

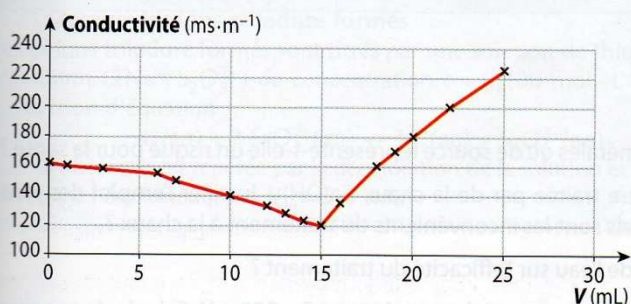
Exercices p 45 à 49 n° 1 (exo résolu) ; 8 ; 9 ; 10 ; 11 ; 12

8 Les ions chlorure dans la mer

L'artémie (*Artemia*) est un petit crustacé qui peut vivre dans des milieux très salés. Pour se développer, les artémies ont besoin d'un milieu marin dont la concentration massique moyenne en ions chlorure Cl^- est supérieure à $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Avant d'implanter un élevage d'artémies dans des marais salants du Sud de la France, la concentration en ions chlorure d'un prélèvement d'eau d'un marais de la zone choisie est déterminée. Cette eau contient exclusivement des ions sodium et des ions chlorure.

Le titrage de $10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'eau de marais diluée 10 fois est réalisé par une solution de nitrate d'argent (Ag^+ , NO_3^-) de concentration $c_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe obtenue est présentée ci-dessous.



1. Décrire le protocole de dilution d'eau de marais.
2. L'équation de la réaction de titrage est :

$$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$$

Justifier l'allure de la courbe conductimétrique.

3. Déterminer les coordonnées du point équivalent.
4. En déduire la concentration molaire, puis massique, en ions chlorure de l'échantillon dosé.
5. Cette eau est-elle favorable au développement des artémies ?

1) Calcul du volume à prélever :

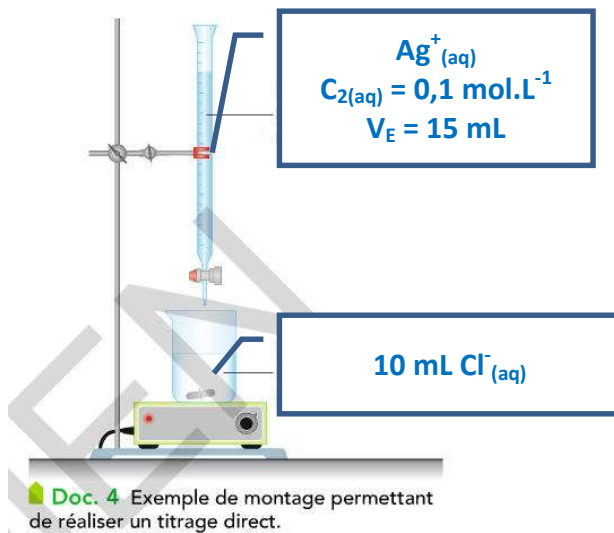
$$F = 10 = \frac{V_1}{V_0}$$

$$V_0 = \frac{V_1}{10}$$

On prend par exemple $V_1 = 100 \text{ mL}$ et $V_0 = 10 \text{ mL}$

Dilution :

- Mettre dans une fiole jaugée de 100 mL , 10 mL de solution (prélevé à l'aide d'une pipette jaugée)
- Rajouter de l'eau distillée au $\frac{3}{4}$ de la fiole
- Rajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge
- Homogénéiser

2) Justification de la courbe

Avant l'équivalence, on rajoute des ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ à la solution qui contient des ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$,
 La concentration en ion chlorure diminue, la concentration en ion argent est négligeable
 La conductivité diminue

Après l'équivalence, la concentration en ion chlorure est négligeable, les concentrations en ion argent et en ion nitrate augmentent. Par conséquent, la courbe est croissante.

3) Volume équivalent :

Le point équivalent est situé à l'intersection des deux droites de régression. Le volume à l'équivalence est $V_{\text{éq}} = 15 \text{ mL}$.

4) Calcul de la concentration en ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ dans la solution diluée,

A l'équivalence on a :

$$n(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}) = n(\text{Cl}^-_{(\text{aq})})$$

$$C_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}} \cdot V_{\text{éq}} = C_{\text{Cl}^-_{(\text{aq})}} \cdot V_{\text{Cl}^-_{(\text{aq})}}$$

$$0,1 \cdot 15 = C_{\text{Cl}^-_{(\text{aq})}} \cdot 10$$

$$C_{\text{Cl}^-_{(\text{aq})}} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul de la concentration en ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ dans la solution mère

Comme la solution est diluée 10 fois :

$$C_1 = 10 \cdot 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_1 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul de la concentration massique en ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ dans la solution mère

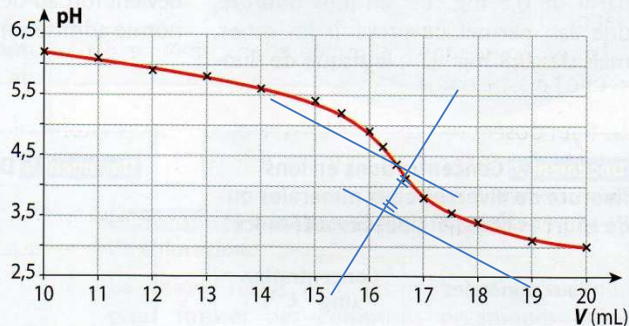
$$t_m = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = C_1 \cdot M = 1,5 \cdot 35,5 = 53,3 \text{ g.L}^{-1}$$

5) Cette valeur est supérieure à 30 g.L^{-1} et est donc favorable au développement des artémies.

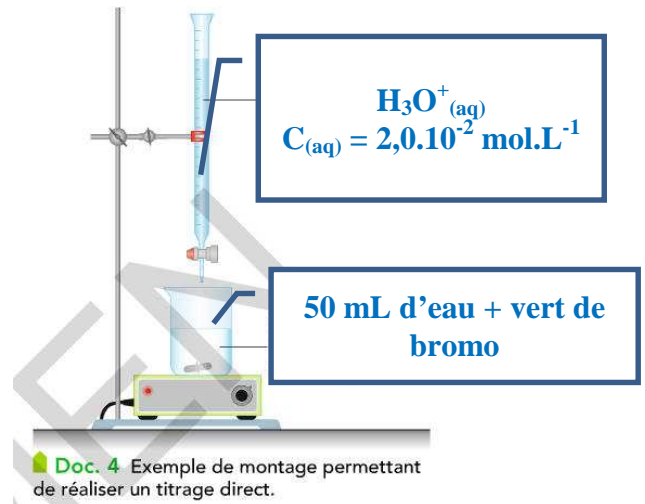
9 Détermination du TAC d'une eau

Le titre alcalimétrique complet (TAC) d'une eau est le volume (en mL) de la solution d'acide chlorhydrique à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100,0 mL de l'eau en présence de vert de bromocrésol comme indicateur coloré de fin de réaction (voir à la fin du manuel).

Le titrage pH-métrique de 50,0 mL d'une eau par une solution d'acide chlorhydrique à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est effectué. La courbe obtenue est donnée ci-dessous.



1. Préciser le protocole du dosage pH-métrique réalisé pour déterminer le TAC de cette eau.
2. Déterminer les coordonnées du point à l'équivalence.
3. Justifier l'emploi du vert de bromocrésol pour déterminer le TAC.
4. En déduire la valeur du TAC de cette eau.



1) Protocole :

- Préparer la burette avec la solution d'acide chlorhydrique.
- Prélever 50,0 mL de l'eau à analyser à l'aide d'une pipette jaugée et les introduire dans un bêcher
- Plonger les électrodes pH-métriques reliées au pH-mètre dans la solution.
- Ajouter quelques gouttes de vert de bromocrésol.
- Relever les valeurs de pH en fonction du volume de la solution d'acide chlorhydrique versé.

2) Coordonnées du point équivalent

Les coordonnées du point à l'équivalence sont déterminées par la méthode des tangentes parallèles : $\text{pH} = 4,8$ et $V_{\text{ég}} = 16,5 \text{ mL}$.

Le pH à l'équivalence est dans la zone de virage du vert de bromocrésol (voir à la fin du manuel). Cet indicateur coloré est donc adapté à la détermination du TAC.

Indicateur	pK _A	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de Méthyle	3,7	rouge	3,2 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	4,7	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Rouge de méthyne	5,1	jaune	4,8 – 6,0	rouge
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge de phénol	7,9	jaune	6,8 – 8,4	rouge
Phénolphtaléine	9,4	incolore	8,2 – 10,0	violet

4) Calcul du TAC :

On a dosé 50 mL d'eau or le TAC c'est pour 100 mL donc :

pour 50 mL il faut : 16,5 mL

pour 100 mL il faut : 2.16,5 mL

Donc le **TAC = 33**

Mesures et incertitudes

10 Détermination du TA d'une eau

Le titre alcalimétrique (TA) d'une eau est le volume (en mL) d'une solution d'acide chlorhydrique à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100,0 mL de l'eau en présence de phénolphthaléine comme indicateur coloré de fin de réaction (voir à la fin du manuel).

Un laboratoire d'analyse a effectué une série de mesures afin de déterminer le TA d'une eau de rivière. L'ensemble des résultats des volumes équivalents est rassemblé dans le tableau ci-dessous.

Mesure n°	1	2	3	4	5
V_{eq} (mL)	17,40	17,30	17,60	23,70	17,35

1. Calculer la valeur moyenne du TA après avoir pris soin d'éliminer les valeurs aberrantes.
2. Déterminer l'incertitude du TA au niveau de confiance de 95 % (voir fiche p. 199).
3. Exprimer le TA de l'eau et son incertitude sous la forme $\text{TA} = \text{TA}_{\text{moy}} \pm \Delta\text{TA}$ (voir fiche p. 199).

1) Calcul de la moyenne :

$$M = \frac{17,40 + 17,30 + 17,60 + 17,35}{4} = 17,41 \text{ mL}$$

2) Calcul de l'incertitude

Au niveau de confiance de 95 %, $\Delta\text{TA} = \frac{2 \cdot \sigma}{\sqrt{n}}$

$\sigma = 0,13 \text{ mL}$ et $n = 4$

$$\Delta\text{TA} = \frac{2 \cdot 0,13}{\sqrt{4}} = 0,13 \text{ mL}$$

3) Expression de TA:

$$\text{TA} = 17,41 \pm 0,13 \text{ mL}$$

11 Traitement chimique d'une eau fluorée (4 points)

Problématique

La présence d'ions fluorure en excès dans les eaux destinées à la consommation humaine est à l'origine d'intoxications graves. Comment contrôler la concentration en ions fluorure ?

Document 1 Effets d'une eau fluorée sur la santé.

Comme tout oligo-élément, le fluor est nécessaire et bénéfique pour l'organisme humain à de faibles concentrations, mais toxique à de plus fortes doses. En effet, à partir de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions fluorure, une eau permet de prévenir les caries, mais dès $0,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, le risque de fluo-

rose (maladie qui peut se manifester par des taches caractéristiques sur les dents, mais des atteintes plus graves sont observées au niveau des os) débute et devient fort au-dessus de $1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La norme admise varie dans un domaine de

concentration de $0,7$ à $1,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour des températures de 12 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après M. Pontié *et al.*, « Traitement des eaux destinées à la consommation humaine », *L'Actualité Chimique*, octobre-novembre 2006, n° 301-302.

Document 2 Concentrations en ions fluorure de diverses eaux minérales ou de sources commercialisées en France.

Eaux minérales	Concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Évian Cachat	0,07 à 0,5
Volvic Clairvic	0,2
Perrier	0,4
Bassin de Vichy	9,4
Vichy Célestins	4,5
St Galmier-Badoit	1,3
Vals St Jean	0,8

Document 3 Solubilité de quelques sels de fluorure à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

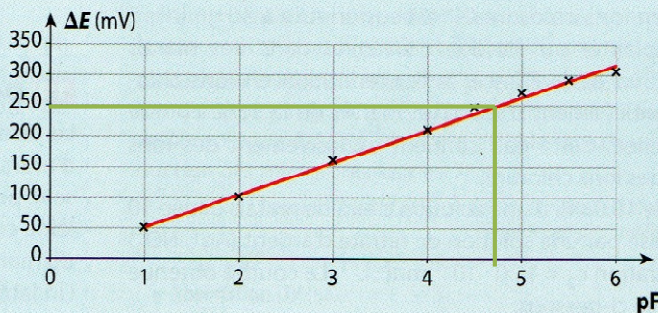
Composés	Solubilité ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
CaF_2	0,016
MgF_2	0,076
PbF_2	0,65

Document 4 Diagramme de prédominance de l'acide fluorhydrique.



Document 5 Dosage des ions fluorure.

Les ions fluorure peuvent être dosés par étalonnage. Pour cela, la différence de potentiel ΔE , en mV, délivrée par une électrode combinée spécifique aux ions fluorure est mesurée, pour des solutions de concentrations connues en ion fluorure. On définit, comme pour le pH, la grandeur $\text{pF} = -\log[\text{F}^-]$.



Questions

1. La consommation régulière des eaux minérales ou de source représente-t-elle un risque pour la santé ?
2. Une eau riche en ions fluorure peut être traitée par de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Justifier l'emploi des ions calcium pour éliminer les ions fluorure. Quels sont les inconvénients du traitement à la chaux ?
3. Quel est l'effet d'une diminution du pH de l'eau sur l'efficacité du traitement ?
4. Une eau fluorée est analysée. La différence de potentiel mesurée est $\Delta E = 250 \text{ mV}$. Calculer la concentration massique en ion fluorure en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Comparer ce résultat à la concentration limite donnée dans la norme. Conclure.

6/8

1. Un certain nombre d'eaux minérales (eaux de Vichy, en particulier) présentent une concentration massique en ion fluorure supérieure à $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Leur consommation régulière peut entraîner des risques de fluorose.

2. Les ions calcium et fluorure forment un composé quasi insoluble CaF_2 .

Par conséquent l'ion est le mieux adapté pour éliminer la plus grande quantité d'ions fluorure.

3. L'ion fluorure est la base conjuguée de l'acide fluorhydrique HF. Une diminution du pH induit une transformation des ions fluorure en HF et donc une moindre élimination des ions fluorure.

4. Calcul de la concentration molaire en ions fluorures :

D'après le graphe on peut lire que :

$$\text{pF} = 4,8$$

D'où :

$$\text{pF} = -\log[\text{F}^-_{(\text{aq})}]$$

$$[\text{F}^-_{(\text{aq})}] = 10^{-\text{pF}} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul de la concentration massique :

$$t_m = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = [\text{F}^-_{(\text{aq})}] \cdot M = 1,58 \cdot 10^{-5} \cdot 19 = 3,01 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$$

$$t_m = 0,30 \text{ mg.L}^{-1}$$

La concentration massique de cette eau est inférieure à la limite maximale de la norme fixée
Cette eau est donc propre à la consommation humaine.

12 Désinfection par chloration (5 points)

Problématique

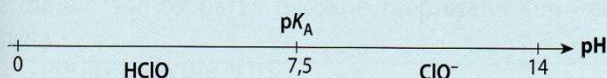
La désinfection est l'ultime étape de la production d'eau potable. Quelles sont les propriétés chimiques et désinfectantes de l'eau de Javel ?

Document 1 Utilisation du chlore dans le traitement de l'eau.

Le chlore est le désinfectant le plus utilisé à travers le monde. Il peut être employé en solution sous forme d'hypochlorite de sodium (Na^+ + ClO^-), plus communément appelé « eau de Javel ».

La désinfection de l'eau par le chlore vise à éliminer les micro-organismes pathogènes, mais également à maintenir une concentration minimale en chlore dans l'eau des réseaux d'alimentation jusqu'au robinet du consommateur.

Document 2 Diagramme de prédominance de l'acide hypochloreux HClO.



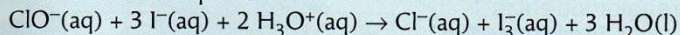
Document 3 Protocole de titrage d'une solution d'eau de Javel.

1) Réaction avec les ions iodure

Une eau de Javel (solution S) est conditionnée en bidons. Diluer la solution S au $1/10^e$; soit S' la solution diluée obtenue. Dans un erlenmeyer, introduire :

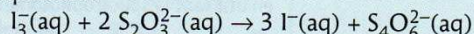
- un volume de $V_S = 10,0$ mL de solution diluée S' ;
- 40 mL de solution d'iodure de potassium à 100 g de KI par litre de solution (les ions iodure I^- sont apportés en excès par rapport aux ions hypochlorite) ;
- environ 15 gouttes d'acide éthanoïque pur.

Observer l'apparition d'une coloration brune due à la formation d'ions triiodure I_3^- par réaction entre les ions hypochlorite et les ions iodure, selon la réaction d'équation :



2) Dosage des ions triiodure formés

Les ions triiodure formés sont titrés par une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $c = 0,100$ mol · L⁻¹ selon la réaction d'équation :



L'équivalence est repérée par la décoloration de la solution et le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 7,9$ mL.



Document 4 Formation de sous-produits de chloration.

Le chlore réagit avec les matières organiques pour former des composés organiques chlorés qui peuvent présenter un caractère cancérigène. Parmi les composés éventuellement formés figurent le trichlorométhane (ou chloroforme, CHCl_3), les acides chloroacétiques (CCl_3COOH , CHCl_2COOH) et le dichloroacétonitrile (CHCl_2CN), tous des POP (polluants organiques persistants).

Questions

1. Le pouvoir désinfectant de HClO est supérieur à celui de ClO^- . Indiquer le pH qu'il convient de fixer pour avoir une désinfection la plus efficace possible.
2. Préciser le matériel à utiliser et le protocole à suivre pour préparer la solution S'.
3. Quel est le rôle de l'acide éthanoïque dans la première étape de dosage de l'eau de Javel ?
4. Pourquoi les ions iodure sont-ils ajoutés en excès ?
5. Justifier la relation suivante à l'équivalence entre la quantité de matière d'ions hypochlorite introduits $n(\text{ClO}^-)$ et la quantité de matière d'ions thiosulfate versés $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$: $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) : n(\text{ClO}^-) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2$.
6. En déduire l'expression de la concentration en eau de Javel dans les bidons et la calculer.
7. Dans quel cas est-il déconseillé de désinfecter une eau par le chlore ?

8/8

1) HClO est majoritaire pour $\text{pH} < \text{pK}_A = 7,5$. Le pH doit donc être fixé à une valeur inférieure au pK_A.

2. Calcul du volume à prélever :

$$F = 10 = \frac{V_1}{V_0}$$

$$V_0 = \frac{V_1}{10}$$

On prend par exemple $V_1 = 100 \text{ mL}$ et $V_0 = 10 \text{ mL}$

Dilution :

- Mettre dans une fiole jaugée de 100 mL, 10 mL de solution (prélevé à l'aide d'une pipette jaugée)
- Rajouter de l'eau distillée au $\frac{3}{4}$ de la fiole
- Rajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge
- Homogénéiser

3. L'acide éthanoïque apporte les ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ nécessaire à la réaction de formation des ions triiodure $\text{I}_3^-_{(\text{aq})}$.

4. Les ions iodure sont apportés en excès afin de réagir totalement avec les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$.

5. Relation à l'équivalence :

D'après la 1^{ère} équation : $n(\text{ClO}^-_{(\text{aq})}) = n(\text{I}_3^-_{(\text{aq})})$

D'après la 2^{ème} équation, qui est un dosage, on a à l'équivalence :

$$n(\text{I}_3^-_{(\text{aq})}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})})}{2}$$

D'où

$$n(\text{ClO}^-_{(\text{aq})}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})})}{2}$$

6. Calcul de la concentration en $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ dans la solution diluée

$$n(\text{ClO}^-_{(\text{aq})}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})})}{2}$$

$$[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}] \cdot V_{S'} = \frac{c \cdot V_{eq}}{2} = \frac{0,17,9}{2}$$

$$[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}] = \frac{c \cdot V_{eq}}{2 \cdot V_{S'}} = \frac{0,17,9}{2 \cdot 10} = 3,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul de la concentration en $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ dans la solution de départ

$$[\text{ClO}^-_{(\text{aq})}]' = 10 \cdot [\text{ClO}^-_{(\text{aq})}] = 10 \cdot 3,95 \cdot 10^{-2} = 3,95 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

7. La désinfection par le chlore n'est pas recommandée pour des eaux riches en matière organique. En effet, des sous-produits nocifs pour la santé peuvent être formés.