

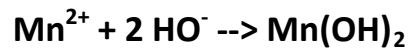
Détermination de la teneur en oxygène dissous dans l'eau du robinet par la méthode de Winkler

. Protocole expérimental :

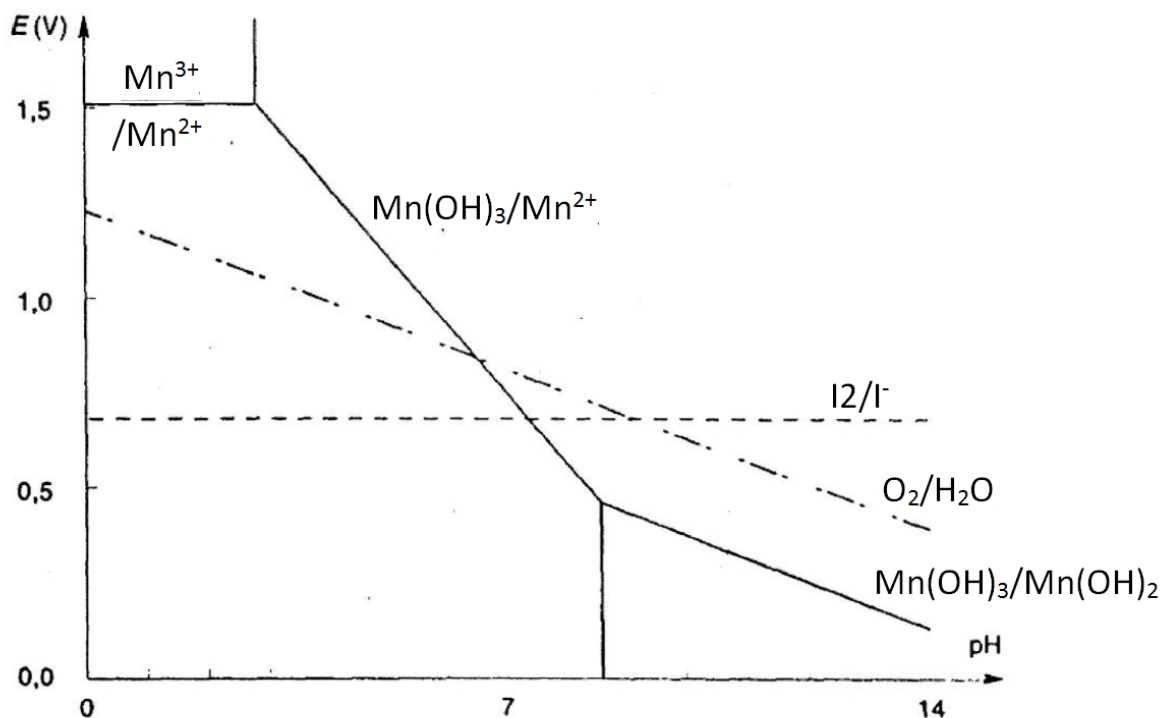
- Peser un erlenmeyer de 250 mL rodé avec son bouchon.
- Remplir à ras bord l'erien et le boucher. Sécher l'extérieur et repeser. En déduire le volume d'eau V que contient l'erienmeyer. On prendra la masse volumique de l'eau $\rho = 1 \text{ g/mL}$
- En mettant des gants et des lunettes de sécurité, remplir à ras bord l'erien avec l'eau à étudier.
- Rajouter environ 2 g de chlorure manganéux MnCl_2 solide puis 3 pastilles de soude NaOH puis reboucher l'erien en vous plaçant au-dessus de l'évier (cela déborde un peu c'est normal).
- Agiter vigoureusement de temps en temps en maintenant fermement le bouchon et ceci pendant 10 minutes.
- Ajouter alors 15 gouttes d'acide sulfurique concentré .Reboucher et agiter à nouveau pour homogénéiser. Vérifier au papier pH que $\text{pH} < 2$.
- Ajouter alors environ 3 g d'iodure de potassium KI solide. Introduire un barreau aimanté et homogénéiser.
- Transvaser la totalité de cette solution dans un bécher de 500 mL. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon et doser par une solution d'ions thiosulfate à $C_t = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit V_{tE} le volume de solution de thiosulfate versé à l'équivalence (observation de la décoloration complète).

. Principe et exploitation des résultats :

Dans un volume V d'eau contenant de l'oxygène dissous, on mélange des ions Mn^{2+} avec des ions hydroxydes HO^- . Les ions manganèux Mn^{2+} précipitent sous forme d'hydroxyde $Mn(OH)_2$.



A $pH = 13$, le manganèse dans l'eau est donc sous la forme $Mn(OH)_2$. A l'aide du diagramme potentiel/pH des couples O_2/H_2O , I_2/I^- , $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3/Mn^{2+}$, Mn^{3+}/Mn^{2+} , on vérifie que l'oxygène dissous dans l'eau peut oxyder $Mn(OH)_2$ en $Mn(OH)_3$ (pour qu'un oxydant 1 réagisse sur un réducteur 2 d'un autre couple, il faut que $E_1 > E_2$).



Diagrammes E-pH du manganèse (Mn^{2+} , Mn^{3+} , $Mn(OH)_2$, $Mn(OH)_3$), de l'iode (I_2 , I^-) et de l'eau

pH de début de précipitation de $Mn(OH)_3 = 2,8$

pH de début de précipitation de $Mn(OH)_2 = 8,7$

. demi-équation rédox du couple O_2/H_2O : $O_2 + 4 e^- + 4 H^+ = 2 H_2O$

. demi-équation rédox du couple $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$: $Mn(OH)_3 + e^- + H^+ = Mn(OH)_2 + H_2O$

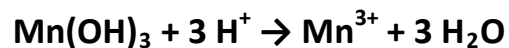
Soit, l'équation bilan de l'oxydation de Mn(OH)_2 par O_2 dissous :



Remarque :

Le but de la méthode de Winkler étant de doser tout le dioxygène dissous dans l'eau ; ce dernier doit réagir complètement avec le dioxyde de manganèse (II). Pour cela il faut un excès de Mn(OH)_2 (s), sinon seule une partie du dioxygène dissous va réagir.

Après 10 min d'agitation, si on se place ensuite en milieu acide vers $\text{pH} = 2$, Mn(OH)_3 est transformé en Mn^{3+} sous l'action des ions oxonium :



Les ions Mn^{3+} formés peuvent alors oxyder I^- en I_2 ($E_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}}$ supérieur à $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$) :

. demi-équation redox du couple I_2/I^- : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$

. demi-équation redox du couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$: $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$

Soit, l'équation bilan de l'oxydation de I^- par Mn^{3+} : $2 \text{Mn}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2$

Le manganèse étant introduit en excès par rapport à l'oxygène présent dans la solution. On peut-on alors écrire la relation entre la quantité de matière de Mn(OH)_3 formé et la quantité de matière d' O_2 présent au départ : $4n_{\text{O}_2} = n_{\text{Mn(OH)}_3}$

La relation entre la quantité de matière de Mn^{3+} formée après introduction de l'acide sulfurique en excès et la quantité de matière de Mn(OH)_3 est : $n_{\text{Mn}^{3+}} = n_{\text{Mn(OH)}_3}$

I^- est introduit en excès par rapport à Mn^{3+} présent. La relation entre la quantité de diiode formé et la quantité de dioxygène du départ est donc : $n_{\text{I}_2} = 2n_{\text{O}_2}$

On dose alors le diiode formé par colorimétrie par le thiosulfate de sodium.

. demi-équation redox du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

. demi-équation redox du couple I_2/I^- : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$

l'équation bilan de la réaction de dosage est donc : $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

La relation entre la quantité de matière de I_2 dosée et de la quantité de matière de thiosulfate ajoutée à l'équivalence est : $2n_{\text{I}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$

On en déduit la relation entre le volume équivalent V_{tE} , la concentration en thiosulfate C_t et la quantité de matière de dioxygène dissous présent dans le volume V d'eau du départ :

$$n_{O_2} = n_{E S_2O_3^{2-}} / 4 = C_t \cdot V_{tE} / 4$$

et la concentration massique en g de dioxygène /L de l'eau de départ :

$$C_m = M_{O_2} \times C_t V_{tE} / 4V$$