

Méthode de Winkler

Lucie Marpaux

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 environs 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 apparait, c'est $Mn(OH)_3$

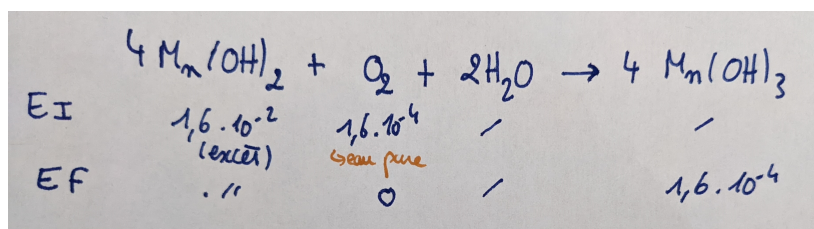


FIGURE 1

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 I₂. De plus, le dioxygène de l'air qui se dissous alors dans l'eau n'oxyde plus Mn(II)

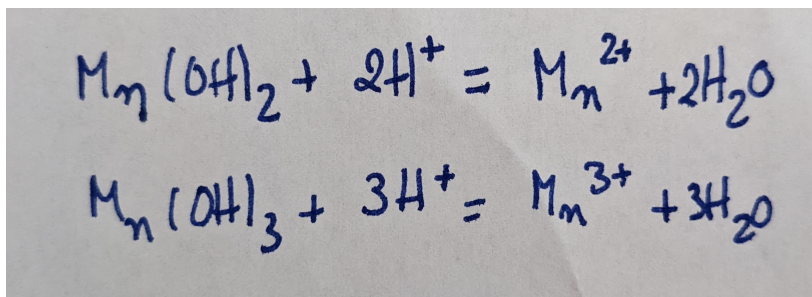


FIGURE 2

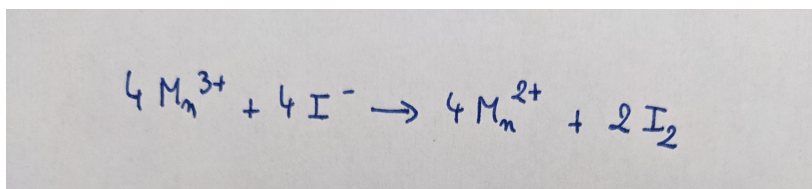


FIGURE 3

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 V₀=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 : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

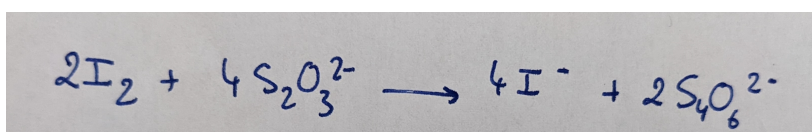


FIGURE 4

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'O₂ dissous (d'où les valeurs de la figure 1)

Parcours suivi :

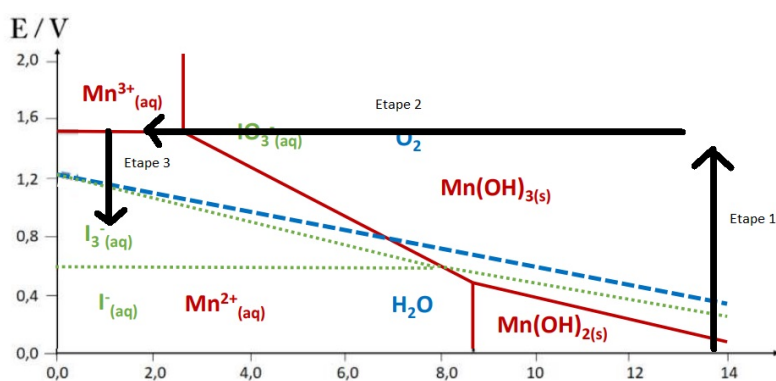


FIGURE 5

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

À l'équivalence :

$$\frac{n_{I_2}}{2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{4} \Rightarrow n_{I_2} = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_{eq}}{2}$$

$$n_{Mn^{3+}} = n_{I_2} \times 2 \quad \text{et} \quad n_{O_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{4}$$

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

— O₂/H₂O : 1,23 V/ESH

— I₂/I⁻ : 0,54 V/ESH

Masse molaire : Chlorure de manganèse : 125,8 g/mol O₂ : 32 g/mol

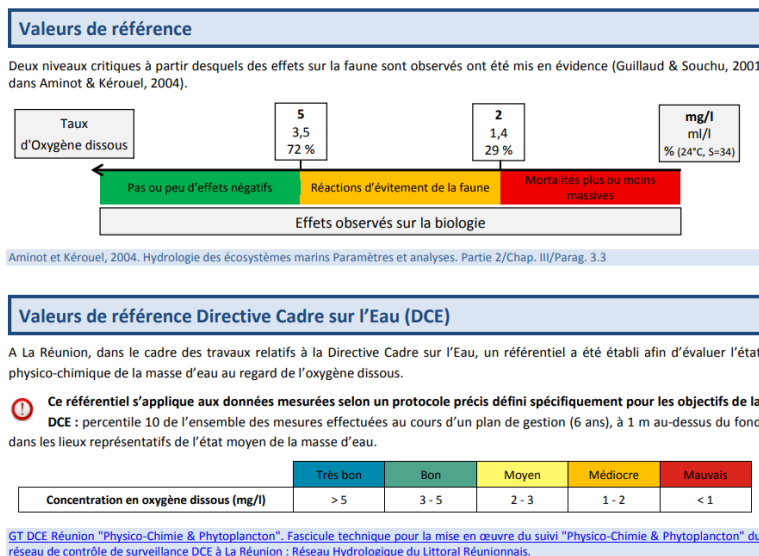


FIGURE 7

6 Remarques

A 25 °C, la solubilité de O₂ 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 O₂ par I⁻ 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...
- Cristalliseur pourquoi ? Ca 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 : electrode 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