

TP de chimie n° 2

Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau

1 — Intérêt du dosage

Le dioxygène de l'air se dissout légèrement dans l'eau; à l'équilibre, la concentration en dioxygène dissous dépend de la pression partielle en O_2 au-dessus de la solution, et de la température, selon la loi de Henry :

$$[O_2] = k(T)P_{O_2}.$$

Dans les eaux de rivières, les eaux usées, etc., le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau; l'équilibre de Henry n'est alors pas établi, et le dioxygène est en concentration inférieure à la concentration attendue, ce qui est signe de pollution.

Le but de cette séance est de doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet, selon la méthode de Winkler.

2 — Protocole expérimental

❑ 1 — En se plaçant au-dessus du grand cristalliseur — ça déborde! — remplir à ras bord un erlenmeyer de 250 mL de l'eau à analyser, et introduire un barreau magnétique.

❑ 2 — Ajouter environ 2 g de soude et 2 g de sulfate de manganèse $MnCl_2$.

Boucher rapidement **sans emprisonner d'air** et agiter énergiquement jusqu'à dissolution complète des réactifs.

❑ 3 — Agiter pendant 30 minutes. On doit observer l'apparition d'un précipité brun.

❑ 4 — Ouvrir l'erlenmeyer et ajouter rapidement 5 mL d'acide sulfurique concentré; homogénéiser. Vérifier au papier pH que la solution est bien acide ($pH < 7$).

❑ 5 — Ajouter 3 g d'iodure de potassium KI, refermer l'erlenmeyer et agiter. La coloration brune doit disparaître complètement.

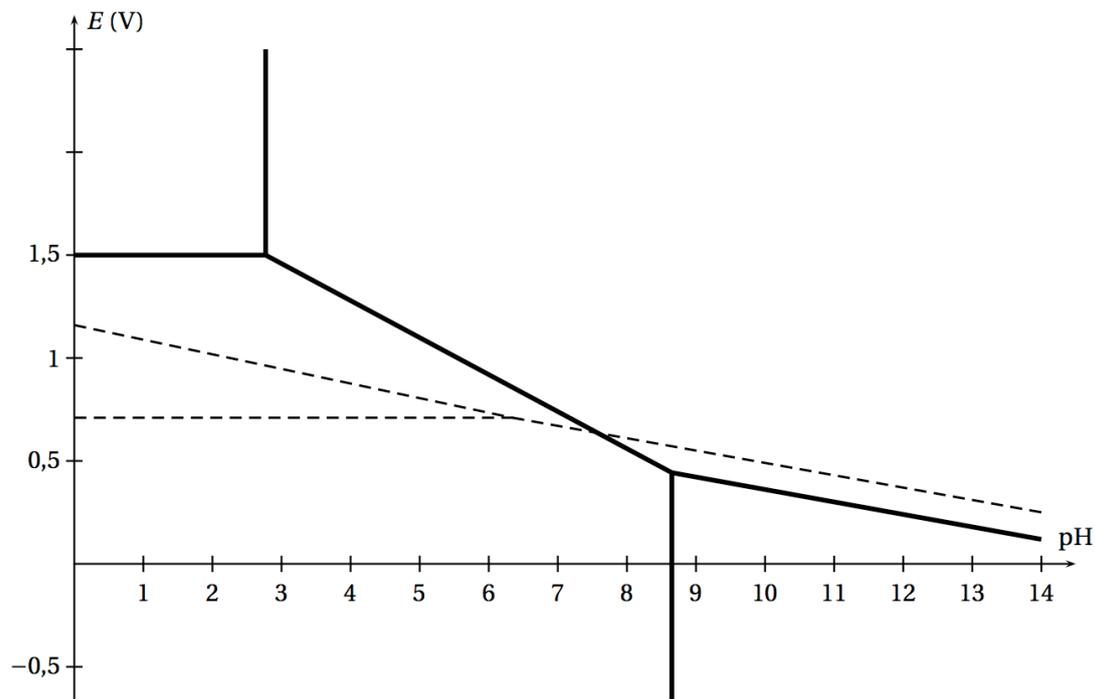
❑ 6 — Prélever exactement 100 mL, et doser par une solution de thiosulfate de sodium à la concentration $c = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On dose I_2 dont la coloration brune pâlit au fur et à mesure de sa consommation. Lorsque le point d'équivalence est atteint, la solution devient incolore. Pour repérer précisément l'équivalence, on ajoute de l'empois d'amidon juste avant l'équivalence¹; il donne une couleur bleu-noir, facilitant l'observation de la décoloration à l'équivalence.

1. Un premier dosage pourra être nécessaire pour repérer l'équivalence.

3 — Interprétation et exploitation des résultats

On considère les espèces $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{I}_2(\text{aq})$, $\text{I}^-(\text{aq})$ et $\text{IO}_3^-(\text{aq})$.



- Placer les espèces relatives aux différents domaines sur le diagramme potentiel-pH suivant ; le diagramme du manganèse est en traits pleins, celui de l'iode en tirets.
- On donne $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. Placer les domaines de O_2 et H_2O sur le diagramme (on prendra $a(\text{O}_2) = 1$).
- Le manganèse Mn(II) peut-il réduire $\text{O}_2(\text{aq})$ dissous en milieu acide?
- Que se passe-t-il lors de l'ajout de la soude? On écrira la réaction rapide se produisant.
- Montrer alors qu'en milieu basique, le manganèse Mn(II) peut réduire $\text{O}_2(\text{aq})$.
Écrire la réaction correspondante. Quelle est la nature du précipité brun observé?
Pourquoi faut-il attendre 30 minutes?
Pourquoi faut-il boucher hermétiquement l'erenmeyer?
- Quel est le réactif limitant dans la réaction écrite à la question 3?
Montrer que la détermination du manganèse Mn(III) formé permet de déterminer la quantité de $\text{O}_2(\text{aq})$ initialement présent.
- Le Mn(III) étant un oxydant, nous allons déterminer sa quantité par un dosage indirect² : on le réduit par I^- en excès, puis on dose le I_2 formé par le thiosulfate.
Pourquoi se place-t-on en milieu acide, en agissant rapidement, avant cette étape?
- Écrire la réaction quantitative se produisant entre Mn(III) et les ions iodure I^- .
- Écrire la réaction de dosage de I_2 par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
On considèrera le couple rédox $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- En exploitant les réactions se produisant successivement au cours de cette expérience, déterminer la concentration en dioxygène dissous dans l'eau utilisée, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentration pour une eau potable doit être supérieure à $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; est-ce le cas ici?
- Vérifier que Mn^{2+} et KI ont bien été introduits en excès.

2. Se reporter au document sur les dosages.