Spécialité : Dosage du dioxygène dissous dans l'eau

Bac S 2012 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1.1 Écrire l'équation de la réaction de précipitation de l'hydroxyde de manganèse (II) à partir des ions Mn^{2+} et HO^-.

Il faut deux ions hydroxyde par ion manganèse (II) pour obtenir un solide électriquement neutre.

$$Mn^{2+}(aq) + 2\,HO^-(aq) = Mn(OH)_2(s)$$

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant HO^- ou les états physiques : le précipité est un solide, noté (s).

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

Un milieu très basique contient beaucoup d'ions hydroxyde HO^-. Ils sont alors en excès et la précipitation consomme la totalité des ions Mn^{2+} apportés : l'hydroxyde de manganèse (II), qui doit réagir avec le dioxygène, est ainsi formé en quantité maximale.

Le milieu très basique apporte les ions HO^- en excès, nécessaires pour précipiter tous les ions Mn^{2+} en $Mn(OH)_2$.

COMPRENDRE
« Basique » signifie riche en ions HO^-, ici un des deux réactifs de l'équation écrite en 1.1.1.

1.2 Pourquoi est-il indispensable de mettre l'hydroxyde de manganèse (II) en excès pour la réussite de la méthode de Winkler ?

Données utiles équation (1) : $4\,Mn(OH)_2(s) + O_2(aq) + 2\,H_2O(l) = 4\,Mn(OH)_3(s)$

La méthode doit mesurer **tout** le dioxygène dissous. Avec $Mn(OH)_2$ en excès, le dioxygène est le réactif limitant : la réaction (1), totale, le consomme entièrement.

La quantité de $Mn(OH)_3$ formée vaut alors exactement $4\,n_{O_2}$, et la suite du dosage donne bien la quantité initiale de dioxygène.

L'excès de $Mn(OH)_2$ rend O_2 limitant : tout le dioxygène réagit et $n_{Mn(OH)_3} = 4\,n_{O_2}$.

MÉTHODE
Dans un dosage indirect, l'espèce à doser doit toujours être le réactif limitant de chaque étape, sinon une partie échappe à la mesure.

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

Données utiles équation (2) : $Mn(OH)_3(s) + 3\,H^+(aq) = Mn^{3+}(aq) + 3\,H_2O(l)$; $n_{Mn(OH)_3} = 4\,n_{O_2}$

D'après l'équation (2), totale, une mole de $Mn(OH)_3$ donne une mole d'ions Mn^{3+} : $n_{Mn^{3+}} = n_{Mn(OH)_3}$.

Or $n_{Mn(OH)_3} = 4\,n_{O_2}$.

$$n_{Mn^{3+}} = 4\,n_{O_2}$$

COMPRENDRE
Les ions H^+ sont apportés en large excès (forte acidification) : c'est bien $Mn(OH)_3$ qui fixe la quantité de Mn^{3+} formée.

2.2 Écrire l'équation (3) de la réduction des ions Mn^{3+} par les ions iodure en excès.

Données utiles couples Mn^{3+}/Mn^{2+} et I_2/I^-

Réduction : $Mn^{3+}(aq) + e^- = Mn^{2+}(aq)$ $\quad(\times 2)$

Oxydation : $2\,I^-(aq) = I_2(aq) + 2\,e^-$

Les électrons échangés doivent être en même nombre :

$$2\,Mn^{3+}(aq) + 2\,I^-(aq) \longrightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + I_2(aq) \qquad (3)$$

COMPRENDRE
Avec (3), $n_{I_2} = \dfrac{n_{Mn^{3+}}}{2} = 2\,n_{O_2}$: on retrouve la relation donnée au début de la 3e étape.

MÉTHODE
Égaliser le nombre d'électrons des deux demi-équations, puis additionner.

3.1 Compléter le tableau d'évolution du titrage fourni en annexe.

Données utiles $2\,S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2\,I^-(aq)$; état initial : $n_{éq}$ et n_{I_2}

État intermédiaire : $n_{éq} - 2x$; $n_{I_2} - x$; x ; $2x$.

État à l'équivalence : les deux réactifs sont entièrement consommés.

$n_{éq} - 2x_{éq} = 0$; $n_{I_2} - x_{éq} = 0$; $x_{éq}$; $2x_{éq}$.

Tableau complété ci-dessous.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 des ions thiosulfate et des ions iodure : on retire $2x$, pas x.

COMPRENDRE
À l'équivalence, les deux réactifs sont épuisés en même temps.

Avancement (mol)	$2\,S_2O_3^{2-}$	I_2	$S_4O_6^{2-}$	$2\,I^-$
x = 0	$n_{éq}$	n_{I2}	0	0
x	$n_{éq} - 2x$	$n_{I2} - x$	x	2x
$x = x_{éq}$	$n_{éq} - 2x_{éq} = 0$	$n_{I2} - x_{éq} = 0$	$x_{éq}$	$2x_{éq}$

3.1 · Annexe complétée : tableau d'évolution du titrage (lignes ajoutées en orange)

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

Données utiles $n_{I_2} = 2\,n_{O_2}$; tableau (Q3.1)

D'après le tableau à l'équivalence : $x_{éq} = n_{I_2}$ et $n_{éq} = 2\,x_{éq}$, donc $n_{éq} = 2\,n_{I_2}$.

Avec $n_{I_2} = 2\,n_{O_2}$: $n_{éq} = 2 \times 2\,n_{O_2} = 4\,n_{O_2}$.

$n_{O_2} = \dfrac{n_{éq}}{4}$, comme demandé.

MÉTHODE
Dosage en plusieurs étapes : enchaîner les relations de proportionnalité de chaque équation, de l'espèce titrée jusqu'à l'espèce cherchée.

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

Données utiles $C = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{éq} = 5{,}1\ \text{mL}$; $n_{O_2} = \dfrac{n_{éq}}{4}$ (Q3.2)

Ions thiosulfate apportés à l'équivalence : $n_{éq} = C \times V_{éq}$, donc

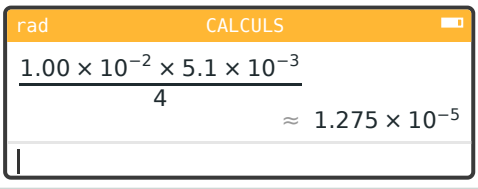
$$n_{O_2} = \frac{C \times V_{éq}}{4} = \frac{1{,}00 \times 10^{-2} \times 5{,}1 \times 10^{-3}}{4} = 1{,}275 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

$n_{O_2} = 1{,}3 \times 10^{-5}$ mol

PIÈGE
Laisser $V_{éq}$ en mL avec C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donne un résultat 1000 fois trop grand.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $V_{éq} = 5{,}1$ mL, la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



4.2 En déduire la concentration massique C_m en dioxygène dissous.

Données utiles $M(O) = 16\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_0 = 100\ \text{mL}$; $n_{O_2} = 1{,}275 \times 10^{-5}$ mol (Q4.1)

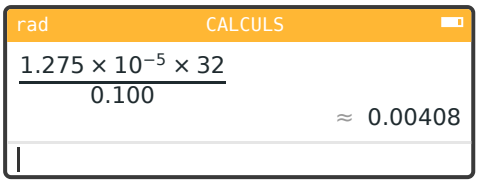
$M(O_2) = 2 \times 16 = 32\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$C_m = \frac{m_{O_2}}{V_0} = \frac{n_{O_2} \times M(O_2)}{V_0} = \frac{1{,}275 \times 10^{-5} \times 32}{0{,}100} = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_m = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1} = 4{,}1\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Calculer avec la valeur arrondie $1{,}3 \times 10^{-5}$ mol donne $4{,}2\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: on arrondit seulement le résultat final. Prendre aussi $M = 16$ au lieu de 32.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $C_m = 4{,}1\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q4.2) ; tableau « Vie aquatique et besoins en dioxygène »

$3\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} < C_m = 4{,}1\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} < 5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: d'après le tableau, le développement de la vie aquatique est perturbé.

Les techniciens doivent intervenir pour augmenter la teneur en dioxygène dissous, par exemple en aérant l'eau avec une pompe à air (bulleur), afin de dépasser $5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Oui : l'eau est sous-oxygénée (développement perturbé), il faut l'oxygéner pour dépasser $5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

PIÈGE
Répondre seulement « oui » : la question demande aussi le but, appuyé sur le tableau du sujet.