

Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

Port de lunettes de sécurité OBLIGATOIRE

Le dioxygène de l'air se dissout légèrement dans l'eau et la concentration en O₂ dissous dépend de la pression atmosphérique et de la température selon la loi :

$$[O_2] = K(T) P_{O_2}$$

Par exemple pour une pression atmosphérique de un bar, on a :

| | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Température (°C) | 0 | 20 | 25 | 40 | 60 | 80 |
| Solubilité (mg de O ₂ par kg d'eau) | 69.4 | 43.4 | 39.3 | 30.8 | 22.7 | 13.8 |
| Solubilité (mmol.L ⁻¹) | 2.17 | 1.35 | 1.22 | 0.96 | 0.69 | 0.42 |

Dans les eaux de rivière et les eaux usées, le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes biologiques (faune et flore) ou chimiques (phénomènes de corrosion) présents dans l'eau. La plupart des animaux et des organismes y vivant ne peuvent pas survivre sans la présence du dioxygène dissous. La concentration minimale concernant les poissons (valeur critique) est 4 mg/L. On a des valeurs plus basses pour les bactéries plus résistantes que les poissons.

On parle d'eau polluée au-dessous d'un certain seuil en [O₂].

Qualité d'une eau

| Numérotation | 1A | 1B | 2 | 3 |
|--|--------------------------|---|------------------|-----------------------------|
| Classement | Eau d'excellente qualité | Eau potable | Eau industrielle | Eau médiocre |
| Usages souhaitables | Tous usages | Eau potable, industrie alimentaire, baignades, pisciculture | Irrigation | Navigation, refroidissement |
| O ₂ dissous en mg.L ⁻¹ | >7 | 5 à 7 | 3 à 5 | <3 |

La teneur en dioxygène dissous peut être mesurée par méthode électrochimique grâce à un oxymètre.

Une autre méthode colorimétrique est proposée : la méthode de Winkler qui est un dosage indirect par différence qui repose essentiellement sur une suite de réactions d'oxydo-réduction.

On consultera avec soin le document supplémentaire consacré à l'oxydoréduction.

I. Manipulation

- Peser un erlenmeyer rodé avec son bouchon.
- Par la méthode de votre choix, déterminer le volume de liquide que peut contenir cet erlenmeyer lorsqu'il est rempli à ras bord et bouché.
- **En mettant des gants et des lunettes de sécurité**, remplir à ras bord l'erlenmeyer avec l'eau à étudier (eau du robinet).
- **Les réactions vont se succéder et seront justifiées et commentées à l'aide d'un diagramme potentiel-pH qui sera notre outil théorique principal dans cette partie.**

Réaction 1 et 2 : introduction de Mn^{2+} et passage en milieu basique par apport d'ions hydroxyde, oxydation de Mn (+II) en Mn (+III).

- Verser environ 2 g de chlorure manganéux $MnCl_{2(s)}$ puis 3 pastilles de soude $NaOH_{(s)}$ dans l'erlenmeyer, le reboucher aussitôt en vous plaçant au-dessus de l'évier et sans emprisonner de bulle d'air (Cela déborde un peu c'est normal).
- L'essuyer avec un chiffon puis agiter énergiquement jusqu'à dissolution totale des deux solides.
- Noter la couleur et l'aspect (limpide ou précipité) du contenu de l'erlenmeyer.
- Agiter vigoureusement de temps en temps en maintenant fermement le bouchon et ceci pendant 10 minutes. Noter la couleur et l'aspect (solution limpide ou présence d'un précipité) du mélange réactionnel.

Réaction 3 : retour en milieu acide

Port de gants obligatoire pour cette étape

- Ajouter alors 15 gouttes d'acide sulfurique concentré ainsi qu'un barreau aimanté. Reboucher et agiter à nouveau pour homogénéiser. Vérifier au papier pH que $pH < 2$. Dans le cas contraire ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Noter la couleur et l'aspect (solution limpide ou présence d'un précipité) du contenu de l'erlenmeyer après acidification.

Réaction 4 : réduction du Mn (+III) en milieu acide par $I^-_{(aq)}$

- Ajouter alors environ 3 g d'iodure de potassium KI solide.

Réaction 5 : dosage du diiode $I_{2(aq)}$ formé précédemment par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$

- Transvaser la **totalité** de cette solution dans un bécher de 500 mL et doser par une solution de thiosulfate à $C_t = 0,0200 \text{ mol/L}$ (on ajoutera un peu un peu d'un indicateur de diiode avant l'équivalence afin de mieux détecter celle-ci) soit V_{tE} le volume obtenu.

Ranger la paille. Jeter le contenu du bécher dans le bidon de récupération en prenant soin d'enlever auparavant les billes de verre avec une spatule ainsi que le barreau aimanté.

| | |
|-----------------------|--|
| Masse erlen « vide » | |
| Masse erlen « plein » | |
| Volume V d'eau | |
| V_{tE} | |

II. Résultats et questions

Réaction 1 : introduction de Mn^{2+} et passage en milieu basique

1. Ecrire la réaction traduisant la précipitation des ions Mn^{2+} provenant de $\text{MnCl}_{2(s)}$ et des ions hydroxyde provenant de $\text{NaOH}_{(s)}$. le solide formé est $\text{Mn(OH)}_{2(s)}$
2. Quel nom courant donne-t-on aux solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium ?
3. L'hydroxyde de sodium étant en fort excès et la réaction (1) étant totale, calculer le nombre de moles de $\text{Mn(OH)}_{2(s)}$ obtenu. On donne les masses molaires suivantes, exprimées en g.mol^{-1} : Mn : 55,0 ; S : 32,0 ; O : 16,0
4. Pourquoi a-t-on pris soin de boucher rapidement et sans emprisonner d'air, l'erlenmeyer après avoir ajouté les réactifs ?
5. Le but de la manipulation étant le dosage du dioxygène dissous, quel composé, de $\text{Mn(OH)}_{2(s)}$ ou de $\text{O}_{2(aq)}$, doit être en excès ?

Réaction 2 (lente) : oxydation de Mn(OH)_2 par O_2 en $\text{Mn(OH)}_{3(s)}$

6. Ecrire la réaction d'oxydation de Mn(OH)_2 par O_2 en Mn_2O_3 en milieu basique. Les couples rédox mis en jeu sont $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn(OH)}_2$ et O_2/HO^- . La réaction est totale. Faire son tableau d'avancement et calculer le nombre de moles de Mn_2O_3 dans l'état final. On appellera C la concentration en O_2 dans l'eau de Garonne. Raisonner sur V_t mL de solution.

Réaction 3 : retour en milieu acide

7. Ecrire l'équation de la réaction de transformation de $\text{Mn(OH)}_{3(s)}$ en $\text{Mn}^{3+}_{(aq)}$ sous l'action d'ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ apportés par l'acide sulfurique.
8. Pourquoi l'ajout d'acide sulfurique doit-il être assez rapide ? Est-il nécessaire de reboucher l'erlenmeyer après cet ajout ?

Réaction 4 : réduction du $\text{Mn}^{3+}_{(aq)}$ par $\text{I}^-_{(aq)}$

9. Ecrire la réaction d'oxydo-réduction entre $\text{Mn}^{3+}_{(aq)}$ et I^- en milieu acide. Les couples mis en jeu sont : $\text{Mn}^{3+}_{(aq)}/\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$ et I_2/I^- . La réaction est totale et les ions I^- et H^+ sont en excès. Faire son tableau d'avancement et exprimer le nombre de moles d' I_2 dans l'état final.

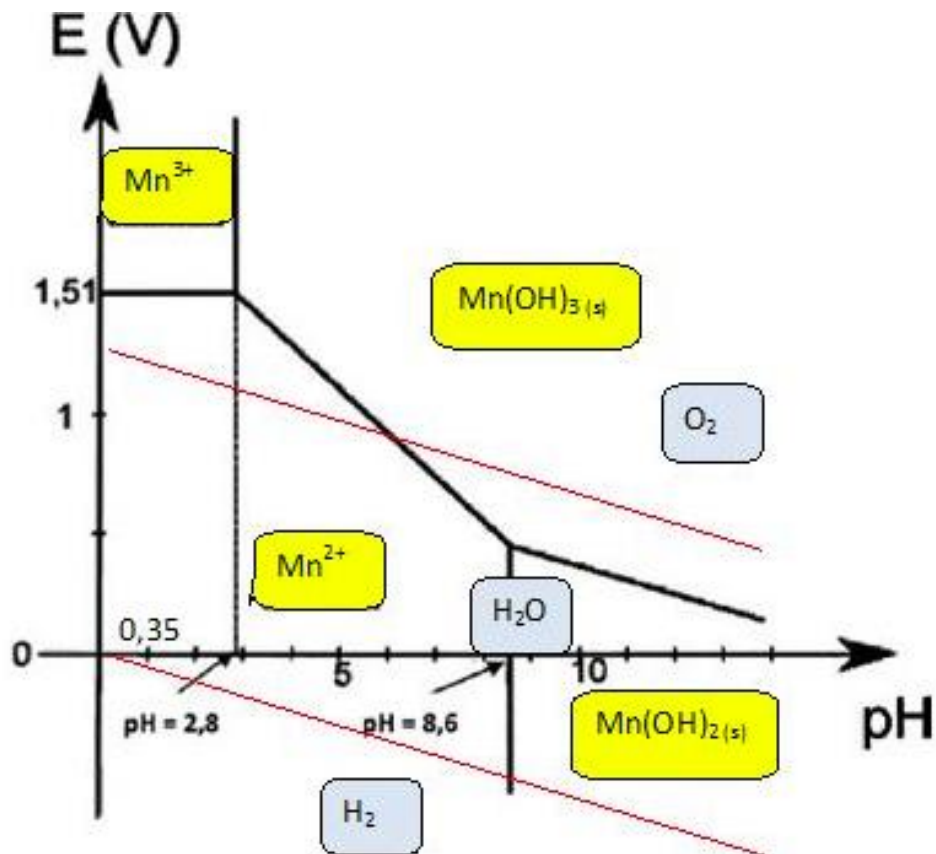
Réaction 5 : dosage colorimétrique du diiode I_2 formé précédemment par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

10. Ecrire la réaction de dosage entre I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Les couples mis en jeu sont : I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. La réaction est totale et I^- a été mis en excès.
11. Déterminer la concentration massique en dioxygène dans l'eau du robinet.
12. Evaluer l'incertitude sur la mesure. $(\Delta C/C = \Delta C_1/C_1 + \Delta V_{\text{eq}}/V_{\text{eq}} + \Delta V_t/V_t)$
13. Mesurer la température de l'eau sous le robinet et comparer la valeur trouvée au 3. à celle des tables. Conclure sur la qualité de l'eau.
14. Vérifier que Mn^{2+} et KI ont bien été introduits en excès. ($M(\text{K}) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{I}) = 127 \text{ g.mol}^{-1}$).

Feuille de marche

| Manipulation ou observation | résultats |
|---|------------------|
| Masse erlen « vide » | |
| Masse erlen « plein » | |
| Volume V d'eau | |
| V _t | |
| Masse de MnCl ₂ introduite | |
| Couleur et aspect après dissolution des solides | |
| Couleur et aspect après repos de la solution | |
| pH après ajout de l'acide | |
| Couleur et aspect après ajout de l'acide | |
| Masse de KI introduite | |
| Couleur et aspect après dissolution | |
| dosage : V _{eq} et ΔV _{eq} | |
| Température de l'eau au robinet | |

L'outil pour comprendre ; le diagramme potentiel-pH :



C'est avec le diagramme ci-dessus que nous allons raisonner, mais il en existe d'autres (un exemple ci-dessous) qui appelleraient des raisonnements un peu différents avec des oxydes anhydres sans doute plus stables, mais se formant moins rapidement en solution aqueuse.

