

## 1 Activité expérimentale : Dosage du dioxygène dans l'eau (1 h)

On va déterminer si une eau du robinet est de bonne qualité, par dosage du dioxygène  $O_{2(aq)}$  dissous dans l'eau.

Une des étapes du traitement des eaux usées, dans les stations d'épuration, consiste à brasser l'eau pour y dissoudre du dioxygène de l'air. Voici une photographie montrant les unités de brassage (au premier plan) dans une station d'épuration :



En effet, la concentration minimale en dioxygène nécessaire à la vie aquatique est de  $4,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'eau usée en contient bien moins. Nous allons vérifier, en dosant le dioxygène dissous dans l'eau, si une eau potable est de bonne qualité. La méthode utilisée consiste en un titrage iodométrique indirect.

### 1.1 Manipulations

#### 1.1.1 Étape 1 : réaction totale du dioxygène

Dans cette première étape, le dioxygène  $O_{2(aq)}$  dissous dans l'eau est totalement détruit pour former un précipité marron.

- Introduire un barreau aimanté dans un erlenmeyer de 125 mL. Placer cet erlenmeyer dans un petit bol adapté, apte à recevoir les quelques gouttes de liquide susceptibles de déborder de l'erlenmeyer. Remplir l'erlenmeyer d'eau du robinet à ras bord (une moitié des binômes fera de même avec de l'eau du robinet préalablement aérée pendant 2 minutes).
- Ajouter 1,0 g de chlorure de manganèse (II)  $MnCl_{2(s)}$  et 0,8 g de pastilles d'hydroxyde de sodium  $NaOH_{(s)}$  (soude, environ 4 pastilles).

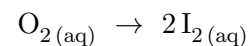
*Nota bene* : les prélèvements s'effectuent au bureau avec votre coupelle préalablement tarée et la spatule

correspondant à chaque produit, spatule qui reste au bureau, et le transvasement dans l'erlenmeyer s'effectue à votre place avec votre propre spatule.

- Boucher rapidement sans emprisonner d'air et agiter pendant 30 minutes ; un précipité marron d'hydroxyde de manganèse (III)  $Mn(OH)_3_{(s)}$  se forme.

#### 1.1.2 Étape 2 : ajout d'un excès d'ions iodure

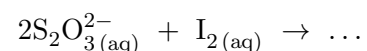
Dans cette deuxième étape, le précipité marron est totalement détruit pour former du diiode, de telle sorte qu'il se forme deux molécules de diiode  $I_{2(aq)}$  pour chaque molécule de dioxygène  $O_{2(aq)}$  précédemment consommée :



- Au bout de 30 minutes, verser la totalité du mélange dans un erlenmeyer de 250 mL, barreau aimanté inclus.
- Ajouter immédiatement et avec les plus grandes précautions 5 mL d'acide sulfurique concentré  $H_2SO_4$ .  
*Nota bene* : l'acide sulfurique doit être versé sous la hotte. Cette opération est dangereuse et peut mener à des projections dantesques. Gants, lunettes, blouse et hotte fermée au maximum possible. Les gants utilisés sont souillés et ne doivent pas être conservés après cette étape.
- Ajouter 1,5 g d'iodure de potassium et agiter. La coloration brune doit disparaître.  
*Nota bene* : n'oubliez pas que la solution reste assez fortement acide, pensez à vous laver les mains dans la minute en cas de contact, le risque principal étant de se frotter les yeux par inadvertance avec des mains souillées... Pour ne pas finir aveugle ! Et le diiode formé, quoiqu'en faible concentration, provoque des taches indélébiles.

#### 1.1.3 Étape 3 : dosage du diiode

Dans cette troisième étape, deux molécules de thiosulfate  $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$  sont nécessaires pour doser une molécule de diiode  $I_{2(aq)}$  :



- Prélever  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  de solution précédente, à verser dans un bécher.

*Nota bene* : vous disposez d'une pipette jaugée de 25,0 mL pour effectuer ce prélèvement précisément. Attention, la solution est assez acide, éliminer rapidement toute goutte sur le plan de travail.

- Récupérer (à l'aide de la baguette magique), rincer et sécher le barreau aimanté, et le placer dans le bécher précédent.
- Préparer la burette graduée avec la solution de thiosulfate de sodium  $2\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$  de concentration  $c_1 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
*Nota bene* : bien rincer la burette avec quelques millilitres de solution et bien prendre garde à ne pas laisser de bulle (appel du professeur pour vérification).
- Réaliser le titrage en disposant une feuille blanche pour mieux apprécier la disparition de la coloration du diiode et en ajoutant de l'empois d'amidon (thiodène) un peu avant l'équivalence. Noter les valeurs de  $V_{1E}$  afin de procéder à une moyenne.

## 1.2 Relation à l'équivalence

**a.** Dans un premier temps, les ions manganèse (II) réagissent avec les ions hydroxyde pour donner de l'hydroxyde de manganèse (II),  $\text{MnO}_{2(\text{s})}$ .  
Écrire l'équation de cette réaction, notée (1).

**b.** Le dioxygène dissous dans l'eau oxyde ensuite lentement l'hydroxyde de manganèse (II) en hydroxyde de manganèse (III).  
Écrire l'équation de cette réaction, notée (2), sachant que les couples mis en jeu sont ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) et ( $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$ ).

**c.** Dans la première étape, les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ , libérés par l'acide sulfurique transforment l'hydroxyde de manganèse (III) en ion manganèse (III).  
Écrire l'équation de cette réaction, notée (3).

**d.** Les ions iodure  $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ , introduits en excès, réagissent alors avec les ions manganèse (III) pour former des ions manganèse (II) et du diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ .  
Écrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction, notée (4).

**e.** À l'aide des équations précédentes et en dressant éventuellement des tableaux d'avancement, montrer que les quantités de dioxygène dissous  $n(\text{O}_2)$  et d'ions manganèse (III)  $n(\text{Mn}^{3+})$  produits lors de la réaction (3) sont liées par la relation :

$$n(\text{Mn}^{3+}) = 4n(\text{O}_2)$$

**f.** Montrer ensuite que les quantités de diiode  $n(\text{I}_2)$  formées lors de la réaction (4) et celle d'ions manganèse (III)  $n(\text{Mn}^{3+})$  sont liées par la relation :

$$n(\text{Mn}^{3+}) = 2n(\text{I}_2)$$

**g.** Écrire l'équation de la réaction de titrage, notée (5), sachant que les couples redox mis en jeu sont ( $\text{I}_2/\text{I}^-$ ) et ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

**h.** En déduire que les quantités d'ions thiosulfate  $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  versées jusqu'à décoloration et de diiode  $n(\text{I}_2)$  présentes sont liées par la relation :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2n(\text{I}_2)$$

## 1.3 Exploitation des mesures

**i.** On peut montrer que la relation entre la quantité de dioxygène dissous  $n(\text{O}_2)$  et la quantité de thiosulfate versé à l'équivalence  $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  est telle que :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 4 \cdot n(\text{O}_2)$$

En déduire la relation entre  $n(\text{O}_2)$ ,  $c_1$  et  $V_{1E}$ .

**j.** En déduire la concentration molaire  $[\text{O}_2]$  en dioxygène dans l'eau.

**k.** En déduire la concentration ou titre massique  $t_{\text{O}_2}$  en dioxygène dans l'eau.

**l.** Conclure quant à la qualité de l'eau, à l'aide du tableau ci-dessous.

$t_{\text{O}_2}$ (mg·L <sup>-1</sup> )	Qualité	Usages
> 7	excellente	consommation
5 – 7	bonne	industrie
3 – 5	moyenne	irrigation
1 – 3	mauvaise	refroidissement
< 1	très mauvaise	navigation

## Exercices de la séance n° 19

**18.1** N° 6 p. 60 – L'éclairage au gaz

**18.2** N° 7 p. 61 – Production de dihydrogène

**18.3** N° 8 p. 61 – Stockage du dihydrogène

**18.4** N° 13 p. 62 – Une expérience historique