

Problème 1 : Dosage du dioxygène dissous : méthode de Winkler

L'eau sous forme liquide est un élément essentiel à la vie telle que nous la connaissonsⁱ. Néanmoins elle doit aussi contenir une quantité suffisante de dioxygène dissous pour réguler la nature de la faune et de la flore.

On étudie dans ce problème une méthode de mesure du taux de $O_2(aq)$ dans l'eau, utilisant du manganèse au degré d'oxydation II.

La figure 1 représente les diagrammes de Pourbaix du manganèse (Mn) et de l'eau. Pour le cas de Mn, les espèces considérées sont :

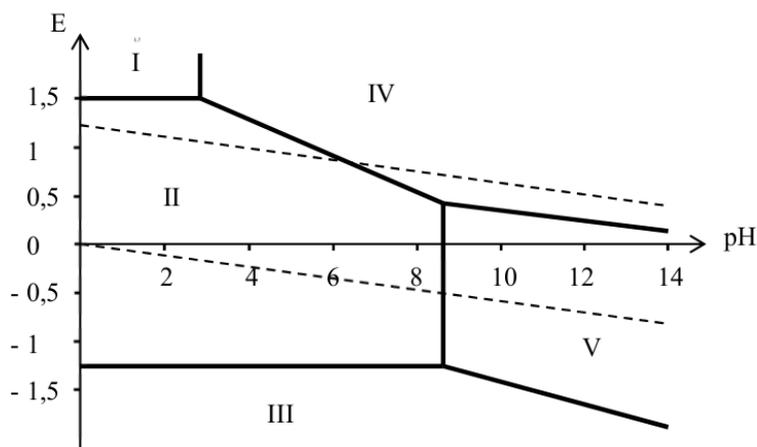
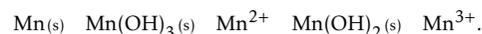


FIGURE 1 – Diagrammes de Pourbaix du manganèse (en traits pleins) et de l'eau (en traits interrompus) à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avec équirépartition de l'élément Mn à la frontière entre les domaines de deux espèces dissoutes. Les potentiels sont donnés en V. Les frontières verticales sont respectivement à $\text{pH} = 2,80$ et $\text{pH} = 8,60$.

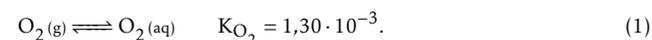
I Étude du diagramme

- I.1. (a) Préciser le nombre d'oxydation de l'élément Mn dans chacune des formes envisagées. En déduire quelles sont les espèces qui correspondent à chacun des domaines numérotés de I à IV. Préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
- (b) Déterminer, par calcul, la pente de la frontière entre les domaines II et IV.
- (c) Déduire du diagramme la valeur du produit de solubilité de $Mn(OH)_2(s)$
- (d) Déduire du diagramme des valeurs approchées des potentiels standard des couples :

i. De tous temps les hommes ont bu de l'eau...

- Mn^{3+}/Mn^{2+}
- $Mn^{2+}/Mn(s)$,
- $Mn(OH)_3(s)/Mn(OH)_2(s)$,

- (e) Préciser en le justifiant brièvement comment se déplaceraient les frontières I-II et II-III si la concentration totale était $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- I.2. (a) Rappeler les deux $\frac{1}{2}$ -équations «rédox» traditionnellement associées à l'eau. En déduire les équations des droites qui délimitent le domaine de stabilité de l'eau, avec la convention habituelle aux frontières : $P(O_2(g)) = 1 \text{ bar}$ et $P(H_2(g)) = 1 \text{ bar}$ à 298 K.
- (b) On s'intéresse dans ce problème au dioxygène dissous $O_2(g)$. On donne la valeur de la constante de l'équilibre de dissolution de $O_2(g)$:



Quelle droite du diagramme de l'eau est modifiée si on s'intéresse à $O_2(aq)$ plutôt qu'à $O_2(g)$. Quelle serait son équation pour une convention de frontière avec $[O_2(aq)] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? On considérera par la suite que les conclusions qualitatives sur les réactions faisant intervenir O_2 sont les mêmes selon qu'on étudie le diagramme avec $O_2(g)$ ou $O_2(aq)$: on utilisera donc le diagramme de la figure 1.

- I.3. (a) Lorsqu'on verse un peu de poudre de manganèse dans de l'eau légèrement acidifiée, on observe un dégagement gazeux. Identifier le gaz.
- (b) Avec la même expérience effectuée en milieu basique (vers $\text{pH} = 11$), on n'observe aucun dégagement gazeux. Proposer une explication sachant que parmi les espèces solides, seul $Mn(s)$ est conducteur.

II Première étape

On remplit de l'eau à doser un flacon de 250 mL. On ajoute environ 4 g de soude $NaOH(s)$ et 2,000(5) g de chlorure de manganèse tétrahydraté $MnCl_2(H_2O)_4$.

- II.1. Écrire le bilan de la réaction chimique entre la soude et le manganèse au degré d'oxydation II. Estimer le pH de la solution obtenue et justifier brièvement que la réaction est totale.
- II.2. Écrire le bilan de la réaction chimique entre le produit de la réaction précédente et le dioxygène dissous dans l'eau. Justifier l'utilisation de la soude.
- II.3. Calculer la constante de cette réaction en utilisant les valeurs de la question I.1d et commenter.
- II.4. Justifier qu'on utilise un flacon comme celui représenté sur la figure ci-contre plutôt qu'une fiole jaugée traditionnelle. Le volume indiqué correspond à un remplissage jusqu'à la limite du rodage du bouchon.

**III Deuxième étape**

On ouvre le flacon après environ 30 min, on verse son contenu dans un erlenmeyer et on ajoute immédiatement un peu d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré et 1,000(5) g d'iode de potassium KI.

- III.1. Sous quelle forme se trouve principalement l'élément Mn après l'addition d'acide sulfurique ? Écrire le bilan de la réaction qu'on observe alors avec les ions iodure I^- . Calculer sa constante en utilisant les valeurs de la question I.1d et commenter.
- III.2. En fait le diiode est peu soluble dans l'eau mais soluble dans une solution contenant des ions iodure. On obtient alors un ion complexe I_3^- . En déduire la véritable équation bilan à prendre en compte. On obtient une solution limpide et de couleur jaune.

IV Troisième étape

On prélève alors un volume $V_0 = 100,0(5)$ mL de cette solution et on la dose par une solution de thio-sulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $c = 1,500(5) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On utilise du thiodène comme indicateur coloré qui prend une teinte bleue en présence de I_2 .

- IV.1. Un dosage effectué en hiver donne un volume à l'équivalence $V_{eq} = 15,3(5)$ mL. Déterminer la concentration en $O_2(aq)$ dissous. On précisera son imprécision relative.
- IV.2. Les quantités de $Mn(Cl)_2$ et KI introduites initialement étaient-elles suffisantes ?
- IV.3. (a) À quelle concentration en $O_2(aq)$ aurait-on pu s'attendre selon l'équation (1) ? Commenter.
(b) Le même dosage effectué en été donne une concentration de $[O_2(aq)] = 4,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ avec une imprécision relative de 3%. Commenter.

Données :

Potentiels standard à 298K : $E^\circ(I_2(aq)/I^-) = 0,620 \text{ V}$; $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,0800 \text{ V}$; $E^\circ(O_2(g)/H_2O) = 1,23 \text{ V}$

Masses molaires : $M(Mn(Cl)_2(H_2O)_4) = 198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(KI) = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(NaOH) = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
On prendra $RT \ln(x)/\mathcal{F} = 0,0590 \log(x)$ et $pK_e = 14,0$.