



**34<sup>ème</sup> EDITION DES OLYMPIADES DE LA CHIMIE  
2017/2018**

***Chimie dans la ville, dosages dans diverses eaux***

**ACADEMIE DE BORDEAUX**

**A - 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 O<sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> par kg d'eau)	69.4	43.4	39.3	30.8	22.7	13.8
Solubilité (mmol.L <sup>-1</sup> )	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 [O<sub>2</sub>].

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 <sub>2</sub> dissous en mg.L <sup>-1</sup>	>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 erlenmeyer rodé avec son bouchon.
- Par la méthode de votre choix, déterminer le volume de liquide que peut contenir cet erlenmeyer lorsqu'il est rempli à ras bord et bouché.
- **En mettant des gants et des lunettes de sécurité**, remplir à ras bord l'erlenmeyer avec l'eau à étudier (eau du robinet).
- **Les réactions vont se succéder et seront justifiées et commentées à l'aide d'un diagramme potentiel-pH qui sera notre outil théorique principal dans cette partie.**

### **Réaction 1 et 2 : introduction de $Mn^{2+}$ et passage en milieu basique par apport d'ions hydroxyde, oxydation de Mn (+II) en Mn (+III).**

- Verser environ 2 g de chlorure manganéux  $MnCl_{2(s)}$  puis 3 pastilles de soude  $NaOH_{(s)}$  dans l'erlenmeyer, le reboucher aussitôt en vous plaçant au-dessus de l'évier et sans emprisonner de bulle d'air (Cela déborde un peu c'est normal).
- L'essuyer avec un chiffon puis agiter énergiquement jusqu'à dissolution totale des deux solides.
- Noter la couleur et l'aspect (limpide ou précipité) du contenu de l'erlenmeyer.
- Agiter vigoureusement de temps en temps en maintenant fermement le bouchon et ceci pendant 10 minutes. Noter la couleur et l'aspect (solution limpide ou présence d'un précipité) du mélange réactionnel.

### **Réaction 3 : retour en milieu acide**

*Port de gants obligatoire pour cette étape*

- Ajouter alors 15 gouttes d'acide sulfurique concentré ainsi qu'un barreau aimanté. 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 (solution limpide ou présence d'un précipité) du contenu de l'erlenmeyer après acidification.

### **Réaction 4 : réduction du Mn (+III) en milieu acide par $I^-_{(aq)}$**

- Ajouter alors environ 3 g d'iodure de potassium KI solide.

### **Réaction 5 : dosage du diiode $I_{2(aq)}$ formé précédemment par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$**

- Transvaser la **totalité** de cette solution dans un bécher de 500 mL et doser par une solution de thiosulfate à  $C_t = 0,0200$  mol/L (on ajoutera un peu un peu d'un indicateur de diiode avant l'équivalence afin de mieux détecter celle-ci) soit  $V_{tE}$  le volume obtenu.

**Ranger la pailasse. 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	
$V_{tE}$	

## 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  $MnCl_{2(s)}$  et des ions hydroxyde provenant de  $NaOH_{(s)}$ . le solide formé est  $Mn(OH)_{2(s)}$
2. Quel nom courant donne-t-on aux solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium ?
3. L'hydroxyde de sodium étant en fort excès et la réaction (1) étant totale, calculer le nombre de moles de  $Mn(OH)_{2(s)}$  obtenu. On donne les masses molaires suivantes, exprimées en  $g.mol^{-1}$  :  
Mn : 55,0 ; S : 32,0 ; O : 16,0
4. Pourquoi a-t-on pris soin de boucher rapidement et sans emprisonner d'air, l'erenmeyer après avoir ajouté les réactifs ?
5. Le but de la manipulation étant le dosage du dioxygène dissous, quel composé, de  $Mn(OH)_{2(s)}$  ou de  $O_{2(aq)}$ , doit être en excès ?

### **Réaction 2 (lente) : oxydation de $Mn(OH)_2$ par $O_2$ en $Mn(OH)_3(s)$**

1. Ecrire la réaction d'oxydation de  $Mn(OH)_2$  par  $O_2$  en  $Mn_2O_3$  en milieu basique. Les couples rédox mis en jeu sont  $Mn_2O_3 / Mn(OH)_2$  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**

1. Ecrire l'équation de la réaction de transformation de  $Mn(OH)_3(s)$  en  $Mn^{3+}_{(aq)}$  sous l'action d'ions  $H_3O^+_{(aq)}$  apportés par l'acide sulfurique.
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 $Mn^{3+}_{(aq)}$ par $I^-_{(aq)}$**

1. Ecrire la réaction d'oxydo-réduction entre  $Mn^{3+}_{(aq)}$  et  $I^-$  en milieu acide. Les couples mis en jeu sont :  $Mn^{3+}_{(aq)} / Mn^{2+}_{(aq)}$  et  $I_2 / I^-$ . La réaction est totale et les ions  $I^-$  et  $H^+$  sont en excès.  
Faire son tableau d'avancement et exprimer le nombre de moles de  $I_2$  dans l'état final.

### Réaction 5 : dosage colorimétrique du diiode I<sub>2</sub> formé précédemment par S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>

2. Ecrire la réaction de dosage entre I<sub>2</sub> et S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Les couples mis en jeu sont : I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> et S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/ S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La réaction est totale et I<sup>-</sup> a été mis en excès.

3. Déterminer la concentration massique en dioxygène dans l'eau du robinet.

4. Evaluer l'incertitude sur la mesure.

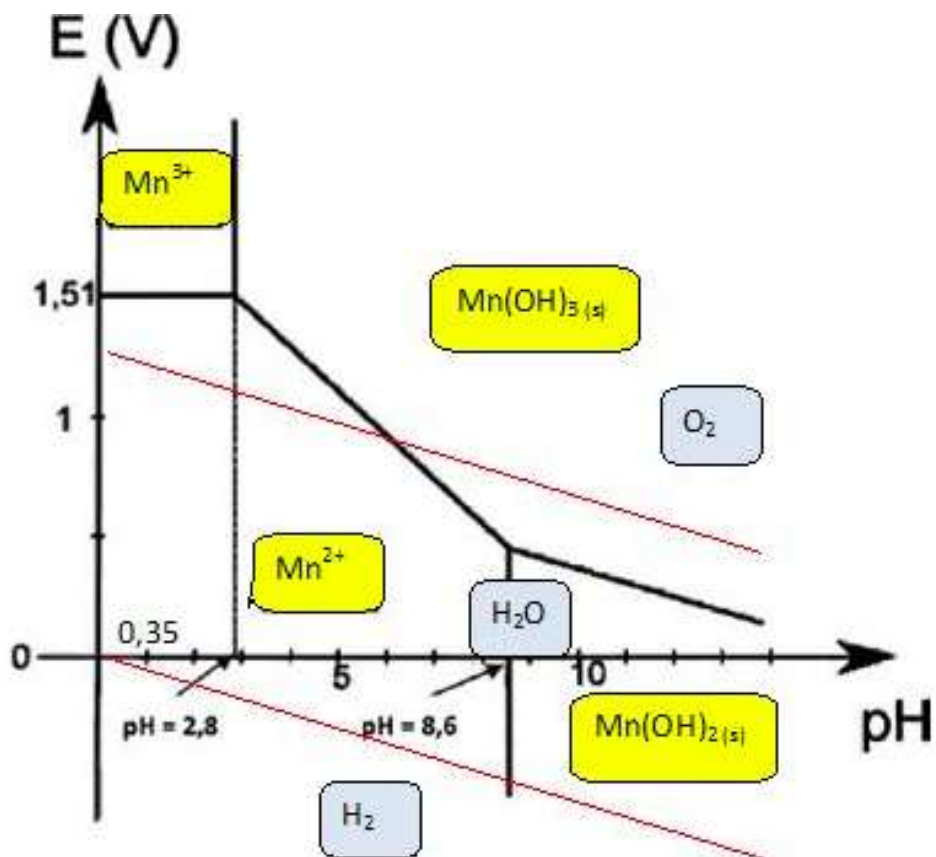
$$(\Delta C/C = \Delta C_1/C_1 + \Delta V_{eq}/V_{eq} + \Delta V_t/V_t)$$

5. 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.

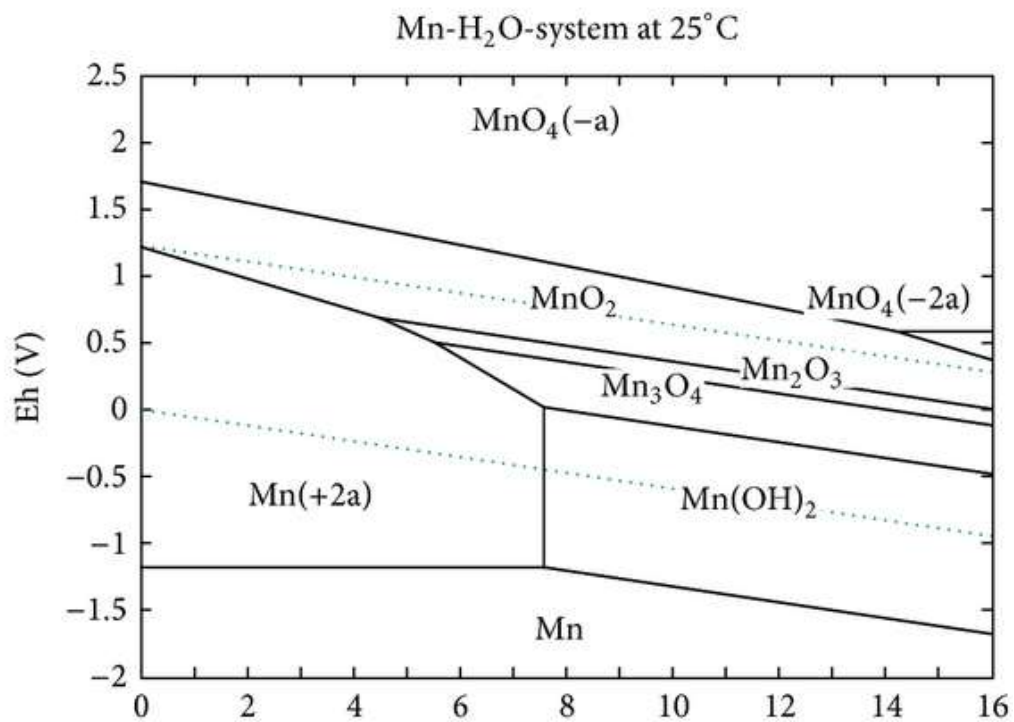
6. Vérifier que Mn<sup>2+</sup> et KI ont bien été introduits en excès. (M(K) = 39,1 g.mol<sup>-1</sup> et M(I) = 127 g.mol<sup>-1</sup>).

#### Feuille de marche

Manipulation ou observation	résultats
Masse erlen « vide »	
Masse erlen « plein »	
Volume V d'eau	
V <sub>t</sub>	
Masse de MnCl <sub>2</sub> 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 <sub>eq</sub> et ΔV <sub>eq</sub>	
Température de l'eau au robinet	



C'est avec le diagramme ci-dessus que nous allons raisonner, mais il en existe d'autres (voir ci-dessous) qui appelleraient des raisonnements un peu différents avec des oxydes anhydres sans doute plus stables, mais se formant moins rapidement en solution aqueuse.



## B- Détermination de la teneur en ions nitrate dans une eau

La principale source de pollution par les ions nitrate est l'utilisation d'engrais par les agriculteurs (apport direct sous forme de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  soluble par exemple ou indirectement dans les purins et fumiers). En raison de leur grande solubilité dans l'eau, ils sont facilement lessivés lors des pluies en direction des nappes phréatiques et cours d'eau.

Une autre source de nitrate résulte des émissions azotées des automobiles et des unités industrielles qui rejettent des oxydes d'azote  $\text{N}_x\text{O}_y$  qui se retrouvent sous forme de nitrate dans les sols après les pluies.

### Principe :

La teneur en nitrate est déterminée par spectrophotométrie après réduction en ion nitrite et coloration de ceux-ci grâce à un réactif, puis comparaison avec une solution étalon de concentration parfaitement connue

1. L'eau à analyser a été passée sur une colonne contenant du cadmium.

*Tous les ions nitrates ont été réduits en nitrite et le cadmium métallique oxydé en ion  $\text{Cd}^{2+}$ .*

Ecrire les demi-équations redox des couples  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  et  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  puis l'équation – bilan de la réaction du cadmium sur les ions nitrates.

Soit  $\text{P}_1$  la solution obtenue après passage sur colonne de cadmium. **C'est  $\text{P}_1$  qui est fournie pour ce TP. On appelle  $\text{C}_1$  sa concentration en ion nitrite.**

### Manipulation :

- Dans une fiole jaugée de 50,0 mL, introduire un volume  $V = 5$  mL de solution  $\text{P}_1$ , et compléter au trait de jauge avec le réactif R qui réagit avec les ions nitrite pour donner une coloration rose. Soit  $\text{P}'_1$  la solution obtenue.
- Dans une fiole jaugée de 50,0 mL, introduire un volume  $V = 5$  mL de solution E, solution étalon de nitrite de concentration parfaitement connue  $\text{C}_e = 10,0$  mg/L et compléter au trait de jauge avec le réactif R. Soit E' la solution obtenue.
- Laisser reposer 15 minutes
- Préparer trois cuves spectrophotométriques : l'une contenant du réactif R et qui servira à faire le zéro du spectrophotomètre puisque ne contenant pas d'ions nitrite, une autre la solution E' et la dernière la solution  $\text{P}'_1$ .
- Mesurer les absorbances  $A_e$  et  $A_1$  des deux solutions E' et  $\text{P}'_1$  à 525 nm.

	<b>E'</b>	<b>P'<sub>1</sub></b>
<b>Absorbance A</b>		

### Exploitation des résultats :

2. Quelle relation existe-t-il entre la concentration  $C'_1$  en ion nitrites dans  $P'_1$  et  $C_1$  ?
3. Quelle relation existe-t-il entre la concentration  $C_{E'}$  en ion nitrites dans  $E'$  et  $C_E$  ?
4. Quelle relation existe-t-il entre l'absorbance  $A_E$  et  $C_{E'}$  ?
5. Quelle relation existe-t-il entre l'absorbance  $A_1$  et  $C'_1$  ?
6. Etablir la relation permettant de calculer  $C_1$  à partir de  $C_E$ ,  $A_E$  et  $A_1$ .
7. Application numérique. La concentration massique maximale en ions nitrate dans une eau destinée à la consommation humaine ne doit pas dépassée 50 mg/L. L'eau analysée est conforme ( $M_N = 14\text{g/mol}$ ,  $M_O = 16\text{g/mol}$ )?
8. A quelle couleur correspond la longueur d'onde 525 nm choisie pour faire la mesure ? Est-ce en accord avec la couleur rose observée ?

### C- Détermination de la quantité de plomb dissous dans une eau polluée P3

L'automobile est globalement une des principales sources d'émission de plomb. Ne serait-ce que en RFA, depuis les années 1950, environ 200 000 t de plomb ont été émises par les moteurs à combustion utilisant de l'essence avec plomb (sous forme de  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , plomb tétraéthyl utilisé comme antidétonnant). Si on supposait une répartition égale de cette pollution sur tout le territoire de la RFA, cela correspondrait à une pollution de 1g de plomb par  $\text{m}^2$ .

Heureusement depuis 1990, les émissions de plomb dans l'atmosphère ont fortement chuté grâce à la diminution puis à l'interdiction en janvier 2000 de la vente d'essence au plomb. La concentration en plomb dans le sang humain a corrélativement baissé de façon significative.

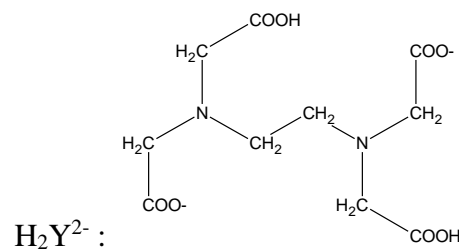
Rq : de plus en plus on utilise comme antidétonnant le MTBE (t-butylméthyléther,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ ).

La teneur en plomb est généralement déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique par comparaison à une solution de concentration connue.

On se propose de la déterminer par un dosage complexométrique (avec équivalence détectée par colorimétrie)

#### Principe :

Les ions  $\text{Pb}^{2+}$  sont dosés par une solution de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) noté pour simplifier  $2\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ .



L'équation de réaction de dosage s'écrit :  $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{PbY}^{2-} + 2 \text{H}^+$

$\text{PbY}^{2-}$  : incolore appelé ion complexe

$\text{Pb}^{2+}$  : incolore

$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  : incolore appelé ligand

La réaction est totale à  $\text{pH} = 5,5$



Pour visualiser la fin du dosage, on utilise un indicateur coloré, l'orangé de xylénol, qu'on notera pour simplifier  $\text{H}_2\text{In}^{2-}$  (jaune)

Lui-même forme un ion complexe avec le plomb *mais il est moins stable que  $\text{PbY}^{2-}$* .

Quand on introduit un peu d'indicateur dans le milieu contenant  $\text{Pb}^{2+}$ , il se forme un peu de  $\text{PbIn}^{2-}$  (rose) selon la réaction :  $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{In}^{2-} = \text{PbIn}^{2-} + 2 \text{H}^+$

Puis on dose les ions  $\text{Pb}^{2+}$  non complexés par l'EDTA.

A l'approche de l'équivalence, il n'y a plus de  $\text{Pb}^{2+}$  non complexés, l'EDTA détruit alors le complexe peu stable  $\text{PbIn}^{2-}$  suivant :

$\text{PbIn}^{2-} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{PbY}^{2-} + \text{H}_2\text{In}^{2-}$  Le milieu passe donc du rose au jaune à l'équivalence.

rose            incolore            incolore            jaune

### Manipulation :

- Prélever à l'aide d'une fiole jaugée  $V_3 = 250 \text{ mL}$  d'une eau polluée  $\text{P}_3$
- Transvaser le tout dans un bécher de 500 mL (donc bien rincer la fiole jaugée et récupérer les eaux de rinçage pour les doser aussi !)
- ajouter 100 mL de solution tampon à  $\text{pH} = 5,2$
- Ajouter une pointe de spatule d'indicateur coloré, l'orangé de xylénol, jusqu'à avoir une coloration rouge franc.
- Doser par une solution d'EDTA de concentration  $C_{\text{EDTA}} = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
L'équivalence est repérée par le virage du rouge -orangé au jaune paille. Soit  $V_{\text{EDTA}}$  le volume versé.

### Exploitation des résultats :

1. Etablir la relation permettant de calculer  $C_{\text{Pb}}$ , la concentration molaire en plomb dans  $\text{P}_3$  à partir de  $C_{\text{EDTA}}$ ,  $V_{\text{EDTA}}$  et  $V_3$ .
2. Calculer la concentration massique en plomb sachant que  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$ . Cette eau est-elle potable ?

## ANNEXE : DOSER UNE ESPÈCE CHIMIQUE

« **Doser** », c'est déterminer la quantité de matière, la masse, la concentration (massique ou molaire), etc. d'une espèce chimique présente au sein d'un milieu donné.

Au lycée, la plupart du temps, nous dosons des ions ou des molécules dissous dans des solutions aqueuses.

Il y a principalement deux façons de procéder.

Voie 1 : nous **comparons** notre solution à des solutions dans lesquelles la concentration de l'espèce qui nous intéresse est connue et lorsque ça coïncide, nous avons trouvé notre concentration inconnue.

*La méthode s'appelle alors « étalonnage », elle est proposée en classe de 1<sup>ère</sup> S.*

Voie 2 : Nous faisons **réagir** l'espèce à doser : en la confrontant à une autre espèce chimique, (un « réactif »), il se produit une transformation chimique sur laquelle on peut travailler avec précision si :

- Nous savons écrire une équation de la réaction que l'on associe à la transformation observée ;
- Nous connaissons précisément le volume apporté de solution à doser ;
- Nous savons comment détecter avec précision le moment où nous avons apporté exactement la quantité de réactif qui permet d'en finir avec la transformation, c'est-à-dire la quantité stoechiométrique de réactif par rapport à l'espèce à doser dans le cadre de la réaction mise en œuvre (on appelle cela atteindre l'équivalence de la réaction de dosage).

Avec tous ces « si » réalisés, nous pourrions procéder à des calculs simples afin de déterminer la concentration de notre espèce en solution.

Remarque : la méthode s'appelle alors titrage et tout ce qui précède suppose que l'on verse progressivement (en maîtrisant la valeur du volume versé) le « réactif » dans un bécher contenant l'espèce à doser.

La réaction chimique considérée est alors logiquement appelée « réaction de dosage ».

Nous avons noté que l'espèce à doser est appelée réactif titré et que l'espèce que l'on va apporter progressivement est appelée réactif titrant.

La réaction de dosage... Il faut en trouver une qui convient :

- « rapide », « totale », « unique ». (*discussions*)
- pour laquelle on sait détecter l'état suivant : « ça y est, on a fini », « ça y est, on a versé exactement la quantité de réactif nécessaire pour consommer toute l'espèce initialement apportée », « on a apporté les réactifs dans les proportions stoechiométriques », ...

... « **Nous avons atteint l'équivalence de la réaction de dosage** »

## ***Comment détecter aujourd'hui l'équivalence de la réaction de dosage ?***

Nous pouvons :

- suivre l'évolution d'une grandeur au fur et à mesure que la réaction avance, c'est à dire que l'on verse petit à petit du réactif : évolution du pH, de la conductivité de la solution... En réfléchissant, on saura interpréter cette évolution et en déduire pour quelle quantité de réactif apporté on s'est trouvé à l'équivalence.
  - Observer un changement de couleur
  - utiliser un indicateur (souvent coloré) de fin de réaction
  - etc...
- 

## **Voie 1 perfectionnée : utilisation de l'absorption de la lumière pour la réalisation de mesures**

### **(dosages spectrophotométriques, loi de Beer-Lambert)**

#### 1) Présentation

Nous venons de constater que lorsqu'un rayonnement lumineux tombe sur un objet, une partie des radiations peut être absorbée (l'autre étant transmise dans le cas d'un objet transparent, ou diffusée dans le cas d'un objet opaque)

Il est maintenant envisagé de considérer des solutions, de mesurer l'intensité lumineuse transmise à la sortie de la solution, ainsi que l'intensité de la radiation incidente.

En comparant les deux valeurs, on doit pouvoir en déduire la quantité d'énergie lumineuse absorbée par la matière.

Les questions que se pose alors le chimiste sont alors :

- "Comment interpréter cette absorption de lumière ? Puis-je en tirer des informations sur la nature des molécules éclairées ?
- "Quels sont les paramètres qui interviennent dans l'absorption d'énergie lumineuse ?

La quantité de molécules présentes (ou la concentration) a sûrement une influence (plus ça absorbe plus il y a de matière, c'est évident), pourquoi n'utiliserais-je pas ce phénomène pour doser (déterminer des quantités de matière) des espèces responsables de l'absorption de lumière ?

On ne s'intéressera aujourd'hui qu'à la deuxième question, mais après avoir abordé un dernier point : nous savons que la lumière visible appelée lumière blanche est en fait constituée d'une infinité de radiations de longueurs d'onde allant d'environ 400 nm à 800 nm correspondant à l'ensemble des couleurs du spectre visible.

Nous avons maintenant compris :

- qu'une espèce est vue blanche ou incolore lorsqu'elle n'absorbe aucun rayonnement du domaine visible ;
- qu'une espèce est vue noire lorsqu'elle absorbe toute les radiations du domaine visible ;
- qu'une espèce est vue colorée lorsqu'elle absorbe seulement une partie des radiations du spectre de la lumière blanche.

**Si notre objectif final est d'utiliser l'absorption de la lumière visible par la matière pour mesurer les concentrations d'espèces chimiques, nous devons disposer d'espèces colorées et si possible travailler dans le domaine du spectre où se produit l'absorption caractéristique des molécules qui nous intéressent.**

## 2) L'absorbance

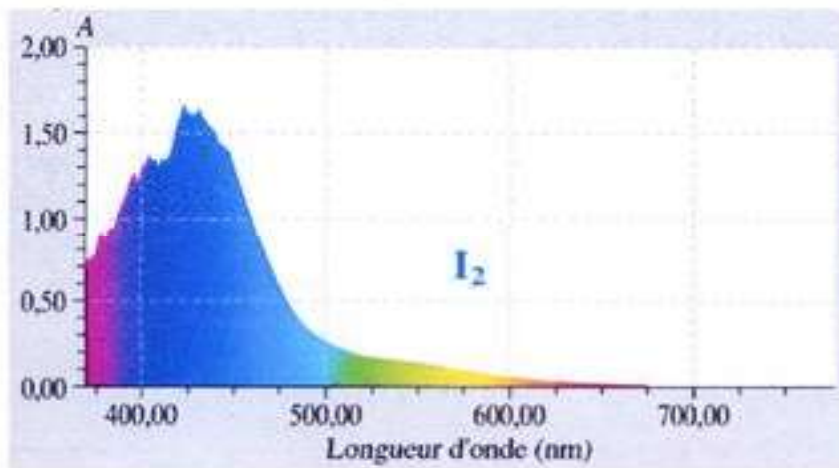
Des appareils sont disponibles et nous permettent de mesurer une grandeur appelée absorbance, dont le symbole est  $A$  et qui est sans unité. Cette grandeur est une traduction de la comparaison entre lumière transmise et lumière incidente (à longueur d'onde donnée)

## 3) Spectres d'absorption

Nous pouvons demander à notre spectrophotomètre (mesureur de lumière à longueur d'onde choisie) de mesurer l'absorbance d'une solution à différentes longueurs d'onde et de nous présenter les résultats sous la forme d'un graphe abscisse-ordonnée  $A = f(\lambda)$ .

Si une solution est colorée, c'est qu'elle contient des espèces qui absorbent une partie des radiations de la lumière visible. La lumière transmise n'est donc plus de la lumière blanche complète et nous apparaît donc colorée.

Si nous observons quelques spectres d'absorption :



Les solutions de  $I_{2(aq)}$  sont jaunes (lumière transmise) elles absorbent donc plutôt la lumière dans un domaine dit complémentaire : dans le bleu...

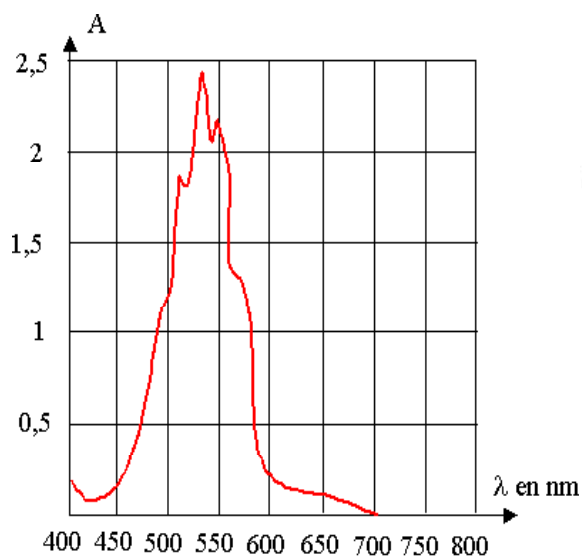


Figure 1

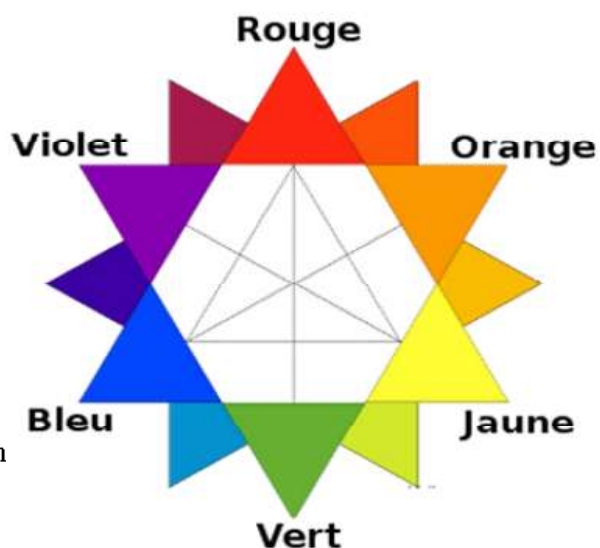


figure 2

**Figure 1 :** l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (aq) est mauve, on note qu'une solution de permanganate absorbe la lumière dans le milieu du spectre visible (entre le vert et le orange...) mais transmet les lumières rouges d'une part et bleu violet d'autre part.

**Figure 2 :** Avec l'étoile d'Oswald (ou cercle chromatique), on peut associer rapidement couleurs dominante d'une solution (notée (1) ) et domaine de couleur des radiations absorbées par cette solution (noté (2) )

C'est très simple : les domaines (1) et (2) sont face à face dans l'étoile.

Si, par exemple, une solution est rouge, c'est qu'elle absorbe fortement dans le vert...

#### 4) Loi de Beer-Lambert

##### a) Mesures : dosage par étalonnage à l'aide de mesures spectrophotométriques

Une solution de permanganate de potassium de concentration inconnue  $c_i$  est présentée, il s'agit d'un désinfectant courant, le Dakin. Cette solution est rose et les ions responsables de cette couleur sont les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (aq) à la concentration  $c_i$ .

L'objectif est de doser le permanganate dans le Dakin, c'est-à-dire de déterminer  $c_i$ .

Nous allons procéder par étalonnage, c'est-à-dire par comparaison avec des solutions de  $\text{MnO}_4^-$  (aq) de concentrations connues.

La grandeur mesurée permettant la comparaison sera l'absorbance de la lumière absorbée par l'ion  $\text{MnO}_4^-$  (aq), c'est-à-dire l'absorbance à  $\lambda = 530 \text{ nm}$  (il faut que l'on soit certain qu'à la longueur d'onde choisie, seuls les ions  $\text{MnO}_4^-$  (aq) sont responsables d'absorption de lumière).

Nous allons mesurer, toujours dans les mêmes conditions (même cuve, même longueur d'onde de travail) les absorbances de différentes solutions de  $\text{MnO}_4^-$  (aq) de concentrations connues et consigner les résultats sous la forme d'une courbe (courbe d'étalonnage)  $A = f(c)$ .

Ensuite nous pourrions utiliser cette courbe (en principe il s'agira d'une droite) afin de déterminer la concentration inconnue  $c_i$  des ions  $\text{MnO}_4^-$  (aq) dans le Dakin (comment ? A vous de voir).

Les solutions de concentrations connues sont-elles disponibles ? Il n'y en a qu'une, la solution mère, de concentration  $c_0$ .

Les autres (les solutions filles) seront obtenues par des opérations de dilution.

Il vous est demandé de réaliser à partir de la solution mère et du matériel mis à votre disposition (pipettes et fioles jaugées) des solutions de concentrations :

$$c_1 = 0,5 \times c_0, c_2 = 0,4 \times c_0, c_3 = 0,2 \times c_0 \text{ et } c_4 = 0,1 \times c_0.$$

Ensuite, vous mesurerez les absorbances de ces solutions (à 530 nm) et vous pourrez exploiter vos résultats.

Questions pour le compte-rendu :

1. Décrivez en détail au moins une opération de dilution réalisée afin d'obtenir une des solutions filles.
2. Quel type de relation entre  $A$  et  $c$  est mis en évidence par la courbe d'étalonnage obtenue ? Présenter une version numérique de cette relation.
3. Utilisez la courbe d'étalonnage pour déterminer  $c_i$ .

##### b) La loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

**A est sans unité**

**$l$  : longueur de solution traversée par la lumière (cm)**

**$c$  : concentration de l'espèce responsable de l'absorption de la lumière ( $\text{mol.L}^{-1}$ )**

**$\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire, rend compte de l'intensité de l'absorption.**

**$\epsilon$  dépend de la longueur d'onde de la radiation incidente à laquelle on choisit de mesurer  $A$ ,**

**mais aussi de la nature de la molécule responsable de l'absorption de la lumière.**

**Unité de  $\epsilon$  :  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .**

*Attention : cette loi a ses limites... (par exemple, elle n'est plus valable aux trop fortes concentrations)*

## **Matière d'œuvre :**

### **Matériel commun :**

- balances à 0,1 g près
- spectrophotomètre

### **Dosage des nitrites :**

- Préparer une solution à 1g/L de nitrite (1,5 g de  $\text{NaNO}_2$  dans 1L) et la diluer 100 fois au dernier moment ( 10 mL dans 1 L ). Noter E la solution et indiquer  $C_e = 10,0 \text{ mg/L}$  sur la bouteille
- Prélever environ 8 mL de la solution à 1g/L de nitrite et compléter à environ 1L Noter  $P_1$  sur la bouteille
- Réactif spécifique des nitrites : 140 mL d'acide éthanoïque+ 80 mg de N-(1-naphtyl)-éthylène diamine + 5g d'acide sulfanilique + compléter à 1L avec de l'eau distillée. Peut se préparer quelques jours à l'avance.

### **Winkler**

- de l'eau du robinet tirée depuis quelques heures et laissée à l'air libre. Noter  $P_2$  sur la bouteille
- chlorure manganéux  $\text{MnCl}_2$  solide
- pastille de soude
- KI solide
- solution de thiosulfate à 0,02 mol/L. Noter Thiosulfate  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  à 0,0200 mol/L sur la bouteille

### **Dosage du plomb**

- solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à 0.001 mol/L
- solution d'EDTA à 0,02 mol/L
- tampon 5,2

### **Matériel par poste :**

- gants, lunettes
- eau distillée
- trois cuves spectro
- deux fioles de 50 mL
- 1 fiole jaugée de 250 mL
- deux pipettes de 5 mL
- pipeton
- burette+aimant+agitateur
- 1 burette
- 1 pot de yaourt
- 2 béchers de 150 mL
- papier pH + agitateur en verre
- 2 capsules de pesée + spatule
- 1 erlen rodé de 250 mL avec son bouchon
- 2 béchers de 500 mL
- compte-gouttes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré
- pilulier d'orangé de xylénol en trituration
- éprouvette de 100 mL
- empois d'amidon en compte-gouttes

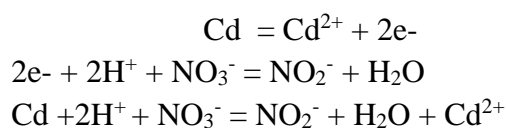
# Correction

## TP : analyse des eaux

---

### A Détermination de la teneur en ions nitrate dans une eau

1. L'eau à analyser a été passée sur une colonne contenant du cadmium. Tous les ions nitrates ont été réduits en nitrite et le cadmium métallique oxydé en ion  $\text{Cd}^{2+}$ .  
Ecrire les demi-équations redox des couples  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$  et  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  puis l'équation –bilan de la réaction du cadmium sur les ions nitrates.



2. Quelle relation existe-t-il entre la concentration  $C'_1$  en ion nitrites dans  $P'_1$  et  $C_1$  ?

$$C'_1 = C_1/10$$

3. Quelle relation existe-t-il entre la concentration  $C'_E$  en ion nitrites dans  $E'$  et  $C_E$  ?

$$C'_E = C_E/10$$

4. Quelle relation existe-t-il entre l'absorbance  $A_E$  et  $C'_E$  ?

$$A_E = k C'_E$$

5. Quelle relation existe-t-il entre l'absorbance  $A_1$  et  $C'_1$  ?

$$A_1 = k C'_1$$

6. Etablir la relation permettant de calculer  $C_1$  à partir de  $C_E$ ,  $A_E$  et  $A_1$ .

$$A_E = C_E \cdot A_1/C_1$$

7. Application numérique. La concentration massique maximale en ions nitrate dans une eau destinée à la consommation humaine ne doit pas dépassée 50 mg/L. L'eau analysée est conforme ( $M_N = 14\text{g/mol}$ ,  $M_O = 16\text{g/mol}$ )?

$$C_m = M \text{NO}_3^- \cdot C_1$$

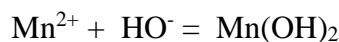
8. A quelle couleur correspond la longueur d'onde 525 nm choisie pour faire la mesure ? Est-ce en accord avec la couleur rose observée ?



## B Détermination de la teneur en oxygène dissous d'une eau P<sub>2</sub>

Le diagramme fourni correspond au pouvoir oxydant E des couples O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en fonction du pH. Pour qu'un oxydant 1 réagisse sur un réducteur 2 d'un autre couple il faut que E<sub>1</sub> > E<sub>2</sub>.

1. Dans un volume V d'eau contenant de l'oxygène dissous, on mélange des ions Mn<sup>2+</sup> avec des ions hydroxydes HO<sup>-</sup>. Les ions manganoux Mn<sup>2+</sup> précipitent sous forme d'hydroxyde Mn(OH)<sub>2</sub>.  
Ecrire l'équation de réaction correspondante.



2. A pH = 13, le manganèse dans l'eau est sous la forme Mn(OH)<sub>2</sub>. Vérifier à l'aide du diagramme que l'oxygène dissous dans l'eau peut oxyder Mn(OH)<sub>2</sub> en Mn(OH)<sub>3</sub>
3. Ecrire la demi-équation redox du couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.  
$$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2 \text{H}_2\text{O}$$
4. Ecrire la demi-équation redox du couple Mn(OH)<sub>3</sub>/Mn(OH)<sub>2</sub>.  
$$\text{Mn(OH)}_3 + \text{e}^- + \text{H}^+ = \text{Mn(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
5. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de Mn(OH)<sub>2</sub> par O<sub>2</sub> dissous  
$$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{Mn(OH)}_2 = 4\text{Mn(OH)}_3$$
6. Si on se place ensuite en milieu acide vers pH = 2., Mn(OH)<sub>3</sub> est transformé en Mn<sup>3+</sup> sous l'action des ions oxonium. Ecrire l'équation de réaction  
$$\text{Mn(OH)}_3 + 3\text{H}^+ = \text{Mn}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$$
7. Montrer que Mn<sup>3+</sup> formé peut oxyder I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub> .en étant transformé lui-même en Mn<sup>2+</sup> sachant que E Mn<sup>3+</sup>/ Mn<sup>2+</sup> = 1.51 V et E I<sub>2</sub>/ I<sup>-</sup> = 0.62 V  
E Mn<sup>3+</sup>/ Mn<sup>2+</sup> supérieur à E I<sub>2</sub>/ I<sup>-</sup>
8. Ecrire la demi-équation redox du couple I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>  
$$\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$$
9. Ecrire la demi-équation redox du couple Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>  
$$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- = \text{Mn}^{2+}$$
10. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de I<sup>-</sup> par Mn<sup>3+</sup>  
$$2 \text{Mn}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Mn}^{2+} + \text{I}_2$$
11. Le manganèse est introduit en excès par rapport à l'oxygène présent dans la solution. Quelle relation peut-on alors écrire entre la quantité de matière de Mn(OH)<sub>3</sub> formé et nO<sub>2</sub> présent au départ.  
$$4n\text{O}_2 = n \text{Mn(OH)}_3$$

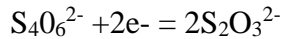
12. Quelle est la relation entre la quantité de matière de  $\text{Mn}^{3+}$  formée après introduction de l'acide sulfurique en excès et la quantité de matière de  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ .

$$n \text{Mn}^{3+} = n \text{Mn}(\text{OH})_3$$

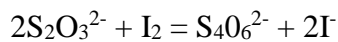
13. I<sup>-</sup> est introduit en excès par rapport à  $\text{Mn}^{3+}$  présent. Quelle est alors la relation entre la quantité de diiode formé et la quantité de dioxygène du départ.

$$n\text{I}_2 = 2n\text{O}_2$$

14. On dose alors le diiode formé par colorimétrie par le thiosulfate de sodium. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



15. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.



16. Quelle est la relation entre la quantité de matière de  $\text{I}_2$  dosée et de la quantité de matière de thiosulfate ajoutée à l'équivalence.

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

17. En déduire une relation entre le volume équivalent  $V_t$ , la concentration en thiosulfate  $C_t$  et la quantité de matière de dioxygène dissous présent dans le volume  $V$  d'eau du départ

$$n\text{O}_2 = C_t V_t / 4$$

18. Quelle la concentration massique en mg de dioxygène /L de l'eau de départ sachant que  $M(\text{O}_2) = 32\text{g/mol}$ . A quelle classe de qualité appartient l'eau analysée ? (voir tableau fourni)

$$C_m = M(\text{O}_2) C_t V_t / (4V)$$

### *C Détermination de la quantité de plomb dissous dans une eau polluée P<sub>3</sub>*

1. Etablir la relation permettant de calculer C<sub>Pb</sub>, la concentration molaire en plomb dans P<sub>3</sub> à partir de C<sub>EDTA</sub>, V<sub>EDTA</sub> et V<sub>3</sub>.

$$C_{EDTA} V_{EDTA} = C_{Pb} V_3$$
$$V_{EDTA} = 8,60 \text{ mL}$$

2. Calculer la concentration massique en plomb sachant que M(Pb) = 207,2 g.mol<sup>-1</sup>. Cette eau est-elle potable ?

$$C_{mPb} = M(Pb) C_{EDTA} V_{EDTA}/V_3 = 207,2 * 0,0200 * 8,60 / 250 = 0,142 \text{ g/L} \gg 10 \mu\text{g/L}$$

non potable