



27^{ème} EDITION DES OLYMPIADES DE LA CHIMIE
2010/2011

Thème : L'eau et la chimie

ACADEMIE DE BORDEAUX

Dosage du dioxygène dissous dans l'eau par la méthode de Winkler

Port de lunettes de sécurité OBLIGATOIRE

Le dioxygène de l'air se dissout légèrement dans l'eau et la concentration en O₂ dissous dépend de la pression atmosphérique et de la température selon la loi :

$$[O_2] = K(T) P_{O_2}$$

Par exemple pour une pression atmosphérique de un bar, on a :

Température (°C)	0	20	25	40	60	80
Solubilité (mg de O ₂ par kg d'eau)	69.4	43.4	39.3	30.8	22.7	13.8
Solubilité (mmol.L ⁻¹)	2.17	1.35	1.22	0.96	0.69	0.42

Dans les eaux de rivière et les eaux usées, le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes biologiques (faune et flore) ou chimiques (phénomènes de corrosion) présents dans l'eau. La plupart des animaux et des organismes y vivant ne peuvent pas survivre sans la présence de l'oxygène dissous. La concentration minimale concernant les poissons (valeur critique) est 4 mg/L. On a des valeurs plus basses pour les bactéries plus résistantes que les poissons.

On parle d'eau polluée au dessous d'un certain seuil en [O₂].

Qualité d'une eau

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, baignades, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
O ₂ dissous en mg.L ⁻¹	>7	5 à 7	3 à 5	<3

La teneur en oxygène dissous peut être mesurée par méthode électrochimique grâce à un oxymètre.

Une autre méthode colorimétrique est proposée : la méthode de Winkler qui est un dosage indirect par différence qui repose essentiellement sur une suite de réactions d'oxydo-réduction.

I. Manipulation

- Peser un erlen rodé avec son bouchon.
- Remplir à ras bord l'erlen et le boucher. Sécher l'extérieur et repeser. En déduire le volume d'eau V que contient l'erlen. On prendra la masse volumique de l'eau $\rho = 1,00 \text{ g/mL}$.
- **En mettant des gants et des lunettes de sécurité**, remplir à ras bord l'erlen avec l'eau à étudier (eau stagnante de Garonne prélevée la semaine dernière, décantée et filtrée), rajouter 4 billes de verre pour aider à la solubilisation des solides.

Réaction 1 : introduction de Mn²⁺ et passage en milieu basique

- Peser environ 2 g de chlorure manganéux MnCl₂ solide puis 3 pastilles de soude NaOH puis reboucher l'erlen en vous plaçant au-dessus de l'évier. (Cela déborde un peu c'est normal !)

- Boucher alors rapidement l'erenmeyer *sans emprisonner de bulle d'air* (ajouter un peu d'eau du robinet si nécessaire). L'essuyer avec un chiffon puis agiter énergétiquement jusqu'à dissolution totale des deux solides.
- Noter la couleur et l'aspect (limpide ou précipité) du contenu de l'erenmeyer.

Réaction 2 (lente) : oxydation de $Mn(OH)_2$ par O_2 en Mn_2O_3

- Agiter vigoureusement de temps en temps en maintenant fermement le bouchon et ceci pendant 10 minutes. Noter la couleur et l'aspect (limpide et précipité) du mélange réactionnel.
- Pendant ce temps, travailler les questions de la partie II.

Réaction 3 : retour en milieu acide et dismutation de Mn_2O_3

Port de gants obligatoire pour cette étape

- Ajouter alors 15 gouttes d'acide sulfurique concentré .Reboucher et agiter à nouveau pour homogénéiser. Vérifier au papier pH que $pH < 2$. Dans le cas contraire ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.
- Noter la couleur et l'aspect (limpide ou précipité) du contenu de l'erenmeyer après acidification.
- En milieu acide, O_2 n'oxyde que très lentement Mn^{2+} .

Réaction 4 : réduction du MnO_2 par I^-

- Ajouter alors environ 3 g d'iodure de potassium KI solide. Introduire un barreau aimanté et homogénéiser.

Réaction 5 : dosage colorimétrique du diiode I_2 apparu par $S_2O_3^{2-}$

- Transvaser la **totalité** de cette solution dans un bécher de 500 mL. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon et doser par une solution de thiosulfate à $C_t = 0,0200 \text{ mol/L}$.
soit V_t le volume obtenu.

Ranger la paillasse. Jeter le contenu du bécher dans le bidon de récupération en prenant soin d'enlever auparavant les billes de verre avec une spatule ainsi que le barreau aimanté.

Masse erlen « vide »	
Masse erlen « plein »	
Volume V d'eau	
V_t	

II. Résultats et questions

Réaction 1 : introduction de Mn^{2+} et passage en milieu basique

1. Ecrire la réaction traduisant la précipitation des ions Mn^{2+} provenant de MnSO_4 et des ions hydroxyde provenant de NaOH . le solide formé est $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

2. Sous quel nom est plus connu l'hydroxyde de sodium ?

3. L'hydroxyde de sodium étant en fort excès et la réaction (1) étant totale, calculer le nombre de moles de $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ obtenu. On donne les masses molaires suivantes, exprimées en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:
 $\text{Mn} : 55,0$; $\text{S} : 32,0$; $\text{O} : 16,0$

4. Pourquoi a-t-on pris soin de boucher rapidement et sans emprisonner d'air, l'erlenmeyer après avoir ajouté les réactifs ?

5. Le but de la manipulation étant le dosage du dioxygène dissous, quel composé, de $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ ou de $\text{O}_2(\text{aq})$, doit être en excès ?

Réaction 2 (lente) : oxydation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ par O_2 en Mn_2O_3

1. Ecrire la réaction d'oxydation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ par O_2 en Mn_2O_3 en milieu basique. Les couples rédox mis en jeu sont $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$ et O_2/HO^- . La réaction est totale. Faire son tableau d'avancement et calculer le nombre de moles de Mn_2O_3 dans l'état final. On appellera C la concentration en O_2 dans l'eau de Garonne. Raisonner sur V_t mL de solution.

Réaction 3 : retour en milieu acide et dismutation de Mn_2O_3

1. Ecrire la réaction de dismutation de Mn_2O_3 en milieu acide. Les couples rédox mis en jeu sont : $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$. La réaction est totale et les ions H^+ sont en excès. Faire son tableau d'avancement et calculer le nombre de moles de MnO_2 dans l'état final.

2. Pourquoi l'ajout d'acide sulfurique doit-il être assez rapide ? Est-il nécessaire de reboucher l'erenmeyer après cet ajout ?

Réaction 4 : réduction du MnO_2 par I^-

1. Ecrire la réaction d'oxydo-réduction entre $\text{MnO}_2(\text{s})$ et I^- en milieu acide. Les couples mis en jeu sont : $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+}$ et I_2/I^- . La réaction est totale et les ions I^- et H^+ sont en excès. Faire son tableau d'avancement et calculer le nombre de moles d' I_2 dans l'état final.

Réaction 5 : dosage colorimétrique du diiode I_2 apparu par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

1. Ecrire la réaction de dosage entre I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Les couples mis en jeu sont : I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. La réaction est totale et I^- a été mis en excès. Faire son tableau d'avancement à l'équivalence et retrouver que : $C = C_1 V_{\text{eq}} / 4V_t$

2. Evaluer l'incertitude sur la mesure.

$$\Delta C/C = \Delta C_1/C_1 + \Delta V_{\text{eq}}/V_{\text{eq}} + \Delta V_t/V_t$$

3. Exprimer la concentration massique en O_2 dissous : $C(\text{O}_2) = \quad \text{mg.L}^{-1}$

4. Mesurer la température de l'eau sous le robinet et comparer la valeur trouvée au 3. à celle des tables. Conclure sur la qualité de l'eau.

T = °C

5. Vérifier que Mn^{2+} et KI ont bien été introduits en excès. ($M(K) = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(I) = 127 \text{ g.mol}^{-1}$).

Feuille de marche

Manipulation ou observation	résultats
Masse erlen « vide »	
Masse erlen « plein »	
Volume V d'eau	
V_t	
Masse de $MnCl_2$ introduite	
Couleur et aspect après dissolution des solides	
Couleur et aspect après repos de la solution	
pH après ajout de l'acide	
Couleur et aspect après ajout de l'acide	
Masse de KI introduite	
Couleur et aspect après dissolution	
dosage : V_{eq} et ΔV_{eq}	
Température de l'eau au robinet	

Matériel et produits nécessaires pour la méthode de Winkler

Pour un poste

Lunettes de sécurité et gants
Un erlenmeyer rôdé de 250 mL et son bouchon
Une coupelle de pesée
Une spatule métallique
Une baguette de verre
Un entonnoir à solide
Un chiffon
Papier pH
Une burette de 25 mL
Un agitateur magnétique et son barreau aimanté
Un thermomètre

au bureau

2 balances à 0,1 g près (dont une avec $M_{\max} > 500$ g)
chlorure de manganèse solide
Pastilles de soude
Iodure de potassium solide
Empois d'amidon
Solution de thiosulfate de sodium (ou de potassium) à $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$: 100 mL par poste
Acide sulfurique concentré sous la hotte

Bidon de récupération des solutions aqueuses