

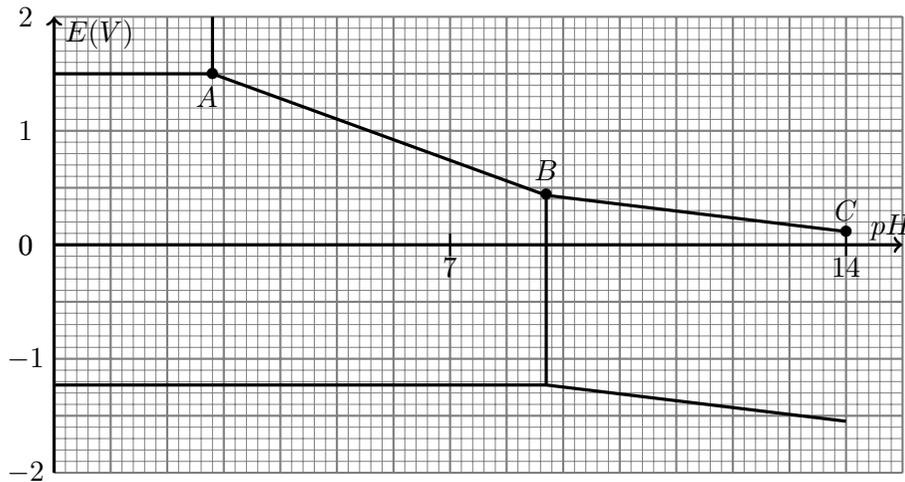
Préparation TP Méthode de Winkler

L'eau a la propriété de dissoudre de nombreux gaz, en particulier le dioxygène, qui joue un rôle crucial dans les processus biologiques comme dans les questions liées à la corrosion.

Ce TD décrit la méthode de Winkler qui permet de déterminer la quantité de dioxygène dissous dans l'eau. Cette étude théorique sera complétée par une séance de TP.

1 Diagramme potentiel-pH du manganèse

Le diagramme ci-dessous est associé aux degrés d'oxydation 0, II et III du manganèse. Il est tracé à 298 K pour une concentration totale en espèces dissoutes $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



Les espèces prises en compte sont :

- ★ degré d'oxydation 0 : $Mn_{(s)}$,
- ★ degré d'oxydation (II) : $Mn_{(aq)}^{2+}$ et $Mn(OH)_{2(s)}$,
- ★ degré d'oxydation (III) : $Mn_{(aq)}^{3+}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$.

1. Préciser les domaines associés à chacune des espèces.
2. À l'aide des données, retrouver les frontières verticales.
3. À l'aide des demi-équations, retrouver les pentes des droites AB et BC du diagramme.

4. En choisissant des activités égales à 1, sauf pour H^+ , ajouter sur le diagramme les droites associées aux couples $O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$ et $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$.

2 Dosage du dioxygène dissous, méthode de Winkler

1. On remplit d'eau un erlenmeyer et on y ajoute 3 g de chlorure de manganèse $MnCl_{2(s)}$ très soluble dans l'eau, ainsi que quelques pastilles de soude. On bouche l'erlenmeyer au ras du ménisque.
 - (a) Écrire l'équation de l'action de la soude sur le chlorure de manganèse.
 - (b) Écrire l'équation de l'action du dioxygène dissous sur le précipité obtenu.
 - (c) Expliquer la nécessité de se placer en milieu basique pour réduire le dioxygène.
2. Après passage en milieu acide (pH=1), on ajoute 4 g d'iodure de potassium.
 - (a) Écrire l'équation de l'action de l'acide, puis celle correspondant à l'action des ions iodure I^- .
 - (b) Pourquoi faut-il passer en milieu acide ? Quelle est alors la couleur de la solution ?
3. On prélève $V_0 = 50 \text{ mL}$ de la solution dont on dose le diiode apparu par du thiosulfate de sodium de concentration $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en soluté apporté. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_E = 5,0 \text{ mL}$.
 - (a) Déterminer la réaction de dosage et montrer qu'elle peut bien servir de support à un dosage. Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction.
 - (b) En déduire la concentration en mol.L^{-1} du dioxygène dissous dans l'eau.
 - (c) Les masses de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium ont-elles besoin d'être connues avec précision ?

Données :

$$pK_{s1}(Mn(OH)_{2(s)}) = 12,7, \quad pK_{s2}(Mn(OH)_{3(s)}) = 35,7$$

$$E^\circ(Mn^{2+}/Mn) = -1,17 \text{ V}; \quad E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}; \quad E^\circ(Mn^{3+}/Mn^{2+}) = 1,50 \text{ V};$$

$$E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}.$$