

TP-cours Dosage de O_2 dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

Protocole et interprétation

Principe du dosage

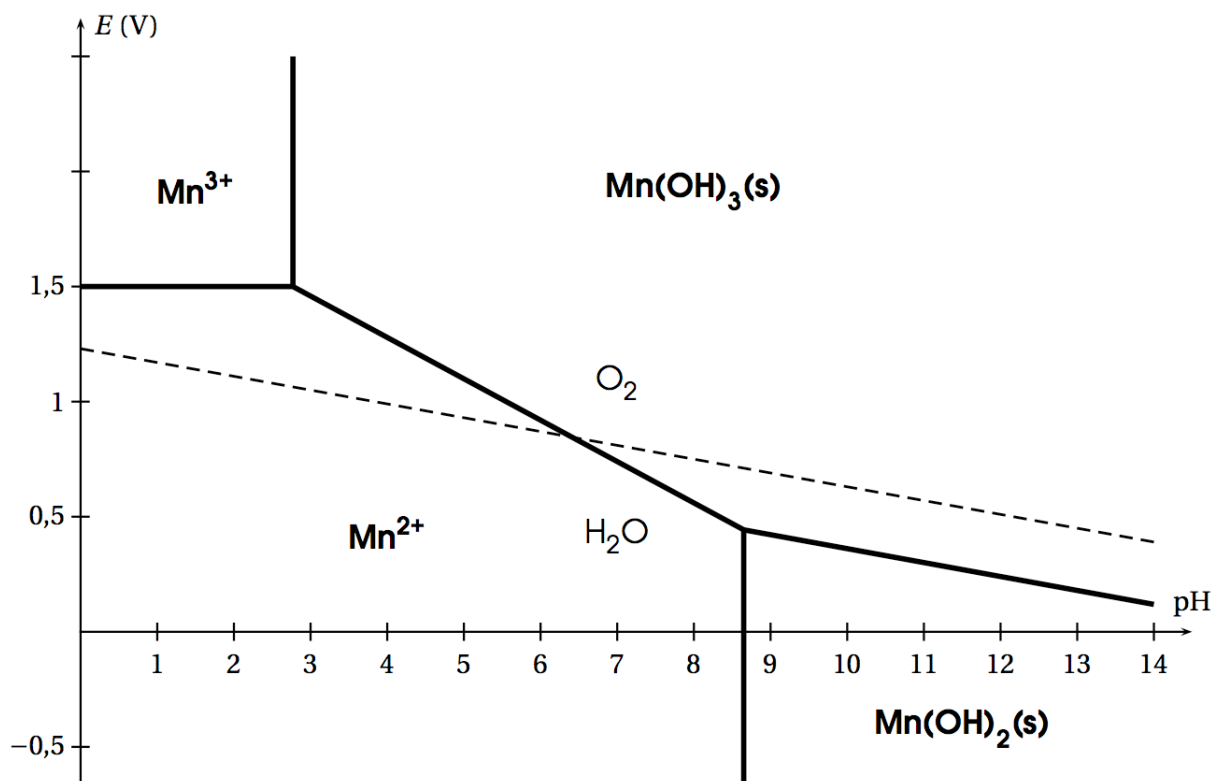
Le dosage s'effectue en trois étapes :

1. Le dioxygène dissous oxyde du manganèse (II) en manganèse (III).
2. Le manganèse (III) formé oxyde des ions iodure I^- en diiode I_2 .
3. Le diiode formé est dosé par le thiosulfate.

L'examen des diagrammes de Pourbaix des éléments en jeu (O, Mn et I) permet de justifier le protocole expérimental adopté.

Première étape : réduction de O_2 dissous par Mn(II)

On trace le diagramme de Pourbaix du manganèse pour les degrés d'oxydation II et III, en considérant les espèces Mn^{2+} , $Mn(OH)_2(s)$, Mn^{3+} et $Mn(OH)_3(s)$, pour une concentration de travail $c_0 = 0,01$ mL. On superpose la droite relative au couple O_2/H_2O .



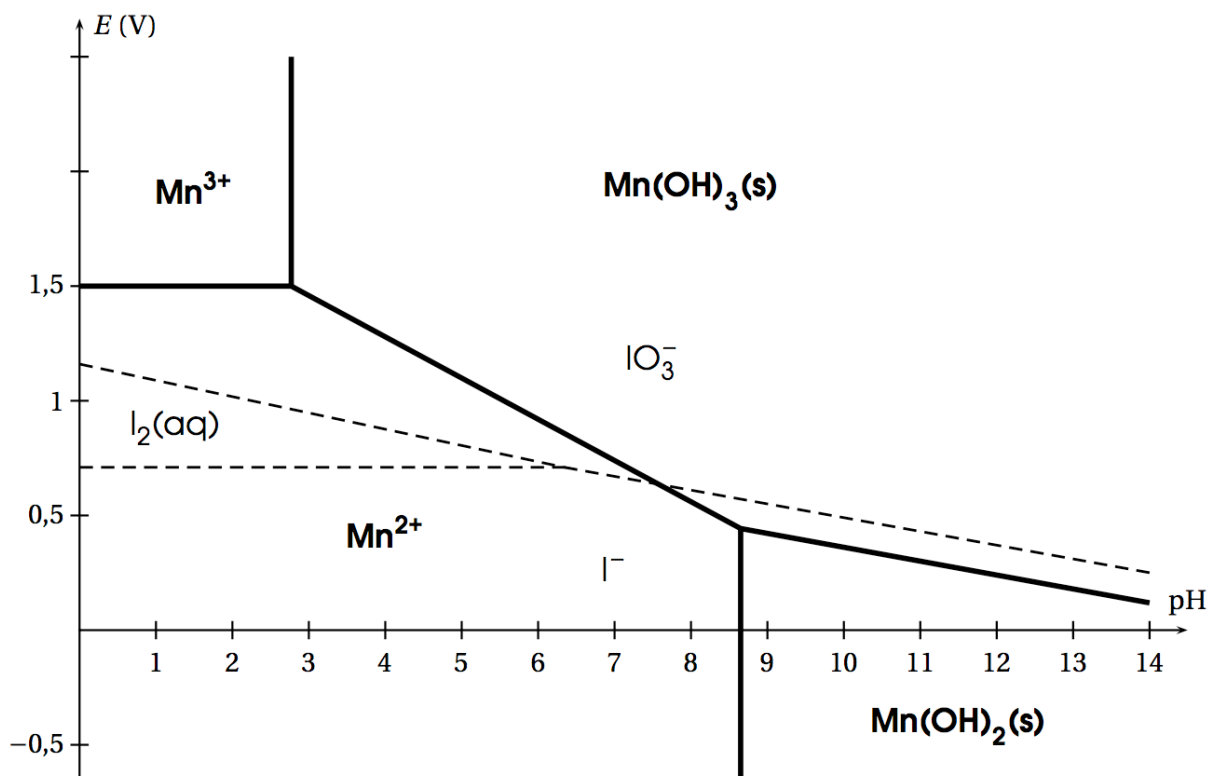
- Le manganèse (II) ne peut pas réduire O_2 en milieu acide (les deux espèces ont une partie de leur domaine de prédominance en commun), mais peut le réduire en milieu basique.

On peut alors justifier le protocole expérimental :

Protocole	Explication
On ajoute de la soude	On se place en milieu basique; les ions manganèse précipitent sous forme d'hydroxyde : $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HO}^- \longrightarrow \text{Mn(OH)}_2(\text{s})$ Le manganèse (II) peut alors réduire de dioxygène dissous : $4\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Mn(OH)}_3(\text{s}) \quad (1)$
On ajoute l'acide sulfurique rapidement.	En milieu acide, les hydroxydes métalliques se redissolvent : $\text{Mn(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ Le manganèse (II) ne peut plus réduire le dioxygène en milieu acide. Il est inutile de maintenir la solution à l'abri de l'air.

Deuxième étape : réduction du manganèse (III) par les ions iodures

Superposons le diagramme de l'iode en considérant les espèces I₂(aq), I⁻ et IO₃⁻.



- Les ions iodure ne peuvent pas réduire le manganèse (III) en milieu basique (les deux espèces ont une partie de leur domaine de prédominance en commun), mais la réduction peut se faire en milieu acide.

Les ions iodures ajoutés *via* l'iodure de potassium (KI → K⁺ + I⁻) réduisent les ions manganèse (III) selon



Troisième étape : dosage du diiode par le thiosulfate

La réaction de ce dosage classique est



Le diiode présente une coloration brune en solution aqueuse. On repère le point équivalent : la solution devient incolore (tout le diiode a réagi).

On peut faciliter le repérage de l'équivalence en ajout de l'empois d'amidon, qui donne une couleur bleu-noir à la solution.

Exploitation des résultats

- La stœchiométrie de la réaction (3) permet de déduire la quantité de I₂ de l'échantillon dosé à partir du volume de solution de thiosulfate (de concentration connu) versé.
- La stœchiométrie de la réaction (2) permet alors de connaître la quantité de Mn³⁺ présent dans l'échantillon : les ions iodures étant versés en excès, le réactif limitant est Mn³⁺.
- La stœchiométrie de la réaction (1) permet enfin de déterminer la quantité de O₂ présent dans l'échantillon : le manganèse étant versé en excès, le réactif limitant est O₂.

Intérêt de ce 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 O₂ dans l'air en contact avec la solution et de la température selon la loi de Henry :

$$[\text{O}_2] = k(T)P_{\text{O}_2} .$$

Dans les eaux de rivières, les eaux usées, etc., le dioxygène dissous est en permanence consommé par les organismes biologiques ou les système chimiques présents dans l'eau. L'équilibre de Henry n'est alors pas établi : le dioxygène est en concentration inférieures à la concentration attendue d'après la loi de Henry, ce qui est signe de pollution.

Mais qui était-il ?



Clemens Winkler, 1838-1904, était un chimiste allemand. Professeur de chimie analytique, il a mis au point de nombreuses méthodes de dosage. Il découvrit un nouvel élément chimique en 1868 qu'il nomma *germanium* en hommage à son pays.