

DOSAGE DU DIOXYGÈNE DISSOUS

MÉTHODE DE WINKLER

Les diagrammes potentiel/pH

Les trois diagrammes demandés seront tracés sur une même feuille avec pour échelle 1 cm par unité de pH, ce dernier variant de 0 à 14, et 1 cm pour 100 mV.

Pour ce faire on pourra s'aider de l'atlas de Pourbaix.

1) Diagramme de l'oxygène

Tracer le diagramme pour les degrés d'oxydation -II et 0 en prenant pour frontière une eau en équilibre avec de l'air sous une pression de 1 bar.

2) Diagramme de l'iode

Tracer le diagramme pour les degrés d'oxydation égaux à 0 et -I et pour une concentration en élément iode dissous égale à $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

3) Diagramme du manganèse

Tracer le diagramme pour les degrés d'oxydation II et III du manganèse et pour une concentration de 0,1 mol/L.

Remarque : on ne considérera que les ions non hydroxylés et les hydroxydes.

4) Applications

- Le dioxygène peut-il oxyder l'ion iodure ? Le pH joue-t-il un rôle ?

Une solution aqueuse d'iodure de potassium fraîchement préparée est incolore. Elle jaunit au bout de quelques semaines, plus rapidement en présence d'un acide. Interpréter.

- Peut-on doser le dioxygène dissous dans l'eau en utilisant cette réaction ? Comment faudrait-il procéder ?
- Quelles sont les réactions à envisager entre le manganèse et l'iode selon le pH ?

La méthode de Winkler

1) Mode opératoire

- Remplir d'eau à analyser un erlen de 50 mL (l'erlen sera rempli jusqu'à, environ, un demi-centimètre du bord) ; ajouter environ 0,5 g de chlorure manganéux, une pastille de soude et un barreau aimanté. À l'aide d'un bouchon percé, boucher jusqu'au débordement, puis fermer à l'aide d'un morceau de verre ; agiter et laisser reposer 10 min.

Remarque : la quantité d'eau introduite sera déterminée par pesée.

Attention à la manipulation de la soude caustique : le port de gants de protection est indispensable.

- Acidifier par l'acide sulfurique 4 M jusqu'à pH = 1 environ (contrôle au papier pH) et ajouter environ 0,5 g de KI ; agiter.

- Transvaser dans un becher et doser par une solution de thiosulfate environ centimolaire (à préparer) en présence d'empois d'amidon.

2) Exploitation du dosage

- Quelle est la réaction rédox qui a lieu dans la première étape ?
- Quelle est la réaction rédox qui a lieu dans la seconde étape ?
- Quel est le bilan rédox de ces deux étapes ?
- Quel est, selon vous, l'intérêt du manganèse ?
- Justifier la nécessité de se mettre en milieu basique, puis d'acidifier.
- Pour quelle(s) étape(s) faut-il opérer à l'abri de l'air ?
- Que pensez-vous des quantités de $MnCl_2$ et de KI utilisées ?

Soit x la concentration en O_2 (en mol/L) dans l'eau étudiée, v le volume (en mL) de thiosulfate versé à l'équivalence.

- Déterminer la relation entre x et v pour un volume d'eau V_{H_2O}

Exemple : une expérience a donné $v = 11,8$ mL.

- Calculer x .
- Calculer x dans votre dosage.
- À quel volume de dioxygène, mesuré dans les conditions standard (298 K, 1 bar) cela correspond-il ?

On trouve dans le Hand-Book la relation suivante : si y est la fraction molaire en oxygène dissous dans l'eau alors, pour une pression de 1,013 bar,

$$\ln y = -66,7354 + \frac{8747,55}{T} + 24,4526 \ln \frac{T}{100}$$

- Tracer cette courbe et comparer au résultat obtenu.
- Quelles masses minimales m_1 et m_2 de MnCl_2 et, respectivement, KI faut-il utiliser pour que le dosage soit correct ? Comparer aux masses utilisées.
- Selon certains auteurs, le résultat de l'oxydation de Mn^{2+} en milieu basique serait un mélange de $\text{Mn}(\text{OH})_3$ et $\text{Mn}(\text{OH})_4$ donnant en milieu acide Mn^{3+} et Mn^{4+} . La relation préalablement établie entre x et v est-elle encore valable ?