

## Chimie - Sujet de révision

## Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau — solution

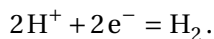
## Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler — CCINP PSI 2012

## Diagramme potentiel-pH du manganèse

1. On identifie les espèces sachant que pour un même nombre d'oxydation du manganèse, le domaine du cation métallique est dans les faibles pH, tandis que celui de l'hydroxyde est pour les pH plus élevés.

espèce	Mn	Mn <sup>2+</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mn <sup>3+</sup>	Mn(OH) <sub>3</sub>
n.o. (Mn)	0	+II	+II	+III	+III
domaines	III	II	V	I	IV

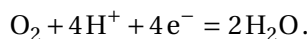
2. L'eau oxydant : couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>. La demi-équation rédox est



La frontière a pour équation

$$E = -0,06\text{pH}.$$

L'eau réducteur : couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. La demi-équation rédox est

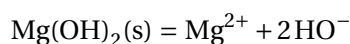


La frontière a pour équation

$$E = 1,23 - 0,06\text{pH}.$$

3. La frontière verticale séparant Mn<sup>2+</sup> et Mn(OH)<sub>2</sub>(s) est à pH = 8,6.

Le produit de solubilité est la constante d'équilibre de la réaction



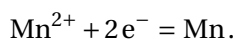
À la frontière, on a [Mn<sup>2+</sup>] = 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>. On a [HO<sup>-</sup>] = 10<sup>pH-14</sup>, d'où

$$K_s = 10^{-2} \times 10^{2(8,6-14)} = 1,58 \times 10^{-13}.$$

On en déduit

$$\text{p}K_s = 12,8.$$

On considère la frontière horizontale entre Mn et Mn<sup>2+</sup>. La réaction rédox est



La formule de Nernst s'écrit

$$E = E^\circ + 0,03 \log[\text{Mn}^{2+}].$$

À la frontière, [Mn<sup>2+</sup>] = 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>. On lit E = -1,25 V. On en déduit

$$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,19 \text{ V}.$$

4. Le domaine du manganèse est sous le domaine de l'eau. En milieu acide, Mn(II) est sous la forme Mn<sup>2+</sup>, espèce soluble. Le domaine de l'eau est donc dans le domaine de corrosion du manganèse; ce dernier réagit donc avec l'eau de façon quantitative pour s'oxyder en Mn(II), réduisant l'eau, ce qui produit un **dégagement de H<sub>2</sub>**.

5. En milieu basique, Mn(II) est sous la forme Mn(OH)<sub>2</sub>(s); l'oxydation du manganèse forme une couche d'hydroxyde solide en protège Mn de toute oxydation ultérieure : on est dans le **domaine de passivation** du manganèse.

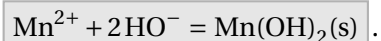
6. Doubler la concentration de travail n'entraîne qu'un très faible déplacement des frontières. Le domaine de Mn étant largement sous celui de l'eau, on peut continuer à utiliser le diagramme fourni.

## Dosage du dioxygène dissous

## Première étape

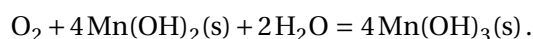
7. On souhaite doser le dioxygène dissous. Il faut boucher la fiole jaugée afin d'éviter tout contact avec le dioxygène de l'air : on ne dosera ainsi que celui présent dans la solution.

8. La réaction du manganèse (II) avec la soude est



Le composé obtenu n'est pas soluble : c'est un précipité d'hydroxyde de manganèse II.

9. Le manganèse (II) va réduire O<sub>2</sub> dissous pour former du manganèse (III) sous forme de Mn(OH)<sub>3</sub>(s) étant en milieu basique, selon la réaction d'oxydoréduction



En milieu acide, les domaines de Mn(II) et de O<sub>2</sub> ne sont pas disjoints : il n'y a pas de réaction. Il faut se placer en milieu basique pour que leurs domaines soient disjoints et que l'on puisse observer une réaction quantitative.

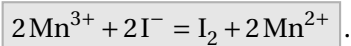
**Deuxième étape**

**10.** La réaction est **cinétiquement lente**.

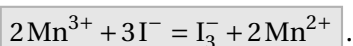
Pour manipuler de l'acide sulfurique concentré, il faut utiliser des gants et des lunettes de protection.

**11.** Après addition de l'acide sulfurique, le Mn (III) se trouve sous la forme  $\text{Mn}^{3+}$ .

**12.** Le manganèse (III) sous forme  $\text{Mn}^{3+}$  réagit avec l'ion iodure selon

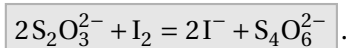


**13.** En tenant compte de l'obtention du complexe  $\text{I}_3^-$ , la réaction à envisager est

**Troisième étape**

**14.** On utilise une **fiolle jaugée** pour mesurer précisément 100 mL.

**15.a)** La réaction dosage entre le thiosulfate et le diiode est



**15.b)** À l'équivalence, on a versé  $CV_{\text{éq}}$  moles de thio-sulfate, qui ont réagi avec  $\frac{CV_{\text{éq}}}{2}$  moles de  $\text{I}_2$ , qui elles-mêmes correspondent à  $CV_{\text{éq}}$  moles de  $\text{Mn}^{3+}$  formées, venant elles-mêmes de la consommation de  $\frac{V_{\text{éq}}}{4}$  moles de  $\text{O}_2$ .

On a donc  $[\text{O}_2] = \frac{CV_{\text{éq}}}{4}$ , soit  $[\text{O}_2] = 5,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à 3 % près.

**16.** Pour consommer le dioxygène dissous de la solution à doser, il faut au minimum  $0,57 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{MnCl}_2$ . Au départ, on en a  $10 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , ce qui est largement suffisant.

On a versé  $6 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de KI, alors qu'il en faut au minimum  $3 \times \frac{0,57}{2} = 0,86 \text{ mmol} = 0,86 \times 10^{-3} \text{ mol}$ . La quantité de KI utilisée est donc largement suffisante.

**17.** L'ordre de grandeur des deux dosages est le même. La concentration est plus faible au printemps, ce qui est compatible avec une température de l'eau plus élevée : la solubilité des gaz diminue quand la température augmente.