

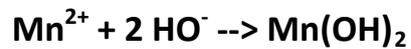
## **Détermination de la teneur en oxygène dissous dans l'eau du robinet par la méthode de Winkler**

### **. Protocole expérimental :**

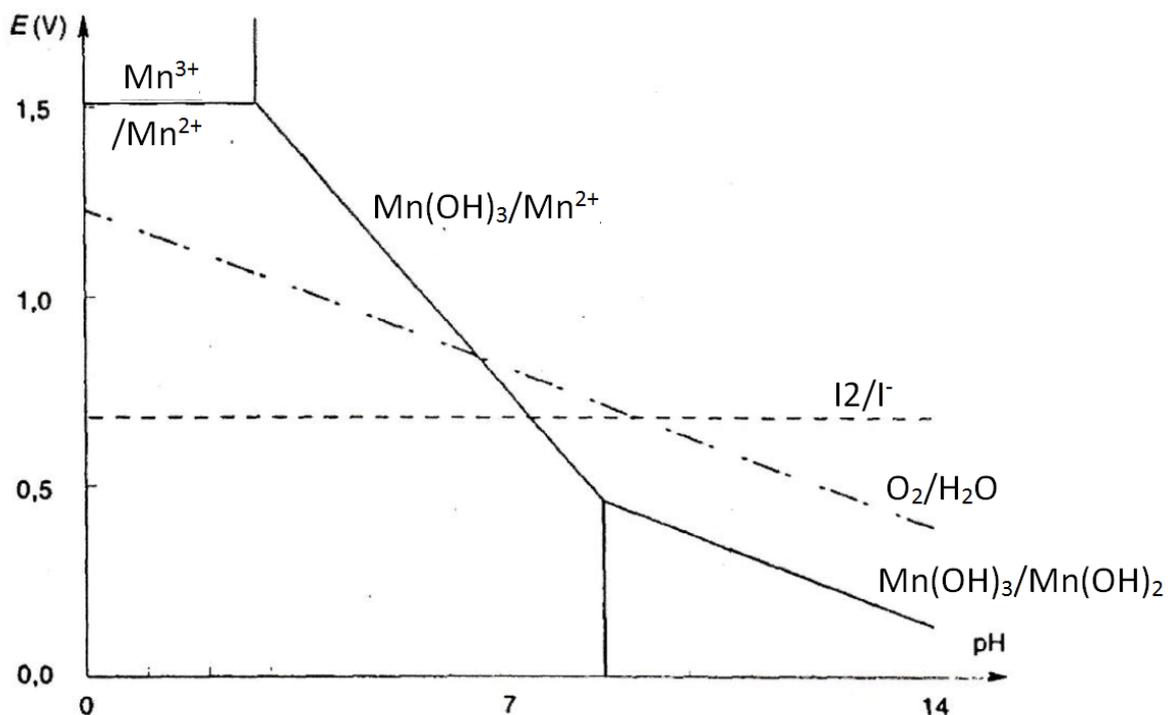
- Peser un erlenmeyer de 250 mL rodé avec son bouchon.
- Remplir à ras bord l'eren et le boucher. Sécher l'extérieur et repeser. En déduire le volume d'eau V que contient l'erenmeyer. On prendra la masse volumique de l'eau  $\rho = 1 \text{ g/mL}$
- En mettant des gants et des lunettes de sécurité, remplir à ras bord l'eren avec l'eau à étudier.
- Rajouter environ 2 g de chlorure manganéux  $\text{MnCl}_2$  solide puis 3 pastilles de soude  $\text{NaOH}$  puis reboucher l'eren 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  $\text{KI}$  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 manganoux  $Mn^{2+}$  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  $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$  :  $Mn(OH)_3 + e^- + H^+ = Mn(OH)_2 + H_2O$

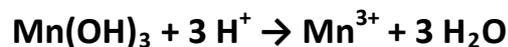
Soit, l'équation bilan de l'oxydation de  $\text{Mn(OH)}_2$  par  $\text{O}_2$  dissous :



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  $\text{Mn(OH)}_2$  (s), sinon seule une partie du dioxygène dissous va réagir.

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



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

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

. 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  $\text{I}^-$  par  $\text{Mn}^{3+}$  :  $2 \text{Mn}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2$

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  $\text{Mn(OH)}_3$  formé et la quantité de matière d' $\text{O}_2$  présent au départ :  $4n_{\text{O}_2} = n_{\text{Mn(OH)}_3}$

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

$\text{I}^-$  est introduit en excès par rapport à  $\text{Mn}^{3+}$  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  $\text{I}_2/\text{I}^-$  :  $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$

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  $\text{I}_2$  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 :

$$n_{O_2} = n_{E \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}} / 4 = C_t \cdot V_{tE} / 4$$

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

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