

## Sujet MG 1 (1)

## Dosage du dioxygène dissous dans l'eau, par la méthode de Winckler

**Présentation**

Les eaux de la planète, douces ou salées, doivent être oxygénées pour permettre l'éclosion de la vie aquatique. Les plantes aquatiques et l'atmosphère sont les sources de cette oxygénation.

Des mesures réalisées en fonction de la température de l'eau démontrent que la teneur en dioxygène de l'eau diminue lorsque la température de celle-ci augmente. Ainsi, à 0 °C, la teneur en oxygène de l'eau douce est de 10,2 mL.L<sup>-1</sup>, à 15 °C de 7,15 mL.L<sup>-1</sup> et à 30 °C elle n'est plus que de 5,4 mL.L<sup>-1</sup>.

La température de l'eau douce est donc un facteur limitant de son oxygénation. Les poissons qui vivent dans la rivière, par exemple, n'ont pas la même exigence vis-à-vis de l'oxygénation de l'eau.

On peut les classer en quatre groupes dont les extrêmes sont les suivants :

- *Les espèces très exigeantes*, nécessitant de 7 à 11 mL.L<sup>-1</sup> de dioxygène dans l'eau (comme la truite, le vairon ou le chabot qui vivent dans des eaux froides à forts courants) ;

- *Les espèces très peu exigeantes*, ne demandant que 0,5 mL.L<sup>-1</sup> de dioxygène dans l'eau (comme la carpe ou la tanche).

Les caractéristiques du milieu influent donc sur les conditions de respiration des espèces animales aquatiques et déterminent leur répartition.

L'objectif de cette activité expérimentale est de déterminer la quantité de dioxygène dissous dans un échantillon d'eau de la ville de Paris, puis dans un autre échantillon d'eau minérale.

**1. Etude des diagrammes de Pourbaix utiles à la compréhension du problème****1.1. Lecture de diagrammes  $E = f(\text{pH})$** 

Préciser les domaines de prédominance des espèces en solution et les domaines d'existence de chacun des solides, dans le cas de la superposition des diagrammes de l'iode et du manganèse, présentés dans l'annexe.

**1.2. Etude des diagrammes et réflexion préalable aux dosages**

- Superposer, au diagramme précédent, le diagramme  $E = f(\text{pH})$  de l'eau, qui doit être connu.

- A partir de ces données, discuter de la stabilité, dans l'eau, des espèces chimiques contenant du manganèse. Indiquer, en particulier, les conditions dans lesquelles le dioxygène dissous peut oxyder l'espèce Mn<sup>(II)</sup> présente dans le milieu réactionnel. Justifier votre affirmation. Préciser sous quelle espèce chimique principale se trouve le Mn<sup>(II)</sup> dans le domaine considéré.

- De la même manière, indiquer à quelle(s) condition(s) l'ion iodure est susceptible de réduire les Mn<sup>(III)</sup> en Mn<sup>(II)</sup>.

- Calculez les constantes  $K^{\circ}_T$  des équilibres mis en jeu dans les réactions que vous proposez. Conclusion ?

- Déduire de ces observations une manipulation permettant de doser le dioxygène dissous dans l'eau : indiquer le point de départ de l'opération, la ligne directrice des différentes transformations envisagées, inspirée de l'étude précédente, et le(les) dosage(s) prévus.

→ Appel n° 1 de l'examineur.

**2. La méthode de Winckler : aspect expérimental****2.1. Matériel et produits disponibles**

<i>Matériel</i>	<i>Produits</i>
Verrerie ordinaire : béchers, pipettes...	Chlorure de manganèse anhydre
Verrerie classique : ballons, ampoule à décantier,	Pastilles d'hydroxyde de sodium
2 pipettes de 25 mL, pipettes Pasteur	Empois d'amidon ou thiodène
2 erlenmeyers de 100 mL, 2 burettes de 25 mL	Solution d'acide sulfurique à 9 mol.L <sup>-1</sup>
2 agitateurs magnétiques	Iodure de potassium solide
Petit matériel courant : barreaux aimantés plats (pour erlen. de 100 mL)	Solution de thiosulfate de sodium
Spatules, bouchons larges (erlenmeyers de 100 mL)...	à 2,5.10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>
Balance, papier pH, agitateur de verre	

## 2.2. Données techniques et numériques

### 2.2.1. Grandeurs physiques caractéristiques des composés

- Chlorure de manganèse (anhydre !)

Masse molaire : 125,8 g.mol<sup>-1</sup> ;

T<sub>f</sub> = 654 °C ; T<sub>eb</sub> = 1225 °C ;

Solubilité dans l'eau :

63,4 g/100 ml (0 °C) ; 73,9 g/100 ml (20 °C) ;

88,5 g/100 ml (40 °C) ; 123,8 g/100 ml (100 °C).

- Hydroxyde de sodium

Masse molaire : 40,0 g.mol<sup>-1</sup> ;

T<sub>f</sub> = 318 °C ; T<sub>eb</sub> = 1390 °C ;

Solubilité dans l'eau à 20 °C : 1 090 g.l<sup>-1</sup>.

- Acide sulfurique

Masse molaire : 98,0 g.mol<sup>-1</sup> ;

pK<sub>a1</sub> = -3 ; pK<sub>a2</sub> = 1,9.

- Iodure de potassium

Masse molaire : 166,0 g.mol<sup>-1</sup> ;

T<sub>f</sub> = 681 °C ; T<sub>eb</sub> = 1330 °C ;

Solubilité dans l'eau à 20 °C : 1430 g.l<sup>-1</sup>

- Thiosulfate de sodium

Masse molaire : 158,1 g.mol<sup>-1</sup> ;

Solubilité dans l'eau : 501 g.l<sup>-1</sup> (0 °C) ; 701 g.l<sup>-1</sup> (20 °C) ; 2 450 g.l<sup>-1</sup> (80 °C).

### 2.2.2. Potentiels standard






Couple rédox	Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> /Mn(s)	I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sub>2</sub>	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>
Potentiel standard E° (V)	1,50	-1,18	0,62	1,19	0,08	1,23	0,00

### 2.2.3. Constantes de solubilité, et constantes acido-basiques

pK<sub>s1</sub>(Mn(OH)<sub>2</sub>) = 12,7 ; pK<sub>s2</sub>(Mn(OH)<sub>3</sub>) = 35,7 ; pK<sub>a</sub>(HIO<sub>3</sub>/IO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 0,77.

## 2.3. Sécurité et « produits chimiques »

Les rappels concernant les pictogrammes de danger, les mentions de danger (H), et les conseils de prudence (P), qui vous ont été fournis en début d'année, sont à votre disposition dans le laboratoire.

Fiche de sécurité			
Produits chimiques	Mentions H	Conseils P	Pictogrammes
Chlorure de manganèse	--	--	
Thiosulfate de sodium	--	--	
Iodure de potassium	302-315-319	305+351+338	
Hydroxyde de sodium	290-314	280-303+361+353-304+340+310-305+351+338	
Acide sulfurique	290-314	280-303+361+353-304+340+310+310-305+351+338	

## 2.4. Mise en œuvre de la manipulation

**Le port de la blouse et des lunettes est obligatoire durant toute la durée de la manipulation**

→ Le candidat travaillera sur la quantité de matière : 2 mmole de chlorure de manganèse. Certaines données de l'annexe peuvent être utilisées ici avec profit.

- Calculer la masse de chlorure de manganèse, puis la masse minimale d'hydroxyde de sodium correspondante. Peut-on calculer la masse minimale d'iodure de potassium à utiliser ?

- Justifier votre calcul. Pour déplacer l'équilibre dans le bon sens, quelles modifications va-t-on apporter aux résultats précédents ?
- Est-il nécessaire de connaître avec précision toutes les quantités de matière mises en jeu ? Comment opérer lorsque ce n'est pas le cas ?
- Proposer l'utilisation de verrerie adaptée.

→ **Appel n° 2 de l'examineur.**

*Mode opératoire : voir feuille jointe.*

## 2.5. Résultats

- Ecrire les équations des transformations chimiques envisagées et réalisées.
- Indiquer les variations de teinte et de texture observées durant l'expérience. Commenter cette observation.
- Déterminer la relation liant la concentration en dioxygène dissous dans l'échantillon étudié, et le volume équivalent de solution titrante.
- Comparer votre résultat (exprimé en mol.L<sup>-1</sup>) à celui de la littérature scientifique (cf. Annexe).
- Préciser l'intervalle d'incertitude de la mesure proposée, grâce au logiciel GUM. Conclusion ?
- Est-il nécessaire que les masses de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium soient connues avec précision ?

→ **Appel n° 3 de l'examineur.**

## 3. Solubilité des gaz dans l'eau des océans

**3.1.** Le dosage de 50,0 mL d'un échantillon d'eau de mer prélevé en surface, de jour, dans le pacifique nord (eau prélevée à 25° C, salinité 35 g.L<sup>-1</sup>) nécessite un volume équivalent de solution de (2Na<sup>+</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) : V<sub>eq</sub> = 9,1 mL. C<sub>thio</sub> = 5,0.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

- Calculer la concentration molaire en dioxygène dissous dans cet échantillon.
- A votre avis, cette concentration est-elle la même à grande profondeur (1000 m, par exemple) ?

**3.2.** La solubilité du dioxygène dans une « eau de mer de salinité 35 » vaut 207 μmol/L à 25°C et 348 μmol/L à 0°C.

- Comment évolue la solubilité du dioxygène en fonction de la température ? Pouvez-vous expliquer ce phénomène ?
- A l'échelle de la planète, la solubilité des gaz atmosphériques dans les eaux de surface revêt-elle une importance particulière ? Peut-on y voir une cause d'évolution d'un phénomène remarquable depuis quelques décennies ?

**3.3.** Les océanographes utilisent souvent le degré de saturation défini comme le rapport entre la concentration en dioxygène dissous (obtenue expérimentalement) et sa solubilité à la même température.

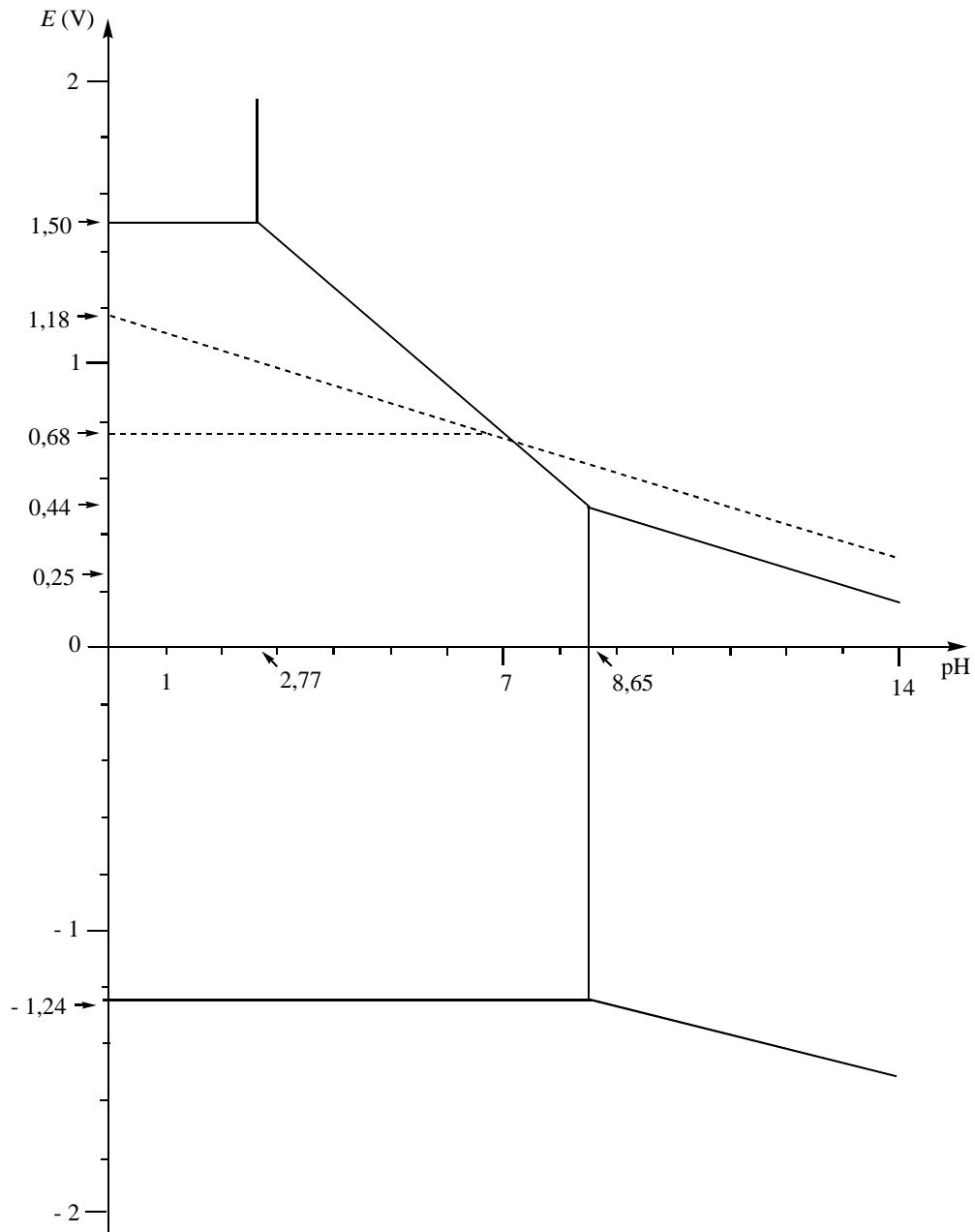
- Calculer ce degré de saturation pour l'eau de mer étudiée. Que pensez-vous du résultat numérique ?
- Quel(s) phénomène(s) biologique(s) peut (vent) expliquer une telle valeur de degré de saturation ?

→ **Appel n° 4 de l'examineur.**

---

Annexe

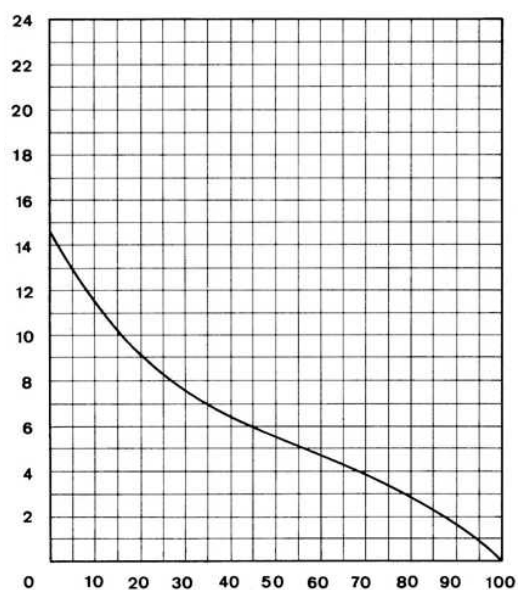
1. Diagrammes  $E = f(\text{pH})$  simplifiés du manganèse et de l'iode ( $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ), superposés.



- Les traits pleins représentent les frontières entre les différents domaines de l'élément manganèse ;
- Les traits pointillés représentent les frontières entre les différents domaines de l'élément iode.

## 2. Variations de la teneur en dioxygène de l'eau douce en fonction de la température de l'eau

Température de l'eau (°C)	0	5	10	15	20	25	30	60
Dioxygène de l'eau (mg.L <sup>-1</sup> )	14,6	12,75	11,25	10,07	9,09	8,28	7,49	4,59



Solubilité du dioxygène dans l'eau (mg.L<sup>-1</sup>), en fonction de la température

## 3. Tableau des valeurs d'incertitudes

Incertitudes conseillées		
Grandeur	Incertitude suggérée	Où la vérifier ?
Volume d'une fiole jaugée, $V_f$	$\frac{\Delta V_f}{V_f} = 1,0 \cdot 10^{-3}$	Sur la fiole jaugée
Volume d'une pipette jaugée, $V_p$	$\frac{\Delta V_p}{V_p} = 2,0 \cdot 10^{-3}$	Sur la pipette jaugée
Volume d'une goutte, $V_{gutte}$	$\Delta V_{gutte} = 5,0 \cdot 10^{-2} mL$	
Volume de la burette graduée, $V_b$	$\Delta V_b = 2,0 \cdot 10^{-2} mL$	Notice de la burette
Volume lu sur la burette, $V_{lect}$	$\Delta V_{lect} = 25,0 \cdot 10^{-3} mL$	Une demi-graduation
Concentration en réactif titrant	0,1 %	