

TP 5

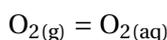
DOSAGE DU DIOXYGÈNE DISSOUS PAR LA MÉTHODE DE WINKLER

	 fiche(s) TP à maîtriser	 	 à préparer en amont
4 heures	• Fiche n° 1 : incertitudes	blouse tout le TP	Q1 à Q12

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Titrages indirects. Équivalence. Titrages simples.	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (re-censer les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement le changement de couleur observé). Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage indirect.

Le but de cette activité expérimentale est de déterminer la concentration en dioxygène dissous de l'eau du robinet. En effet, le dioxygène de l'air se dissout dans l'eau selon la réaction :



La concentration en dioxygène dissous dépend de la pression atmosphérique et de la température. Dans les eaux de rivières et les eaux usées, le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes biologiques ou chimiques dans l'eau. Le dioxygène dissous est alors en concentration inférieure à celle prévue précédemment. En dessous d'un certain seuil de concentration en dioxygène, on parle d'eau polluée (voir document 1).



Matériel à disposition :

- burette de 25 mL
- papier pH
- deux bécher (50 mL et 150 mL)
- erlenmeyer (250 mL) rodé et bouchon
- pipette jaugée de 50 mL
- pipette pasteur
- cristallisoir
- balance précise à 0,1 g



Produits à disposition :

- chlorure de magnésium $\text{MnCl}_2(\text{s})$
- iodure de potassium $\text{KI}(\text{s})$
- hydroxyde de sodium $\text{NaOH}(\text{s})$
- empois d'amidon (thiodène, ou iodex)
- solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

OBJECTIF(S) DU TP :

- Déterminer la concentration en dioxygène dissous dans l'eau du robinet.

I. Étude préliminaire et révisions de sup

Le but de cette partie est de comprendre l'expérience menée par la suite en s'aidant du diagramme potentiel-pH du manganèse, donné en document 2.

- espèces à considérer : $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$;
- **concentration totale en élément** manganèse dissous c_T et $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$;
- convention de frontière : *équiartition en élément* ;
- $T = 298 \text{ K}$.

Question 1 - Attribuer les domaines du diagramme E-pH (document 2) aux espèces correspondantes.

Question 2 - Déterminer les grandeurs suivantes en vous aidant du diagramme et des données thermodynamiques fournies :

- $E_{\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}}^\circ$;

- $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_2)$.

Question 3 - Retrouver par le calcul l'équation de la droite séparant les domaines de $Mn_{(aq)}^{2+}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$.

Question 4 - Avec les mêmes conditions de frontière et la même concentration totale en élément c_T , ajouter sur le diagramme E-pH du manganèse les domaines de stabilité des espèces $O_{2(g)}$, $H_2O(\ell)$, $I_{2(aq)}$, $I_{(aq)}^-$.

Question 5 - Indiquer les espèces du manganèse instables en présence d'eau et en présence de dioxygène. Distinguer si nécessaire différents domaines de pH.

Analyse de la méthode de Winkler

Question 6 - En étudiant le diagramme, expliquer pourquoi il est a priori possible de doser le dioxygène de l'eau à l'aide d'une solution d'ions iodure. Écrire et ajuster l'équation de la réaction correspondante et calculer sa constante thermodynamique d'équilibre.

La réaction en question n'est pas observée au bout d'un temps raisonnable. La méthode de WINKLER suit donc le protocole suivant :

Extrait du protocole :

Du chlorure de manganèse (II) et quelques pastilles de soude sont ajoutées dans une solution à doser.

Question 7 - *Écrire et ajuster l'équation de la réaction qui se produit. Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre.*

Extrait du protocole :

La solution est laissée à l'abri de l'air pendant 40 min (dans un erlenmeyer bouché et rempli à ras bord pour ne pas emprisonner d'air).

Question 8 - *Montrer qu'il se produit une réaction avec le dioxygène dissous et écrire son équation.*

Extrait du protocole :

La solution est acidifiée jusqu'à $\text{pH} \approx 0$.

Question 9 - *Écrire et ajuster les équations des réactions qui se produisent.*

Extrait du protocole :

De l'iodure de potassium est introduit en excès.

Question 10 - *Écrire et ajuster l'équation de la réaction qui se produit.*

Extrait du protocole :

La solution est dosée par du thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en ajoutant quelques gouttes de thiodène.

Question 11 - *Écrire et ajuster l'équation de la réaction de titrage. Préciser l'intérêt du thiodène.*

II. Protocole

Les espèces $\text{MnCl}_2(\text{s})$, $\text{NaOH}(\text{s})$ et $\text{KI}(\text{s})$ sont **totale**ment solubles dans l'eau dans les conditions de l'expérience. Les réactions envisagées seront alors toutes supposées quantitatives.

Les pictogrammes associés à $\text{MnCl}_2(\text{s})$ sont les suivants :



Question 12 - *Rappeler la signification de ces pictogrammes.*

II.1 Introduction des ions Mn^{2+} dans l'eau du robinet et passage en milieu basique

Protocole à suivre

- ☞ **Peser** environ 2 g de chlorure de manganèse $MnCl_{2(s)}$ et les introduire dans l'erenmeyer.
- ☞  **Avec des gants** : ajouter quatre pastilles d'hydroxyde de sodium $NaOH_{(s)}$. Ajouter un bareau aimanté dans l'erenmeyer.
- ☞ Faire couler l'eau du robinet pendant environ 20 secondes afin que les équilibres mécaniques et thermiques soient établis.

Appeler le professeur (appel 1)

- ☞ **Remplir** l'erenmeyer de 250 mL à ras bord. **Boucher rapidement** sans emprisonner de bulles d'air. **Agiter** jusqu'à dissolution totale des solides précédemment introduits.

Appeler le professeur (appel 2)

Question 13 - Préciser la couleur de la solution à l'état final et préciser s'il s'agit d'un mélange hétérogène ou homogène.

Question 14 - À l'aide des questions du travail préparatoire, visualiser le déplacement dans le diagramme $E-pH$ du manganèse et écrire l'équation de la réaction mise en jeu au cours de cette étape.

II.2 Oxydation lente de l'hydroxyde de manganèse par le dioxygène dissous

Protocole à suivre

- ☞ **Toujours avec le bouchon**, laisser sous agitation pendant environ 20 minutes. Pendant ce temps, étudier les étapes suivantes.

Question 15 - En utilisant le travail préparatoire, écrire l'équation de la réaction d'oxydation de $Mn(OH)_2(s)$ et expliquer pourquoi s'être placé en milieu basique pour réaliser l'oxydation.

Question 16 - Déterminer le lien entre la quantité de O_2 présente dans l'eau (notée $n_{O_2, eau}$) et la quantité de produit d'oxydation du manganèse obtenu.

II.3 Acidification

Protocole à suivre

- ☞  Avec des gants, enlever le bouchon et **acidifier rapidement** en ajoutant de l'acide sulfurique concentré ajouté **goutte à goutte**, tout en gardant maintenue l'agitation magnétique. Le pH final doit être inférieur à 2.

Appeler le professeur (appel 3)

Question 17 - Préciser le contenu du milieu réactionnel après passage en milieu acide. Est-il nécessaire de reboucher l'erenmeyer après passage en milieu acide?

Question 18 - Relier la quantité de matière d'ions $Mn_{(aq)}^{3+}$ présents à l'issue de cette étape à $n_{O_2, \text{eau}}$.

II.4 Réduction par les ions iodure I^-

Protocole à suivre

- Ajouter 3 g d'iodure de potassium $KI_{(s)}$ (excès).
- Agiter jusqu'à dissolution de tout solide et persistance d'une solution limpide de couleur jaune-orangée. Rajouter éventuellement un peu d'acide si besoin.

Question 19 - Visualiser les réactifs en présence sur le diagramme E-pH et écrire l'équation de la réaction ayant lieu au cours de cette étape. Établir le lien entre la quantité de I_2 formé (notée $n_{I_2, \text{formée}}$) et $n_{O_2, \text{eau}}$.

II.5 Titrage colorimétrique du diiode formé

Protocole à suivre

- Prélever précisément 50 mL de la solution précédente et la titrer par la solution de thiosulfate de sodium ($2Na_{(aq)}^+$, $S_2O_{3(aq)}^{2-}$) de concentration $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Pour mieux visualiser l'équivalence, ajouter quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon (*cf.* document 3).

III. Exploitation des résultats

Question 20 - *Exploiter le titrage et déterminer la concentration en dioxygène dissous dans l'eau. Conclure quant à la qualité de l'eau de Pointe-à-Pitre.*

Question 21 - *Sous 1 bar, calculer à quel volume de gaz cela correspond.*

Question 22 - *Évaluer l'incertitude sur la concentration en dioxygène.*

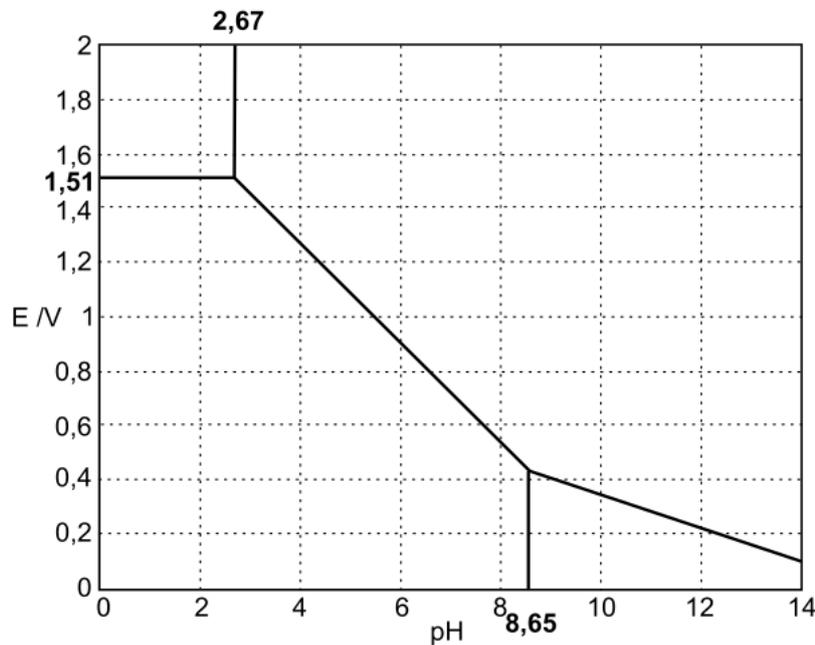
Question 23 - *Préciser la raison pour laquelle le dioxygène dissous n'est pas titré directement par $Mn(OH)_2(s)$.*

Documents

Document 1 : critères de qualité de l'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	>7	5 à 7	3 à 5	<3

Document 2 : diagramme potentiel-pH du manganèse



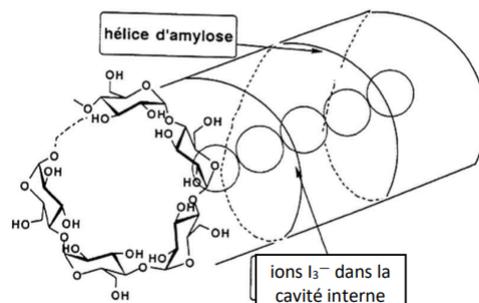
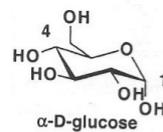
Document 3 : l'amidon, un indicateur spécifique du diiode

Il s'agit d'un mélange de polysaccharides (polymères de sucre dont la α -D-glucose). On parle d'empois d'amidon ou de thiodène.

Les molécules de glucose peuvent se polycondenser de différentes façons par déshydratation. Dans le cas de l'amylose, ce sont les groupes hydroxyles portés par les carbones 1 et 4 qui sont concernés.

La macromolécule formée adopte une conformation hélicoïdale. La surface extérieure de cette hélice présente un grand nombre de groupes hydroxyles ce qui rend cette structure très soluble dans l'eau. La cavité interne complexe efficacement les ions triiodure (I_3^-).

Les complexes [ions I_3^- -amylose] sont fortement colorés en bleu-noir.



♻️ VAISSELLE ET ÉLIMINATION DES DÉCHETS :

- Toutes les solutions contenant du manganèse : bidon « métaux lourds ».
- Le reste à l'évier.

Données

- $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C
- Potentiels rédox standard à 25 °C

couple	$\text{Mn}_{(aq)}^{3+}/\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{I}_{2(aq)}/\text{I}_{(aq)}^-$	$\text{S}_4\text{O}_{6(aq)}^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$	$\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}$
E° / V	?	1,23	0,62	0,08	0,00

- $\text{p}K_s(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 36,0$ (solide brun)

Compétences évaluées

À la fin du TP, je dois savoir...

- ☞ Mettre en œuvre le titrage du diiode par les ions thiosulfate (grand classique).
- ☞ Mettre en œuvre un titrage indirect.
- ☞ Utiliser un diagramme potentiel-pH pour justifier un protocole.

compétence	capacité	évaluation		
		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
APP S'approprier	Rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec une situation expérimentale.			
ANA Analyser	Justifier un protocole.			
REA Réaliser	Exploiter des observations, des mesures en estimant les incertitudes. Mettre en œuvre un protocole			
VAL Valider	Analyser les résultats de manière critique. Confronter les résultats d'un modèle à des résultats expérimentaux. Exploiter des mesures en estimant les incertitudes-type			
COM Communiquer	Rédiger un compte-rendu de TP Utiliser un vocabulaire scientifique adapté			

Sécurité

produit	pictogrammes de sécurité	phrases de risque H
Acide sulfurique (H₂SO₄) $M = 98,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{p}K_{a,1} = -3, \text{p}K_{a,2} = 1,9$		H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
Hydroxyde de sodium (NaOH) $M = 40,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{p}K_a = 14$		H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
Thiosulfate de sodium (Na₂SO₃) $M = 158,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		
Iodure de potassium (KI) $M = 166,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
Chlorure de manganèse (MnCl₂) $M = 125,84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	  	H301 - Toxique en cas d'ingestion. H318 - Provoque de graves lésions des yeux. H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes (cerveau) à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée (en cas d'inhalation).