EXERCICE III Spécialité - Dosage du dioxygène dans l'eau (4 points)

Dans les eaux naturelles, le dioxygène dissous est un facteur écologique essentiel. Il permet la respiration des êtres vivants aquatiques. Il provient de l'activité photosynthétique des végétaux aquatiques et de la dissolution du dioxygène atmosphérique.

Une eau très aérée (comme celle d'un torrent) est généralement saturée en dioxygène, alors qu'une eau chargée en matières organiques est sous-saturée. En effet, la forte présence de matière organique dans une eau permet aux micro-organismes de se développer tout en consommant du dioxygène. La concentration en dioxygène dissous est donc un paramètre utile dans le diagnostic biologique d'une eau.

Le but de cet exercice est d'étudier le dosage du dioxygène dissous dans une eau par la méthode de Winkler.

Cette méthode comporte 3 étapes :

1ère étape : réaction du dioxygène dissous avec un excès d'hydroxyde de manganèse (II).

2eme étape : dissolution de l'hydroxyde de manganèse (III) créé lors de la 1ère étape, puis formation de diiode par action d'une solution d'iodure de potassium en excès.

3ème étape : dosage du diiode, formé lors de la 2ème étape, par une solution de thiosulfate de sodium.

Données :

Masse molaire atomique de l'oxygène : 16 $g.mol^{-1}$

Couples oxydant / réducteur :

Ion manganèse (III) / ion manganèse (II)	Mn^{3+} / Mn^{2+}
Diiode / ion iodure	I_2 / I^-
Ion tétrathionate / ion thiosulfate	$S_4O_6^{2-}$/$S_2O_3^{2-}$

Vie aquatique et besoins en dioxygène :

Développement normal	Plus de 5 $mg.L^{-1}$
Développement perturbé	Entre 3 et 5 $mg.L^{-1}$
Vie en difficulté	Entre 1 et 3 $mg.L^{-1}$
Asphyxie et mortalité	Inférieure à 1 $mg.L^{-1}$

1ère étape : Réaction du dioxygène dissous

Dans un échantillon d'eau, on ajoute une solution de sulfate de manganèse ($Mn^{2+}_{(aq)}$+ $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$) en milieu très basique. Le dioxygène dissous réagit alors avec l'hydroxyde de manganèse (II) ($Mn(OH)_{2(s)}$) formé in situ pour produire l'hydroxyde de manganèse (III) ($Mn(OH)_{3(s)}$).

1.1. Les ions $Mn^{2+}_{(aq)}$ réagissent avec les ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$ pour former un précipité d'hydroxyde de manganèse (II).

1.1.1. Écrire l'équation de la réaction associée à cette transformation chimique.

1.1.2. Pourquoi faut-il que le milieu soit très basique ?

1.2. L'équation (1) de la réaction totale entre le dioxygène dissous et l'hydroxyde de manganèse (II) est la suivante :

$$4\ Mn(OH)_{2(s)} + O_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} = 4\ Mn(OH)_{3(s)} \qquad (1)$$

Lors de la mise en œuvre du protocole expérimental, on fait en sorte que l'hydroxyde de manganèse (II) soit en excès.

Pourquoi est-ce indispensable de mettre ce réactif en excès pour la réussite de la méthode de Winkler ?

2ème étape : Production de l'espèce chimique à titrer

Après avoir fortement acidifié la solution obtenue à l'étape précédente, les hydroxydes de manganèse sont dissous. On ajoute alors une solution d'iodure de potassium en excès et les ions iodure réagissent avec les ions $Mn^{3+}_{(aq)}$.

2.1 L'équation (2) de réaction associée à la dissolution totale de l'hydroxyde de manganèse (III) est :

$$Mn(OH)_{3(s)} + 3\ H^+_{(aq)} = Mn^{3+}_{(aq)} + 3\ H_2O_{(l)} \qquad (2)$$

L'équation (1) montre que la quantité de matière en hydroxyde de manganèse (III) produite est quatre fois supérieure à la quantité de matière en dioxygène à doser :

$$n_{Mn(OH)_3} = 4n_{O_2}$$

Écrire alors la relation entre la quantité de matière n_{O_2} de dioxygène dissous et la quantité de matière $n_{Mn^{3+}}$ d'ions manganèse (III) produit dans la réaction (2).

2.2. Écrire l'équation de la réduction des ions $Mn^{3+}_{(aq)}$ par les ions iodure (en excès). Cette équation de réaction totale sera numérotée (3).

3ème étape : Titrage du diiode

La quantité de matière de diiode produite lors de la transformation (3) est égale au double de la quantité de matière de dioxygène à doser :

$$n_{I_2} = 2n_{O_2}$$

Ce diiode résultant de la transformation (3) est dosé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+_{(aq)} + S_2O^{2-}_{3(aq)}$). L'équation de la réaction (totale) de dosage est la suivante :

$$2\ S_2O^{2-}_{3(aq)} + I_{2(aq)} = S_4O^{2-}_{6(aq)} + 2\ I^-_{(aq)}$$

3.1. Compléter le tableau d'évolution fourni en annexe, à rendre avec la copie.

3.2. Montrer que la quantité de matière n_{O_2} est égale au quart de la quantité de matière $n_{éq}$ en ions thiosulfate apportés à l'équivalence.

4. Un laboratoire de biologie marine contrôle régulièrement l'oxygénation de ses aquariums à l'aide de la méthode de Winkler.
Le titrage du volume V_0 = 100 mL d'eau d'un aquarium marin par une solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire C = $1{,}00\times10^{-2}$ mol.L^{-1} aboutit à un volume à l'équivalence $V_{éq}$ = 5,1 mL.

4.1. Calculer la quantité de matière en dioxygène dans le volume V_0 d'eau de cet aquarium.

4.2. En déduire la valeur de la concentration massique C_m en dioxygène dissous.

4.3. Les techniciens doivent-ils intervenir et si oui dans quel but ?

Annexe de l'exercice III à rendre avec la copie

Avancement (mol)	$2\ S_2O^{2-}_{3(aq)}$ +	$I_{2(aq)}$ =	$S_4O^{2-}_{6(aq)}$ +	$2\ I^-_{(aq)}$
x = 0	$n_{éq}$	n_{I_2}	0	0
x				
$x = x_{éq}$				