

# Méthode de Winkler

Lucie Marpoux, complétée par Léo

## 1 Bibliographie

- JFLM P77
- Fiche Marion Mélanie

## 2 Matériel et réactifs

Matériel :

- Grand cristallisoir
- Erlen de 250 mL et bouchon
- Pipette de 50 mL
- Burette
- Agitateur magnétique

Réactif :

- Pastille de soude
- Chlorure de manganèse (solide)
- Solution d'acide sulfurique 9 mol/L
- Iodure de potassium (solide)
- Solution de thiosulfate de sodium ( $10^{-3}$  mol/L)
- Empois d'amidon

## 3 Protocole et explication

**Etape 1** Placer dans un cristallisoir un erlenmeyer de 250 mL d'eau à analyser, avec un barreau magnétique, remplie à ras bord. Ajouter environ 700 mg de soude et 2 g de chlorure de manganèse (solide) ( $Mn^{2+}$ ). On forme alors  $Mn(OH)_2$ . Boucher rapidement sans emprisonner d'air (sinon excès d' $O_2$  dosé) Agiter pendant 30 minutes. Cinétique lente car concentrations faibles Un solide brun apparaît, c'est  $Mn(OH)_3$

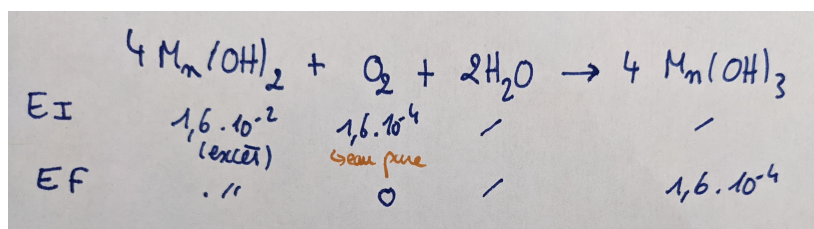


FIGURE 1

**Etape 2** On ouvre l'erlen et on ajoute rapidement de l'acide sulfurique à 9 mol/L jusqu'à  $pH < 7$ . Faire vite à nouveau pour éviter le dioxygène de l'air de se dissoudre

A  $pH < 7$  les hydroxydes se redissolvent, on retrouve les  $Mn^{2+}$  restant et les  $Mn^{3+}$  oxydés

On se met à  $pH < 7$  pour pouvoir oxyder I- en  $I_2$ . De plus, le dioxygène de l'air qui se dissous alors dans l'eau n'oxyde plus  $Mn(II)$

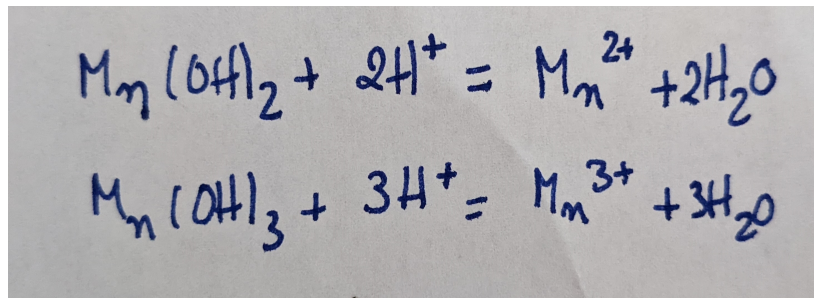


FIGURE 2

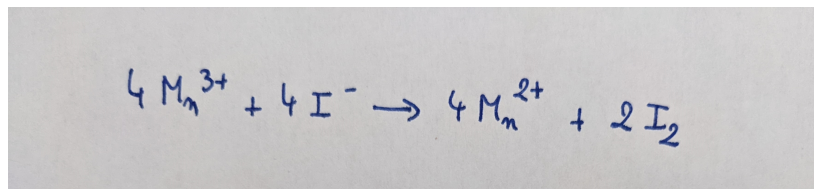


FIGURE 3

**Etape 3** Ajouter 3g de KI. Agiter. La coloration brune doit disparaître complètement Mn(III) est alors réduit par l'excès de I- suivant l'équation :  $4\text{Mn}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow 4\text{Mn}^{2+} + 2\text{I}_2$

Pipetter exactement  $V_0=50,0$  mL de cette solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $10^{-3}$  mol/L. Ajouter de l'empois d'amidon quand la couleur devient trop clair.

La réaction de dosage est :  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

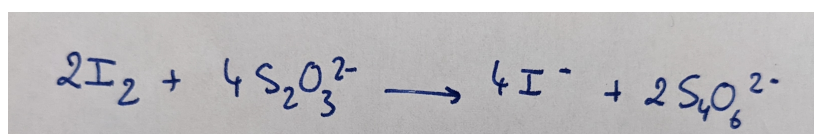


FIGURE 4

## 4 Interprétation et réactions

**Etape 1**  $4\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

Pour une eau pure on a 5mg/L d'O<sub>2</sub> dissous (d'où les valeurs de la figure 1)

Parcours suivi :

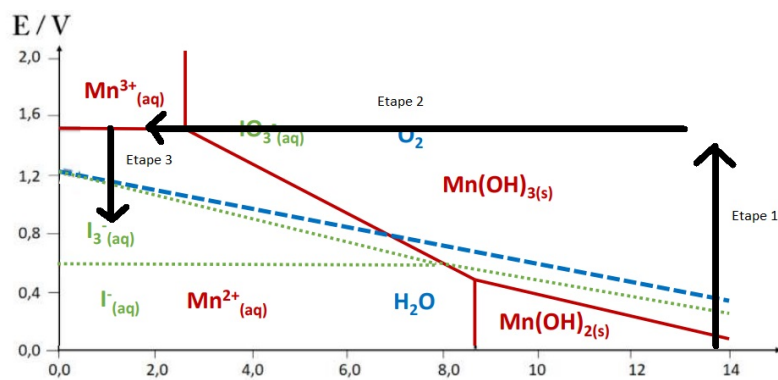


FIGURE 5

**Dosage** On a donc :  $n_{\text{O}_2} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]V_{eq}}{4}$

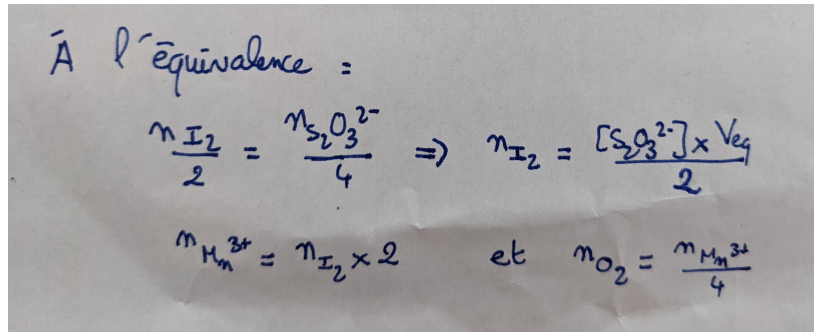


FIGURE 6

$$[O_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{eq}}{4V_o}$$

$$[O_2]_{massique} = [O_2]M_{O_2}$$

## 5 Données

Potentiels redox des couples mis en jeu à pH=0 :

- Mn(III)/Mn(II) : 1,51 V/ESH
- O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : 1,23 V/ESH
- I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> : 0,54 V/ESH

Masse molaire : Chlorure de manganèse : 125,8 g/mol O<sub>2</sub> : 32 g/mol

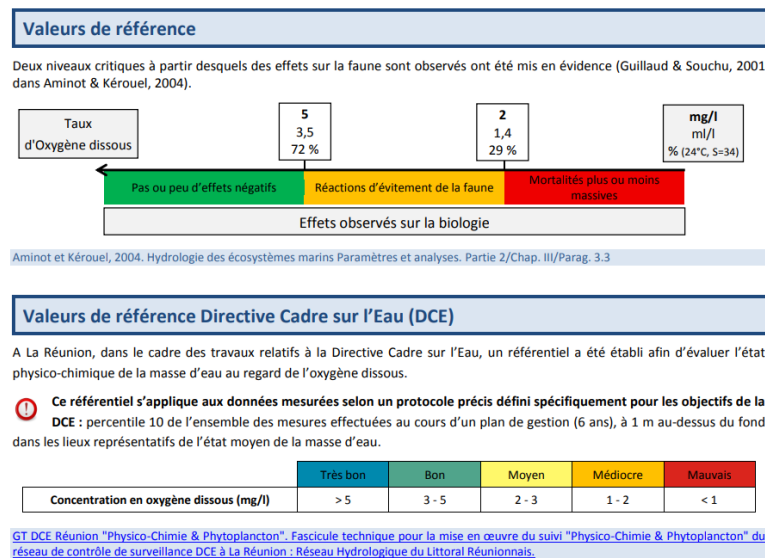


FIGURE 7

## 6 Remarques

A 25 °C, la solubilité de O<sub>2</sub> est de 8,4 mg/L (elle diminue avec la température)

Attention! Le dosage d'une eau du robinet traitée au chlore peut être faussée en raison de l'oxydation des ions iodure par les composés chlorés oxydants contenus dans l'eau, le diiode alors formé étant également dosé.

Le dosage direct de O<sub>2</sub> par I<sup>-</sup> n'est pas possible car la réaction est trop lente (et il n'est alors pas possible d'empêcher l'air de fausser le dosage)

## 7 Questions

- Interet ? Potentiel pH et permet de conclure sur qualité de l'eau

- Que pour licence de chimie ou + vaste ? Environnement, biologie, biologie marine...
- Cristallisateur pourquoi ? Ça déborde
- Pourquoi ? Pour ne pas avoir de  $O_2$  de l'air
- Comment choisir la masse de  $Mn^{2+}$  à ajouter ? Connait des gammes
- Acide sulfurique à 9M, problème avec élèves ? En licence ça va
- Pourquoi bosser sous hotte avec acide concentré ?
- Problème d'être moins concentré ? On arrive pas à  $pH=2$
- Méthodes concurrentes ? Oui : électrode de Kark/amperométrie (on fait deux points ; un saturé en  $O_2$  et l'autre sans  $O_2$  et on fait un point avec la solution). Ici but péda et toujours utilisé
- Pourquoi connaître la quantité de  $O_2$  dans l'eau ? Pollution, eutrophisation (bactérie consomme du  $O_2$ )
- Phénomène de raréfaction de  $O_2$  dans l'eau ? Désoxygénation
- Exemples d'endroit où ça se constate ? Phénomène récent ? Oui rivière polluée