

(eau potable, analyses)

## **Détermination de la teneur en oxygène dissous dans l'eau du robinet.**

La plupart des animaux et des organismes vivant dans l'eau ne peuvent pas survivre sans la présence de l'oxygène dissous. La concentration minimale concernant les poissons (valeur critique) est 4 mg/L. On a des valeurs plus basses pour les bactéries plus résistantes que les poissons.

La teneur en oxygène dissous peut être mesurée par **méthode électrochimique grâce à un oxymètre.**

Une autre méthode colorimétrique est proposée : la méthode de Winkler.

Nous réaliserons les deux techniques et nous testerons tout simplement l'eau du robinet du laboratoire.

On consultera par la suite le doc.4 p 37 afin de conclure clairement.

### **Méthode de Winkler :**

#### **1) commentons ensemble le diagramme potentiel pH**

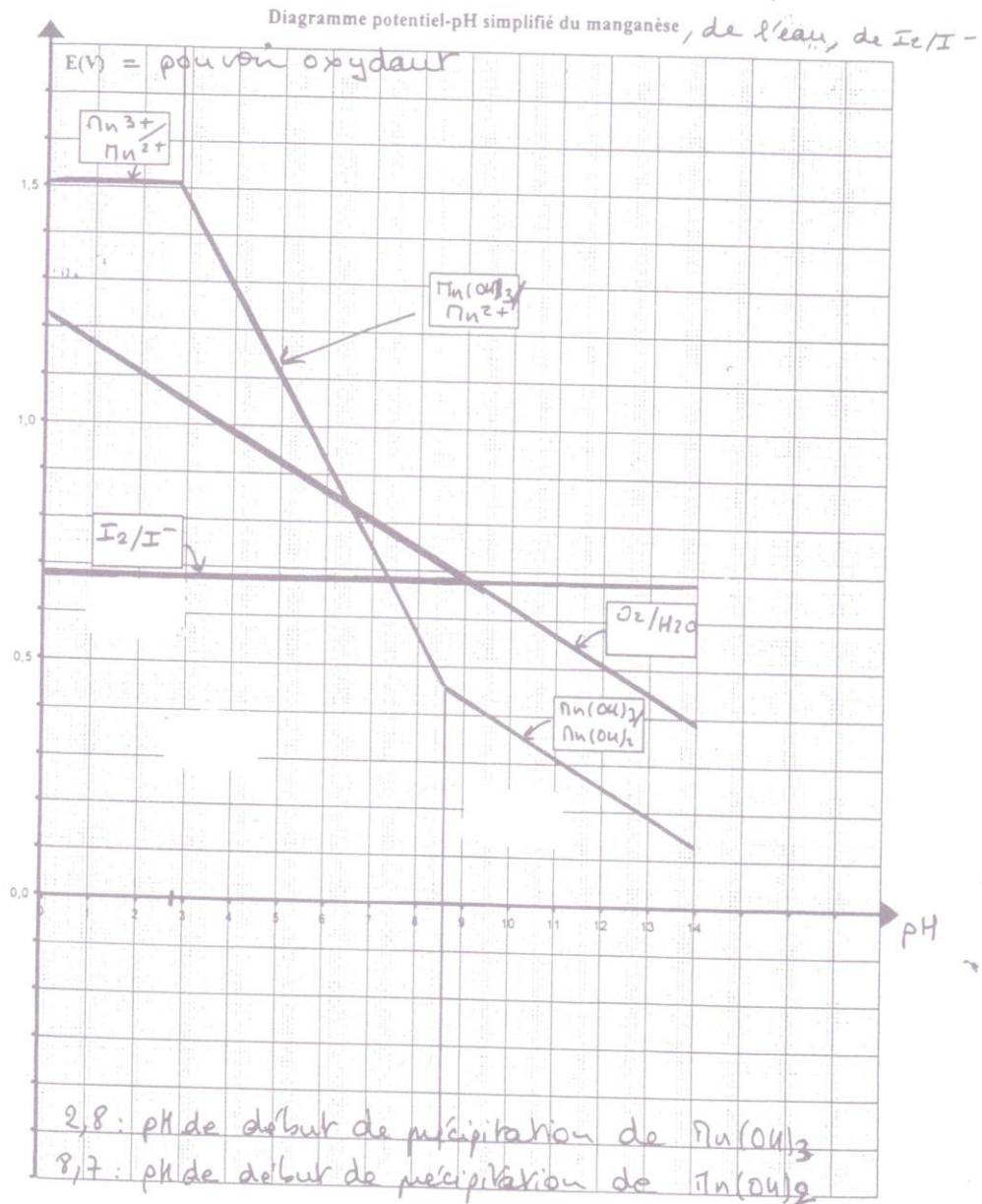
#### **2) La manipulation**

- Peser un erlenmeyer de 250 mL rodé avec son bouchon.
- Remplir à ras bord l'erlenmeyer et le boucher. Sécher l'extérieur et repeser. En déduire le volume d'eau  $V$  que contient l'erlenmeyer. On prendra la masse volumique de l'eau  $\rho = 1\text{g/mL}$ . (si vous avez d'autres méthodes de détermination de  $V_{\text{erlen}}$ , allez-y, proposez !)
- **En mettant des gants et des lunettes de sécurité**, remplir à ras bord l'erlenmeyer avec l'eau à étudier.
- Rajouter environ 2 g de chlorure manganéux  $\text{MnCl}_2$  solide (*rôle ?*) puis 3 pastilles de soude  $\text{NaOH}_{(s)}$  (*rôle ?*). Reboucher alors l'erlenmeyer en vous plaçant au-dessus d'un évier (cela déborde un peu c'est normal).
- Agiter vigoureusement de temps en temps en maintenant fermement le bouchon et ceci pendant 10 minutes.
- Ajouter alors 15 gouttes d'acide sulfurique concentré (*rôle ?*). Reboucher et agiter à nouveau pour homogénéiser. Vérifier au papier pH que  $\text{pH} < 2$ .
- Ajouter alors environ 3 g d'iodure de potassium KI solide (*rôle ?*). Introduire un barreau aimanté et homogénéiser.
- Transvaser la **totalité** de cette solution dans un bécher de 500 mL. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon et doser (*Quelle espèce chimique ?*) par une solution d'ions thiosulfate à  $C_t = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
Soit  $V_{\text{IE}}$  le volume de solution de thiosulfate versé à l'équivalence (observation de la décoloration complète)

## Principe et exploitation des résultats :

Le diagramme fourni correspond au **pouvoir oxydant E** des couples  $O_2/H_2O$ ,  $I_2/I^-$ ,  $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_3/Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  en fonction du pH.

**Pour qu'un oxydant 1 réagisse sur un réducteur 2 d'un autre couple il faut que  $E_1 > E_2$ .** (voir illustration expérimentale pendant la séance...)



Une fois la manipulation réalisée, on procèdera à une mesure directe à l'oxymètre (voir principe de fonctionnement en annexe 2)

## Questions

- 1. Expliquer tous les « rôles » évoqués dans le protocole et indiquer quelle est l'espèce dosée par l'ion thiosulfate.**
2. Dans un volume V d'eau contenant de l'oxygène dissous, on mélange des ions  $\text{Mn}^{2+}$  avec des ions hydroxydes  $\text{HO}^-$ . Les ions manganoux  $\text{Mn}^{2+}$  précipitent sous forme d'hydroxyde  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .  
Ecrire l'équation de réaction correspondante.
3. A  $\text{pH} = 13$ , le manganèse dans l'eau est sous la forme  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . Vérifier à l'aide du diagramme que l'oxygène dissous dans l'eau peut oxyder  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  en  $\text{Mn}(\text{OH})_3$
4. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .
5. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$
6. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  par  $\text{O}_2$  dissous
7. Si on se place ensuite en milieu acide vers  $\text{pH} = 2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  est transformé en  $\text{Mn}^{3+}$  sous l'action des ions oxonium. Ecrire l'équation de réaction
8. Montrer que  $\text{Mn}^{3+}$  formé peut oxyder  $\text{I}^-$  en  $\text{I}_2$  en étant transformé lui-même en  $\text{Mn}^{2+}$ .
9. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$
10. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$
11. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de  $\text{I}^-$  par  $\text{Mn}^{3+}$
12. Le manganèse est introduit en excès par rapport à l'oxygène présent dans la solution. Quelle relation peut-on alors écrire entre la quantité de matière de  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  formé et  $n\text{O}_2$  présent au départ.
13. Quelle est la relation entre la quantité de matière de  $\text{Mn}^{3+}$  formée après introduction de l'acide sulfurique en excès et la quantité de matière de  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ .
14.  $\text{I}^-$  est introduit en excès par rapport à  $\text{Mn}^{3+}$  présent. Quelle est alors la relation entre la quantité de diiode formé et la quantité de dioxygène du départ.
15. On dose alors le diiode formé par colorimétrie par le thiosulfate de sodium.  
Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
16. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.
17. Quelle est la relation entre la quantité de matière de  $\text{I}_2$  dosée et de la quantité de matière de thiosulfate ajoutée à l'équivalence.
18. En déduire une relation entre le volume équivalent  $V_t$ , la concentration en thiosulfate  $C_t$  et la quantité de matière de dioxygène dissous présent dans le volume V d'eau du départ
19. Quelle la concentration massique en mg de dioxygène /L de l'eau de départ sachant que  $M(\text{O}_2) = 32\text{g/mol}$ . A quelle classe de qualité appartient l'eau analysée ? (voir tableau fourni)

## Annexe 1 : correction des questions pour la partie Winkler

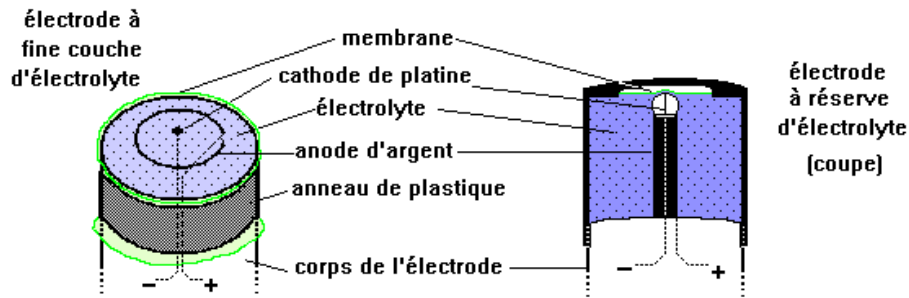
- Dans un volume  $V$  d'eau contenant de l'oxygène dissous, on mélange des ions  $Mn^{2+}$  avec des ions hydroxydes  $HO^-$ . Les ions manganés Mn<sup>2+</sup> précipitent sous forme d'hydroxyde  $Mn(OH)_2$ .  
Ecrire l'équation de réaction correspondante.  
$$Mn^{2+} + HO^- \rightarrow Mn(OH)_2$$

A  $pH = 13$ , le manganèse dans l'eau est sous la forme  $Mn(OH)_2$ . Vérifier à l'aide du diagramme que l'oxygène dissous dans l'eau peut oxyder  $Mn(OH)_2$  en  $Mn(OH)_3$   
 $E_{O_2/H_2O} > E_{Mn(OH)_3/Mn(OH)_2}$  à  $pH = 13$
- Ecrire la demi-équation redox du couple  $O_2/H_2O$ .  
$$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2 H_2O$$
- Ecrire la demi-équation redox du couple  $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$ .  
$$Mn(OH)_3 + e^- + H^+ \rightarrow Mn(OH)_2 + H_2O$$
- Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de  $Mn(OH)_2$  par  $O_2$  dissous  
$$O_2 + 2 H_2O + 4Mn(OH)_2 \rightarrow 4Mn(OH)_3$$
- Si on se place ensuite en milieu acide vers  $pH = 2$ ,  $Mn(OH)_3$  est transformé en  $Mn^{3+}$  sous l'action des ions oxonium. Ecrire l'équation de réaction  
$$Mn(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Mn^{3+} + 3H_2O$$
- Montrer que  $Mn^{3+}$  formé peut oxyder  $I^-$  en  $I_2$  en étant transformé lui-même en  $Mn^{2+}$  sachant que  $E_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = 1.51V$  et  $E_{I_2/I^-} = 0.62V$   
$$E_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} \text{ supérieur à } E_{I_2/I^-}$$

Ecrire la demi-équation redox du couple  $I_2/I^-$   
$$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$$
- Ecrire la demi-équation redox du couple  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$   
$$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$$
- Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de  $I^-$  par  $Mn^{3+}$   
$$2 Mn^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Mn^{2+} + I_2$$
- Le manganèse est introduit en excès par rapport à l'oxygène présent dans la solution. Quelle relation peut-on alors écrire entre la quantité de matière de  $Mn(OH)_3$  formé et  $n_{O_2}$  présent au départ.  
$$4n_{O_2} = n_{Mn(OH)_3}$$
- Quelle est la relation entre la quantité de matière de  $Mn^{3+}$  formée après introduction de l'acide sulfurique en excès et la quantité de matière de  $Mn(OH)_3$ .  
$$n_{Mn^{3+}} = n_{Mn(OH)_3}$$
- $I^-$  est introduit en excès par rapport à  $Mn^{3+}$  présent. Quelle est alors la relation entre la quantité de diiode formé et la quantité de dioxygène du départ.  
$$n_{I_2} = 2n_{O_2}$$
- On dose alors le diiode formé par colorimétrie par le thiosulfate de sodium.  
Ecrire la demi-équation redox du couple  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$   
$$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$$
- Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.  
$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$
- Quelle est la relation entre la quantité de matière de  $I_2$  dosée et de la quantité de matière de thiosulfate ajoutée à l'équivalence.  
$$2n_{I_2} = n_E S_2O_3^{2-}$$
- En déduire une relation entre le volume équivalent  $V_E$ , la concentration en thiosulfate  $C_t$  et la quantité de matière de dioxygène dissous présent dans le volume  $V$  d'eau du départ  
$$n_{O_2} = C_t V_E / 4$$
- Quelle est la concentration massique en mg de dioxygène /L de l'eau de départ sachant que  $M(O_2) = 32g/mol$ . A quelle classe de qualité appartient l'eau analysée ? (voir tableau fourni)  
$$C_m = M_{O_2} \times C_t V_E / (4V)$$

## Annexe 2 : principe de l'électrode oxymétrique

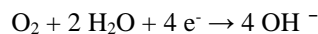
Les oxymètres à **sonde polarographique** (ou électrode) sont plus souvent utilisées pour l'ExAO. L'électrode à oxygène (électrode de Clark) est formée d'une cathode de platine et d'une anode d'argent entre lesquelles on impose une différence de potentiel de 0,7 V.



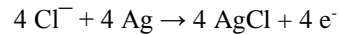
On se rappelle que lorsque le courant électrique circule dans un tel dispositif, les porteurs de charge ne peuvent pas être des électrons dans l'électrolyte, mais des ions, alors que dans le circuit électrique extérieur, c'est le contraire : pas de circulation d'ions possible, les porteurs de charge sont des électrons.

Tout va donc se jouer aux deux électrodes sous l'influence de la tension (ddp) imposée : un courant pourra circuler dans le dispositif à condition qu'aux électrodes soit réalisés des processus permettant la libération d'électrons d'un côté et la fixation d'électrons de l'autre. (*voir schéma pendant la séance*)

Sur l'électrode de platine (cathode), l'oxygène dissous dans la solution de  $(K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$  est réduit en eau (plus précisément en ion hydroxyde) suivant la réaction dont la demi-équation est donnée ci-dessous :



Au contact de l'anode d'argent a lieu une autre réaction :



(on reconnaît une oxydation de Ag en  $Ag^+$  aussitôt associé aux ions  $Cl^-$  de la solution électrolytique pour former  $AgCl_{(s)}$ )

De tout cela résulte un courant très faible, proportionnel à la concentration en dioxygène du milieu dans lequel baigne l'électrode. C'est ce courant qui est amplifié et mesuré.

Comment est-on certain que c'est bien  $O_{2(aq)}$  qui est réduit à la surface de la cathode et pas un autre espèce ?

***Parce qu'il y a une membrane !!***

Une membrane de Téflon (hydrophobe), perméable au dioxygène mais imperméable à l'eau et aux ions dissous isole la solution de  $(K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$  du milieu d'expérience. La mesure se fait donc sous la membrane, dans l'électrolyte.

Comme **l'électrode consomme un peu de dioxygène**, la concentration qui est mesurée dépend de la vitesse de renouvellement du dioxygène sous la membrane. Cette concentration dépend de la teneur en dioxygène du milieu où se trouve l'extrémité de l'électrode mais aussi de la vitesse de diffusion de ce gaz au travers de la membrane.

C'est pour cela que l'agitation du milieu modifie la valeur mesurée. **Plus l'agitation est grande**, plus la diffusion est rapide, et **plus la valeur mesurée est élevée**.

**La température** modifie elle aussi la diffusion des gaz et **fait ainsi dériver la mesure** si celle-ci n'est pas corrigée de manière synchrone. La plupart des électrodes dites "compensées en température" ont une correction qui n'est pas bien synchronisée avec la dérive. Cette correction n'est parfois efficace qu'au bout de quelques minutes. Il faut donc toujours faire un témoin lorsque l'on ne travaille pas à température ambiante.

*Remarque : pour l'électrode Schott, l'électrolyte n'est pas du  $(K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$  mais une solution de phosphate de sodium  $(3Na^+_{(aq)} + PO_4^{3-}_{(aq)})$ .*