

| Titration du dioxygène dissous dans l'eau du réseau | | 3 F.16 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Durée : Préparation 30 min Manipulation 10 min ¹ | | Bibliographie : [45] [53] [72] [73] [82] |
| Prérequis Savoir : - effectuer une pesée ; - faire un titrage avec indicateur de fin de réaction ; - exploiter un diagramme $E = f(\text{pH})$. | Objectifs - Déterminer la solubilité du dioxygène dans l'eau ; - évaluer la qualité d'une eau. | Thème d'enseignement - Dosages indirects ; - iodométrie ; - diagrammes $E = f(\text{pH})$. |
| Matériel 3 A + : erlen de 250 mL, avec bouchon cristallin | Réactifs MnSO_4 , 4 H_2O , sulfate de manganèse, ~ 0,5 g,  NaOH , hydroxyde de sodium, 0,5 g,  H_2SO_4 à ~ 9 mol·L ⁻¹ , ~ 2 mL,  KI , iodure de potassium, ~ 0,2 g, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 H_2O , thiosulfate de sodium, ~ 0,3 g KIO_3 , iodate de potassium à ~ 3,0 10 ⁻³ mol·L ⁻¹ empois d'amidon | |
| Principe En milieu très basique, le dioxygène dissous dans l'eau oxyde les ions Mn^{2+} . Lorsque l'on revient en milieu acide, les ions Mn^{3+} formés au cours de la première étape oxydent les ions iodure. On dose le diiode ainsi formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de titre connu. Les différentes réactions mises en jeu sont données dans les compléments théoriques. Les coefficients stœchiométriques des réactions successives sont tels que 1 mole de dioxygène correspond à 4 moles d'ions thiosulfate. | | |
| Mode opératoire ² a) Préparation de 100 mL de solution à 0,012 mol·L⁻¹ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   Peser environ exactement 0,300 g de thiosulfate de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 H_2O et préparer la solution en fiole jaugée de 100,0 mL. Préparer ensuite une solution à 3,00 10 ⁻³ mol·L ⁻¹ par dilution précise de 25,0 mL de la solution précédente dans 100,0 mL. b) Étalonnage de la solution « mère » de thiosulfate   Appliquer le mode opératoire de la fiche 3 B. 3 (p. 127) en utilisant une solution à 3,0 10 ⁻³ mol·L ⁻¹ d'iodate de potassium. | | |

¹ En ne réalisant que la fin du protocole et le dosage par le thiosulfate de l'iode formé.

² Après avoir testé les différents protocoles proposés dans la littérature, c'est celui figurant dans Vogel (p. 473-4) qui a été adopté, tout en y apportant quelques modifications. Il est par exemple utilisé par le SOMLIT (Service d'Observation en Milieu LIToral).

de du titrage.
d'utiliser un
dans ce cas

inate libre en

luorescéinate
du précipité

c) Titrage de l'oxygène dissous dans l'eau du réseau  

Mettre un barreau aimanté dans un erlen de 250 mL et ajouter 0,5 g de sulfate de manganèse, 0,5 g d'hydroxyde de sodium et 0,2 g d'iodure de potassium puis le remplir totalement avec l'eau à analyser. Boucher sans emprisonner la moindre bulle d'air¹. Agiter pendant environ 30 minutes.

Ajouter 5 mL de solution à 9 mol·L⁻¹ d'acide sulfurique et poursuivre l'agitation jusqu'à ce que le contenu de l'erlen soit *parfaitement limpide*.

Prélever alors 25,0 mL dans l'erlen (pipette jaugée) et titrer avec la solution diluée de thiosulfate contenue dans la burette. Ajouter environ 1 ml de solution d'empois d'amidon (ou de thiodène®) lorsque la solution est « jaune paille » car le point de fin de titrage est un peu difficile à voir. La disparition de la couleur bleue du complexe iode-amidon est plus nette. *Si, après un moment, la coloration bleue réapparaît ne pas ajouter de thiosulfate* : voir compléments pratiques.

d) détermination de la solubilité du dioxygène dans l'eau

Faire barboter de l'air comprimé dans 500 mL d'eau distillée pendant environ 20 min (en notant la température). Effectuer le titrage du dioxygène dissous comme au paragraphe précédent.



Compléments théoriques

L'oxydation (par des bactéries) des matières organiques présentes dans une eau consomme du dioxygène. La qualité d'une eau est donc liée à la quantité de dioxygène qu'elle contient. S'il s'agit de l'eau d'une rivière, par exemple, cela conditionne la nature des espèces aquatiques qui peuvent y survivre.

Le tableau 3 F.16a rappelle le classement de la qualité des eaux et le taux d'oxygène dissous qui lui est associé.

Tab. 3 F.16a : potabilité des eaux²

| numérotation | 1A | 1B | 2 | 3 |
|---------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------|
| classement | eau d'excellente qualité | Eau potable | Eau industrielle | Eau médiocre |
| Usages souhaitables | Tous usages | Industrie alimentaire, abreuvement des animaux, pisciculture, baignade. | irrigation | Navigation, refroidissement |
| $t_{(O_2)} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $t > 7$ | $5 < t < 7$ | $3 < t < 5$ | $t < 3$ |

D'autre part, la teneur en dioxygène dissous est fonction de la température. Dans le tableau 3 F.16b sont regroupées quelques valeurs de la solubilité du dioxygène en fonction de la température, solubilité exprimée aussi bien en mmol·L⁻¹ qu'en mg·L⁻¹.

Tab. 3 F.16b : concentration du dioxygène dans l'eau en fonction de la température.

| T/°C | 0 | 10 | 15 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 30 | 50 |
|--------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|
| $[O_2] / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ³ | 0,442 | 0,341 | 0,305 | | | 0,276 | | | | | | 0,230 | |
| $[O_2] / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ⁴ | 14,6 | 11,3 | 10,2 | 9,6 | 9,4 | 9,2 | 9,0 | 8,9 | 8,7 | 8,6 | 8,4 | 7,6 | 5,6 |

¹ C'est peut-être la phase la plus délicate du dosage...

² Selon [80], p. 86 et [45], p. 297.

³ À saturation, selon sujet, agrégation interne, 2004.

⁴ Selon [101], p. 23, sous une pression de 101 MPa.

de manganèse, 0,5 g
lement avec l'eau à
iron 30 minutes.

on jusqu'à ce que le

diluée de thiosulfate
n (ou de thiodène®)
u difficile à voir. La
près un moment, la
ratiques.

20 min (en notant la
récédent.

e eau consomme du
e contient. S'il s'agit
atiques qui peuvent y

ygène dissous qui lui

| |
|--------------------------------|
| 3 |
| Eau médiocre |
| Navigation, refroidissement |
| t < 3 |

ns le tableau 3 F.16b
n de la température,

mpérature.

| | | |
|-----|-------|-----|
| 25 | 30 | 50 |
| | 0,230 | |
| 6,4 | 7,6 | 5,6 |

La méthode de WINKLER est l'une des méthodes utilisée pour le titrage du dioxygène dissous. La succession des réactions mises en œuvre au cours de ce titrage s'explique en considérant la position relative des différentes espèces sur un diagramme simplifié $E = f(\text{pH})$, pour tous les éléments impliqués, manganèse, oxygène et iode.

Les concentrations en soluté apporté dans le mélange sont, pour le manganèse, $\sim 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pour l'iodure, $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À la température de 20 °C, la quantité d'oxygène dissous serait de $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ([101], p. 23).

Diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié du manganèse

Seules sont considérées les espèces intervenant dans la méthode de WINKLER à savoir, d'une part, les ions manganèse(II) et manganèse (III), d'autre part, les espèces insolubles $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ (ou Mn_2O_3 hydraté).

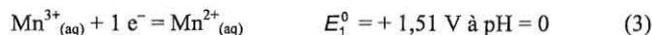
Leur précipitation dépend du pH et de la concentration en ions manganèse(II) et manganèse(III) initiales. Le tracé est en tout point semblable à celui décrit p. 38 pour le fer aussi ne donnerons nous pas le détail des calculs qui permettent de l'établir. Le manganèse participe à deux équilibres de solubilité¹ :



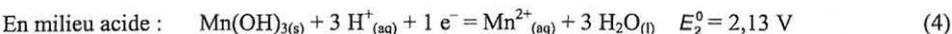
Le solide $\text{Mn}(\text{OH})_3$ apparaît à $\text{pH}_1 = 2,7$. On calcule de la même façon le pH de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$: $\text{pH}_2 = 8,65$.

La valeur de pH_1 est indépendante de tout couple rédox. D'où, sur la figure 3 F.16a, la droite verticale a, dont la **position varie avec la concentration** choisie pour effectuer le tracé. De même, la valeur de pH_2 (indépendante de tout couple rédox) constitue la frontière entre les domaines de prédominance de $\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$ et de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ (droite verticale b sur la même figure).

En ce qui concerne les couples redox, on considère :



E_1 est indépendant du pH, ce qui se traduit (figure 3 F.16a) par un segment horizontal, 1, dans le domaine $0 \leq \text{pH} \leq 2,8$.



Équation de la droite 2 (figure 3 F.16a) : $E_2 = 2,01 - 0,18 \text{ pH}$

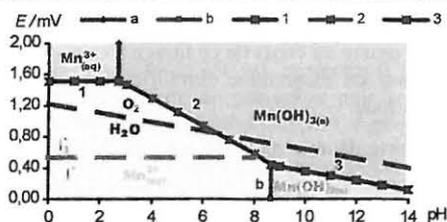


Équation de la droite 3 (figure 3 F.16a) : $E_3 = 0,98 - 0,06 \text{ pH}$

Pour comprendre la mise en œuvre de la méthode, il convient de rajouter sur le diagramme les frontières correspondant aux couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (voir figure 1 .8d, p. 37) et $\text{I}_2/\text{I}_3^{-}$ (fig. 1 .8f, p. 43).

D'où la représentation (figure 3 F.16a) du diagramme $E = f(\text{pH})$ simplifié à la présence des seules espèces (des éléments manganèse, oxygène et iode) mises en jeu lors du titrage considéré.

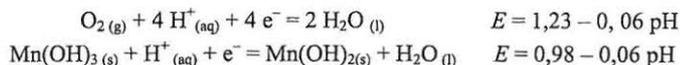
¹ Selon [25], p. 227.

Fig. 3 F.16a : diagramme $E=f(\text{pH})$ simplifié du manganèse pour $C_0 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

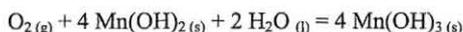
Analyse du protocole expérimental

La première partie de la manipulation consiste à agiter (vigoureusement) le dioxygène dissous dans l'eau étudiée, en présence d'ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ en milieu basique.

En présence d'ions HO^- les ions manganèse(II) précipitent sous forme d'hydroxyde. Les couples mis en jeu sont :



La position des frontières entre les couples, $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ d'une part, $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ d'autre part, montre que la réaction thermodynamiquement possible est :



On observe le précipité brun orangé d'hydroxyde de manganèse(III). Le pH est supérieur à 8,65 : il n'est donc pas gênant d'avoir des ions iodure dans le milieu (frontière $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ au dessus de la frontière $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$).

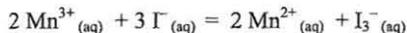
Par contre la réaction, (solide-gaz) est lente aussi est-il nécessaire d'agiter et d'attendre assez longtemps pour être sûr que tout le dioxygène dissous ait réagi.

L'addition de la solution d'acide sulfurique acidifie le milieu : il y a redissolution du précipité.

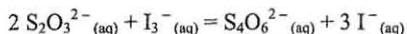
Si la quantité d'acide a été suffisante ($\text{pH} < 2,8$), il y a en présence des ions $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ (réducteurs du couple I_2 / I^-) et des ions Mn^{3+} (oxydants du couple $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$) :



Les ions manganèse(III) oxydent donc les ions iodure. Ces ions étant en excès, l'espèce formée est en fait l'ion triiodure, $\text{I}_3^-_{(\text{aq})}$:

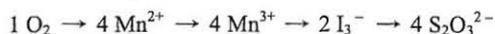


On dose alors, de façon tout à fait classique, les ions triiodure formés par la solution de thiosulfate de titre connu. N'oublions pas d'étalonner cette solution... (voir fiche 3 B.4, p. 129).

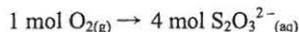


Choix de la concentration de la solution de thiosulfate

L'enchaînement des réactions est tel que :



Donc :



En écrivant que le premier oxydant (O_2) capte la même quantité d'électrons que celle fournie par le dernier réducteur ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) on obtient directement la relation entre la concentration en oxygène dissous et le volume de thiosulfate : $C_{\text{ox}} = (C \cdot V)_{\text{thio}} / 4 V_{\text{ox}}$.

Une concentration de $0,0125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour doser 100,0 mL de solution permet d'avoir une correspondance simple entre le volume de solution titrante (en mL) et le titre en dioxygène dissous (en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)¹.

Elle conduit cependant à des volumes très faibles aussi nous a-t-il paru plus judicieux d'utiliser une solution 4 fois plus diluée ($3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et une prise d'essai de 25,0 mL ; V_{thio} étant exprimé en mL et la concentration C_{ox} en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, la relation entre volume de thiosulfate et concentration en dioxygène dissous est simple $C_{\text{ox}} = 0,3 V_{\text{thio}}$:

$$1 \text{ mL de solution à } 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ de thiosulfate} \equiv 0,3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ de dioxygène dissous.}$$

Compléments pratiques

La seule partie délicate de cette manipulation est de ne pas emprisonner de bulle d'air lorsque l'on bouche l'eren.

L'ajout d'acide doit être rapide ; on l'ajoute directement dans l'eren, en surface de façon à bloquer toute oxydation ultérieure par l'air à l'embouchure du flacon.

Quantité et concentrations sont telles qu'il ne devrait pas y avoir de débordement mais il est tout de même prudent d'opérer en plaçant l'eren au centre d'un cristalliseur vide.

La solution d'amidon ne doit être ajoutée que lorsque la coloration jaune de la solution est à peine perceptible : en l'ajoutant trop tôt on forme un précipité noir qui ne se redissout plus : on attend alors vainement la décoloration...

Par contre, après un moment, la solution décolorée redevient légèrement bleue : le titrage ne serait-il pas terminé ?²

Compléments culturels

Cette méthode a été mise au point par WINKLER (1838–1904) en 1888 ; elle est aujourd'hui encore très utilisée pour l'analyse des eaux ou l'étalonnage des sondes oxymétriques.

Par exemple, a été écrit, à la station de Banyuls du « Service d'Observation en Milieu Littoral » (SOMLIT³), un protocole extrêmement détaillé prenant en compte les impuretés susceptibles de se trouver dans les réactifs et toutes les précautions qui s'imposent afin que les résultats soient le plus fiables possible.

Selon Luft, [56], Clemens WINKLER, spécialiste de la chimie du soufre, améliore le procédé de fabrication de l'acide sulfurique dans les *chambres de plomb* et « travaille à la mise au point de la fabrication catalytique du trioxyde de soufre ». Il isole, en 1886, le germanium (ekasilicium prédit par MENDELÉEV en 1871) à partir d'un minerai d'argent, l'argyrodite, Ag_8GeS_6 .

Selon Breuer, [17], l'oxygène a été découvert en 1772 par K. SCHEELE et J. PRIESTLEY. C'était l'élément de référence pour la détermination des masses atomiques relatives, jusqu'en 1961, date à laquelle il a été remplacé par le carbone ¹²C.

En rivière, les matières organiques peuvent provenir des plantes et organismes aquatiques (déchets, évolution, destruction) ou des « apports » extérieurs, naturels (feuilles mortes...) mais aussi... humains, véhiculés par les eaux de ruissellement, par exemple, voire de déversements directs d'effluents industriels.

¹ Selon [72], p. 474.

² Il ne faut pas oublier que les ions iodure ont été ajoutés en gros excès afin que le diiode formé reste en solution. Au contact de l'air ils sont donc oxydés en diiode et le complexe bleu iode-amidon se forme à nouveau.

³ <http://www.insu.cnrs.fr/co/services-nationaux-labelises/ocean-atmosphere-climat/surveillance-ocean/somlit-service-d-observation>.

mol·L⁻¹.
 xygène dissous dans
 roxyde. Les couples
 3 – 0, 06 pH
 8 – 0,06 pH
 (OH)₃ (s) / Mn(OH)₂(s)
 supérieur à 8,65 : il
 Γ au dessus de la
 et d'attendre assez
 n du précipité.
 Γ_(aq) (réducteurs du
 ; V à pH = 0
 51 V à pH = 0
 l'espèce formée est
 lution de thiosulfate
 (29).
 e celle fournie par le
 ntration en oxygène



Mesures

Étalonnage du thiosulfate :

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Volume solution KIO ₃ | (10,000 ± 0,015) mL |
| Concentration solution KIO ₃ | (0,0030 ± 0,0001) mol·L ⁻¹ |
| Volume équivalent moyen | (14,7 ± 0,1) mL |
| Concentration solution mère S ₂ O ₃ ²⁻ | (0,0122 ± 0,0005) mol·L ⁻¹ |
| Concentration solution de titrage | (0,00305 ± 0,0001) mol·L ⁻¹ |

Titration de l'oxygène dissous

$$C_{\text{ox}} / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1} = 0,3 V_{\text{thio}} / \text{mL}$$

Eau du réseau de distribution (à T = 21 °C)

| | |
|-------------------------|--------------------|
| Prise d'essai | (25,00 ± 0,025) mL |
| Volume équivalent moyen | (7,9 ± 0,1) mL |

$$C_{\text{ox}} = (0,24 \pm 0,01) \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ pour une solubilité tabulée de } 0,28 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

ou encore (7,7 ± 0,4) mg·L⁻¹ ce qui correspond à une eau d'excellente qualité

Solubilité du dioxygène (à T = 20 °C)

| | |
|-------------------------|--------------------|
| Prise d'essai | (25,00 ± 0,025) mL |
| Volume équivalent moyen | (8,6 ± 0,1) mL |

$$C_{\text{ox}} = (0,26 \pm 0,01) \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ pour une solubilité tabulée de } 0,28 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ à } 20 \text{ °C}$$

L'accord est, là aussi, assez satisfaisant.

D'autre part, les volumes délivrés par la burette (8 à 9 mL) sont « raisonnables ».



3 F.16b : à gauche, suspension de Mn(OH)₃, à droite, solution limpide d'ions I₃⁻.