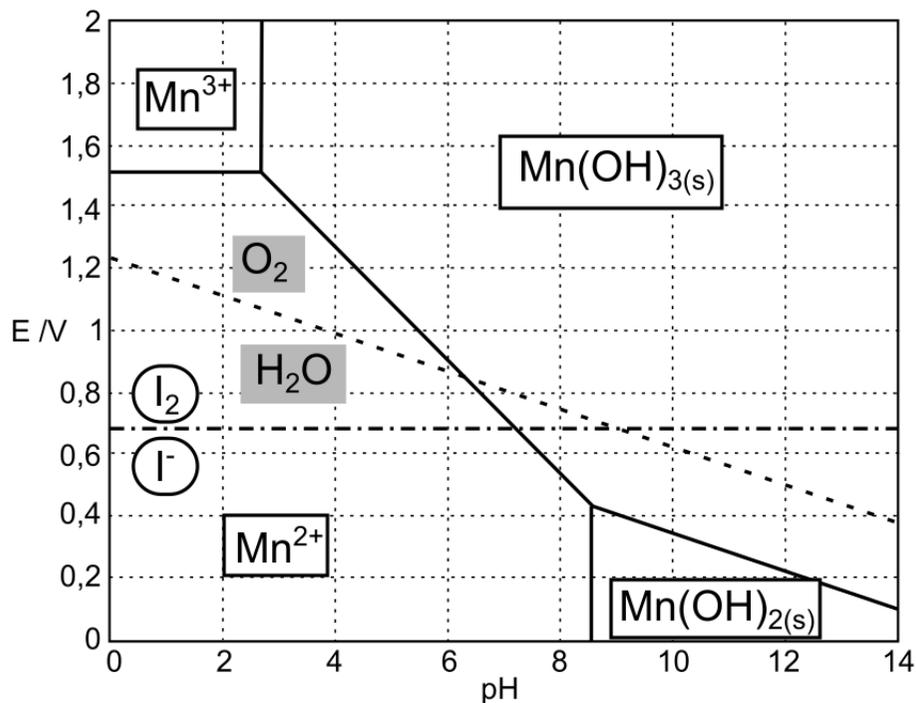


Correction TP 5

DOSAGE DU DIOXYGÈNE DISSOUS PAR LA MÉTHODE DE WINKLER

I. Étude préliminaire et révisions de sup

Question 1 - Attribuer les domaines du diagramme E-pH aux espèces correspondantes.

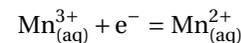


espèce	domaine
$Mn_{(aq)}^{2+}$	prédominance
$Mn_{(aq)}^{3+}$	prédominance
$Mn(OH)_{2(s)}$	existence
$Mn(OH)_{3(s)}$	existence

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

- $E_{Mn_{(aq)}^{3+}/Mn_{(aq)}^{2+}}^{\circ}$;
- $pK_s(Mn(OH)_2)$.

• Frontière $Mn_{(aq)}^{3+}/Mn_{(aq)}^{2+}$ ($[Mn^{3+}] = [Mn^{2+}] = \frac{c_T}{2}$) :



À la frontière, la relation de NERNST donne alors :

$$E_f = E_{Mn_{(aq)}^{3+}/Mn_{(aq)}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{[Mn^{3+}]}{[Mn^{2+}]} \right) = E_f = E_{Mn_{(aq)}^{3+}/Mn_{(aq)}^{2+}}^{\circ}$$

Par lecture graphique de E_f , il vient :

$$E_{Mn_{(aq)}^{3+}/Mn_{(aq)}^{2+}}^{\circ} = 1,51 \text{ V}$$

• Frontière $Mn_{(aq)}^{3+}/Mn(OH)_{3(s)}$ pour trouver la valeur de c_T (1 grain de $Mn(OH)_{3(s)}$ et $[Mn^{3+}] = c_T$) :

$$K_s(Mn(OH)_3) = \frac{[Mn^{3+}][HO^-]^3}{(c^{\circ})^4} \Rightarrow pK_s(Mn(OH)_3) = 3pK_e - 3pH - \log\left(\frac{c_T}{c^{\circ}}\right)$$

$$\Rightarrow c_T = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

• Frontière $Mn_{(aq)}^{2+}/Mn(OH)_{2(s)}$ (1 grain de $Mn(OH)_{2(s)}$ et $[Mn^{2+}] = c_T$) :

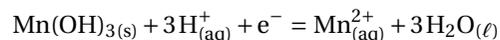
$$K_s(Mn(OH)_2) = \frac{[Mn^{2+}][HO^-]^2}{(c^{\circ})^3} \Rightarrow pK_s(Mn(OH)_2) = 2pK_e - 2pH - \log\left(\frac{c_T}{c^{\circ}}\right)$$

$$\Rightarrow pK_s(Mn(OH)_2) = 12,7$$

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

Frontière $Mn(OH)_3/Mn^{2+}$ (1 grain de $Mn(OH)_3$ et $[Mn^{2+}] = c_T$) :

La demi-équation rédox s'écrit :



Par continuité en appliquant NERSNT au couple $\text{Mn(OH)}_3(\text{s})/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$:

$$E = E^\circ_{\text{Mn(OH)}_3(\text{s})/\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = \text{constante} - 0,18\text{pH}$$

Or $E(\text{pH} = 2,67) = 1,51 \text{ V} = \text{constante} - 0,18 \times 2,67 \implies \boxed{\text{constante} = 1,99 \text{ V}}$

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 $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\text{I}_2(\text{aq})$, $\text{I}^-_{(\text{aq})}$.

• Frontière $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$) :

$$E = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

La droite en s'aidant des valeurs $E(0) = 1,23 \text{ V}$ et $E(14) = 0,39 \text{ V}$.

• Frontière $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ ($2[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = c_T/2$) :

$$E = E^\circ_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-_{(\text{aq})}} + 0,03 \log \left(\frac{[\text{I}_2] c^\circ}{[\text{I}^-]^2} \right) = 0,69 \text{ V}$$

Le tracé complet du diagramme a été effectué ci-avant.

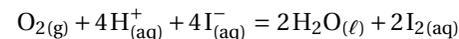
Question 5 - Indiquer les espèces du manganèse instables en présence d'eau et en présence de dioxygène. Distinguer si nécessaire différents domaines de pH .

- espèces instables en présence d'eau : Mn^{3+} et Mn(OH)_2 si $\text{pH} > 6,4$;
- espèces instables en présence de dioxygène : Mn(OH)_2 et I^- si $\text{pH} < 6,4$.

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.

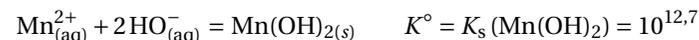
Si $\text{pH} < 9$, O_2 et I^- ont des domaines de stabilité disjoints. Ils réagissent ensemble selon :



$$\log K^\circ = 4 \times \frac{E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)} - E^\circ_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-_{(\text{aq})}}}{0,06} \implies \boxed{K^\circ = 4,6 \cdot 10^{40}}$$

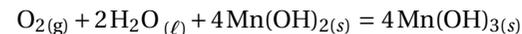
Question 7 - Écrire et ajuster l'équation de la réaction qui se produit. Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre.

Précipitation de l'hydroxyde de manganèse (II) :



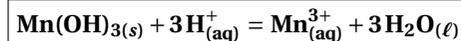
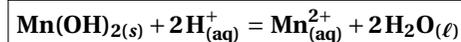
Question 8 - Montrer qu'il se produit une réaction avec le dioxygène dissous et écrire son équation.

O_2 et Mn(OH)_2 ont des domaines de stabilité **disjoints**. Ils réagissent ensemble selon la réaction d'équation suivante :



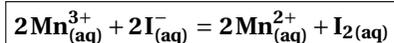
Question 9 - Écrire et ajuster les équations des réactions qui se produisent.

Les deux hydroxydes de manganèse sont redissouts :

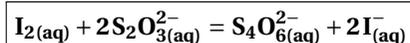


Question 10 - Écrire et ajuster l'équation de la réaction qui se produit.

I^- et Mn^{3+} ont des domaines de stabilité disjoints. Ils réagissent ensemble selon :



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



Le thiodène forme un complexe bleu intense (presque noir) avec le diiode $I_{2(aq)}$. L'équivalence du titrage du diiode par les ions thiosulfate est donc repérée lorsque la solution devient incolore par suite de la disparition de $I_{2(aq)}$, causée par l'addition de thiosulfate.

II. Protocole

Question 12 - Rappeler la signification de ces pictogrammes.

pictogramme			
signification	corrosif	toxique	danger pour la santé

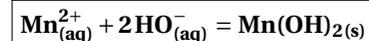
II.1 Introduction des ions Mn^{2+} dans l'eau du robinet et passage en milieu basique

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

La solution est **marron**. Il s'agit d'un mélange **hétérogène** : elle contient un solide (il s'agit du précipité $Mn(OH)_3(s)$).

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.

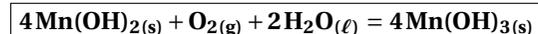
Les ions manganèse $Mn_{(aq)}^{2+}$ sont transformés en hydroxyde de manganèse car le milieu est basique du fait de l'ajout d'hydroxyde de sodium.



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

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.

L'oxygène dissous dans l'eau du robinet oxyde quantitativement (par hypothèse) l'hydroxyde de manganèse selon la réaction :



Le passage en milieu basique est une nécessité dans la mesure où les ions $Mn_{(aq)}^{2+}$ sont stables en présence de dioxygène, ce qui n'est pas le cas de l'hydroxyde de manganèse avec lequel la réaction d'oxydation par le dioxygène est quantitative.

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

Dans l'hypothèse où les ions manganèse sont en excès et de par la stœchiométrie de la réaction :

$$n_{O_2, \text{eau}} = \frac{n_{Mn(OH)_3, \text{obtenues}}}{4}$$

II.3 Acidification

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 ?

Après ce passage en milieu acide, $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$ est transformé quantitativement en $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$. Le milieu réactionnel contient alors non seulement ces ions $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$ mais également l'excès d'ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ n'ayant pas réagi lors de l'étape II.1.

Par ailleurs, reboucher l'erenmeyer à cette étape est inutile car les ions $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$ sont stables à l'air libre en présence de $\text{O}_2(\text{g})$.

Question 18 - Relier la quantité de matière d'ions $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$ présents à l'issue de cette étape à $n_{\text{O}_2, \text{eau}}$.

On a alors la relation suivante, due à la stœchiométrie de la réaction d'acidification :

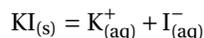
$$n_{\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}} = n_{\text{Mn}(\text{OH})_3, \text{obtenues}}$$

$$n_{\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}} = 4n_{\text{O}_2, \text{eau}}$$

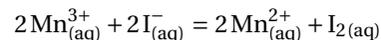
II.4 Réduction par les ions iodure I^-

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 $n_{\text{I}_2, \text{formée}}$) et $n_{\text{O}_2, \text{eau}}$.

L'iodure de potassium $\text{KI}(\text{s})$ se dissocie quantitativement dans l'eau :



Les ions iodures, introduits en large excès, réagissent quand à eux quantitativement avec les ions $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$ (voir Q.6) :



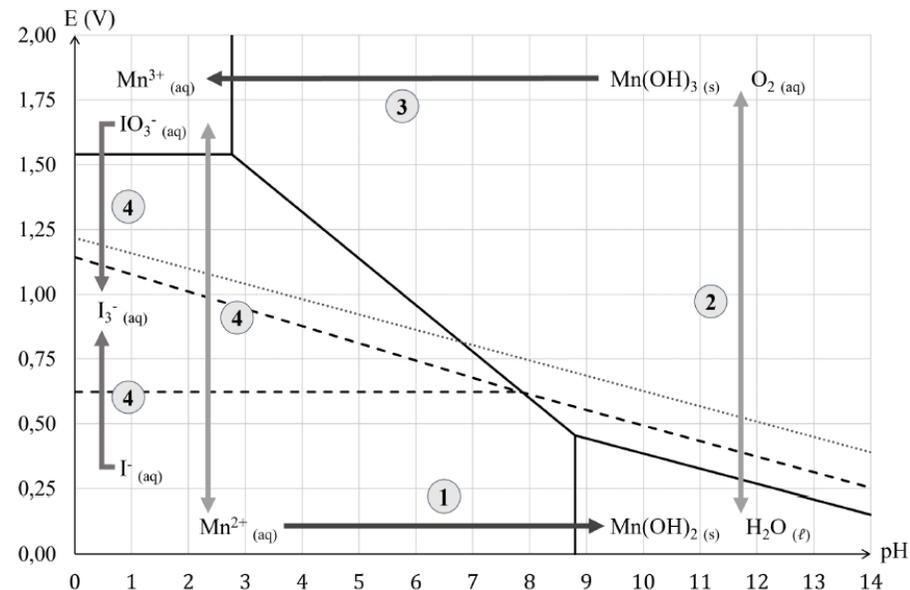
Ainsi, par stœchiométrie :

$$\frac{n_{\text{Mn}^{3+}}}{2} = \frac{n_{\text{I}_2, \text{formée}}}{1}$$

$$n_{\text{O}_2, \text{eau}} = \frac{n_{\text{I}_2, \text{formée}}}{2}$$

II.5 Titrage colorimétrique du diiode formé

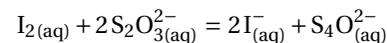
Pour résumer, voici les différentes étapes représentées sur le diagramme potentiel-pH.



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.

La réaction de titrage s'écrit :



À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Il vient donc :

$$\frac{n_{\text{I}_2, \text{dosées}}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{versées}}^{0 \rightarrow V_{\text{eq}}}}{2} \quad \text{donc} \quad \frac{n_{\text{I}_2, \text{formée}}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{versées}}^{0 \rightarrow V_{\text{eq}}}}{2} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{eq}}}{2}$$

Remarque : $n_{I_2,formée}$ est la quantité de diiode formée dans l'étape II.4, dosée au cours de l'étape II.5 par les ions thiosulfate.

On a donc la relation suivante :

$$n_{O_2,eau} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{éq}}}{4}$$

Par ailleurs, en ayant dosé un volume V_{eau} d'eau du robinet, il vient donc $[O_2] = \frac{n_{O_2,eau}}{V_{\text{eau}}}$ soit :

$$[O_2(aq)] = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{\text{éq}}}{4V_{\text{eau}}}$$

Le volume équivalent étant de 5,3 mL, il vient :

$$[O_2(aq)] = 3,3125 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration massique vaut :

$$C_{m,O_2} = [O_2] M_{O_2} = 2[O_2] M_O = 10,60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'eau est donc de bonne qualité à Pointe-à-Pitre.

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

En supposant le dioxygène comme un gaz parfait, l'équation d'état du gaz parfait donne :

$$V_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{p_{\text{atm}}}$$

Pour 1 L de solution :

$$V_{O_2} = \frac{3,3125 \cdot 10^{-4} \times 8,314 \times 298}{1,013 \cdot 10^5} = 8,2 \text{ mL}$$

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

L'incertitude-type associée à la concentration massique en dioxygène est déterminée par

composition d'incertitude-type des différentes grandeurs utilisées pour la calculer :

$$u(C_{m,O_2}) = C_{m,O_2} \sqrt{\left(\frac{u(C_{S_2O_3^{2-}})}{C_{S_2O_3^{2-}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eau}})}{V_{\text{eau}}}\right)^2}$$

$$u(C_{m,O_2}) = 10,60 \times \sqrt{(0,01)^2 + \left(\frac{0,05}{5,3}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{\sqrt{3} \times 50}\right)^2} = 0,15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc le résultat se présente sous la forme :

$$C_{m,O_2} = 10,60 \pm 0,15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

Ce titrage n'aurait pas pu être envisagé car d'une part, la réaction est trop lente (cela s'est montré lors de l'étape d'oxydation) et d'autre part, le titrage devrait alors être réalisé sous atmosphère inerte pour ne pas doser le dioxygène de l'air ce qui semble compliqué à mettre en pratique.