

# TP n°21

## Dosage de l'eau du lac

### MPSI 2 – 2024/2025

## 1 But du TP

Ce TP vise à vérifier la qualité de l'eau du lac du lycée Albert Schweitzer, en titrant la quantité de dioxygène  $O_{2(aq)}$  dissous dans l'eau. Ce titrage indirect est réalisé selon la méthode de Winkler. Le dioxygène  $O_{2(g)}$  de l'air se dissout en permanence dans l'eau. Mais  $O_2$  étant un oxydant, il va réagir avec la matière organique présente dans l'eau. En effet, dans la matière organique, le carbone a un nombre d'oxydation le plus souvent inférieur à 0, alors que son nombre d'oxydation maximal est de +IV dans le  $CO_2$ . La matière organique a donc un caractère réducteur.

Lorsqu'on a un excès de matière organique dans l'eau, la quantité de dioxygène va diminuer. Cela peut mettre en danger la survie des organismes aquatiques qui ont besoin du dioxygène pour respirer. Ainsi, une eau pauvre en dioxygène est le symptôme d'une eau polluée. Cette pollution peut avoir plusieurs origines :

- les sorties d'égouts apportent une grande quantité de matières organiques qui consomment du dioxygène ;
- le déversement dans les eaux d'ions nitrates et phosphates issus des activités agricoles, industrielles et domestiques favorise le phénomène d'eutrophisation, c'est-à-dire la prolifération de végétaux aquatiques (algues vertes) qui, lorsqu'ils meurent, se décomposent en consommant du dioxygène ;
- l'augmentation de la température diminue la solubilité du dioxygène dans l'eau, donc la quantité de dioxygène dissous. En outre, l'augmentation de la température favorise l'eutrophisation.

Le tableau ci-dessous donne les caractéristiques d'une eau en fonction de sa qualité :

Qualité	Excellente	Potable	Industrielle	Médiocre
Usage possibles	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, animaux, baignade	Irrigation	Navigation, refroidissement
Conductivité à 20°C ( $mS \cdot cm^{-1}$ )	< 400	400 à 750	750 à 1 500	1 500 à 3 000
Température	< 20°C	20 à 22°C	22 à 25°C	> 25°C
pH	6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 8,5
$O_2$ dissous ( $mg \cdot L^{-1}$ )	> 7	5 à 7	3 à 5	
Élément azote dissout ( $mg \cdot L^{-1}$ )	< 1	1 à 2	2 à 3	> 3

## 2 Travail expérimental

Nous mettons en œuvre la méthode de Winkler pour déterminer la concentration massique de dioxygène dissous dans l'eau du lac du lycée.

- Remplir à ras bord un erlenmeyer de 250 mL avec l'eau du lac. Le placer dans un grand cristallisoir.
- Ajouter environ 2 g de sulfate de manganèse solide puis quelques pastilles de soude.
- Ajouter l'agitateur magnétique. Boucher le flacon (le contenu déborde dans le cristallisoir). Si on laisse de l'air, le dioxygène qu'il contient sera peu à peu dissous, ce qui faussera la mesure.
- Le flacon étant toujours dans le cristallisoir, agiter pendant 20 minutes. Les concentrations sont faibles et la cinétique de réaction est lente.
- Enlever le bouchon et verser immédiatement environ 5 mL d'acide sulfurique à  $9 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  (**gants et lunettes impératifs ! – travaillez sous la hotte**). Agiter avec une tige de verre. S'assurer à l'aide du papier pH que la solution est très acide.
- Ajouter environ 3 g d'iodure de potassium. Reboucher et agiter.
- Prélever un volume  $V_0 = 50 \text{ mL}$  de la solution et la verser dans un bécher.
- Préparer le poste de titrage pour effectuer le titrage du diode par le thiosulfate.
- À partir de vos manipulations et de la partie théorique, déterminer la concentration massique de dioxygène dans l'eau du lac. L'eau est-elle de bonne qualité ?

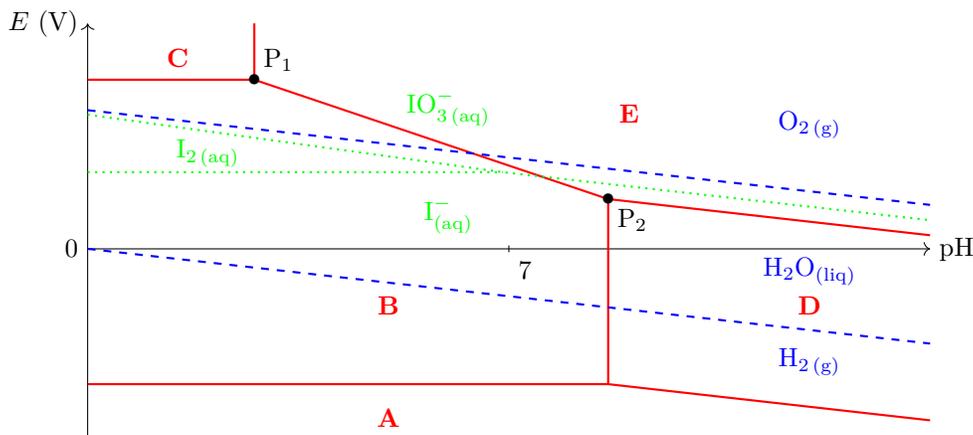
### 3 Travail théorique

On considère le diagramme  $E-pH$  du manganèse donné ci-dessous. Il prend en compte les espèces :  $Mn_{(s)}$ ,  $Mn_{(aq)}^{2+}$ ,  $Mn_{(aq)}^{3+}$ ,  $Mn(OH)_{2(s)}$  et  $Mn(OH)_{3(s)}$ . Le tracé a été réalisé avec une concentration en espèces dissoutes  $C_t = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On donne :  $pK_{s1} = 12,7$  pour  $Mn(OH)_{2(s)}$  et  $pK_{s1} = 35,7$  pour  $Mn(OH)_{3(s)}$ .

1. Attribuer à chaque espèce du manganèse son domaine de prédominance ou d'existence sur le diagramme.
2. Calculer le pH à la frontière entre B et D.
3. Calculer le pH à la frontière entre C et E.
4. Calculer les valeurs des pentes des segments  $P_1P_2$  et  $P_2P_3$ .

On superpose au diagramme précédent le diagramme E-pH de l'eau (tirets) et celui de l'iode (pointillés), en se limitant aux espèces  $I_{2(aq)}$ ,  $I_{(aq)}^-$  et  $IO_{3(aq)}^-$ , avec une concentration en espèces dissoutes  $C_t = 10^{-2} \text{ mol/L}$ .



La compréhension de la méthode de dosage repose sur la lecture du diagramme ci-dessus. Il faut donc s'en servir pour répondre aux questions suivantes.

La première étape de la méthode de Winkler consiste à faire réagir pendant 20 minutes, dans un erlenmeyer soigneusement bouché, l'eau dans laquelle se trouve  $O_{2(aq)}$  avec du sulfate de manganèse  $MnSO_{4(s)}$  en excès, en présence de pastilles de soude.

5. Quel est l'effet de la soude sur le sulfate de manganèse ? Écrire la réaction correspondante.
6. Écrire la réaction ayant lieu avec le dioxygène.
7. Pourquoi fallait-il nécessairement ajouter de la soude pour effectuer cette réaction ?
8. Quelles sont les espèces présentes en quantité non négligeable à l'issue de cette réaction (on ne cherchera pas à calculer leur concentration) ?

La seconde étape consiste à ajouter de l'acide sulfurique dans le milieu. Cette opération doit être rapide pour éviter que, lorsqu'on débouche l'erlenmeyer, du dioxygène de l'air ne se dissolve pour réagir de nouveau.

9. Quelles sont les espèces présentes après passage en milieu acide ?
10. Y a-t-il un risque que le dioxygène de l'air qui se redissout dans l'eau ne réagisse après passage en milieu acide ?
11. Comment peut-on interpréter le fait que l'eau ne se transforme pas en  $O_2$  à ce stade du protocole ?

Dans une troisième étape, on introduit des pastilles de iodure de potassium KI en excès.

12. Écrire la réaction qui a lieu.
13. Faire le bilan des espèces présentes à l'issue de cette réaction.

La dernière étape est un titrage iodométrique du diiode par le thiosulfate. On prélève  $V_0 = 50 \text{ mL}$  de la solution qu'on titre par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_B = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

14. Rappeler l'équation de ce titrage.
15. Déterminer la relation entre le volume équivalent  $V_{eq}$  et la quantité de matière initiale de diiode  $n(I_2)$ .

La méthode de Winkler est un protocole de titrage indirect.

16. En quoi était-il nécessaire d'introduire  $MnSO_4$  et KI en excès ?
17. Montrer que la concentration initiale en dioxygène dissous  $[O_2]$  s'exprime sous la forme :

$$[O_2] = \frac{C_B V_{eq}}{4V_0}$$

Conclure en donnant la concentration massique. L'eau est-elle de qualité ?

**Données :**  $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$  ;  $E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$  ;  $E^\circ(Mn^{3+}/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$ ,  $M(Mn) = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(S) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(O) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .