XXVIIes Olympiades Nationales de la Chimie 2011

Thème : "Chimie et eau"

Olympiades Nationales de la Chimie

Questionnaire relatif à la conférence

de Monsieur JOSEPH DE LAAT

Année internationale de la CHIMIE 2011

Produire de l'eau potable à partir d'une eau de rivière

« On ne connaît la valeur de l'eau que lorsque le puits est à sec »
Proverbe africain

EAU
« Tu es la plus grande richesse qui soit au monde »
ANTOINE DE SAINT-EXUPÉRY
« Terre des hommes »

Et maintenant un questionnaire que nous espérons . . .

Durée : 1 heure 15 minutes

Le sujet comporte trois parties indépendantes. Les notes personnelles prises pendant la conférence et les documents remis pourront être consultés durant l'épreuve. L'utilisation des calculatrices alphanumériques est autorisée.
Sur les feuilles-réponses, les numéros des questions sont identiques à ceux qui figurent sur le sujet. Ces feuilles-réponses seront remises aux examinateurs à la fin de l'épreuve. Le questionnaire, les documents et les notes personnelles pourront être conservés.
Toutes les questions sont, dans une large mesure, indépendantes, les dernières ne sont pas nécessairement les plus difficiles ! Le sujet est long, mais la longueur est la même pour chacun des participants. . .

Bon travail !

Sommaire

1. Analyse de la ressource **3**
1.1. Analyse qualitative . . . 3
1.2. Détermination de la concentration en ions hydrogénocarbonate par titrage pH-métrique 4
1.3. Évaluation de la teneur en carbone organique d'une eau . . . 5

2. Rendre potable une eau naturelle **7**
2.1. Choix de la filière de traitement . . . 7
2.2. Étape de clarification . . . 9
2.3. Dosage de l'ozone par la méthode iodométrique . . . 10
2.4. Action de l'ozone sur les molécules organiques . . . 11
2.5. Désinfection de l'eau par chloration . . . 12

3. Analyse de l'eau produite **13**
3.1. Dosage du chlore libre dans une eau de distribution . . . 13
3.2. Analyse de la dureté d'une eau . . . 14
3.3. Adoucissement de l'eau sur résine échangeuse d'ions . . . 15

Données

- Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$
- Masses molaires atomiques M :

Élément	H	C	O	Na	Mg	Cℓ	K	Ca	Fe	I
$\frac{M}{[\mathrm{g \cdot mol^{-1}}]}$	1,0	12,0	16,0	23,0	24,3	35,5	39,1	40,1	55,8	126,9

- Constante d'acidité du couple HCℓO / CℓO$^-$: $K_A = 10^{-7{,}5}$
- Constante de Planck : h
- Vitesse de la lumière dans le vide : c
- Longueur d'onde dans le vide et couleur de la radiation correspondante :

Couleur	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
Longueur d'onde en nm	420	470	530	580	620	700

D'autres données seront fournies au fur et à mesure des besoins.

1. Analyse de la ressource

Une eau naturelle contient de nombreuses substances dissoutes. Certaines d'entre elles sont bénéfiques à la santé humaine, d'autres doivent être éliminées afin d'obtenir une eau potable distribuée à la population.

1.1. Analyse qualitative

1.1.1. Compléter, sur la feuille-réponse, le tableau reporté ci-dessous en écrivant les formules des ions stables ou molécule en solution aqueuse.

Nom	ammonium	bromure	nitrate	potassium	ammoniac
Formule					

1.1.2. Pour déterminer la nature des ions contenus dans une eau, on verse 5 mL de cette eau dans trois tubes à essais.
On ajoute les réactifs nécessaires pour caractériser les ions chlorure, calcium et sulfate.
On procède également à la mesure du pH.
Les résultats de ces tests sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Test	1	2	3
Ion testé	Cℓ$^-$	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
Réactif utilisé	Nitrate d'argent	Oxalate de sodium	Chlorure de baryum
Résultat	positif	coloration rose	négatif

Test 4 :
- pH $= 6,3$.
- Celle valeur évolue vers pH $= 6,0$ au bout d'une heure.

1.1.2.1. Indiquer quelle observation permet de conclure que le test des ions chlorure est positif.

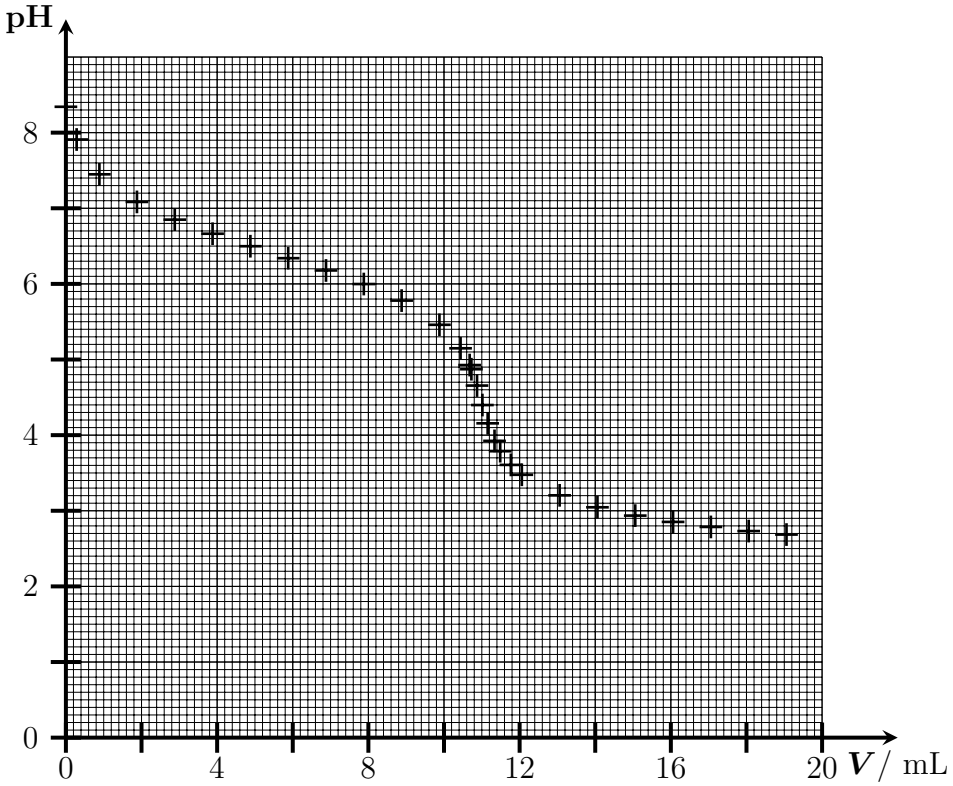
1.1.2.2. Écrire l'équation de la réaction entre les ions sulfate (SO_4^{2-}) et les ions baryum (Ba^{2+}) conduisant à la formation d'un précipité blanc.

1.1.2.3. Le précipité de sulfate de baryum se forme si le quotient réactionnel de la réaction de formation du sulfate de baryum est inférieur à $K = 10^{10}$.
Sachant que pour réaliser le test 3, on a ajouté à l'eau analysée 1 mL d'une solution de chlorure de baryum de concentration $C = 0{,}1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, conclure sur la concentration en ions sulfate de l'eau analysée.

1.1.2.4. Nommer le gaz dont la dissolution dans cette eau a entraîné une variation du pH au cours du temps.

1.2. Détermination de la concentration en ions hydrogénocarbonate par titrage pH-métrique

On introduit dans un bécher un volume d'eau à analyser $V_b = 20{,}0\,\mathrm{mL}$. On note C_b la concentration des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- de cette eau.
On réalise le titrage par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1{,}00\times10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.
Les valeurs indiquées par un pH-mètre ont permis de tracer la courbe de titrage représentée ci-après.



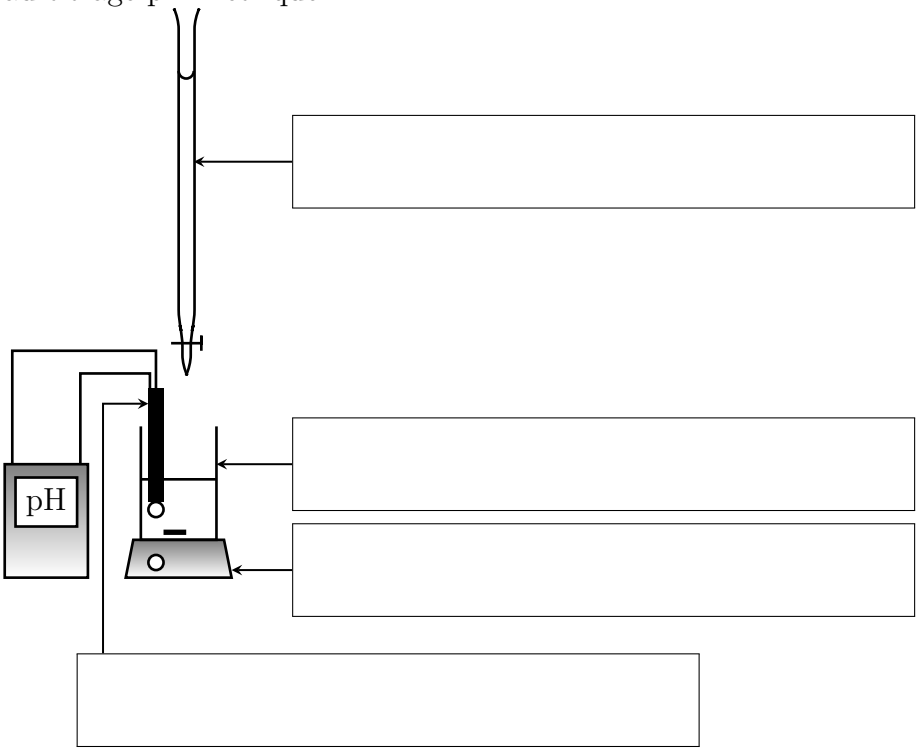
Les couples acide-base impliquant l'ion hydrogénocarbonate sont les suivants :
- $CO_2,H_2O(aq)/HCO_3^-$: $pK_{A_1} = 6,2$
- HCO_3^-/CO_3^{2-} : $pK_{A_2} = 10,3$

1.2.1. À propos du protocole

1.2.1.1. Indiquer l'instrument utilisé pour prélever l'échantillon d'eau.

1.2.1.2. On ne dispose au laboratoire que de normadoses de 100 mL d'acide chlorhydrique molaire ($c = 1,00\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$). Choisir, dans la liste ci-dessous, les instruments à utiliser pour réaliser la solution titrante nécessaire au dosage effectué. Justifier ce choix à l'aide d'un calcul.
- béchers de 50, 100, 150, 500 mL
- pipettes graduées de 5, 10, 20 mL
- pipettes jaugées de 5, 10, 20 mL
- éprouvettes graduées de 50, 100, 200 mL
- fioles jaugées de 50, 100, 250, 500 mL

1.2.1.3. Annoter, sur la feuille-réponse, le schéma du montage ci-dessous correspondant au titrage pH-métrique :



Pour la verrerie, indiquer le nom des contenants et celui des contenus.

1.2.2. Exploitation du titrage

1.2.2.1. Écrire l'équation de la réaction de titrage.

1.2.2.2. Écrire la relation donnant C_b en fonction de C_a, de V_b et de V_E, volume équivalent.

1.2.2.3. Relever le volume à l'équivalence V_E.

1.2.2.4. En déduire la valeur de la concentration C_b.

1.2.3. Pour réaliser le dosage sans mesurer le pH, on utilise un indicateur coloré acido-basique. Parmi la liste suivante, choisir l'indicateur coloré approprié à ce dosage. Justifier.

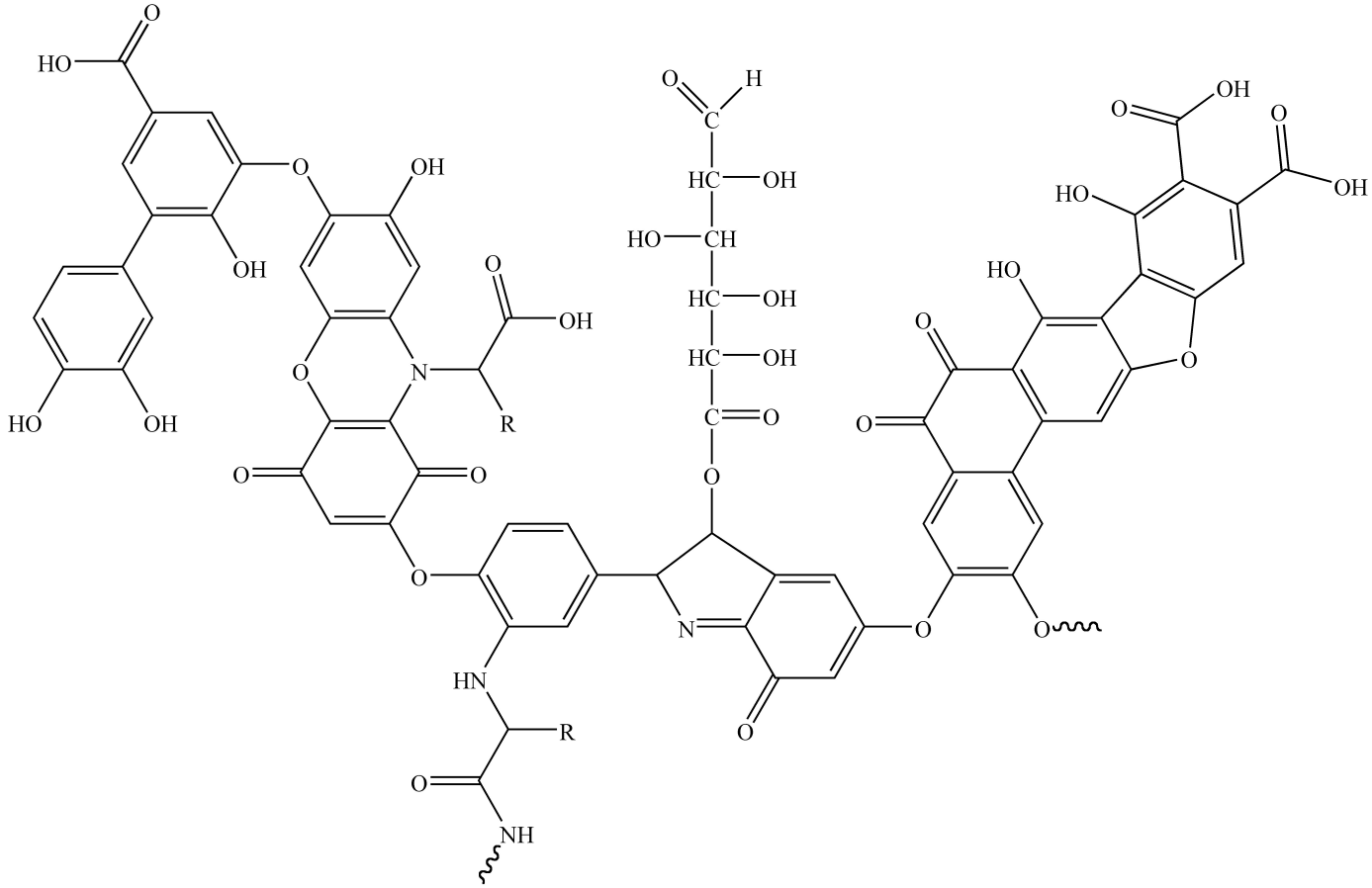
Indicateur coloré	Zone de virage
Rouge de méthyle	4,2 – 6,2
Rouge de chlorophénol	5,2 – 6,8
Rouge de crésol	7,2– 8,8
Phénolphtaléine	8,2 – 10,0
Jaune d'alizarine	10,0 – 12,1

1.3. Évaluation de la teneur en carbone organique d'une eau

La teneur en carbone organique est un indice de qualité de l'eau. Elle doit être inférieure à $2\,\mathrm{mg} \cdot \mathrm{L}^{-1}$.

1.3.1. Entre une eau de rivière, une eau de barrage et une eau d'une nappe phréatique très profonde, la teneur en carbone organique varie fortement. Mettre un signe − sous l'eau la moins concentrée et un signe + sous l'eau la plus concentrée en matière organique.

1.3.2. La matière organique est présente dans les eaux naturelles. Le modèle présenté ci-après est un exemple de structure de substances humiques.



R− représente un groupe alkyle ou autre.

1.3.2.1. Sur la figure de la feuille-réponse, entourer **une fois** chaque type de groupe fonctionnel associé à une fonction présente. Indiquer, juste à côté, la lettre correspondant à cette fonction :

Fonction	Notation
Acide carboxylique	**A**
Ester	**E**
Amine	**N**
Amide	**D**
Aldéhyde	**Y**
Cétone	**C**
Alcool	**L**

1.3.2.2. En remplaçant les groupes R− par des atomes d'hydrogène et en plaçant un atome d'hydrogène à chaque extrémité libre, on obtient une molécule de formule brute $C_{71}H_{46}N_4O_{33}$ et de masse molaire $M = 1482\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.
L'eau d'un lac de barrage a une teneur en carbone organique $t_c = 15\,\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$.
On assimile la matière organique de cette eau à des molécules de formule $C_{71}H_{46}N_4O_{33}$.
Calculer la concentration massique C_m, en $\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$, de cette eau en matière organique.

2. Rendre potable une eau naturelle

L'eau du robinet distribuée aux habitants de l'Oise, de la Marne et d'une partie de l'Ile-de-France, provient de la rivière Marne.
L'eau n'est distribuée que si elle est potable, c'est-à-dire si elle répond à 54 critères de potabilité.

2.1. Choix de la filière de traitement

Avant de choisir la filière de traitement la plus appropriée, on effectue des analyses quantitatives sur des échantillons de l'eau pompée au niveau d'une station d'alerte. Les résultats de ces analyses figurent dans le tableau ci-dessous.

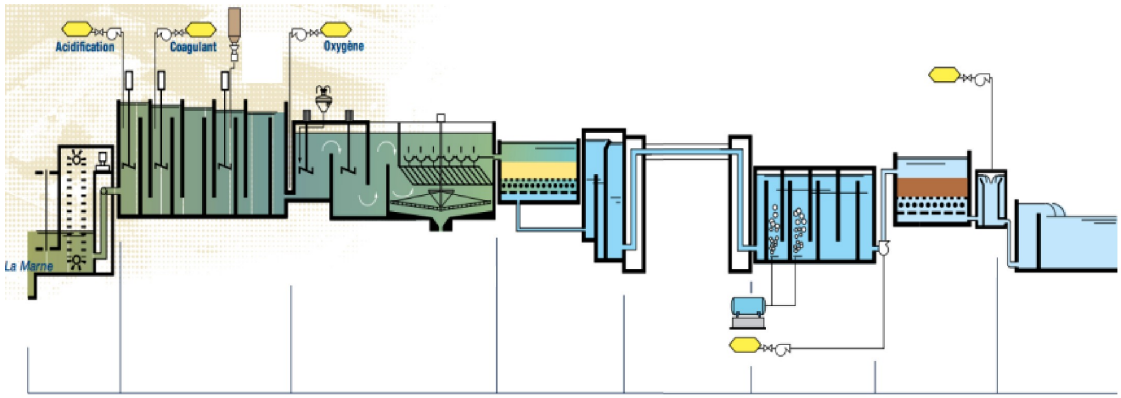
Paramètre	Mesure	Limite de qualité	Référence de qualité
pH à 20 °C	7,9		$6,5 < \text{pH} < 9,0$
Turbidité	4 NFU	$< 1\,\text{NFU}$	
Ca^{2+}	$90\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
Mg^{2+}	$10{,}2\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
Na^{+}	$9{,}3\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		$< 200\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
K^{+}	$8{,}8\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
HCO_3^-	$148\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
SO_4^{2-}	$87{,}3\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		$< 250\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
NO_3^-	$20{,}4\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$< 50\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	
$C\ell^-$	$21{,}4\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		$< 250\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Pesticides	$< 0,19\,\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$< 0,5\,\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	
Carbone organique total	$4{,}3\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		$< 2{,}0\,\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Escherichia coli	28 000 dans 100 mL	0	
Entérocoques	2 000 dans 100 mL	0	

2.1.1. Préciser la différence entre « limite de qualité » et « référence de qualité ».
En conséquence, indiquer les critères qu'il est impératif de faire évoluer pour que l'eau soit distribuée comme eau potable.

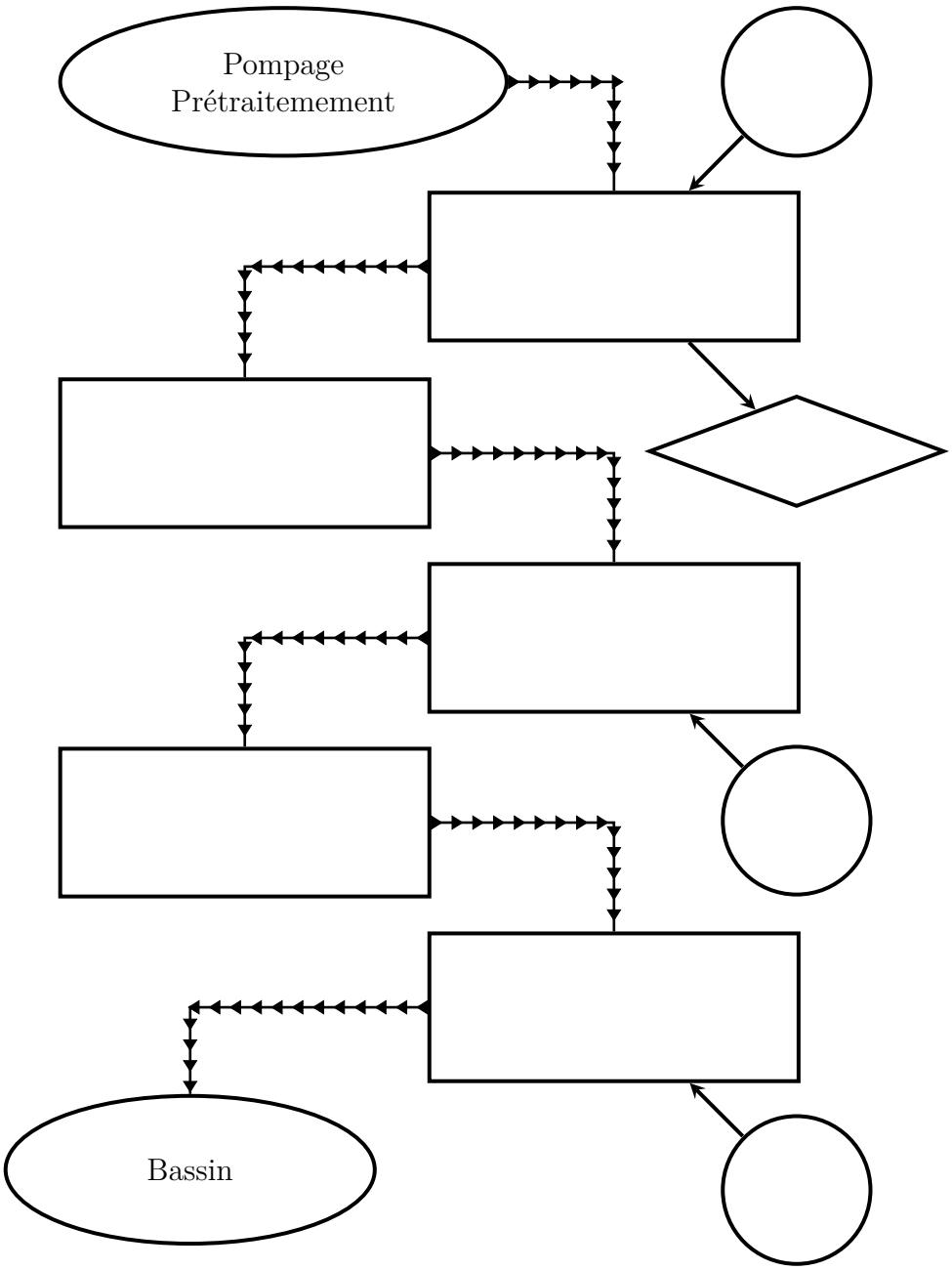
2.1.2. Le schéma donnant les différentes étapes du traitement de l'eau entre la station de pompage et le bassin de stockage où l'eau séjourne avant distribution est présenté page 8. L'organigramme correspondant aux différentes étapes est représenté en-dessous. Le cheminement de l'eau est figuré par ▶▶▶▶▶▶▶▶.
Les rectangles correspondent aux différentes opérations qui se succèdent. Ces opérations sont données ci-après par ordre alphabétique :
- chloration ;
- filtration sur charbon actif ;
- filtration sur sable ;
- floculation et décantation ;
- ozonation.

Remettre les opérations dans l'ordre chronologique en remplissant les rectangles avec les noms des différentes opérations choisis dans la liste précédente.
Préciser, à l'intérieur des cercles, les produits à introduire en les choisissant parmi la liste ci-après figurant page 9 :

Schéma des différentes étapes du traitement de l'eau



Organigramme des différentes étapes du traitement de l'eau



- O_3 ;
- $ZnC\ell_2$;
- $FeC\ell_3$;
- Br_2 ;
- $C\ell_2$;
- $NaC\ell$.

Lors de la première étape, un résidu est éliminé. Mentionner la nature de ce résidu dans le losange en choisissant entre :

- sable ;
- poissons ;
- charbon ;
- gutta percha ;
- boues ;
- résidus végétaux.

2.1.3. Chaque étape de potabilisation correspond à l'élimination de déchets particuliers.
Pour chaque étape, indiquer par une croix dans le tableau, le (ou les) type(s) de déchets éliminés.

Déchets \ Étapes	Chloration	Coagulation/ floculation	Dégrillage, tamisage	Filtration sur charbon actif	Ozonation
Bactéries, virus					
Corps flottants, déchets grossiers					
Matière organique naturelle					
Matières en suspension					

2.2. Étape de clarification

La précipitation de l'hydroxyde de fer (III) est utilisée pour clarifier les eaux pompées. Ce composé apparaît sous forme de précipité gélatineux. En s'agglomérant, le précipité « piège » une grande partie des matières en suspension. Il se forme des flocs.

2.2.1. Expliquer pourquoi il est avantageux que les flocs soient plus denses que l'eau.

2.2.2. Expliquer pourquoi la vitesse d'agitation varie (jusqu'à être nulle) au cours de cette étape.

2.2.3. L'équation de la formation de l'hydroxyde de fer (III) est la suivante :

$$Fe^{3+}(aq) + 6\ H_2O(\ell) = Fe(OH)_3(s) + 3\ H_3O^+(aq)$$

Sa constante d'équilibre, à 298 K, est $K = 5{,}0 \times 10^{-4}$.
Pour le traitement, il est nécessaire d'introduire 30 mg d'ions Fe^{3+} par litre d'eau à traiter.

2.2.3.1. Trouver la relation qui lie, à l'équilibre, $[Fe^{3+}]_{éq}$, pH et K.

2.2.3.2. Calculer la concentration en ions Fe^{3+} libres dans l'eau traitée, si l'échantillon a un pH $= 6,0$.

2.2.3.3. Calculer la masse d'hydroxyde de fer (III) formée pendant le traitement de $1{,}0 \times 10^6$ L d'eau.

2.2.3.4. Citer un autre ion pouvant être utilisé lors de l'étape de clarification.

2.3. Dosage de l'ozone par la méthode iodométrique

On procède, au laboratoire, à l'étude du flux d'air ozoné utilisé pour le traitement de l'eau.
Pour cela, on injecte le flux d'air ozoné dans une petite cuve contenant un volume $V_P = 200\,\text{mL}$ d'une solution d'iodure de potassium. L'ozone est ainsi piégé par la solution d'iodure de potassium. Le diiode formé est dosé par une solution de thiosulfate de sodium.

2.3.1. L'ozone oxyde les ions iodure en diiode $I_2(aq)$.
L'équation de la réaction conduisant au diiode est la suivante :

$$O_3(g) + 2\,I^-(aq) + H_2O(\ell) = I_2(aq) + O_2(g) + 2\,HO^-(aq)$$

Les couples oxydant-réducteur mis en jeu dans cette réaction sont $O_3(g)/O_2(g)$ et $I_2(aq)/I^-(aq)$.
Écrire, en milieu acide, les demi-équations associées aux deux couples.
Expliquer comment on retrouve l'équation donnée ci-dessus.

2.3.2. Une quantité n_{O_3} d'ozone est piégée dans une solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration massique $C_m = 20\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et de volume $V_P = 200\,\text{mL}$.
On ajoute de l'acide sulfurique et on dose le diiode par une solution de thiosulfate de sodium ($2\,Na^+ + S_2O_3^{2-}$), de concentration $C_T = 5{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en présence de quelques gouttes de thiodène.

2.3.2.1. Les couples mis en jeu sont : I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/\,S_2O_3^{2-}$.
Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2.3.2.2. Expliquer l'intérêt de l'utilisation du thiodène.

2.3.2.3. Le volume équivalent est $V_E = 14,8\,\text{mL}$.
Calculer la quantité de matière de diiode dosée.

2.3.2.4. En déduire la quantité n_{O_3} d'ozone.

2.3.2.5. Indiquer pour quelle raison la concentration de la solution d'iodure de potassium doit être connue.

2.3.2.6. Vérifier par un calcul la réponse fournie.

2.3.2.7. Sachant que la durée du piégeage est $\Delta t = 2{,}00\,\text{min}$, calculer le débit massique D_m d'ozone, exprimé en milligrammes par minute.
Le débit volumique du flux analysé est $D_v = 400\,\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; en déduire la concentration massique C_m, exprimée en milligrammes par litre, de l'ozone dans le flux d'air ozoné.

2.3.3. En fait, lors de la réaction entre les molécules d'ozone O_3 et les ions iodure I^-, il se forme des ions iodate IO_3^- selon la réaction d'équation :

$$3\,O_3(g) + I^-(aq) = IO_3^-(aq) + 3\,O_2(g)$$

Les ions iodate formés sont ensuite réduits par les ions iodure en diiode.

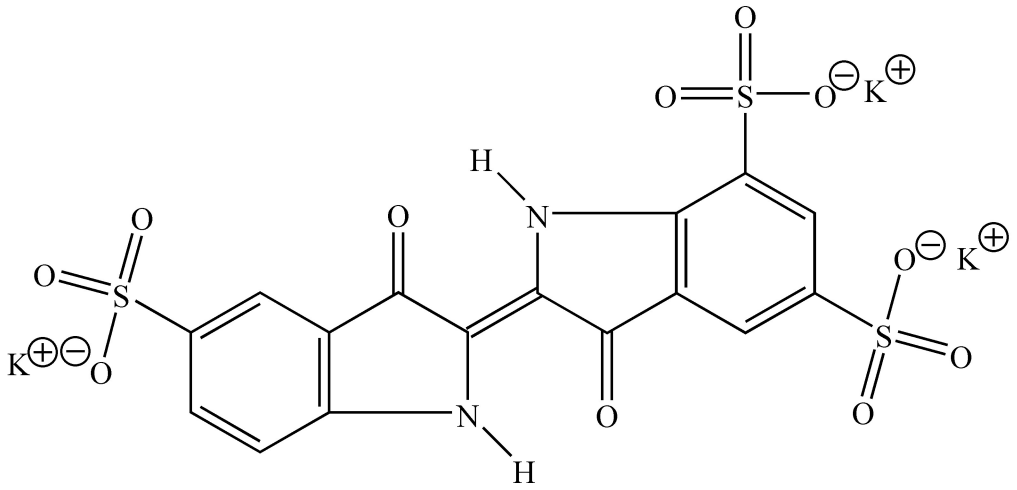
2.3.3.1. Écrire les demi-équations puis l'équation de la réaction entre les ions iodure I^- et les ions iodate IO_3^-, en milieu acide. Les couples en jeu sont $I_2(aq)/I^-$ et $IO_3^-/I_2(aq)$.

2.3.3.2. Écrire l'équation rendant compte de l'ensemble de ces deux réactions.

2.3.3.3. Expliquer pourquoi l'interprétation du dosage précédent n'a pas lieu d'être remise en cause.

2.4. Action de l'ozone sur les molécules organiques

La cible principale des molécules d'ozone est constituée de composés insaturés, ce qui conduit à leur destruction. Cette propriété est mise à profit pour le dosage, par spectrophotométrie, de solutions contenant de l'ozone à très faible concentration. Cette méthode est basée sur la réaction entre l'ozone et l'indigotrisulfonate de potassium dont la formule est représentée ci-après.

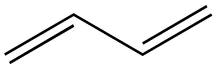
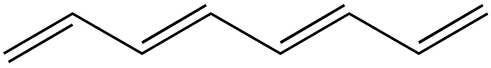


L'objectif de cette partie est de comprendre pourquoi l'indigotrisulfonate de potassium est coloré et d'analyser succinctement l'action de l'ozone sur cette molécule.

2.4.1. Effet batochrome

Plus un alcène présente une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles, plus il est dit **conjugué**.

On s'intéresse à l'évolution de la longueur d'onde λ correspondant au maximum de l'absorbance pour des alcènes de plus en plus conjugués.

Alcène	λ / nm
	171
	220
	257
	287

2.4.1.1. Indiquer dans quel domaine spectral, visible, ultra-violet ou infrarouge, se situe la lumière absorbée correspondant aux longueurs d'onde λ regroupées dans le tableau précédent. Justifier brièvement.

2.4.1.2. L'absorption d'un photon est due à la transition d'un niveau électronique fondamental à un niveau électronique excité.

D'après les valeurs fournies dans le tableau, choisir une des deux affirmations suivantes en la cochant sur la feuille-réponse :

- plus la molécule est conjuguée, plus les niveaux sont proches ;
- plus la molécule est conjuguée, plus les niveaux sont éloignés.

Justifier en donnant la relation entre la longueur d'onde λ et la différence d'énergie ΔE entre les niveaux excité et fondamental.

2.4.1.3. L'indigotrisulfonate de potassium absorbe à 600 nm.
Donner la couleur de sa solution aqueuse et justifier.

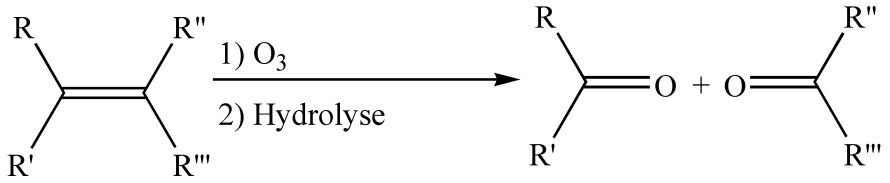
2.4.1.4. Expliquer pourquoi l'indigotrisulfonate de potassium absorbe à une longueur d'onde aussi élevée.

2.4.2. Réaction entre l'ozone et l'indigotrisulfonate de potassium

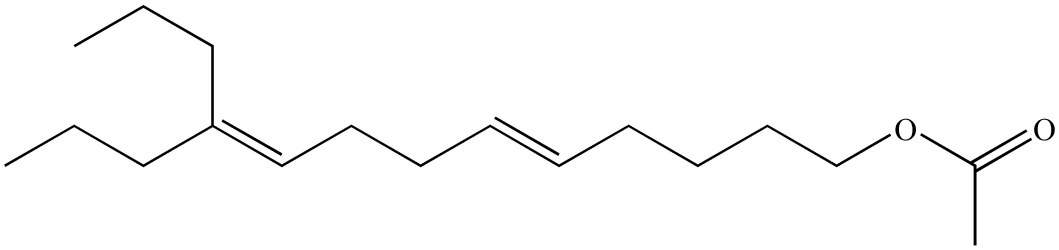
2.4.2.1. Indiquer par une flèche sur la formule de l'indigotrisulfonate le site le plus sensible à une réaction avec l'ozone.

2.4.2.2. Expliquer pourquoi le milieu réactionnel n'est plus coloré après réaction avec l'ozone.

2.4.2.3. La réaction envisagée s'apparente à une réaction d'ozonolyse. Elle s'effectue en deux étapes selon le processus suivant :



On étudie l'action de l'ozone sur le propylure. Ce composé est une phéromone sexuelle du ver rose de la fleur du cotonnier. Sa formule topologique est représentée ci-après.



2.4.2.3.1. Donner les formules topologiques des produits de la réaction.

2.4.2.3.2. Les fonctions aldéhyde des produits obtenus sont à leur tour oxydées en fonctions acide carboxylique.
Représenter les formules topologiques des produits d'oxydation des aldéhydes obtenus à partir du propylure.

2.4.3. L'ozone agit aussi de manière indirecte sur les molécules organiques. En effet, dans l'eau, par réaction avec les ions hydroxyde HO^-, l'ozone O_3 donne le radical $HO^\bullet$.

2.4.3.1. Écrire la structure de Lewis de $HO^\bullet$ et expliquer pourquoi c'est un radical.

2.4.3.2. Les réactions de l'ozone par l'intermédiaire de $HO^\bullet$ sont très rapides et non sélectives.
Expliquer pourquoi ces réactions sont très rapides.

2.4.3.3. Expliquer pourquoi après l'ozonation, il est nécessaire de faire intervenir des bactéries déposées à la surface d'un matériau adsorbant.
Indiquer la nature du support et le produit carboné de dégradation ultime finalement obtenu.

2.5. Désinfection de l'eau par chloration

Le dichlore $C\ell_2$, l'acide hypochloreux $HC\ell O$ ou l'ion hypochlorite $C\ell O^-$ oxydent les composés minéraux, la matière organique naturelle et les organismes pathogènes.

2.5.1. Parmi les espèces minérales suivantes, cocher dans le tableau de la feuille-réponse, celles qui peuvent être oxydées par $C\ell_2$, $HC\ell O$ ou $C\ell O^-$:
NO_3^-, NO_2^-, NH_3, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Br^-, BrO^-, BrO_3^-.

2.5.2. L'action de $HC\ell O$ sur la matière organique naturelle conduit à la formation de produits de dégradation chlorés dont certains présentent une toxicité.
Citer deux types de tels composés (nom ou bien formule).

2.5.3. Le pouvoir désinfectant de $HC\ell O$ est supérieur à celui de $C\ell O^-$. Indiquer s'il convient d'augmenter ou de diminuer le pH pour avoir une désinfection la plus efficace possible.
Justifier en représentant l'allure des courbes donnant les pourcentages respectifs en $HC\ell O$ et en $C\ell O^-$ en fonction du pH.

2.5.4. Entre le dichlore et l'ozone, indiquer le plus oxydant.

2.5.5. Indiquer pourquoi, même si on traite l'eau à l'ozone, il est néanmoins préconisé de procéder à une chloration.

3. Analyse de l'eau produite

3.1. Dosage du chlore libre dans une eau de distribution

Quel que soit le mode de désinfection utilisé, avant de partir sur le réseau, l'eau reçoit du dichlore. On envisage ici le dosage du dichlore libre dans l'eau de distribution. La concentration étant faible, il faut utiliser une méthode très sensible. On choisit la méthode colorimétrique à la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD) répondant à la norme AFNOR NF T 90 038.
Le dichlore oxyde la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD) en un radical semi-quinonique qui absorbe dans le visible. L'absorbance maximale est obtenue pour une longueur d'onde $\lambda = 510\,\text{nm}$.

3.1.1. Obtention d'une courbe d'étalonnage
On prépare une solution-mère de dichlore de concentration $C_M = 1{,}00 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
On prépare des solutions-filles en diluant un volume x mL variable de cette solution-mère selon le protocole suivant.
Dans une série d'erlenmeyers, on introduit successivement :
- 0,5 mL de tampon phosphate ;
- 0,5 mL d'une solution acidifiée de DPD ;
- un volume de $(10 - x)$ mL d'eau distillée ;
- un volume de x mL de la solution de dichlore de concentration $C_M = 1{,}00 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les solutions ont donc toutes le même volume total $V_T = 11{,}0\,\text{mL}$.
Dès l'ajout de la solution de dichlore, on agite durant 3 s. On transfère ensuite la solution dans une cuve qui est introduite dans le spectrophotomètre. On relève l'absorbance A à la longueur d'onde $\lambda = 510\,\text{nm}$.
Les résultats obtenus pour les différentes solutions sont les suivants :

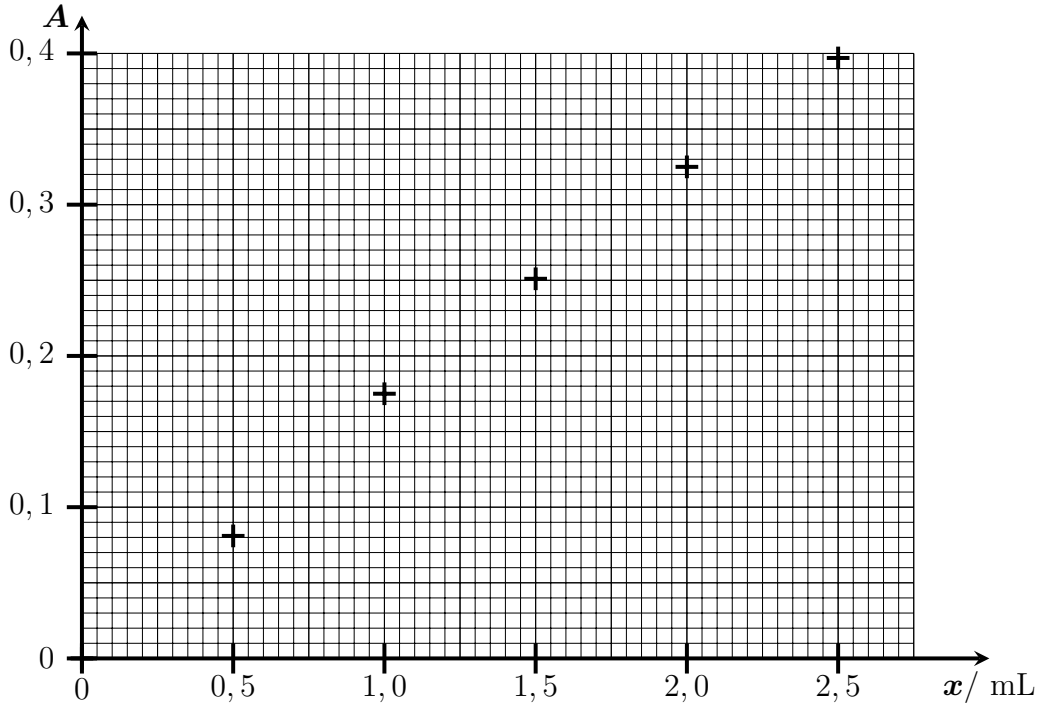
x / [mL]	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
A	0,000	0,081	0,175	0,251	0,325	0,397

3.1.1.1. Pour chaque solution, le dichlore est en défaut par rapport à la DPD. Justifier cette nécessité.

3.1.1.2. Indiquer le réglage préalable à effectuer avant de relever l'absorbance.
Proposer une solution à utiliser pour ce réglage.

3.1.1.3. On appelle C_x la concentration en dichlore dans la solution fille avant réaction avec la D.P.D.
Exprimer C_x en fonction de x, de V_T et de C_M.

3.1.1.4. Le graphe donnant l'absorbance A en fonction du volume x est représenté ci-après et sur la feuille-réponse.



Commenter la courbe obtenue.

3.1.2. Analyse d'une eau de distribution

On dispose d'un échantillon d'eau prélevé à la sortie de l'usine. La concentration de cette eau en dichlore est notée C_a.

On prépare une solution S en mélangeant :

- 0,5 mL de tampon phosphate ;
- 0,5 mL d'une solution acidifiée de DPD ;
- un volume $V = 10{,}0$ mL de l'eau prélevée à la sortie de l'usine.

On mesure l'absorbance de la solution, on trouve $A_S = 0,15$.

3.1.2.1. En déduire la concentration molaire C_a en dichlore de l'eau analysée.

3.1.2.2. Calculer la concentration massique C_m en dichlore de l'eau analysée.

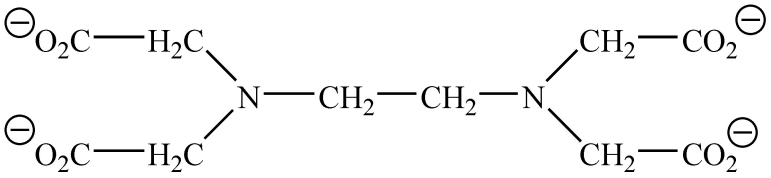
3.1.3. Indiquer si la concentration en dichlore dans l'eau augmente ou diminue entre la sortie de l'usine et le robinet du consommateur. Donner une origine de la variation.

3.2. Analyse de la dureté d'une eau

L'eau distribuée est très souvent riche en ions calcium et magnésium, ce qui conduit à un entartrage des appareils électroménagers.

On titre par complexométrie les ions Ca^{2+} dans une eau du robinet.

L'ion éthylènediamine-tétraacétate (E.D.T.A.) est un excellent agent complexant. Il est représenté ci-après. On le symbolise par Y^{4-}.



Les ions calcium donnent avec les ions Y^{4-} un complexe très stable, incolore, de formule CaY^{2-} selon la réaction de complexation d'équation :

$$Y^{4-} + Ca^{2+} = CaY^{2-} \qquad Q_{r,eq} = K_1 = 4{,}0 \times 10^{10}$$

On dose les ions Ca^{2+} par les ions Y^{4-} de concentration $C_Y = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Le pH est fixé à pH = 12.
On repère l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré, le réactif de PATTON-REEDER.
À ce pH, la forme libre (non complexée) de l'indicateur HIn^{2-} en solution est bleue.
En présence de Ca^{2+} non complexé, il donne un complexe rouge $CaIn^{-}$.
On suppose que le complexe CaY^{2-} est beaucoup plus stable que le complexe $CaIn^{-}$.
Mode opératoire :
Dans un erlenmeyer de 150 mL, on introduit :
- un volume $V_0 = 20,0$ mL d'eau à analyser ;
- environ 20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 2,5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- une pointe de spatule du réactif de PATTON-REEDER (quantité très faible).

3.2.1. Indiquer les espèces présentes dans la solution avant l'équivalence.
En déduire la couleur de la solution.

3.2.2. Donner les espèces chimiques présentes dans la solution après l'équivalence.
En déduire la couleur de la solution.

3.2.3. À l'équivalence, on relève : $V_E = 6{,}5$ mL.
Trouver une relation entre la quantité d'ions Ca^{2+} présente dans l'échantillon analysé ($n_{Ca^{2+}}$), la concentration C_Y et le volume V_E.
Calculer numériquement $n_{Ca^{2+}}$.

3.2.4. En déduire la concentration molaire en ions Ca^{2+} de l'eau analysée.

3.2.5. Sur le bulletin d'analyse de l'eau fourni par le distributeur, on lit que la dureté de l'eau est caractérisée par un titre hydrotimétrique TH = 55 °f.
Le titre hydrotimétrique TH est donné par la relation suivante :

$$\text{TH} = 10\,([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])$$

avec TH : titre hydrotimétrique en degré français (°f)
$[Ca^{2+}]$ et $[Mg^{2+}]$: concentrations molaires en millimole par litre ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

En déduire la concentration en ions Mg^{2+}.

3.3. Adoucissement de l'eau sur résine échangeuse d'ions

L'élimination des ions calcium et magnésium peut se faire à l'aide d'un échangeur d'ions.

3.3.1. Parmi tous les termes et expressions suivants, cocher dans le tableau de la feuille-réponse, ceux qui permettent de qualifier un bon échangeur d'ions : soluble dans l'eau, insoluble dans l'eau, poreux, compact, présente de nombreux sites, présente peu de sites échangeurs.

3.3.2. Sur ce squelette, on fixe des sites échangeurs. Pour adoucir l'eau, on utilise un échangeur de type sulfonique sodé. Les cations divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) s'échangent avec des ions sodium.
Compléter l'équation de la réaction correspondante et ajuster les nombres stœchiométriques :

$$R{-}SO_3^-Na^+ \quad + \quad Ca^{2+} = \quad (R{-}SO_3^-)_2 \quad + \quad Na^+$$

3.3.3. L'eau de degré hydrotimétrique TH = 55 °f (voir définition question **3.2.5**) est traitée par un adoucisseur à permutation sodique.
Un Français consomme en moyenne 150 L de cette eau par jour.
Déterminer la quantité de matière d'ions sodium nécessaire à l'adoucissement de ces 150 L d'eau.

3.3.4. Les ions sodium proviennent du chlorure de sodium.
Calculer la masse de sel correspondante.

FIN !