyer de 250 mL + bouchon ;
- 1 agitateur magnétique + 1 barreau aimanté ;
- post-it pour annoter la verrerie ;
- 2 béchers de 100 mL (ou autres récipients) ;
- 1 pipette de 10 mL + 1 pipette de 5 mL ;
- 1 propipette ;
- 1 bécher de 100 mL (pour dosage) ;
- 1 burette de 20 mL + support ;
- 1 litre d'eau distillée + 1 pissette ;
- 1 cristalliseur ;
- 1 bécher de 400 mL + 1 bécher de 50 mL ;
- 1 fiole jaugée de 50 mL + 1 entonnoir.

PAILLASSE GÉNÉRALE

- 1 balance (précision 0,05 g) ;
- Cristaux de sulfate de manganèse ( $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$  –  $PM = 169,01$  – 1 g par groupe) ;
- Pastilles de soude ;
- Solution de thiosulfate de sodium à  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (40 mL par groupe) ;
- Solution d'acide chlorhydrique à  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (25 mL par groupe) ;
- Cristaux d'iodure de potassium ( $\text{KI}$  –  $PM = 166,01$  – 3,5 g par groupe) ;
- Thiodène ou empois d'amidon ;
- Papier millimétré ;
- 1 balance supportant 400 g ;
- spatules.

