

Dosage du dioxygène dissous : méthode de Winkler

I Étude théorique Cette partie est à traiter après l'étape 1 de l'étude expérimentale

Principe de la méthode de dosage

On se propose de doser le dioxygène dissous dans l'eau. La méthode de Winkler mise en œuvre est la suivante :

- Réduction du dioxygène dissous en milieu basique par du manganèse au nombre d'oxydation +II en excès. Il se forme alors du manganèse au nombre d'oxydation +III ;
- Réduction du manganèse +III formé précédemment en milieu acide par des ions iodure en excès. Il se forme alors du diiode en solution ;
- Dosage du diiode formé par les ions thiosulfate.

Les espèces prises en compte sont Mn^{3+} , Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$.

1. Identifier les domaines correspondant aux différentes espèces contenant du manganèse dans le diagramme E-pH.
2. Donner les valeurs théoriques des pentes des différentes frontières entre les espèces contenant du manganèse au nombre d'oxydation (II) et (III).

1 Réduction de l'oxygène dissous par le manganèse (II)

La première étape du dosage consiste à réduire le dioxygène dissous par du manganèse (II) en excès.

1. Pour quelle valeur du pH pourra-t-on réaliser une réduction du dioxygène ? Quels seront alors les produits de la réaction ?
2. On note $n_{\text{O}_2,i}$ la quantité de matière en dioxygène initialement présent dans la solution. Quelle est la quantité de matière n_{III} en manganèse au nombre d'oxydation +III en fin de réaction ?

2 Réduction du manganèse (III) par les ions iodures

La seconde étape consiste à réduire le manganèse (III) formé précédemment par les ions iodures en excès.

On considère le couple I_2/I^- pour lequel $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0,62 \text{ V}$.

1. Tracer la frontière entre les domaines de prédominance de I_2 et I^- sur le diagramme potentiel-pH. On prendra $[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = c$ sur la frontière et une concentration sur la frontière égale à $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Pour quelles valeurs du pH une solution contenant des ions iodures peut-elle réduire du manganèse au nombre d'oxydation +III ?
3. Quelle est la réaction qui se produit en milieu acide ($\text{pH} < 2$) ? Quelle est la quantité de matière en diiode n_{I_2} en fin de réaction ?

3 Dosage du diiode par le thiosulfate

La dernière étape de la méthode de Winkler consiste à doser le diiode formé par les ions thiosulfate. La solution étudiée a un volume $V \simeq 250 \text{ mL}$ et on en prélèvera une quantité $V_d = 50 \text{ mL}$ qui sera dosée.

On donne le potentiel standard du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^0 = 0,08 \text{ V}$.

1. Quelle est la quantité de matière n'_{I_2} qui sera dosée ?
2. Écrire la réaction du dosage. La réaction est-elle totale ?
3. On note $c_t = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration de la solution de thiosulfate utilisée et V_t le volume versé à l'équivalence. Quelle relation existe entre V_t et la quantité de matière initiale en dioxygène $n_{\text{O}_2,i}$? Donner aussi l'expression de la concentration initiale en dioxygène $[\text{O}_2]$.

II) Etude expérimentale

La manipulation des cristaux de soude et de l'acide sulfurique concentré se fera avec des gants et des lunettes de protection.

Un seau d'eau repose depuis plusieurs heures au contact de l'air ambiant : le dioxygène de l'air est alors en équilibre avec le dioxygène dissous dans l'eau. On se propose de doser la concentration de dioxygène dissous dans cette eau

Remplissage de l'erenmeyer

Il faut prendre soin de n'introduire que de l'eau provenant du seau et pas la moindre bulle d'air.

- On commence par mouiller les parois de l'erenmeyer : on introduit une petite quantité d'eau du robinet, on bouche et on agite vivement l'erenmeyer puis on jette cette eau.
- Remplir à ras bord l'erenmeyer avec l'eau à doser et un barreau aimanté.
- Placer l'erenmeyer dans un grand cristalliseur.

1. Réduction de l'oxygène dissous par le manganèse (II)

- Introduire dans l'erenmeyer 2g de cristaux de soude et 2g de chlorure de manganèse (II). Porter des gants et des lunettes de protection.
- Boucher rapidement l'erenmeyer en évitant d'introduire de l'air.
- Les réactions de dissolution et d'oxydoréduction mises en jeu étant lentes : agiter la solution pendant 30 minutes environ.
- Pendant ce temps faire l'étude théorique.

2. Réduction du manganèse (III) par les ions iodures

- Arrêter l'agitation et laisser le précipité se déposer au fond de l'erenmeyer. Mettre des gants et des lunettes, ouvrir l'erenmeyer et prélever, sans agiter, 5mL de solution que l'on jettera. Vérifier le pH de la solution.
- Introduire alors avec précaution dans l'erenmeyer environ 5ml d'acide sulfurique concentré puis 3g d'iodure de potassium solide.
- Agiter à nouveau la solution jusqu'à observer une solution limpide de coloration jaune persistante caractéristique du diiode en solution. Vérifier le pH de la solution.

3 Dosage du diiode par le thiosulfate

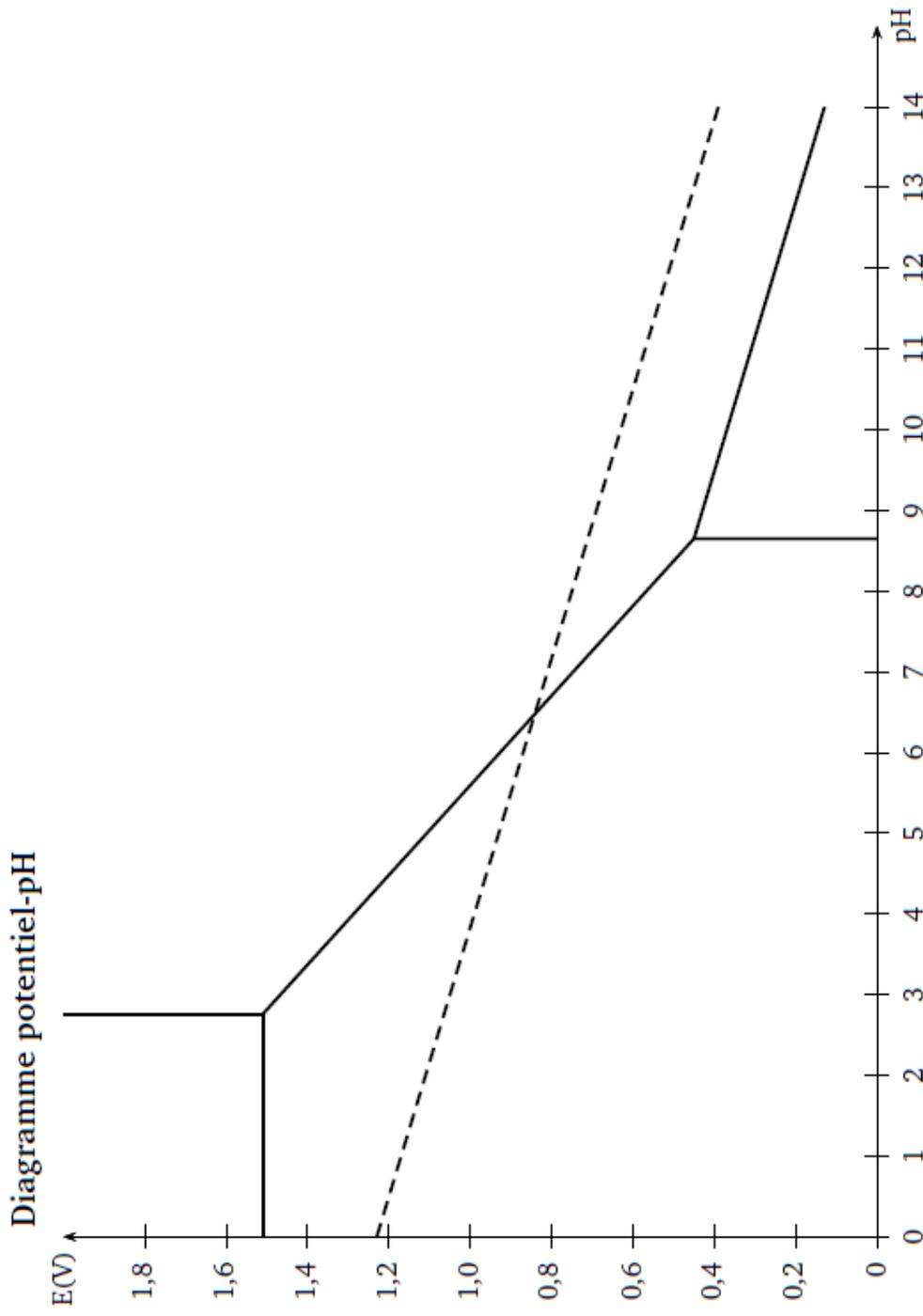
- Prélever exactement 50 mL de la solution obtenue. Ajouter quelques gouttes de *iodtec* à la solution et placer un papier blanc sous le becher pour rendre le changement de couleur plus visible.
- Doser cette solution par une solution de thiosulfate de sodium à 8.10^{-3} mol/L. Indiquer le volume versé à l'équivalence (V_e).

Remarque: Le *Iodtec* peut être remplacé par une demi-pointe de spatule de *Thiodène*.

- Donner la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau à température ambiante.

Comparer la valeur mesurée à celle donnée par la table ci-dessous.

température (en °C)	18,0	19,0	20,0	21,0	22,0	23,0	24,0	25,0
[O ₂] (en mmol/L)	0,29	0,28	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25



On considère le diagramme potentiel-pH du manganèse tracé ci-dessus pour les espèces Mn^{2+} , Mn^{3+} , $Mn(OH)_2$ et $Mn(OH)_3$.
 La courbe en pointillé correspond au couple O_2/H_2O .