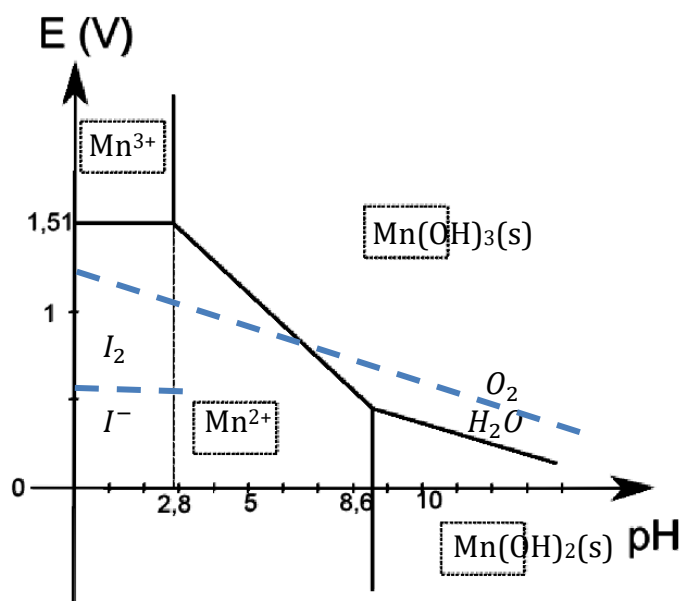


TP18 – Analyse d'une eau

1. Titrage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler



Étape	Interprétation
Remplir un erlenmeyer de 250 mL avec de l'eau de ville, y placer un barreau aimanté, supprimer toutes bulles d'air et noter la température de l'eau.	Le but est de déterminer la concentration du dioxygène O_2 dissous dans l'eau du robinet. La présence de bulles d'air pourrait poser un problème car du dioxygène $O_2(g)$ présent dans l'air pourrait se dissoudre dans l'eau et ainsi fausser la mesure de $O_2(aq)$.
Ajouter 8 pastilles d'hydroxyde de sodium et environ, 2 g de sulfate de manganèse(II), remplir à ras-bords et fermer rapidement avec un bouchon étanche soucoupe en veillant à ce qu'il n'y ait pas d'air gazeux dans le récipient.	L'hydroxyde de sodium sert à basifier fortement le milieu (passage d'un pH proche de 7 à un pH très basique). Le sulfate de manganèse(II) se dissout dans l'eau ($MnSO_4(s) = Mn^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$), mais le pH basique du milieu entraîne la précipitation d'hydroxyde de manganèse(II) au-delà de $pH = 8,6$ d'après le diagramme potentiel- pH : (1) $Mn^{2+}(aq) + 2 OH^{-}(aq) = Mn(OH)_2(s)$
Démarrer l'agitation, attendre 20 minutes.	Les domaines de stabilité du dioxygène et de l'hydroxyde manganèse(II) sont disjoints. Ces deux espèces réagissent totalement ensemble, ce qui permet de consommer le dioxygène à titrer. D'après le diagramme potentiel- pH , pour des pH très basiques, le dioxygène est réduit en eau, l'hydroxyde de manganèse(II) $Mg(OH)_2$ est oxydé en hydroxyde de manganèse(III) $Mg(OH)_3$. $Mn(OH)_2(s) + H_2O = Mn(OH)_3(s) + H^{+}(aq) + e^{-}$ $O_2(aq) + 4H^{+}(aq) + 4 e^{-} = 2 H_2O$ (2) $4Mn(OH)_2(s) + O_2(aq) + 2H_2O = 4Mn(OH)_3(s)$
	La cinétique de la transformation est vraisemblablement lente ce qui explique les 20 minutes d'attente.

Ajouter un peu d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que le pH soit inférieur ou égal à 2, contrôler plusieurs fois, puis 2 g d'iodure de potassium et reconstrôler le pH.	<p>L'introduction d'acide vise à abaisser fortement le <i>pH</i>. D'après le diagramme potentiel-<i>pH</i>, il n'y a pas de risque de dismutation. Ainsi, l'acidification vise à dissoudre les deux hydroxydes de manganèse.</p> $(3) \quad Mn(OH)_3(s) + 3H^+(aq) = Mn^{3+}(aq) + 3H_2O$ <p>Les ions iodure introduits ne peuvent coexister avec les ions manganèse(III) Mn^{3+} (domaines de stabilité disjoints sur le diagramme potentiel-<i>pH</i>). Ils réagissent totalement ensemble :</p> $Mn^{3+}(aq) + e^- = Mn^{2+}(aq)$ $2I^-(aq) = I_2(aq) + 2e^-$ <hr/> $(4) \quad 2Mn^{3+}(aq) + 2I^-(aq) = 2Mn^{2+}(aq) + I_2(aq)$
Prélever 100 mL de la solution et la doser par la solution de thiosulfate.	<p>Le diiode formé est titré par le thiosulfate de sodium.</p> $2S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^-$ $I_2(aq) + 2e^- =$ <hr/> $(5) \quad 2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2I^-(aq)$ <p>L'équivalence du titrage est repérée par la disparition de la coloration brune, signe de la présence de diiode en solution. L'équivalence est plus facilement repérée par ajout de thiodène (ou empois d'amidon) proche de l'équivalence.</p>

Réalisation de bilans de matière pour les transformations successives :

Le sulfate de manganèse apporté est dissous, puis précipité sous forme d'hydroxyde de manganèse(II)	$n_{MnSO_4} = n_{Mn(OH)_2}$
La conversion du dioxygène fournit de l'hydroxyde de manganèse(III)	$n_{O_2} = \frac{1}{4} n_{Mn(OH)_3}$
L'acidification permet de dissoudre l'hydroxyde de manganèse(III)	$n_{Mn(OH)_3} = n_{Mn^{3+}} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{1}{4} n_{Mn^{3+}}$
Les ions manganèse(III) permettent de former du diiode facile à titrer	$\frac{1}{2} n_{Mn^{3+}} = n_{I_2} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{1}{2} n_{I_2}$
À l'équivalence du titrage du diiode formé, les ions thiosulfate ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de l'équation de réaction (5)	$\frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}} = n_{I_2} \Rightarrow n_{O_2} = \frac{1}{4} n_{S_2O_3^{2-}}$

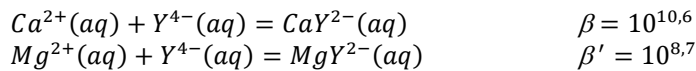
Concentration en dioxygène dissous :

Le thiosulfate est apporté sous forme d'une solution aqueuse :	$n_{S_2O_3^{2-}} = [S_2O_3^{2-}] \cdot V_{eq}$
La quantité de matière de dioxygène déterminée se trouvait dans un volume de 250 mL d'eau de robinet analysée :	$[O_2] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \cdot V_{eq}}{4V_{eau\ robinet}}$ $n_{O_2} = [O_2] \cdot V_{eau\ robinet}$

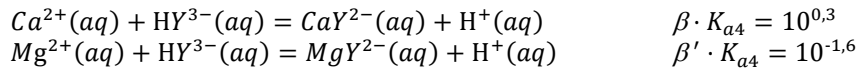
2. Titration des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans une eau

Obtention de la réaction support du titrage :

L'eau analysée contient des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} qui peuvent tous les deux former des complexes très stables avec l'EDTA Y^{4-} .



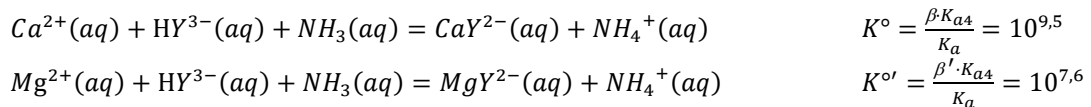
Cependant, comme le pH est imposé à 10 par la solution tampon, l'EDTA n'est pas majoritairement apporté sous forme Y^{4-} , mais sous forme HY^{3-} . Ainsi, les réactions de formation des complexes devraient s'écrire en tenant compte des conditions de travail :



Ces deux réactions posent deux problèmes :

- Au vu des valeurs des constantes d'équilibre, elles ne peuvent modéliser les transformations quasi-totales se déroulant pendant un titrage,
- En milieu tamponné, les ions H^+ ne peuvent s'accumuler puisque la base du tampon acido-basique réagit avec ces ions et empêche ainsi leur accumulation (ce qui permet de maintenir un pH constant).

En tenant compte de l'action des espèces chimiques de la solution tampon :



Les réactions obtenues modélisent correctement les transformations induites par l'introduction d'EDTA dans une solution tamponnée à $\text{pH} = 10$.



Le rôle du tampon est ici crucial puisqu'il permet de rendre extrêmement favorables la complexation des cations métalliques par l'EDTA.

Caractère simultané des titrages des ions calcium et magnésium :

La comparaison des valeurs des constantes d'équilibre est possible puisque :

- Toutes les espèces intervenant dans les équations de réaction associées sont des solutés,
- Les solutés communs sont associés aux mêmes nombres stœchiométriques.

Les valeurs des constantes d'équilibre étant plutôt proches ($\Delta \text{p}K < 4$), on peut s'attendre à ce que les ions magnésium et calcium soient titrés simultanément. Une seule équivalence est donc attendue. Il est impossible de déterminer séparément les concentrations de ces deux ions :

$$n_{\text{EDTA}(0 \rightarrow V_{eq})} = n_{\text{Ca}^{2+}} + n_{\text{Mg}^{2+}}$$

L'EDTA est apporté sous forme d'une solution aqueuse :

$$n_{\text{EDTA}} = [\text{EDTA}] \cdot V_{eq}$$

La quantité de matière d'ions calcium et magnésium à titrer s'exprime, dans le cas de la réalisation d'un mélange de deux solutions :

$$n_{\text{Ca}^{2+}} + n_{\text{Mg}^{2+}} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot V_{\text{Ca}} + [\text{Mg}^{2+}] \cdot V_{\text{Mg}}$$

Repérage de l'équivalence :

Les ions calcium et magnésium peuvent être complexés par deux ligands :

- L'EDTA apporté par la burette,
- Le NET (indicateur coloré) introduit dès le début du titrage en faible quantité dans le milieu.

Les complexes calcium-EDTA et magnésium-EDTA ne colorent pas le milieu. En revanche, les complexes calcium-NET et magnésium-NET donnent une teinte rouge violacée au milieu.

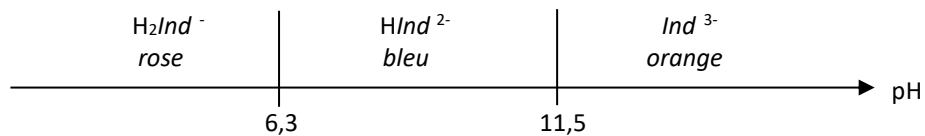
L'indicateur est introduit en très faible quantité avant de début du titrage. Ainsi, une infime partie des ions calcium et magnésium est complexée par le NET. Le milieu est initialement rouge violacé.

L'introduction d'EDTA par la burette conduit préférentiellement à la complexation des ions calcium et magnésium libres (c'est-à-dire non complexés par le NET).

Proche de l'équivalence, les ions calcium et magnésium libres tendent à se raréfier. L'EDTA complexe alors les ions calcium et magnésium qui étaient liés au NET. En effet, la comparaison des constantes d'équilibre de formation des complexes avec l'EDTA et avec le NET montre que les complexes formés avec l'EDTA sont plus stables que ceux formés avec le NET :

	EDTA	NET
Ca^{2+}	$\beta = 10^{10,6}$	$\beta'' = 10^{5,4}$
Mg^{2+}	$\beta' = 10^{8,7}$	$\beta''' = 10^{7,0}$

Ainsi, l'équivalence est visualisée par le changement de coloration du rouge violacé au bleu, caractéristique de l'indicateur coloré libre en solution à $pH = 10$.



Étalonnage de la solution d'EDTA

Cette opération vise à déterminer le plus précisément, la concentration de la solution d'EDTA fournie. Pour cela, on procède au titrage d'une solution ou d'un mélange d'ions calcium et/ou magnésium de concentration connue précisément.

Amélioration par précipitation sélective

Les ions calcium et magnésium peuvent former en milieu basique des précipités de formules respectives $Ca(OH)_2$ ($pK_s = 5,3$) et $Mg(OH)_2$ ($pK_s = 10,8$). Un rapide calcul du pH à dépasser pour engendrer la précipitation, dans le cas d'une solution de concentration de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ donne :

Précipitation des ions calcium	$pH > pK_e - \frac{1}{2}(pK_s + \log(C_{Ca})) = 12,3$
Précipitation des ions magnésium	$pH > pK_e - \frac{1}{2}(pK_s + \log(C_{Mg})) = 9,6$

Par introduction précautionneuse d'hydroxyde de sodium dans l'eau à analyser, le pH peut être fixé à une valeur comprise entre 9,6 (début de formation de $Ca(OH)_2$) et 12,3 (début de formation de $Mg(OH)_2$). Ainsi, les ions magnésium peuvent être éliminés par filtration de l'hydroxyde de magnésium. Le titrage exclusif des ions calcium peut alors être effectué par la méthode décrite précédemment, utilisant l'EDTA comme ligand.