

TP 12 : Dosage du dioxygène dans l'eau par la méthode de Winkler

Capacités travaillées :

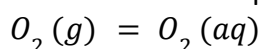
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme E-pH
- Attribuer les différents domaines d'un diagramme fourni à des espèces données
- Prévoir le caractère thermodynamiquement favorisé ou non d'une transformation par superposition de diagramme
- Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect

La plupart des cellules eucaryotes respirent : à l'aide du dioxygène, elles oxydent la matière organique en matière minérale. Ainsi, la plupart des animaux et des organismes vivants dans l'eau ne peuvent pas survivre sans la présence de dioxygène dissous. La concentration minimale concernant les poissons est d'environ 4 mg/L, mais elle peut être légèrement plus basse pour les bactéries qui sont généralement plus résistantes que les poissons.

La potabilité d'une eau dépend donc notamment de la concentration en dioxygène dissous :

O ₂ dissous en mg/L	Qualité	Usages
> 7	Excellente	Potable (tout usage)
7 – 5	Bonne	Potable (industrie, alimentaire, baignade, pisciculture)
5 – 3	Moyenne	Non potable (irrigation)
< 3	Mauvaise	Non potable (navigation, eaux de refroidissement)

Le dioxygène de l'air se dissout légèrement dans l'eau selon l'équation :



La concentration en dioxygène dissous dépend donc de la pression atmosphérique et également de la température.

Objectif : Déterminer la potabilité de l'eau du robinet par la méthode de Winkler.

Préparation théorique (à faire avant le TP en vous aidant des documents fournis) :

Le dioxygène dissous est mesuré de manière simple et rapide par la méthode proposée par Winkler en 1888. Ce dosage met en jeu plusieurs réactions faisant intervenir des espèces dissoutes et précipitées du manganèse. Une étude préalable des diagrammes potentiel-pH du manganèse (fourni ci-contre), de l'eau et du dioxygène est nécessaire pour comprendre la méthode de Winkler.

1. Déterminer le nombre d'oxydation du manganèse dans les espèces Mn^{2+} , $Mn(OH)_2(s)$, Mn^{3+} , $Mn(OH)_3(s)$.

Au degré II d'oxydation : Mn^{2+} , $Mn(OH)_2(s)$

Au degré III d'oxydation : Mn^{3+} , $Mn(OH)_3(s)$

2. En justifiant votre réponse, placer les espèces chimiques considérées dans le diagramme.

- En bas à gauche : Mn^{2+}
- En bas à droite : $Mn(OH)_2(s)$
- En haut à gauche : Mn^{3+}
- En haut à droite : $Mn(OH)_3(s)$

3. Donner les deux demi-équations électroniques associées aux couples de l'eau.

- $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$
- $\text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

4. Donner, pour chaque couple de l'eau, le potentiel d'électrode E en fonction du potentiel standard E° et des activités des espèces (*pour cela, il faut appliquer la formule de Nernst*).

Formule de Nernst : $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{a_{ox}^{v_i}}{a_{red}^{v_i}} \right)$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{a_{\text{O}_2}^1 a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^1} \right) = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{p^\circ C^\circ^4} \right)$$

et

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}^1} \right) = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{C^\circ^4} \right)$$

5. En déduire les équations des droites frontières des couples de l'eau dans le diagramme E-pH, sachant que la pression partielle des gaz sera prise égale à 1 bar par convention.

En prenant une pression partielle en dioxygène égale à 1 bar :

On sait que : $\text{pH} = - \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right)$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{C^\circ^4} \right) = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - \frac{0,06}{4} (- \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right))^4$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - \frac{0,06}{4} * 4 * (- \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\circ} \right)) = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - \frac{0,06}{4} * 4 * \text{pH}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - 0,06 \text{ pH}$$

En prenant une pression partielle en dihydrogène égale à 1 bar : et avec le même raisonnement, on trouve :

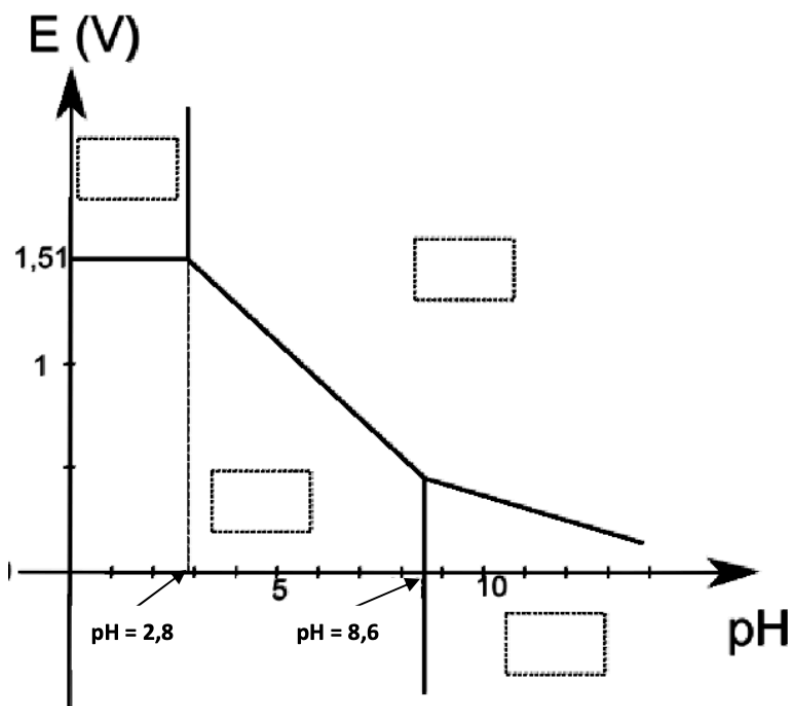
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} - 0,06 \text{ pH}$$

6. Discuter de la stabilité des espèces du manganèse dans l'eau en fonction du pH et en présence de dioxygène.

- $\text{Mn}(\text{OH})_3$ est stable dans l'eau en présence de dioxygène (domaine commun $\text{Mn}(\text{OH})_3$ et O_2)
- Mn^{3+} est stable dans l'eau en présence de dioxygène (domaine commun Mn^{3+} et O_2)
- Pour $\text{pH} < 5$, Mn^{2+} est stable dans l'eau en présence de dioxygène (domaine commun Mn^{2+} et O_2)
- Pour $\text{pH} > 5$, Mn^{2+} réagit de manière thermodynamiquement favorable dans l'eau en présence de dioxygène (domaine disjoint Mn^{2+} et O_2)
- $\text{Mn}(\text{OH})_2$ réagit de manière thermodynamiquement favorable dans l'eau en présence de dioxygène (domaine disjoint $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et O_2)

À noter : Une réaction d'oxydoréduction impliquant la réduction du dioxygène en H_2O nécessite la consommation de H^+ qui va provoquer une augmentation du pH.

Document : Diagramme E-pH simplifié du manganèse



La concentration molaire totale en espèces dissoutes est $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations molaires de chaque espèce.

Données : Potentiels standards d'oxydoréduction en solution aqueuse à 298 K et à pH = 0

Couple	$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Mn}_{(\text{s})}$	$\text{H}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$
E° / V	-1,17	0,00	0,09	0,62	1,23	1,50

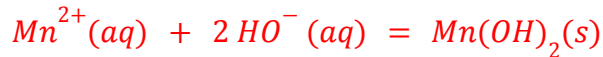
Travail pratique :

Étape ①

- Au-dessus d'un grand cristalliseur, remplir d'eau à ras bord un flacon de 250 mL avec de l'eau du robinet. Ajouter un barreau magnétique.
- Ajouter environ 2 g de chlorure de manganèse MnCl_2 puis quelques pastilles de soude (6 à 8 pastilles).
- Boucher le flacon. Agiter pendant 20 minutes.

- Noter **toutes les observations** lors de cette phase de l'expérience et leur associer l'apparition ou la disparition d'une espèce chimique.

- Le solide **$MnCl_2$ se dissout** rapidement dans l'eau. La solution devient **incolore à légèrement rosée**.
- Les pastilles de soude **se dissolvent avec dégagement de chaleur** (dissolution exothermique).
- **Apparition d'un précipité blanchâtre à légèrement rosé**.
- **Possible apparition d'une couleur brunâtre si apparition d'oxydes ou d'oxyhydroxydes de manganèse(III/IV), de couleur brune** (ex. $MnO(OH)$, MnO_2).
- En utilisant le diagramme E-pH du manganèse, déterminer l'équation-bilan de la soude sur les ions Mn^{2+} .



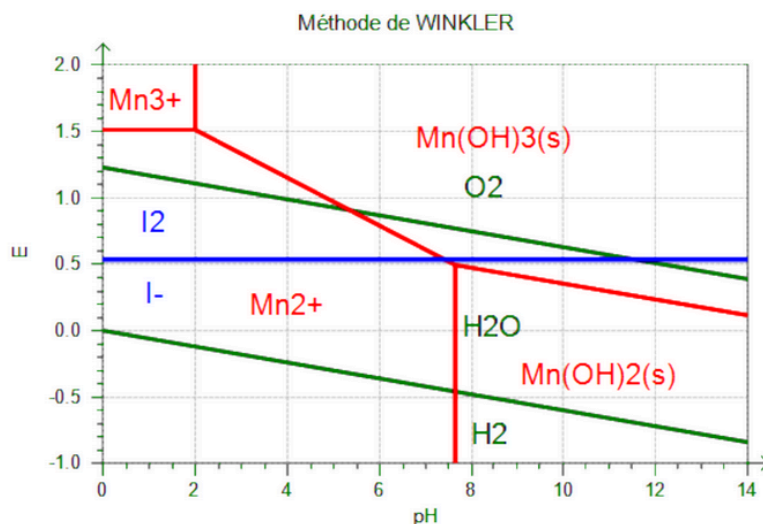
- En utilisant le diagramme E-pH du manganèse, déterminer l'équation-bilan de la réaction rédox du dioxygène dissout avec le précipité de manganèse. Justifier l'intérêt de se placer en milieu basique pour cette étape.

Lors de la préparation de la solution S_0 , on se place en milieu basique en ajoutant de la soude à la solution. À ce pH, les domaines d'existence du manganèse (II) initialement introduit (présent sous la forme de précipité d'hydroxyde de manganèse (II) $Mn(OH)_{2(s)}$) et du dioxygène dissout en solution sont disjoints. Il y a donc réaction d'oxydo-réduction :

Les demi équations électroniques qui interviennent dans cette réaction sont :

- $O_2(aq) + 4 H^{+} + 4 e^{-} = 2 H_2O(l)$
- $Mn(OH)_3 + H^{+} + e^{-} = Mn(OH)_2 + H_2O(l)$

La réaction d'oxydoréduction s'écrit donc :



Contrairement au milieu acide, le manganèse au degré II d'oxydation a un domaines disjoints avec celui de O_2 à pH basique donc la réaction est thermodynamiquement favorable.

Étape ②

- Enlever le bouchon et verser immédiatement dans le volume qu'occupait le bouchon quelques gouttes de la solution d'acide sulfurique. Agiter à l'aide d'une baguette de verre. S'assurer à l'aide de papier pH que la solution est très acide ($\text{pH} \approx 1$).

⚠ On utilise ici de l'acide sulfurique pur. Si une goutte va sur le gant, changer de gant immédiatement.

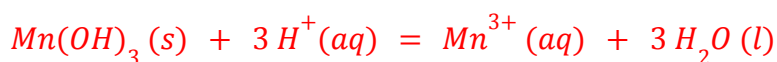
- Ajouter environ 2 g d'iodure de potassium. Reboucher et agiter.

- Noter **toutes les observations** lors de cette phase de l'expérience et leur associer l'apparition ou la disparition d'une espèce chimique.

Ajout de l'acide sulfurique : Disparition du précipité brun (dû aux oxydes de Zinc) .

*Ajout de l'iodure de potassium : Apparition rapide d'une **coloration jaune-orangée** dû à l'apparition du diode dissous.*

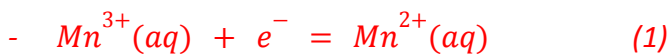
- En utilisant le diagramme E-pH du manganèse, déterminer l'équation-bilan de la réaction de l'acide sulfurique sur le précipité de manganèse formé à l'étape précédente.



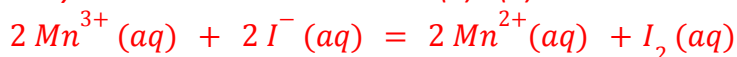
Pour les oxydes de zinc, on a $\text{MnO}_2(s) + 4 \text{H}^+(aq) + 2 e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l)$

- Déterminer l'équation-bilan de l'action des ions iodures sur les ions manganèses formés en milieu acide. Cette réaction est-elle favorable ?

On utilise les demi-équations électroniques suivantes :



L'équation de la réaction d'oxydoréduction s'écrit donc : $2 \cdot (1) - (2)$



Domaine disjoint donc oui !

Étape ③

- Prélever un volume $V_0 = 50 \text{ mL}$ de la solution et les verser dans un erlenmeyer.
- Réaliser le dosage de cette solution à l'aide d'une solution titrante de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c_1 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Recommencer le dosage avec un second prélèvement de 50 mL.

- Déterminer l'équation-bilan de la réaction de titrage. La réaction est-elle quantitative ?



Pour rappel :

Couple	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(aq)/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq)$	$\text{I}_2(aq)/\text{I}^-(aq)$
E° / V	0,09	0,62

Donc $K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(0,62 - 0,09)} = 10^{18} > 10^4$ donc réaction quantitative.

- Indiquer la manière dont l'équivalence est détectée et la valeur du volume équivalent.

Chgt de couleur + thiodène

- En reprenant soigneusement toutes les réactions se produisant au cours de cette expérience, déterminer la relation entre la quantité initiale de dioxygène dissous dans la prise d'essai et la quantité d'ions thiosulfate ajoutés à l'équivalence du titrage.

	<u>Etape</u>	<u>Condition de l'étape</u>	<u>Relation par rapport à $n(O_2)$</u>
1	Réaction de O_2 avec les ions Mn^{2+}	$n(Mn(OH)_3)_{formé} = 4 n(O_2)_{initial}$	$n(O_2) = \frac{n(Mn(OH)_3)}{4}$
2	Acidification du milieu	$n(Mn^{3+})_{formé} = n(Mn(OH)_3)_{initial}$	$n(O_2) = \frac{n(Mn^{3+})}{4}$
3	Réaction avec les ions iodures	$n(I_2)_{formé} = \frac{n(Mn^{3+})_{initial}}{2}$	$n(O_2) = \frac{n(I_2)}{2}$
4	Équivalence du titrage avec les ions thiosulfates	$n(I_2)_{initial} = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{consommé}}{2}$	$n(O_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{4}$

- En déduire la concentration en dioxygène dissous dans l'échantillon d'eau.

$$s_{O_2} = \frac{n(O_2) \times M(O_2)}{V} = \frac{C_{thio} \times V_{eq} \times M(O_2)}{4 \times V}$$

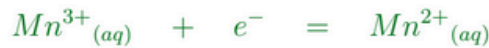
on obtient une solubilité de 9mg/L pour un V_{eq} de 11,2 mL. L'eau est donc bien potable.

□ A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme reprenant tous ces points et présentant la démarche suivie pour déterminer la concentration en dioxygène dissous dans l'eau du robinet.

Questions supplémentaires : Lecture d'un diagramme E-pH

1. Déterminer le produit de solubilité de $Mn(OH)_2$ noté K_{S1} , à l'aide du diagramme E-pH.
2. Déterminer le produit de solubilité de $Mn(OH)_3$ noté K_{S2} , à l'aide du diagramme E-pH.
3. Retrouver l'équation des différents segments de droite du diagramme E-pH à l'aide des demi-équations rédox et des données thermodynamiques.

Couple rédox $Mn^{3+}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$:



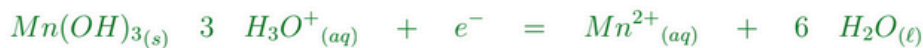
soit, par application de la loi de NERNST :

$$E(Mn^{3+}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}) = E^{\circ}(Mn^{3+}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}) + 0,06 \times \log \left(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]} \right) \quad \text{V/ESH}$$

En considérant l'égalité des concentrations atomiques sur la frontière : $[Mn^{3+}] = [Mn^{2+}]$

$$E(Mn^{3+}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}) = \boxed{E^{\circ}(Mn^{3+}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}) \quad \text{V/ESH}}$$

Couple rédox $Mn(OH)_{3(s)}/Mn^{2+}_{(aq)}$:



soit, par application de la loi de NERNST :

$$E(Mn(OH)_{3(s)}/Mn^{2+}_{(aq)}) = E^{\circ}(Mn(OH)_{3(s)}/Mn^{2+}_{(aq)}) + 0,06 \times \log \left(\frac{[H_3O^{+}]^3}{[Mn^{2+}]} \right) \quad \text{V/ESH}$$

En considérant que la concentration molaire en cations Mn^{2+} vaut $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (d'après les conventions de tracé choisies) :

$$E(Mn(OH)_{3(s)}/Mn^{2+}_{(aq)}) = \boxed{E^{\circ}(Mn(OH)_{3(s)}/Mn^{2+}_{(aq)}) - 0,18 \times pH \quad \text{V/ESH}}$$

Couple rédox $Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}$:



soit, par application de la loi de NERNST :

$$\begin{aligned} E(Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}) &= E^{\circ}(Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}) + 0,06 \times \log ([H_3O^{+}]) \\ &= \boxed{E^{\circ}(Mn(OH)_{3(s)}/Mn(OH)_{2(s)}) - 0,06 \times pH \quad \text{V/ESH}} \end{aligned}$$