

TPE - Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

Remarques préliminaires :

L'épreuve comporte **2 appels à l'examinateur** pendant lesquels vous devez présenter votre travail (démarche, montages) en utilisant comme support les questions posées dans l'énoncé. La durée d'un appel ne doit pas excéder 5 min. Le **2^e appel** doit avoir lieu **au plus tard un quart d'heure avant la fin** de l'épreuve.

La présence de ce **logo** ✍ signifie que la **réponse doit figurer dans le compte-rendu**.
Les **graphiques** éventuellement réalisés devront être **jointés au rapport**.

Le dioxygène dissous est un composé essentiel à la vie de la faune aquatique. Dans le domaine de l'épuration de l'eau, il est indispensable pour assurer la dégradation biologique des matières polluantes. La concentration en dioxygène dissous est donc susceptible de fournir des renseignements utiles pour apprécier la qualité du traitement d'une eau résiduaire.

Il existe plusieurs procédés physico-chimiques pour doser le dioxygène dissous dans l'eau parmi lesquels une méthode de dosage volumétrique proposée par Winkler en 1888, encore utilisée pour l'analyse des eaux ou l'étalonnage des sondes oxymétriques.



C. Winkler (1838-1904) :
chimiste allemand.

Objectifs :

Justifier et mettre en œuvre un protocole pour doser le dioxygène dissous dans l'eau.

Données

$$\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,060 \text{ V}$$

Potentiels standard :

$$E^\circ_1 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{2+}/\text{Mn}_{(s)}) = -1,17 \text{ V}$$

$$E^\circ_2 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(s)}) = -0,28 \text{ V}$$

$$E^\circ_3 = E^\circ(\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}) = 1,50 \text{ V}$$

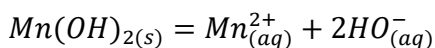
$$E^\circ_4 = E^\circ(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ_5 = E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$$

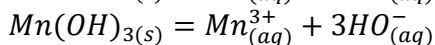
$$E^\circ_6 = E^\circ(\text{I}_{2(aq)}/\text{I}_{(aq)}^-) = 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ_7 = E^\circ(\text{S}_4\text{O}_{6(aq)}^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

Produits de solubilité :



$$pK_{s1} = 12,6$$





$$pK_{s2} = 35,7$$

Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

O	S	K	Cl	Mn	I
16,00	32,07	39,10	35,45	54,94	126,90

Données sécurité sur les composés :

Hydroxyde de sodium		Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires.
Acide sulfurique		Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage. En cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes.
Thiosulfate de sodium		Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

1^e partie : Protocole de dosage

◆ Principe du dosage de Winkler

✍ **Q1)** Rappeler les propriétés que doit vérifier une réaction pour qu'elle puisse être la réaction support d'un dosage.

Ces conditions sont difficiles à satisfaire pour une réaction faisant intervenir le couple O_2/H_2O .

La méthode proposée par Winkler est décrite ci-dessous :

- ① On réalise l'oxydation d'un excès de manganèse (II) par le dioxygène dissous. Cette réaction est quantitative mais lente.
- ② Le manganèse oxydé est ensuite réduit par un excès d'ions iodure. Cette réaction est quantitative et rapide.
- ③ Le diiode produit dans cette dernière réaction est ensuite dosé.

◆ Protocole détaillé

① ^e étape	<p>Placer un erlenmeyer de 250 mL dans une cuvette. Mettre l'ensemble sur un agitateur magnétique. Remplir à ras bord l'erlenmeyer (la cuvette sert à contenir les débordements) d'eau du robinet. Placer dans l'erlenmeyer un barreau aimanté.</p> <p>Prélever :</p> <ul style="list-style-type: none">- environ 2 g de chlorure de manganèse (II) $MnCl_{2(s)}$;- environ 700 mg d'hydroxyde de sodium. <p>Etape à réaliser rapidement : Verser les solides dans l'erlenmeyer, placer un carré de parafilm en haut de l'erlenmeyer sans emprisonner d'air et fermer hermétiquement avec le bouchon.</p> <p>Démarrer l'agitation et <i>attendre 30 min</i> avant de passer à l'étape suivante.</p> <p>Observation : Il se forme un solide brun dans l'erlenmeyer.</p>
② ^e étape	<p>Prélever environ 10 mL d'acide sulfurique concentré. Oter le bouchon et verser rapidement de l'acide dans l'erlenmeyer jusqu'à dissolution des précipités (la solution devient « limpide »).</p> <p>Vérifier le caractère acide de la solution avec du papier pH (pH \approx 2).</p> <p>Prélever environ 3 g d'iodure de potassium et le verser dans l'erlenmeyer. Lorsque la solution devient limpide et de couleur jaune.</p>
③ ^e étape	<p>Prélever 50,0 mL de la solution obtenue et doser le diiode présent dans ce prélèvement. L'indicateur coloré est le diiode lui-même, son changement de couleur est renforcé par l'ajout de thiodène (= iotec).</p>

2^e partie : Justification du protocole

◆ Diagrammes E-pH

Diagramme potentiel-pH simplifié du Manganèse (cf DOC 1)

Les conventions de tracé du diagramme potentiel-pH simplifié du Manganèse sont les suivantes :

- La concentration totale des espèces en solution contenant du manganèse vaut $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- Sur une frontière, seules les deux formes du couple sont prises en compte ; dans le cas d'espèces en solution, elles sont présentes en même concentration.

Diagramme potentiel-pH de l'eau

Sur les frontières, les pressions partielles des constituants gazeux sont choisies égales à $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$.

✍ **Q2)** Superposer au diagramme potentiel-pH du Manganèse celui de l'eau.

◆ Justification de la méthode de Winkler

①^e étape

✍ **Q3)**

Préciser la nature du précipité brun formé après oxydation du Manganèse (II) par le dioxygène dissous $O_{2(aq)}$. En déduire une équation pour la réaction d'oxydoréduction.

Justifier le choix d'un pH basique.

Justifier la précaution expérimentale suivante : « boucher rapidement sans emprisonner d'air ».

②^e étape

✍ **Q4)**

Proposer une équation pour la réaction de dissolution du précipité.

Expliquer le choix d'une solution concentrée pour l'acide sulfurique.

Expliquer pourquoi après cet ajout, il n'est pas nécessaire d'être à l'abri de l'air.

✍ **Q5)**

Ecrire l'équation de la réaction entre le manganèse (III) et les ions iodure et vérifier qu'elle est quantitative.

3^e partie : Mise en œuvre et exploitation du titrage

◆ Questions préliminaires aux manipulations

①^e et ②^e
étapes

✍ Q6) Pourquoi les pesées des solides ne nécessitent pas beaucoup de précision ?

③^e étape

✍ Q7) Détailler le protocole de l'étape ③, *vous préciserez notamment la réaction de titrage.*

Appeler l'examineur

Présenter à l'examineur le protocole de l'étape ③.

◆ Manipulations

Mettre en œuvre la méthode de Winkler.

Appeler l'examineur avant de commencer le titrage de l'étape ③ pour lui présenter votre montage.

◆ Exploitation des résultats

✍ Q8) Déterminer la concentration de dioxygène dissous dans l'échantillon testé. Analyser ce résultat.

✍ Q9) Les quantités de manganèse (II) et d'iodure introduites étaient-elles suffisantes ?

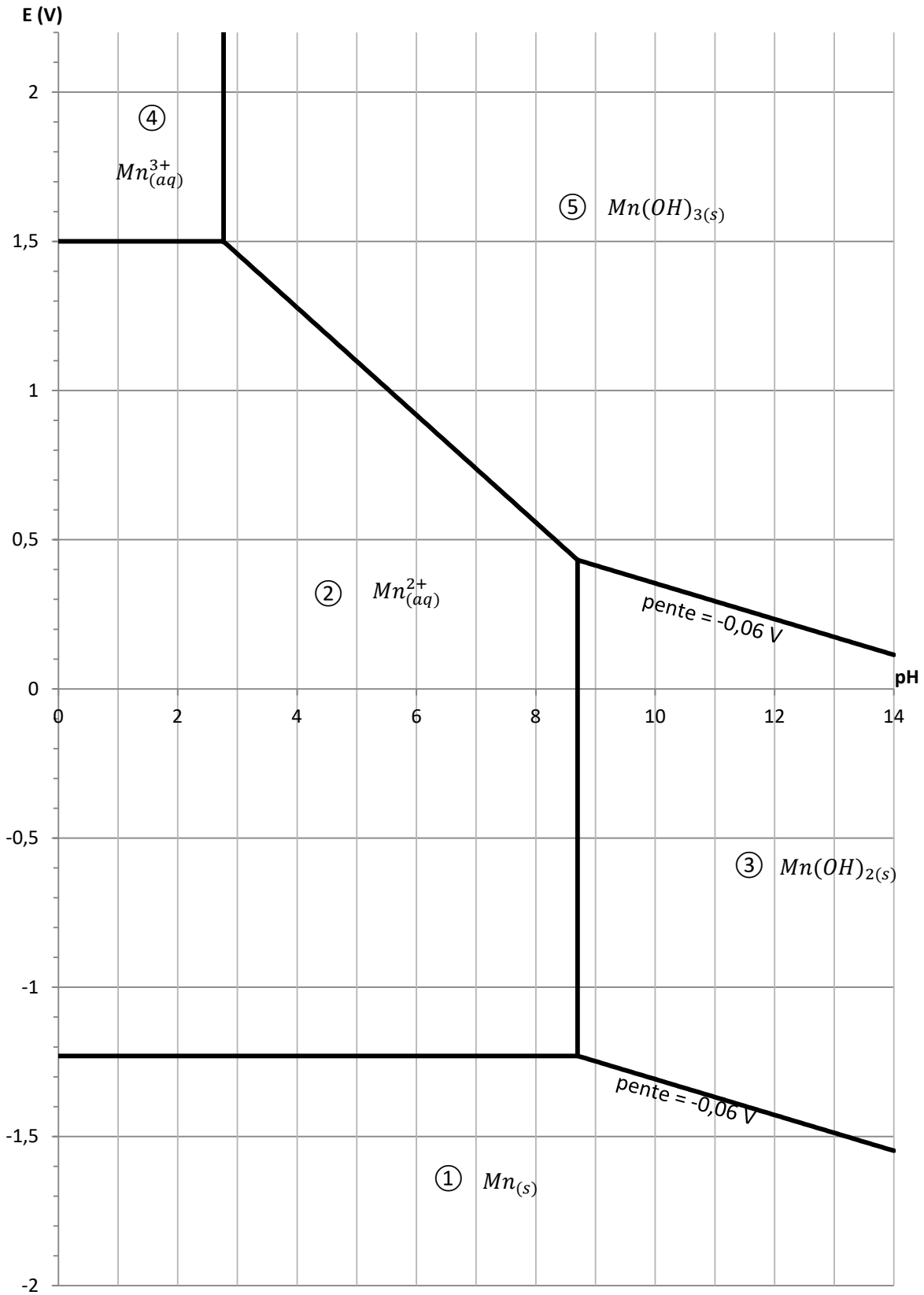
✍ Q10) Synthèse :

Indiquer pourquoi il n'est pas possible de faire un dosage direct du dioxygène dissous et en quoi la méthode de Winkler est appropriée.

A l'issue des 3h de TP :

Ranger la paillasse et vider les solutions dans la poubelle de déchets chimiques.

DOC 1 : Diagramme potentiel – pH du Manganèse



DOC 2 : Tableau de la qualité d'une eau

(d'après J.-L. Vigne, G. André et F. Kapala, Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux)

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, abreuvement des animaux, baignade, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
Caractéristiques principales				
Conductivité /mS.cm ⁻¹ à 20 °C	< 400	400 à 750	750 à 1 500	1 500 à 3 000
Température	< 20° C	20 à 22° C	22 à 25° C	> 25° C
pH	6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 8,5
O ₂ dissous /mg.L ⁻¹	> 7	5 à 7	3 à 5	
DCO /mg.L ⁻¹	< 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80
DBO5 /mg.L ⁻¹	< 3	3 à 5	5 à 10	10 à 25
N /mg.L ⁻¹)	< 1	1 à 2	2 à 3	> 3

DCO = demande chimique en O₂ ; c'est ce que les substances chimiques dissoutes ou en suspension sont susceptibles de consommer comme dioxygène.

DBO5 = demande biochimique en O₂ en 5 jours ; c'est ce que les micro-organismes présents dans l'eau sont susceptibles de consommer en 5 jours.

N = élément chimique azote présent dans l'eau.