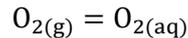




L'objectif de ce TP est de doser par iodométrie le dioxygène dissous dans l'eau. Nous suivrons la méthode de Winkler, qui se base sur un titrage en retour (indirect).

I - Généralités : qualité d'une eau

Le dioxygène de l'air se dissout légèrement dans l'eau selon l'équation :



La concentration en $O_{2(aq)}$ dissous dépend de la pression atmosphérique et de la température. Elle est déterminée à l'aide de la loi d'action de masse :

$$\frac{[O_2]}{C^\circ} = K(T) \cdot \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$$

Pour une pression atmosphérique de 1 bar, on a :

Température (°C)	0	20	25	40	60	80
Solubilité (mg de O_2 par kg d'eau)	69.4	43.4	39.3	30.8	22.7	13.8
Solubilité ($mmol \cdot L^{-1}$)	2.17	1.35	1.22	0.96	0.69	0.42

Dans les eaux de rivières ou les eaux usées, $O_{2(aq)}$ est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau. Ainsi, le taux en dioxygène dissous d'une eau est un bon indicateur de la biomasse qu'elle contient, et par conséquent de sa potabilité. Plus $[O_2]$ est élevé, plus l'eau est de qualité.

$[O_2]$ en $mg \cdot L^{-1}$	Qualité de l'eau	Usages
> 7	Excellente	Potable (tout usage)
5 à 7	Bonne	Potable (industrie, alimentaire, baignade, pisciculture)
3 à 5	Moyenne	Non potable (irrigation)
< 3	Mauvaise	Non potable (eaux de refroidissement)

II - Oxydation du manganèse par le dioxygène

II.1 - Protocole

 Réaliser le protocole ci-dessous.

- Placer dans une bassine un erlenmeyer de 250 mL.
- Le remplir à ras bord un erlenmeyer d'eau du robinet ou d'eau des douves. Introduire un agitateur magnétique.
- Ajouter **rapidement** environ 1,1 g de d'hydroxyde de sodium ($NaOH_{(s)}$, environ 4 pastilles) et 2,2 g de chlorure de manganèse (II) hydraté (présent sous la forme de cristaux de formule $MnCl_2(H_2O)_4_{(s)}$). L'ajout d'hydroxyde de sodium (soude) a pour but de se placer en solution très basique.
- Boucher **aussitôt** l'erlenmeyer. Il faut aller vite pour empêcher le passage en solution du dioxygène de l'air.
- La précipitation est lente, agiter pendant 30 min. Un solide brun se forme.

Durant ces 30 minutes, préparer la partie théorique ainsi que le matériel pour la suite du TP.

II.2 - Éléments théoriques

La dissolution de $MnCl_2(H_2O)_4_{(s)}$ en solution permet d'apporter des ions Mn^{2+} .

- À l'aide du digramme E-pH fourni en annexe, écrire la réaction ayant lieu entre Mn^{2+} et la soude (réaction (1)).
- À l'aide du digramme E-pH fourni, écrire la réaction ayant lieu entre le $\text{Mn}(+II)$ (sous la forme produite par la réaction (1)) et le dioxygène dissous. **Ecrire la réaction en milieu basique** (réaction (2)).

On admet qu'avec les quantités introduites, le dioxygène est le réactif limitant.

En déduire que :

$$4 n_{\text{O}_2(\text{aq})} = n_{\text{Mn}(\text{OH})_3}$$

avec $n_{\text{Mn}(\text{OH})_3}$ la quantité de matière de précipité formé.

III - Réduction du manganèse par l'iode

III.1 - Protocole

- Réaliser le protocole ci-dessous.
- Ajouter autant d'acide sulfurique concentré que nécessaire pour obtenir un pH proche de 1 (environ 5 à 10 mL). Penser à bien homogénéiser.
 - Ajouter 3 g d'iodure de potassium KI. La teinte brune prononcée est remplacée par celle du diiode en solution.

III.2 - Éléments théoriques

À l'issu de la réaction (2), le manganèse est présent sous deux états d'oxydation : du $\text{Mn}(+III)$, produit par la réaction (2), et du $\text{Mn}(+II)$, car introduit en excès.

À l'aide du digramme E-pH fourni, écrire les 2 réactions ayant lieu lors de l'ajout d'acide fort (réaction (3)).

Montrer qu'à l'issu de la réaction (3), on a :

$$n_{\text{Mn}(\text{OH})_3} = n_{\text{Mn}^{3+}}$$

À l'aide du diagramme E-pH fourni, montrer qu'en milieu très acide, le dioxygène de l'air ne peut plus oxyder le $\text{Mn}(+II)$ en $\text{Mn}(+III)$. Est-il donc nécessaire de boucher l'erlenmeyer dans la suite ?

Quelle réaction se produit-il lors de l'ajout d'iodure de potassium (réaction (4)) ?

À l'aide du diagramme E-pH fourni, justifier que cette réaction peut avoir lieu en milieu très acide et qu'elle est totale.

On admet qu'avec les quantités introduites, KI est le réactif en excès.

Montrer qu'à l'issu de la réaction (4), on a :

$$n_{\text{Mn}^{3+}} = 2 n_{\text{I}_2}$$

IV - Dosage du diiode

IV.1 - Protocole

- Réaliser le protocole ci-dessous.
- Prélever $V_0 = 50$ mL de cette solution et doser avec une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à $C_{\text{thio}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon pour bien visualiser l'équivalence afin de mieux repérer le changement de couleur. On note V_E le volume équivalent.

IV.2 - Bilan

Écrire la réaction de titrage (réaction (5)).

Montrer qu'à l'équivalence :

$$n_{\text{I}_2} = \frac{C_{\text{thio}} V_E}{2}$$

☒ En déduire que :

$$[\text{O}_2] = \frac{C_{\text{thio}} V_E}{4 V_0}$$

☒ Conclure : l'eau testée est-elle potable ?

Données :

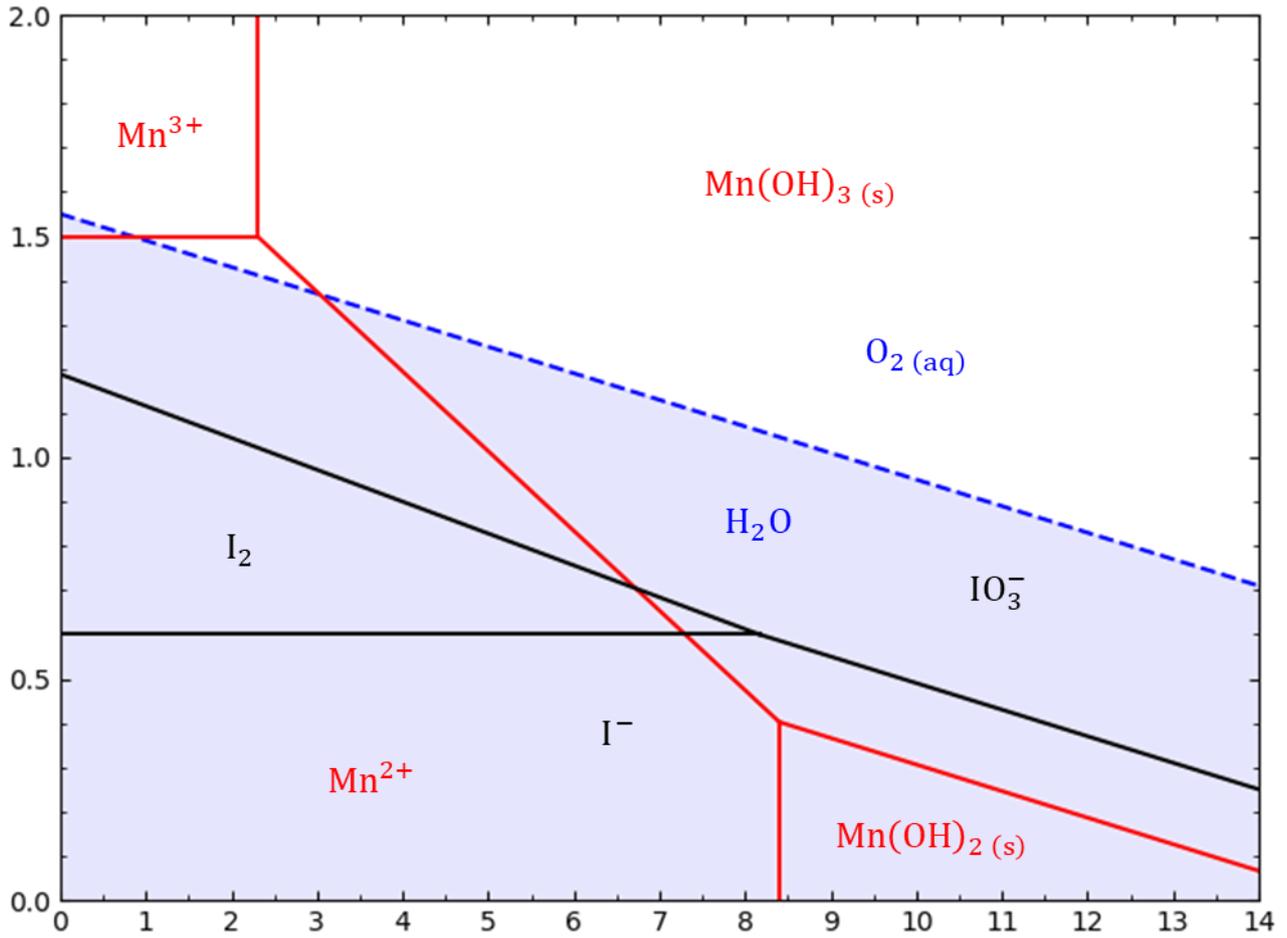
$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Annexe

Diagramme E-pH de l'eau, de l'iode et du manganèse



Remarque : Ce diagramme « prend en compte » la surtension du couple O_2/H_2O , notion qui sera vue l'année prochaine.