

Chimie - Sujet de révision Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau

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

L'eau sous forme liquide est un élément essentiel à la vie telle que nous la connaissons. Néanmoins, elle doit aussi contenir une quantité suffisante de dioxygène dissous pour réguler la nature de la faune et de la flore.

Diagramme potentiel-pH du manganèse

On donne le diagramme potentiel-pH du manganèse à 298 K, pour une concentration totale en espèce dissoutes de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (figure 1). On s'intéresse aux espèces suivantes : Mn(s) , $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$, Mn^{2+} , $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ et Mn^{3+} . On superpose en pointillés le diagramme E -pH de l'eau.

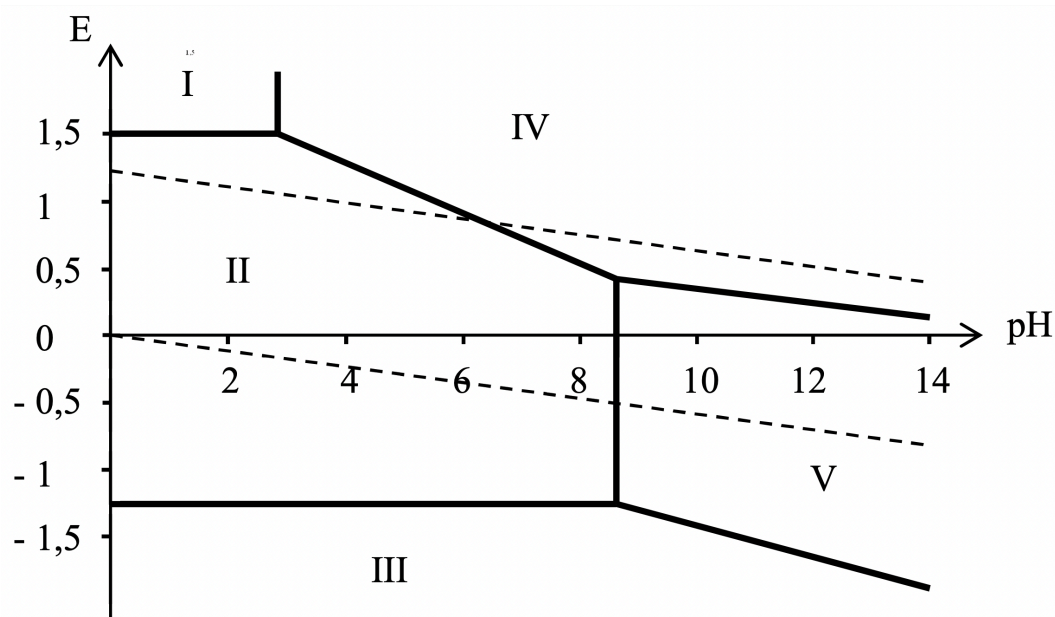


FIGURE 1 – Diagramme E -pH du manganèse

Les frontières verticales sont respectivement à $\text{pH} = 2,8$ et à $\text{pH} = 8,6$.

1. Préciser le nombre d'oxydation du manganèse dans chacune des formes envisagées. En déduire quelles sont les espèces qui correspondent à chacun des domaines numérotés de I et V.
2. Rappeler les deux demi-équations « rédox » associées à l'eau. En déduire les deux équations des droites qui délimitent le domaine de stabilité de l'eau, avec la convention habituelle $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ à $T = 298 \text{ K}$.
3. D'après les positions des domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces liées au manganèse, déterminer les valeurs approchées du $\text{p}K_s$ de $\text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ et du potentiel standard $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn(s)})$.
4. Lorsque l'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux. De quel gaz s'agit-il ?
5. Avec la même expérience effectuée en milieu basique ($\text{pH} \approx 11$), on n'observe aucun dégagement gazeux. Expliquer.
6. Ce diagramme est-il utilisable pour une concentration de travail de $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

Dosage du dioxygène dissous

Première étape

On remplit d'eau à doser une fiole de 250 mL jusqu'à son trait de jauge. On y place un barreau aimanté. On ajoute ensuite quelques pastilles de soude et 2,00 g de chlorure de manganèse.

7. On bouche immédiatement la fiole jaugée avant d'agiter jusqu'à dissolution des réactifs. Justifier cette opération.

8. Écrire le bilan de la réaction chimique entre la soude et le manganèse (II). Le composé obtenu est-il soluble?

9. Écrire le bilan de la réaction chimique entre le composé précédent et l'oxygène dissous dans l'eau. Justifier, par l'analyse du diagramme potentiel-pH, l'utilisation de la soude.

Deuxième étape

On ouvre la fiole jaugée au bout de 30 minutes, on verse son contenu dans un erlenmeyer et on ajoute immédiatement un peu d'acide sulfurique concentré et 1,00 g d'iodure de potassium.

10. Justifier pourquoi on doit attendre 30 minutes avant d'effectuer cette étape. Quelles précautions indispensables, liées à la sécurité, doit-on prendre lors de cette deuxième étape?

11. Après addition de l'acide sulfurique, sous quelle forme se trouve le Mn (III)?

12. Écrire le bilan de la réaction chimique entre le manganèse (III) et l'ion iodure.

13. En fait, le diiode est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans une solution contenant des ions iodures. On obtient alors un ion complexe I_3^- . La solution est alors limpide et de couleur jaune. Quelle équation doit-on écrire en toute rigueur pour cette deuxième étape?

Troisième étape

On prélève un volume $V_0 = 100$ mL de cette solution et on la dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 1,50 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹. On utilise de l'iotect (thiodène) comme indicateur de fin de réaction qui donne une coloration bleue à la solution en présence de I₂.

14. Quel instrument de verrerie peut-on utiliser pour mesurer ce prélèvement?

15. Le dosage effectué cet hiver nous a donné un volume à l'équivalence $V_{\text{éq}} = 15,3$ mL avec une incertitude de 0,5 mL.

15.a) Écrire l'équation bilan entre le thiosulfate et le complexe I_3^- , ou entre le thiosulfate et le diiode.

15.b) En déduire la concentration de [O₂] dissous. On précisera son incertitude relative.

16. Les quantités de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium introduites initialement étaient-elles suffisantes?

17. Le même dosage, effectué au printemps, nous avait fourni une concentration de [O₂] = $4,32 \times 10^{-4}$ mol · L⁻¹ avec une incertitude de 3%. Ce résultat est-il en accord avec le dosage réalisé cet hiver? Sinon commenter.

Données numériques

Potentiels standard à 298 K :

$$E^\circ(I_2(aq)/I^-) = 0,62 \text{ V}$$

$$E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$$

$$\text{On prendra } \frac{RT \ln(x)}{F} = 0,06 \log(x).$$

Masse molaire du chlorure de manganèse (MnCl₂ · 4H₂O) : 198 g · mol⁻¹.

Masse molaire de l'iodure de potassium KI : 166 g · mol⁻¹.