

TP Physique-Chimie 22 : Dosage du dioxygène dissous dans l'eau

Objectifs et compétences évaluées :

Objectif : La loi de Henry donne la relation entre la concentration de $O_2(aq)$ dans l'eau et la pression partielle de $O_2(g)$ dans l'atmosphère :

$$K_{O_2}(T) [O_2] = P_{O_2} \quad \text{à } 25^\circ C : K_{O_2} = 769,23 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On souhaite réaliser le dosage indirect du dioxygène dissous dans l'eau du robinet par la méthode de Winkler. **Capacités expérimentales :**

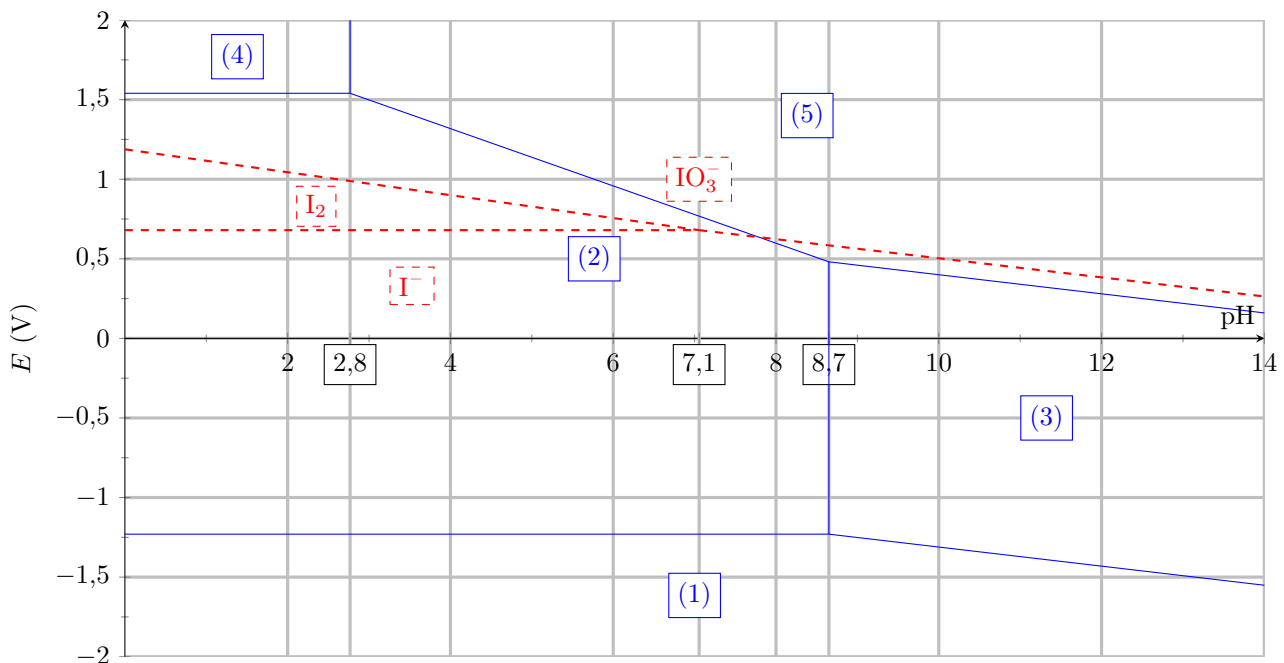
- Déterminer une constante d'équilibre.
- Mettre en œuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

1 Étude préliminaire

On s'intéresse ici au diagramme potentiel-pH du manganèse dont le diagramme partiel est représenté ci-dessous. Il est limité aux degrés d'oxydation 0, II et III du manganèse. Il est tracé à 298 K pour une concentration en espèces dissoutes $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données :

- | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> • $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$; • $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 35,7$; • $M(\text{MnCl}_2) = 126 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; | <ul style="list-style-type: none"> • $M(\text{KI}) = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; • $E^\circ(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1,54 \text{ V}$ • $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ V}$ • $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$ | <ul style="list-style-type: none"> • $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$ • $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = 1,54 \text{ V}$ • $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|



Les espèces prises en compte sont : $\text{Mn}(s)$, Mn^{2+} , Mn^{3+} , $\text{Mn}(\text{OH})_3(s)$

Q.1 Déterminer les domaines associés à chaque espèce :

Q.2 Calculer le pH de début de la frontière (2)/(3).

Q.3 Calculer le pH de début de la frontière (4)/(5).

Q.4 Retrouver les pentes des frontières (2)/(5) et (4)/(5).

Q.5 Superposer le diagramme de l'eau, à quelle condition l'ion Mn^{2+} est-il oxydé dans une solution aérée ?

Q.6 À quelle condition l'ion I^- peut-il réduire $\text{Mn}(\text{III})$ en $\text{Mn}(\text{II})$?

2 Méthode de Winkler

Dans l'eau du robinet, rendue basique par l'ajout de soude concentrée, on ajoute du chlorure de manganèse en excès. Celui-ci est oxydé par le dioxygène contenu dans l'eau.

Après avoir attendu suffisamment pour que tout l'oxygène ait réagi, on rend la solution acide par l'ajout d'acide concentré. Le dioxygène ne peut alors plus réagir avec le manganèse.

On ajoute alors des ions iodures, qui réagissent avec le manganèse et donne du diiode en proportion du dioxygène présent initialement.

Il suffit alors de doser le diiode avec le thiosulfate, pour avoir la concentration en dioxygène de l'eau du robinet.

Protocole :

Porter la blouse, des gants et des lunettes pour manipuler la soude et l'acide concentré.

E.1 Dans un erlenmeyer de 250 mL :

- mettre l'eau du robinet à doser ;
- y ajouter quelques pastilles de soude (ou environ 5 mL de soude très concentrée ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)) ;
- 2 g de chlorure de manganèse (II) ;
- compléter à ras bord d'eau du robinet, en veillant à éliminer toutes les bulles d'air puis boucher le flacon.

Pourquoi n'est-il pas nécessaire d'introduire une quantité précise de chlorure de manganèse dans le flacon ?

Pourquoi faut-il remplir le flacon à ras bord et le boucher ?

E.2 Agiter lentement pendant quelques minutes et attendre au moins 15 minutes (la réaction est lente). Un précipité marron apparaît.

Écrire l'équation de la réaction des ions hydroxyde (HO^-) sur les ions manganèse (Mn^{2+}).

Écrire l'équation de la réaction d'oxydation qui se déroule dans le flacon. Quel est le précipité marron formé ?

Pourquoi faut-il attendre quelques minutes avant de faire les autres manipulations ?

E.3 Ajouter environ 10 mL d'acide sulfurique concentré ($\simeq 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) puis 3 g d'iodure de potassium. La solution devient lipide et orange.

Écrire les équations des réactions qui se déroulent lors de ces ajouts.

Réaction 1 :

Réaction 2 :

Pourquoi n'est-il pas nécessaire d'introduire une quantité précise d'iodure de potassium ? Quelle est la seule précaution à prendre ?

Pourquoi n'est-il plus nécessaire d'isoler la solution après l'étape 3 ?

E.4 Prélever un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ de la solution du flacon et doser le diiode avec une solution de thiosulfate de sodium (ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Bien préparer la burette avant le dosage : rincer à l'eau distillée puis avec un peu de thiosulfate. Comme la solution devient transparente autour du point équivalent, il faut mettre un peu de thiodène (indicateur coloré) pour rendre le virage plus lisible.

Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Déterminer la concentration molaire du dioxygène dissous dans l'eau du robinet et son incertitude.

Expression : $[\text{O}_2] =$

Mesures : $V_{\text{éq}} =$

$[\text{O}_2] =$