

# Correction du TP

## ✂ Capacités exigibles

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>◇ Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage indirect.</li> <li>◇ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage ; distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>◇ Justifier la nécessité de faire un titrage indirect.</li> <li>◇ Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH.</li> </ul> |
|--|--|

## ⊕ Objectifs

- ◇ Savoir exploiter un diagramme  $E - \text{pH}$  fourni, et la superposition de plusieurs diagrammes.
- ◇ Déterminer la concentration en dioxygène dissous  $[\text{O}_2(\text{aq})]$  dans l'eau du robinet par titrage colorimétrique rédox.

## I S'approprier

### I/A Introduction

La teneur en dioxygène est significative de la qualité biologique d'une eau :

- ◇ Les **eaux pollués** renferment **peu ou pas** de dioxygène dissous, parce que les micro-organismes qui font fermenter les déchets organique consomment cet oxygène massivement.
- ◇ Les eaux **non pollués** renferment des **quantités importantes** de dioxygène parce que le gain du dioxygène par la dissolution de ce gaz en surface ainsi que par la photosynthèse des plantes aquatiques est plus important que sa perte par la putréfaction des rares déchets.

### I/B Titrage du taux de dioxygène dissous

Comme le dioxygène est un oxydant, on peut songer à réaliser un titrage par oxydo-réduction. Or, il n'existe pas de réducteur qui à la fois change de couleur en passant à l'état oxydé **et** qui réagisse suffisamment vite avec l'oxygène. Il faudra donc opérer par voie détournée. On utilise ici la méthode de WINKLER.

On oxyde du manganèse II par le dioxygène dissous dans l'eau en milieu basique. Le manganèse précipite alors en  $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$ . Cette réaction est lente. En milieu suffisamment acide, ce précipité peut oxyder des ions iode en excès. Finalement, on dose l'iode ainsi formée par une solution de thiosulfate, en présence d'empois d'amidon (la coloration bleue de l'amidon en présence d'iode disparaît au virage).

## II Analyser

### II/A Diagrammes $E - \text{pH}$

On donne ci-après les diagrammes à compléter  $E - \text{pH}$  du manganèse et de l'iode. Les espèces présentes sont  $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ ,  $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$  pour le premier, et  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{I}_{(\text{aq})}^-$  et  $\text{IO}_3_{(\text{aq})}^-$  pour le second. La convention de tracé est  $c_t = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en chaque élément.

- /5 ① Attribuer chaque zone à l'espèce correspondante grâce à 2 diagrammes de situation.

## Réponse

Espèce	$\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$	$\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	$\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$
n.o.(Mn)	+II	+III	+II	+III

Espèce	$\text{I}_{(\text{aq})}^-$	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	$\text{IO}_3^-_{(\text{aq})}$	$\text{①} + \text{①}$
n.o.(I)	-I	0	+V	$\text{①} + \text{①}$

Caractère basique :

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

$$\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{HO}_{(\text{aq})}^- \text{①} = \text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$$

FIGURE TP25.1 – Diagrammes  $E - \text{pH}$  du manganèse en traits pleins, de l'iode en pointillés rouges.

- /4 ② Recopier la figure TP25.1 en couleur. Remplissez les espèces et y superposer le diagramme du couple  $\text{O}_{2(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ , avec la même convention de tracé grâce à l'équation numérique de la frontière. Attention à l'état physique des éléments.

### Réponse

$$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \text{①} = \text{O}_{2(\text{aq})} + 4 \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 4 \text{e}^-$$

$$\Rightarrow E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{O}_2]}{c^{\circ 5}} \right)$$

$$\Leftrightarrow E_1 = E_1^\circ - 0,06 \text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{[\text{O}_2]}{c^\circ} \right)$$

$$\Rightarrow E_{\text{front}} = E_1^\circ - 0,06 \text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{c_t}{c^\circ} \right) \underbrace{\quad}_{=-2}$$

$$\Leftrightarrow E_{\text{front}} \text{①} = 1,20 - 0,06 \text{pH}$$

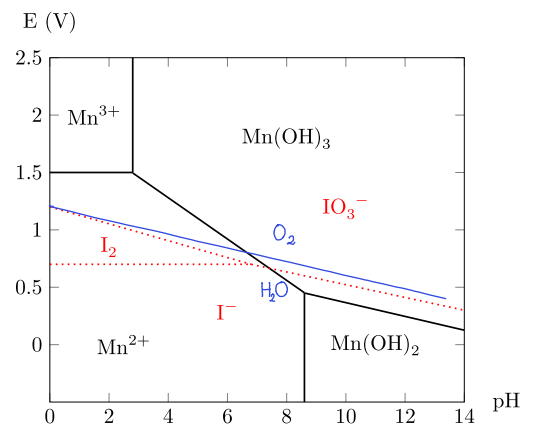


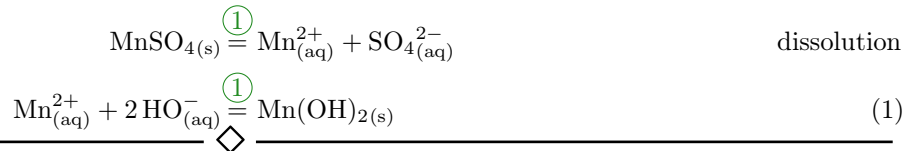
FIGURE TP25.2 – Diagrammes complétés. ①

## II/B Oxydation du manganèse par le dioxygène

Dans un erlenmeyer de 250 mL rempli d'eau du robinet, on ajoute 1 g de soude, puis environ 2 g de sulfure de manganèse  $\text{MnSO}_{4(\text{s})}$ , qui est très soluble dans l'eau.

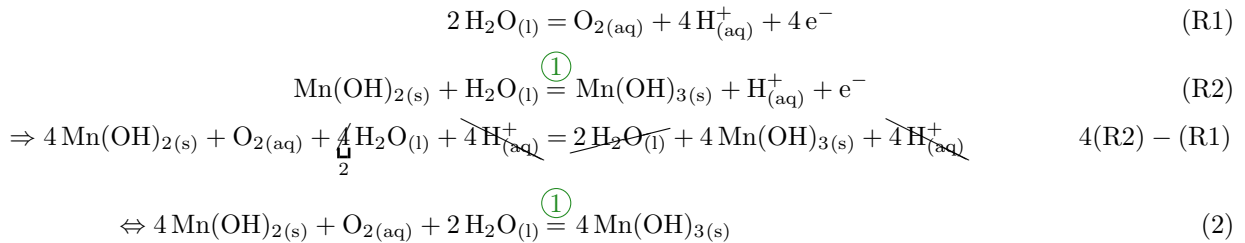
- /2 ③ Écrire la réaction de dissolution du solide dans l'eau, puis l'équation-bilan (1) acido-basique de l'action de la soude sur cette solution.

## Réponse



- /4 ④ Écrire l'équation bilan (2) redox de l'action du dioxygène dissous sur le précipité obtenu. Justifier la nécessité d'un milieu réactionnel basique ainsi que le caractère total de cette réaction à l'aide du diagramme potentiel-pH. Un commentaire sur l'écart des potentiels est attendu.

## Réponse



On se met en milieu basique pour éviter l'obtention de  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$ . ① Sur le diagramme, on voit que les domaines sont séparés d'au moins 0,20 V, donc la réaction est bien totale. ①

- /7 ⑤ Sachant que la solubilité du dioxygène est de l'ordre de  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$ , justifier que le dioxygène est bien le réactif limitant de la réaction (2). On supposera les réactions de la question ③ totales, et on donne  $M(\text{MnSO}_4) = 151 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## Réponse

Les réactions de ③ sont totales. Or, dans la réaction (1), le réactif limitant est  $\text{HO}^-$  :

$$n_0(\text{MnSO}_4) \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{m_{\text{MnSO}_4}}{M(\text{MnSO}_4)} \stackrel{\text{dis}}{=} n(\text{Mn}^{2+}) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m_{\text{MnSO}_4} = 2 \text{ g} \\ M(\text{MnSO}_4) = 151 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N.} : n(\text{Mn}^{2+}) \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Or,} \quad n_0(\text{HO}^-) = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M(\text{NaOH})} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m_{\text{NaOH}} = 1 \text{ g} \\ M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N.} : n_0(\text{HO}^-) = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow \frac{n_0(\text{HO}^-) \textcircled{1}}{2} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Soit} \quad n_0(\text{Mn(OH)}_2) \stackrel{(1)}{=} \frac{n_0(\text{HO}^-)}{2} \Rightarrow n_0(\text{Mn(OH)}_2) \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{De plus,} \quad n_0(\text{O}_2) \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{s_{\text{O}_2} V_{\text{eau}}}{M(\text{O}_2)} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} s_{\text{O}_2} = 40 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \\ V_{\text{eau}} = 0,250 \text{ L} \\ M(\text{O}_2) = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N.} : n_0(\text{O}_2) \stackrel{\textcircled{1}}{=} 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

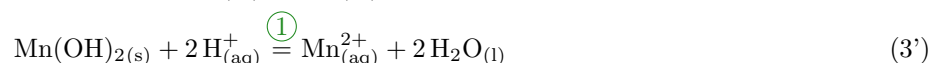
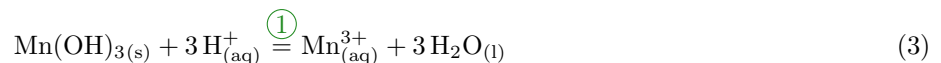
$$\text{Or,} \quad \xi_{\text{max}} \stackrel{(2)}{=} \min \left( \frac{n_0(\text{Mn(OH)}_2)}{4}; n_0(\text{O}_2) \right) \stackrel{\textcircled{1}}{=} n_0(\text{O}_2) \quad \blacksquare$$

## II/C Acidification du milieu

Quand l'oxydation par le dioxygène est terminée, on ajoute 1 mL d'acide sulfurique concentré.

- /2 ⑥ Écrire les équations bilan (3) et (3') acido-basiques de l'action de l'acide sur le manganèse III formé précédemment et l'excès de manganèse II restant. On suppose que l'acide est ajouté en excès.

## Réponse



/1 ⑦ Pourquoi faut-il passer en milieu acide avant l'ajout des ions  $I_{(aq)}^-$  ?

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_

Sinon on ne formera pas le diiode que l'on veut titrer! ①

/3 ⑧ À l'aide des diagrammes  $E - \text{pH}$ , montrer qu'en milieu très acide le dioxygène de l'air ne peut plus oxyder le manganèse II en manganèse III. Est-il nécessaire de boucher l'erlenmeyer dans la suite ?

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_

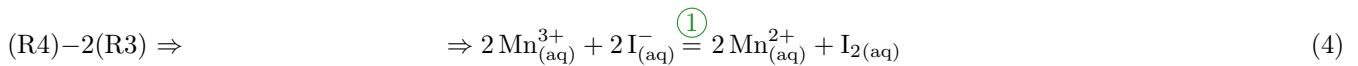
En milieu acide, les ions  $Mn_{(aq)}^{2+}$  ont un domaine commun avec  $O_{2(aq)}$  : ils ne réagissent pas ensemble. ① Étant donné qu'on a précédemment consommé tout le dioxygène ① pour former du manganèse III, il n'y a pas de risque à ce que du dioxygène soit re-dissout en solution : ce n'est pas lui que l'on va titrer et il ne réagit pas avec les espèces d'intérêt. On peut laisser le bouchon ouvert. ①

## II/D Réduction du manganèse par l'iode

On ajoute ensuite 3 g d'iodure de potassium KI solide.

/4 ⑨ Écrire l'équation-bilan (4) redox correspondant à l'action des ions  $I^-$  sur la solution. Justifier le caractère total de cette réaction par lecture du diagramme  $E - \text{pH}$ . Un commentaire sur l'écart des potentiels est attendu.

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_



L'écart de potentiel est d'environ 1 V en milieu basique, donc la réaction est bien totale. ①

/4 ⑩ Montrer que  $I^-$  est le réactif en excès. On donne  $M(\text{KI}) = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_

Comme précédemment, le réactif limitant était  $O_2$  qui donnait  $4Mn(\text{OH})_3$ , lui-même donnant totalement des  $Mn^{3+}$  :

$$n_0(Mn(\text{OH})_3) \stackrel{\textcircled{1}}{=} 4n_0(O_2) \stackrel{\textcircled{2}}{=} n_0(Mn^{3+}) = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Or, avec 3 g d'iodure de potassium, on a :

$$n_0(I^-) = n_0(\text{KI}) \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{m_{\text{KI}}}{M(\text{KI})} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m_{\text{KI}} = 3 \text{ g} \\ M(\text{KI}) = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } n_0(I^-) \stackrel{\textcircled{1}}{=} 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

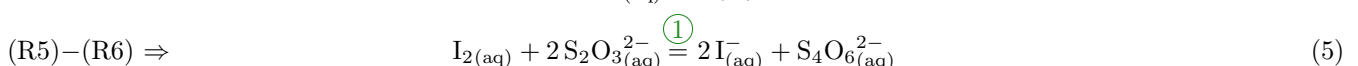
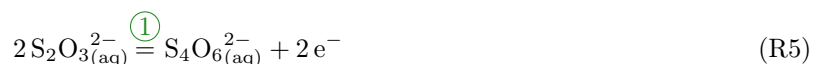
On a bien  $n_0(I^-) \stackrel{\textcircled{1}}{>} n_0(Mn^{3+})$ . ■

## II/E Titration du diiode par le thiosulfate

On prélève un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  de la solution de l'erlenmeyer pour le doser par une solution de thiosulfate de sodium ( $2Na^+$  ;  $S_2O_3^{2-}$ ) de concentration en ions thiosulfate égale à  $c_0$ . On note  $V_{\text{eqv}}$  le volume équivalent.

/2 ⑪ Écrire les deux demi-équations redox mises en jeu et en déduire la réaction (5) support du dosage. On admet qu'elle est quantitative.

\_\_\_\_\_ Réponse \_\_\_\_\_



/2 (12) Déterminer la relation en  $n_0(\text{I}_2)$ ,  $c_0$  et  $V_{\text{eqv}}$ .

Réponse

Équation		$\text{I}_{2(\text{aq})}$	+	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	→	$2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
Initial	$\xi = 0$	$n_0(\text{I}_2)$		$c_0V$		0		0
Interm.	$\xi$	$n_0(\text{I}_2) - \xi$		$c_0V - 2\xi$		$2\xi$		$\xi$
Équiv.	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	0		0		$2c_0V_{\text{eqv}}$		$c_0V_{\text{eqv}}$

À l'équivalence,  $\xi_f = \xi_{\text{max}} \Leftrightarrow n_0(\text{I}_2) = \frac{c_0V_{\text{eqv}}}{2}$

/3 (13) En utilisant les équations (4), (3) et (2), déterminer les relations entre  $n_0(\text{Mn}^{3+})$  et  $n_0(\text{I}_2)$  d'une part, puis entre  $n_0(\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})})$  et  $n_0(\text{I}_2)$  d'autre part, et finalement entre  $n_0(\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})})$  et  $n_0(\text{O}_2(\text{aq}))$ .

Réponse

$n_0(\text{Mn}^{3+}) = n_0(\text{I}_2)$   
 $2n_0(\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}) = n_0(\text{Mn}^{3+}) = 2n_0(\text{I}_2)$   
 $n_0(\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}) = 4n_0(\text{O}_2)$

/2 (14) En déduire la relation entre  $n_0(\text{O}_2)$  et  $n_0(\text{I}_2)$ , puis montrer qu'à l'équivalence on a donc

$[\text{O}_2(\text{aq})]_0 = \frac{c_0V_{\text{eqv}}}{4V_0}$

Réponse

$4n_0(\text{O}_2) = 2n_0(\text{I}_2) \Leftrightarrow n_0(\text{O}_2) = \frac{n_0(\text{I}_2)}{2}$

$(12) \Rightarrow n_0(\text{I}_2) = \frac{c_0V_{\text{eqv}}}{2} \Leftrightarrow [\text{O}_2(\text{aq})]_0 = \frac{c_0V_{\text{eqv}}}{4V_0}$

II/F Bilan : au travers du diagramme

/5 (15) Reprendre le diagramme  $E - \text{pH}$  avec le manganèse, l'iode et l'eau, et faire figurer sur ce diagramme chacune des étapes précédentes : représenter les 5 états par des croix et les réactions entre composés par des flèches numérotées (correspondant à l'équation en question). On utilisera exclusivement des droites verticales et horizontales.

Réponse

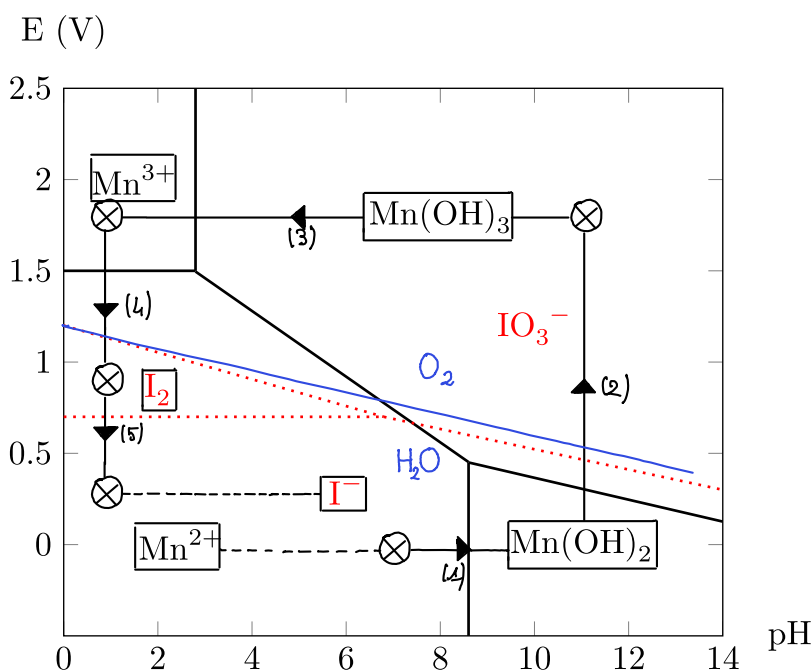


FIGURE TP25.3 - (1) par transformation.

### III | Réaliser

#### Attention

- ◇ Vous manipulez de la soude et de l'acide sulfurique très concentrés : il est impératif de porter des lunettes, des gants **et d'avoir les jambes couvertes**.
- ◇ Tout contact avec les yeux ou la peau est sérieusement dangereux. En cas de contact, laver immédiatement et très abondamment à l'eau.
- ◇ Attention à ne pas en mettre sur votre paillasse. Si c'est le cas, nettoyer immédiatement. Prenez soin de manipuler dans un **espace adapté**.

### III/A Oxydation du manganèse par le dioxygène

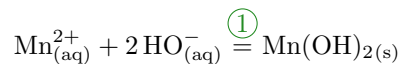
#### Expérience TP25.1 : Oxydation du manganèse

- 1) Placer un erlenmeyer de volume 250 mL dans un cristalliseur, en prévision de débordements de liquide corrosif. Y placer un barreau aimanté et 1 g de soude, en la manipulant avec des gants. Ajouter ensuite environ 2 g de sulfate de manganèse solide.
- 2) Remplir à ras bord d'eau du robinet. **Boucher aussitôt l'erlenmeyer** sans laisser aucune bulle d'air entre le bouchon et le niveau d'eau : le dioxygène de l'air pourrait alors se dissoudre dans l'eau et fausserait le résultat.
- 3) Agiter périodiquement et énergiquement pendant une vingtaine de minutes.

- /2 1] Noter l'aspect du contenu de l'erlenmeyer. À l'aide du diagramme de la question (15), expliquer cet aspect (notamment quel est le numéro de la réaction qui a lieu et l'équation correspondante).

#### Réponse

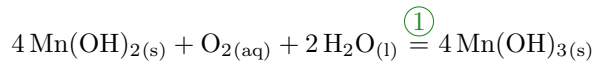
La solution est d'abord **translucide** puis **brune** dû au précipité, qui sédimente sans agitation. C'est un précipité de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  : on a réalisé la réaction (1) de la question (3) :



- /2 2] Quel est l'intérêt de laisser le mélange pendant une vingtaine de minutes ? Toujours à l'aide du diagramme de la question (15), quelle est la réaction qui se produit et qu'est-ce qu'il y a principalement dans l'erlenmeyer à la fin de cette étape ?

#### Réponse

La réaction étant lente, il faut laisser le temps au dioxygène de réagir avec le manganèse. On obtient du  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  issu de la réaction (2) de la question (4) :



### III/B Acidification du milieu

#### Expérience TP25.2 : Acidification

- 1) Quand l'oxydation par le dioxygène est terminée, replacer l'erlenmeyer dans le cristalliseur.
- 2) Ajouter avec précaution 1 mL d'acide sulfurique concentré à la pipette. Il faut appeler les professeurs pour manipuler l'acide.
- 3) Ajuster le niveau pour qu'il n'y ait toujours pas d'air après rebouchage, puis homogénéiser le mélange pendant quelques minutes en agitant énergiquement.
- 4) Vérifier, avec du papier pH, que la solution est très acide. Utiliser une quantité raisonnable ( $\lesssim 1$  cm) de papier pH, et utiliser une tige en verre ou une pipette pour prélever une goutte à tester.

/1 3 Noter la valeur relevée et conclure sur l'acidité de la solution.

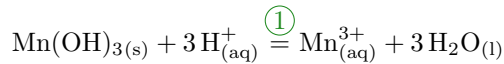
Réponse

On trouve un  $\text{pH} \approx 1$ , ce qui confirme que la solution est très acide.

/2 4 Quel est l'aspect de la solution après l'ajout d'acide ? À l'aide du diagramme de la question (15), indiquer la réaction d'intérêt qui a lieu et le produit formé.

Réponse

Juste après l'ajout, la solution est toujours brune et trouble avec le solide en suspension, mais elle s'assombrit beaucoup. On dissout le  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  par la réaction (3) de la question (6) pour former du  $\text{Mn}^{3+}$  en solution, ce qui explique l'assombrissement :



On a aussi la réaction (3') qui redissout le  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  restant, mais il n'y en a pas beaucoup et ça n'est pas le produit d'intérêt.

### III/C Réduction du manganèse par l'iode

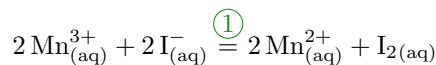
#### Expérience TP25.3 : Réduction du manganèse

1) Ajouter environ 3 g d'iodure de potassium solide. Reboucher et agiter jusqu'à disparition du précipité brun.

/2 5 Quelle est la couleur de la solution à cette étape ? Est-elle limpide ? Contient-elle un précipité ? Quelle est le numéro de la réaction d'intérêt qui a lieu et le produit formé ?

Réponse

À cette étape, la solution est **jaunâtre**, légèrement orangée, mais limpide et ne contient aucun solide. La réaction d'intérêt est la réaction (4) de la question (9) qui forme du diiode en solution, d'où la coloration :



### III/D Titrage du diiode

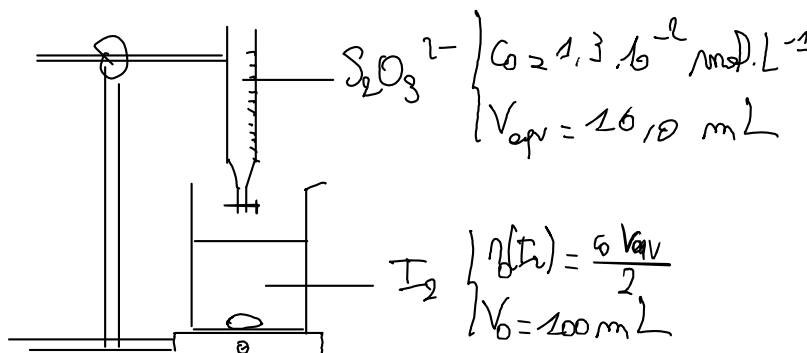
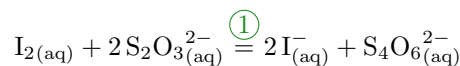
#### Expérience TP25.4 : Titrage du diiode

- 1) Prélever un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  de la solution de l'erlenmeyer en utilisant 2 pipettes de 50 mL, et l'insérer dans un bécher adapté.
- 2) Titrer ce volume par la solution de thiosulfate en utilisant de l'empois d'amidon lorsque la solution vire au jaune clair.

/4 6 Quelle est la réaction d'intérêt ? Faire un schéma et relever  $V_{\text{eqv}}$ .

Réponse

La réaction d'intérêt est la réaction (5) de la question (11) :



## IV Valider et conclure

- /5 7 Calculer numériquement la concentration molaire  $[\text{O}_{2(\text{aq})}]_0$  de l'eau du robinet, puis la concentration massique  $c_{m,0}(\text{O}_{2(\text{aq})})$ . On donne  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La concentration du thiosulfate de sodium est indiqué sur le flacon.

**Réponse**

On trouve  $[\text{O}_2]_0 \stackrel{\textcircled{1}}{=} \frac{c_0 V_{\text{eqv}}}{4V_0}$  avec  $\textcircled{1} \begin{cases} c_0 = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ V_{\text{eqv}} = 16 \text{ mL} \\ V_0 = 100 \text{ mL} \end{cases}$

A.N. :  $[\text{O}_2]_0 \stackrel{\textcircled{1}}{=} 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Or,  $c_{m,0}(\text{O}_2) \stackrel{\textcircled{1}}{=} [\text{O}_2]_0 \cdot M(\text{O}_2) = 2[\text{O}_2]_0 \cdot M(\text{O}) \Rightarrow c_{m,0}(\text{O}_2) \stackrel{\textcircled{1}}{=} 17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$



- /1 8 On donne dans le tableau ci-dessous les critères indiquant la qualité de l'eau. L'eau du lycée est-elle potable ?

$c_m(\text{O}_{2(\text{aq})}) \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1})$	<b>Qualité</b>	<b>Potabilité</b>	<b>Usages</b>
> 7	Excellente	Potable	Tout usage
5 ; 7	Bonne	Potable	Industrie, alimentaire, baignade, pisciculture.
3 ; 5	Moyenne	Non potable	Irrigation
1 ; 3	Mauvaise	Non potable	Navigation, eaux de refroidissement
< 1	Très mauvaise	Non potable	Navigation, eaux de refroidissement

**Réponse**

Oui, ouf!

