

Exploitation des $E - \text{pH}$: méthode de WINKLER

✂ Capacités exigibles

- ◇ Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage indirect.
- ◇ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage ; distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.
- ◇ Justifier la nécessité de faire un titrage indirect.
- ◇ Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.

⊕ Objectifs

- ◇ Savoir exploiter un diagramme $E - \text{pH}$ fourni, et la superposition de plusieurs diagrammes.
- ◇ Déterminer la concentration en dioxygène dissous $[\text{O}_{2(\text{aq})}]$ dans l'eau du robinet par titrage colorimétrique rédox.

I S'approprier

I/A Introduction

La teneur en dioxygène est significative de la qualité biologique d'une eau :

- ◇ Les **eaux pollués** renferment **peu ou pas** de dioxygène dissous, parce que les micro-organismes qui font fermenter les déchets organique consomment cet oxygène massivement.
- ◇ Les eaux **non pollués** renferment des **quantités importantes** de dioxygène parce que le gain du dioxygène par la dissolution de ce gaz en surface ainsi que par la photosynthèse des plantes aquatiques est plus important que sa perte par la putréfaction des rares déchets.

I/B Titrage du taux de dioxygène dissous

Comme le dioxygène est un oxydant, on peut songer à réaliser un titrage par oxydo-réduction. Or, il n'existe pas de réducteur qui à la fois change de couleur en passant à l'état oxydé **et** qui réagisse suffisamment vite avec l'oxygène. Il faudra donc opérer par voie détournée. On utilise ici la méthode de WINKLER.

On oxyde du manganèse II par le dioxygène dissous dans l'eau en milieu basique. Le manganèse précipite alors en $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. Cette réaction est lente. En milieu suffisamment acide, ce précipité peut oxyder des ions iode en excès. Finalement, on dose l'iode ainsi formée par une solution de thiosulfate, en présence d'empois d'amidon (la coloration bleue de l'amidon en présence d'iode disparaît au virage).

III Analyser

III/A Diagrammes $E - \text{pH}$

On donne ci-après les diagrammes à compléter $E - \text{pH}$ du manganèse et de l'iode. Les espèces présentes sont $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ pour le premier, et $\text{I}_{2(\text{aq})}$, $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-$ pour le second. La convention de tracé est $c_t = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en chaque élément.

- ① Attribuer chaque zone à l'espèce correspondante grâce à 2 diagrammes de situation.
- ② Recopier la figure **TP25.1 en couleur** et y superposer le diagramme du couple $\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, avec la même convention de tracé. Attention à l'état physique des éléments.

III/B Oxydation du manganèse par le dioxygène

Dans un erlenmeyer de 250 mL rempli d'eau du robinet, on ajoute 1 g de soude, puis environ 2 g de sulfure de manganèse $\text{MnSO}_{4(\text{s})}$, qui est très soluble dans l'eau.

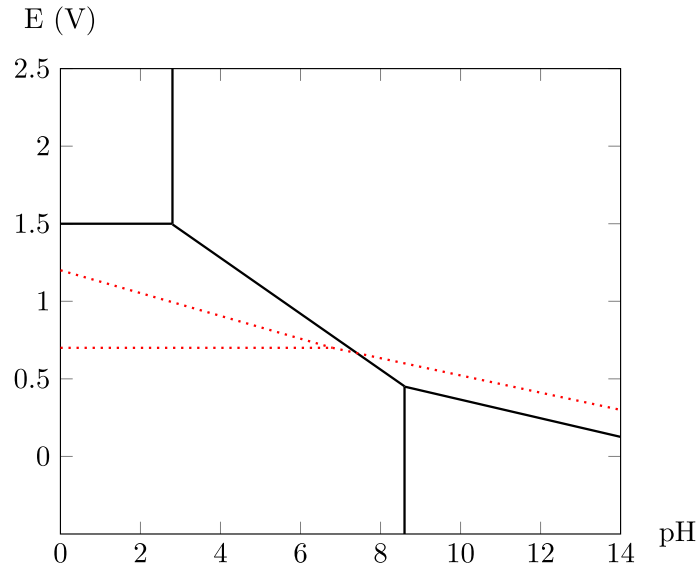


FIGURE TP25.1 – Diagrammes $E - \text{pH}$ du manganèse en traits plein, de l'iode en pointillés rouges.

- ③ Écrire la réaction de dissolution du solide dans l'eau, puis l'équation-bilan (1) acido-basique de l'action de la soude sur cette solution.
- ④ Écrire l'équation bilan (2) redox de l'action du dioxygène dissous sur le précipité obtenu. Justifier la nécessité d'un milieu réactionnel basique ainsi que le caractère total de cette réaction à l'aide du diagramme potentiel-pH. Un commentaire sur l'écart des potentiels est attendu.
- ⑤ Sachant que la solubilité du dioxygène est de l'ordre de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau à 25°C , justifier que le dioxygène est bien le réactif limitant de la réaction (2). On supposera les réactions de la question ③ totales, et on donne $M(\text{MnSO}_4) = 151 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III/C Acidification du milieu

Quand l'oxydation par le dioxygène est terminée, on ajoute 1 mL d'acide sulfurique concentré.

- ⑥ Écrire les équations bilan (3) et (3') acido-basiques de l'action de l'acide sur le manganèse III formé précédemment et l'excès de manganèse II restant. On suppose que l'acide est ajouté en excès.
- ⑦ Pourquoi faut-il passer en milieu acide avant l'ajout des ions $\text{I}_{(\text{aq})}^-$?
- ⑧ À l'aide des diagrammes $E - \text{pH}$, montrer qu'en milieu très acide le dioxygène de l'air ne peut plus oxyder le manganèse II en manganèse III. Est-il nécessaire de boucher l'erlenmeyer dans la suite ?

III/D Réduction du manganèse par l'iode

On ajoute ensuite 3 g d'iodure de potassium KI solide.

- ⑨ Écrire l'équation-bilan (4) redox correspondant à l'action des ions I^- sur la solution. Justifier le caractère total de cette réaction par lecture du diagramme $E - \text{pH}$. Un commentaire sur l'écart des potentiels est attendu.
- ⑩ Montrer que I^- est le réactif en excès. On donne $M(\text{KI}) = 166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III/E Titrage du diiode par le thiosulfate

On prélève un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ de la solution de l'erlenmeyer pour le doser par une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration en ions thiosulfate égale à $c_0 = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On note V_{eqv} le volume équivalent.

- ⑪ Écrire les deux demi-équations redox mises en jeu et en déduire la réaction (5) support du dosage. On admet qu'elle est quantitative.
- ⑫ Déterminer la relation en $n(\text{I}_2)$, c_0 et V_{eqv} .

- ⑬ En utilisant les équations (4), (3) et (2), déterminer les relations entre $n(\text{Mn}^{3+})$ et $n(\text{I}_2)$ d'une part, puis entre $n(\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)})$ et $n(\text{I}_2)$ d'autre part, et finalement entre $n(\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)})$ et $n(\text{O}_{2(aq)})$.
- ⑭ En déduire la relation entre $n(\text{O}_2)$ et $n(\text{I}_2)$, puis montrer qu'à l'équivalence on a donc

$$[\text{O}_{2(aq)}] = \frac{c_0 V_{\text{eqv}}}{4V_0}$$

III/F Bilan : au travers du diagramme

- ⑮ Reprendre le diagramme $E - \text{pH}$ avec le manganèse, l'iode et l'eau, et faire figurer sur ce diagramme chacune des étapes précédentes. Représenter les étapes par des croix et les réactions entre composés par des flèches numérotées (correspondant à l'équation en question).

IV Réaliser

Attention

- ◇ Vous manipulez de la soude et de l'acide sulfurique très concentrés : il est impératif de porter des lunettes, des gants **et d'avoir les jambes couvertes**.
- ◇ Tout contact avec les yeux ou la peau est sérieusement dangereux. En cas de contact, laver immédiatement et très abondamment à l'eau.
- ◇ Attention à ne pas en mettre sur votre paillasse. Si c'est le cas, nettoyer immédiatement. Prenez soin de manipuler dans un **espace adapté**.

IV/A Oxydation du manganèse par le dioxygène

Expérience TP25.1 : Oxydation du manganèse

- 1) Placer un erlenmeyer de volume 250 mL dans un cristallisoir, en prévision de débordements de liquide corrosif. Y placer un barreau aimanté et 1 g de soude, en la manipulant avec des gants. Ajouter ensuite environ 2 g de sulfate de manganèse solide.
- 2) Remplir à ras bord d'eau du robinet. **Boucher aussitôt l'erlenmeyer** sans laisser aucune bulle d'air entre le bouchon et le niveau d'eau : Le dioxygène de l'air pourrait alors se dissoudre dans l'eau et fausserait le résultat.
- 3) Agiter périodiquement (une agitation continue n'est pas nécessaire) et énergiquement pendant une vingtaine de minutes.

- 1] Noter l'aspect du contenu de l'erlenmeyer.
- 2] Quel est l'intérêt de laisser le mélange pendant une vingtaine de minutes ?

IV/B Acidification du milieu

Expérience TP25.2 : Acidification

- 1) Quand l'oxydation par le dioxygène est terminée, replacer l'erlenmeyer dans le cristallisoir.
- 2) Mettre des lunettes et ajouter avec précaution 1 mL d'acide sulfurique concentré à la pipette. Il faut appeler l'enseignant pour avoir l'acide.
- 3) Ajuster le niveau pour qu'il n'y ait toujours pas d'air après rebouchage, puis homogénéiser le mélange.

- 3] Vérifier, avec du papier pH, que la solution est très acide. Noter la valeur relevée.
- 4] Quel est l'aspect de la solution après l'ajout d'acide ?

IV/C Réduction du manganèse par l'iode

Expérience TP25.3 : Réduction du manganèse

1) Ajouter environ 3 g d'iodure de potassium solide. Reboucher et agiter jusqu'à disparition du précipité brun.

5) Quelle est la couleur de la solution à cette étape ? Est-elle limpide ? Contient-elle un précipité ?

IV/D Titrage du diiode

Expérience TP25.4 : Titrage du diiode

1) Prélever un volume $V_0 = 100$ mL de la solution de l'erlenmeyer en utilisant 2 pipettes de 50 mL, et l'insérer dans un bécher adapté.

2) Titrer ce volume par la solution de thiosulfate en utilisant de l'empois d'amidon lorsque la solution vire au jaune clair.

6) Faire un schéma.

7) Relever V_{eqv} .

V Valider et conclure

8) Calculer numériquement la concentration molaire $[O_{2(aq)}]$ de l'eau du robinet, puis la concentration massique $c_m(O_{2(aq)})$. On donne $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

9) On donne dans le tableau ci-dessous les critères indiquant la qualité de l'eau. L'eau du lycée est-elle potable ?

$c_m(O_{2(aq)})$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Qualité	Potabilité	Usages
> 7	Excellente	Potable	Tout usage
$5 ; 7$	Bonne	Potable	Industrie, alimentaire, baignade, pisciculture.
$3 ; 5$	Moyenne	Non potable	Irrigation
$1 ; 3$	Mauvaise	Non potable	Navigation, eaux de refroidissement
< 1	Très mauvaise	Non potable	Navigation, eaux de refroidissement