

Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

I. Principe de la méthode

L'eau a la propriété de dissoudre de nombreux gaz, en particulier le dioxygène.

L'hydroxyde de manganèse II est oxydé par le dioxygène dissous dans l'eau en hydroxyde de manganèse III en milieu basique. La quantité de Mn III ainsi produite est déterminée par oxydation des ions iodure en diiode, en milieu acide. Ce dernier est dosé par les ions thiosulfate. On accède ainsi à la quantité de dioxygène dissous dans la solution initiale.

Les espèces prises en compte sont :

_ degré d'oxydation 0 : Mn

_ degré d'oxydation II : l'ion Mn^{2+} et le précipité $Mn(OH)_2$

_ degré d'oxydation III : l'ion Mn^{3+} et le précipité $Mn(OH)_3$

Données : $E^\circ(Mn^{2+}/Mn)=-1,17V$ $Mn(OH)_2$ $pKs_1=12,7$

$E^\circ(I_2/I^-)=0,62V$ $Mn(OH)_3$ $pKs_2=35,7$

$E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-})=0,08V$ On prendra $\frac{2,3RT}{F}=0,06V$

II. Mode opératoire

Introduire dans une fiole jaugée de 200 mL, 3g de $MnCl_2$ dissous dans 50 mL d'eau distillée environ, 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol.L^{-1} .

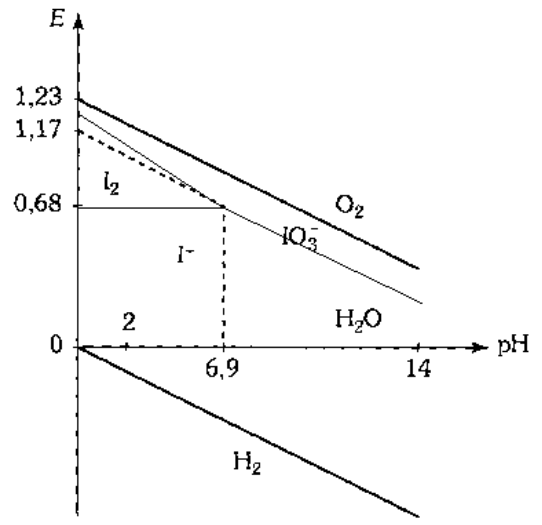
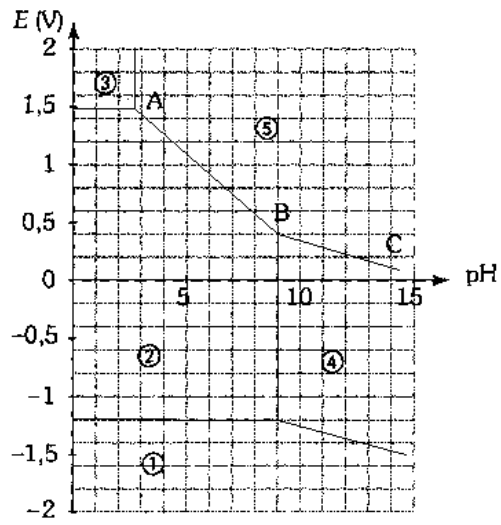
Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Boucher la fiole et agiter de temps à autre pendant une dizaine de minutes.

Verser ensuite la solution obtenue dans un bécher. Ajouter 4 g d'iodure de potassium et 20 ml d'une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} . (**gants et lunettes !**). Il faut auparavant transvaser l'acide sulfurique dans un bécher pour éviter de le prélever directement dans la bouteille. Homogénéiser la solution en agitant légèrement à l'aide d'un agitateur en verre.

Prélever 50 mL de cette dernière solution et doser avec une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Diagramme partiel potentiel potentiel-pH



Dosage du dioxygène dissous dans l'eau

Compte-rendu

1. Aspect théorique :

Le diagramme partiel potentiel-pH donné est limité aux degrés d'oxydation 0, II et III du manganèse. Il est tracé à 298 K pour une concentration en espèces dissoutes $c_0=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces prises en compte sont :

_ degré d'oxydation 0 : Mn

_ degré d'oxydation II : l'ion Mn^{2+} et le précipité Mn(OH)_2

_ degré d'oxydation III : l'ion Mn^{3+} et le précipité Mn(OH)_3

Préciser sur le diagramme les domaines de prédominance des espèces en solution et les domaines d'existence de chacun des précipités.

1 =

2 =

3 =

4 =

5 =

Calculer le pH de début de précipitation de Mn(OH)_2 pour une solution d'ions Mn^{2+} de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

Calculer le pH de début de précipitation de Mn(OH)_3 pour une solution d'ions Mn^{3+} de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

Retrouver les valeurs des pentes des droites AB et BC du diagramme à l'aide des demi-équations rédox :

On veut superposer le diagramme du manganèse au diagramme potentiel-pH de l'eau et à celui du diiode pour une concentration de chaque espèce $c_0=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en se limitant à I_2 , I^- et $(\text{IO}_3)^-$:

- Sous quelle condition le dioxygène peut-il oxyder l'ion Mn^{2+} ?

- Sous quelle condition l'ion iodure réduit-il Mn^{III} en Mn^{II} ?

2. Méthode de Winkler :

Ecrire la réaction de la soude sur le chlorure de manganèse II.
(réaction lente).

Ecrire la réaction du dioxygène dissous sur le produit de la réaction chimique précédente.

Après passage en milieu acide ($pH \approx 1,5$), on ajoute 4g d'iodure de potassium.
Ecrire l'équation bilan de l'action de l'acide, puis celle correspondant à l'action des ions iodure. Pourquoi faut-il passer en milieu acide ? Quelle est alors la couleur de la solution ?

On prélève $V = 50 \text{ cm}^3$ de solution ; on y dose le diiode apparu par du thiosulfate de sodium, de concentration en thiosulfate égale à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.
Notez :

$$V_{\text{équivalent}} =$$

Ecrire les deux demi-équations rédox : en déduire la réaction de dosage et vérifier qu'elle est quantitative en calculant sa constante K_r (298 K) à 298 K.

Comment repère-t-on l'équivalence ? Quel indicateur permet de rendre ce dosage plus sensible ?

En déduire la concentration en oxygène dissous dans l'eau initiale :

Est-il nécessaire que les masses de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium soit connues avec précision ? Justifier la réponse :