

## TP Diagramme E-pH

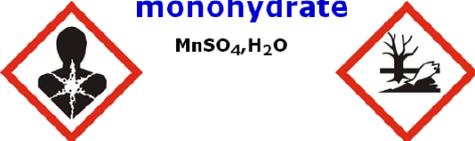
# Dosage du dioxygène dans l'eau

**Matériel :**

- 1 fiole jaugée de 100mL
- 1 éprouvette de 100mL
- papier indicateur de pH
- 3 béchers de 50mL pour transférer les solutions
- papier ou verre de montre pour pesée
- 1 propipette
- 1 pissette eau distillée
- flacon + bouchon a vis. (150 mL)
- cristallisoir pour maîtriser les débordements.
- 1 barreau aimanté et 1 agitateur magnétique
- béchers de 400mL
- 1 bécher de 200mL ou 250mL
- 1 pipette de 50mL
- 1 burette de 25mL

**Produits et solutions**

- chlorure de manganèse : 2g (pesé à l'avance)
- 7 pastilles de soude
- acide sulfurique a 5mol/L
- thiosulfate de sodium  $1,25 \cdot 10^{-2}$  mol/L
- iodure de potassium (solide) (3g par binôme)
- indicateur  $I_2$  (empois d'amidon ou autre)

<p><b>Sulfate de manganèse monohydraté</b></p> <p><math>MnSO_4 \cdot H_2O</math></p> 	<p><b>Acide sulfurique</b></p> <p><math>H_2SO_4</math>, <math>d=1,84</math></p> 
<p><b>Hydroxyde de sodium</b></p> <p><math>NaOH</math>, soude caustique</p> 	<p><b>Thiosulfate de sodium</b></p> <p>Hyposulfite de sodium</p> <p><math>Na_2S_2O_3</math></p> 

On se propose ici de doser le dioxygène dissout dans l'eau du robinet. La compréhension de cette méthode passe par l'utilisation des diagrammes potentiel-pH.

## 1 La quantité de dioxygène dissout dans l'eau, une image de la qualité de l'eau.

La teneur en dioxygène  $O_2$  dissout dans une eau est déterminante pour sa qualité. Les eaux polluées en renferment peu ou pas car les micro-organismes qui font fermenter les déchets organiques le consomment massivement ; tandis que les eaux non polluées en renferment des quantités importantes provenant d'une part de la dissolution du dioxygène atmosphérique et d'autre part de celui produit par photosynthèse par les plantes aquatiques. L'étude de cette teneur en dioxygène est également importante pour l'eau des rivières, une teneur supérieure à 5,0 mg/L étant nécessaire pour la survie des poissons.

Enfin, le potentiel standard élevé du couple  $O_2/H_2O$  ( $E = 1,23V$ ) est à l'origine de phénomènes de corrosion. Le dosage de  $O_2$  dissout dans l'eau est donc un problème d'une importance pratique considérable.

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Industrie alimentaire abreuvement des animaux pisciculture, baignade	Irrigation	Navigation, refroidissement
mg/L d'O <sub>2</sub> dissout	supérieur à 7	5 à 7	3 à 5	inférieur à 3

Figure 1 : Classification des eaux.

## 2 Principe de la méthode

Le dioxygène ne pouvant, essentiellement pour des raisons cinétiques, être dosé directement, on utilise la méthode de Winkler (mise au point en 1888) qui reste la plus précise.

### Méthode de Winkler

1. précipitation de  $Mn^{2+}$  en  $Mn(OH)_2$  par action de  $OH^-$  ;
2. oxydation de  $Mn(OH)_2$  en  $Mn(OH)_3$  par action de  $O_2$  :  $O_2$  est totalement consommé
3. dissolution de  $Mn(OH)_3$  en  $Mn^{3+}$  par action de  $H_3O^+$
4. réduction de  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{2+}$  par action d'un excès d'ions iodure  $I^-$ , réducteur du couple  $I_2/I^-$  ;
5. dosage du diiode formé  $I_2$  par action de  $S_2O_3^{2-}$ , réducteur du couple  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ .

## 3 Protocole

Pour limiter au maximum les variations de volume du système, on ajoutera les réactifs sous forme solide. Les variations de pH sont obtenues par ajout de soude en pastille ou d'acide sulfurique concentré : attention aux projections.

Les gants et les lunettes de protection sont obligatoires

### 3.1 Réduction du dioxygène de l'eau

1. Dans un flacon introduire 7 pastilles de soude, environ 2g de chlorure de manganèse II ( $MnCl_2$ ).
2. Mettre l'agitateur magnétique, boucher le flacon (bouchon noir à vis) et peser l'ensemble.
3. Placer le flacon dans un cristalliseur pour éviter les débordements.
4. Après avoir laissé couler un peu l'eau du robinet, remplir le flacon à ras bord et remettre le bouchon en place.
5. Peser à nouveau et en déduire la masse  $m$  d'eau contenue dans le flacon.
6. Agiter jusqu'à dissolution complète puis attendre environ 30 minutes (réaction lente). On doit observer un précipité brun.
7. Pendant les 30 minutes d'attente, préparer 3g d'iodure de potassium KI ( $K + ,I$ ) pour l'étape suivante.

### 3.2 Préparation du dosage

1. Ouvrir le flacon et transférer le contenu (avec le barreau aimanté) dans le becher de 400mL.
2. Mesurer un ordre de grandeur du pH avec un morceau de papier indicateur.
3. Ajouter 10mL d'acide sulfurique à 5mol/L pour obtenir un pH inférieur à 2 (attention aux projections) et homogénéiser.
4. Vérifier l'ordre de grandeur du nouveau pH avec un morceau de papier indicateur.
5. Ajouter alors les 3g d'iodure de potassium et agiter jusqu'à persistance d'une couleur jaune limpide, ce qui signifie que le précipité a totalement disparu.

**Question Protocole :** Proposer un protocole permettant de réaliser le dosage du diiode contenu dans 100mL de solution.

**Note :** Lorsque le mélange réactionnel est jaune pâle, rajouter quelques gouttes d'empois d'amidon.

### 3.3 Analyse des mesures

1. Déduire de  $V_{eq}$  la concentration molaire volumique en dioxygène dans l'échantillon initial d'eau du robinet.
2. Donner également le résultat en mg/L. En déduire la qualité de l'eau du robinet.
3. Quelles sont les incertitudes liées à cette mesure ?
4. À quel volume de gaz (dans les conditions standard) cela correspond-il ?

## 4 Analyse théorique

On dispose en annexe du diagramme  $E - pH$  simplifié du manganèse (à la concentration de  $10^{-2}$  mol/L) de celui de l'iode limité au couple  $I_2/I^-$  à la même concentration et de celui de  $O_2/H_2O$ . Les tables thermodynamiques fournissent :  $E^0(I_2/I^-) = 0,62V$  ;  $E^0(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08V$ .

1. Porter dans les cadres vides A, B, C et D du diagramme le nom des espèces du manganèse prises en compte :  $Mn^{2+}$  ,  $Mn^{3+}$  ,  $Mn(OH)_2$  et  $Mn(OH)_3$  .
2. Retrouver les produits de solubilité  $K_{s1}$  et  $K_{s2}$  de  $Mn(OH)_2$  et  $Mn(OH)_3$  à partir du diagramme.
3. Porter dans les cadres vides du diagramme (1) les noms du couple de l'eau  $O_2/H_2O$ .
4. Porter dans les cadres vides du diagramme (2) le noms des espèces de l'iode prises en compte :  $I_2/I^-$  .

### 4.1 Analyse de la première étape

5. Écrire l'équation-bilan de l'action la soude sur le manganèse (II).
6. Dans quelles conditions le dioxygène peut-il oxyder  $Mn^{2+}$  ?
7. Écrire l'équation-bilan de l'action de  $O_2$  dissout sur le précipité obtenu.
8. La réaction est-elle quantitative (totale) ?

### 4.2 Analyse de la deuxième étape

1. Écrire l'équation-bilan de l'action de l'acide sur Mn(III).
2. Dans quelles conditions  $I^-$  peut-il réduire Mn(III) en Mn(II) ?
3. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre le manganèse (III) et l'iodure en milieu acide.
4. La réaction est-elle quantitative à  $pH \approx 2$  ?
5. Quelle est alors la couleur de la solution ?

### 4.3 Dosage de $I_2$

1. Écrire l'équation de dosage de  $I_2$  par  $S_2O_3^{2-}$  .
2. Vérifier que cette réaction est quantitative en évaluant sa constante d'équilibre.
3. Déduire du volume d'équivalence la concentration en mol/L de  $O_2$  dissout dans l'eau du robinet.
4. Était-il nécessaire que les masses de  $MgCl_2$  et de KI soient connues avec précision ?

