

1 TP : déminéralisation sur résine échangeuse d'ions (1 h)

On va déminéraliser une eau de Contrex par chromatographie sur une résine échangeuse de cations (Amberlite IR-120), puis réaliser un dosage acido-basique des ions $H_{(aq)}^+$ cédés par la résine afin de vérifier son efficacité. La résine utilisée est une résine cationique, sur laquelle sont initialement fixés des ions $H_{(aq)}^+$.

1.1 Les compétences

- Savoir utiliser une résine échangeuse d'ions ;
- Savoir comment régénérer une telle résine ;
- Savoir préparer une chromatographie sur colonne ;
- Savoir mener et interpréter un dosage colorimétrique.

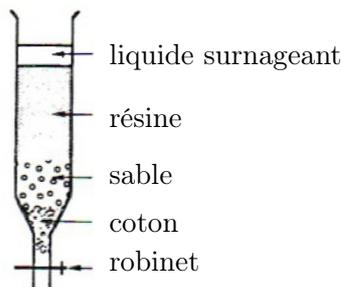
1.2 L'étiquette de l'eau de Contrex

a. Dresser la liste des ions présents dans cette eau.

b. Pour chacun d'entre eux, convertir sa concentration massique en concentration molaire.

1.3 Préparation de la résine

- Dans un bécher de 100 mL, immerger 10 g de résine dans de l'acide chlorhydrique 6 mol/L pendant quelques heures (cette opération a été réalisée par avance).
- Introduire la résine dans une burette de 25 mL (modèle non gradué), préalablement préparée avec un très petit morceau de coton et quelques grains de sable de Fontainebleau.



- Évaluer le pH de l'eau distillée à l'aide du papier-pH.

$$pH_0 =$$

- Rincer la résine plusieurs fois à l'eau distillée (environ 60 mL d'eau distillée sont nécessaires), jusqu'à ce que le pH de l'éluat soit égal au pH de l'eau distillée.

Dans toutes les opérations qui suivent, la résine doit toujours rester immergée.

- Laisser alors éluer jusqu'à ce que le liquide affleure la résine. La colonne est prête.

1.4 Échange des ions

- Préparer un bécher de 100 mL sous la burette afin de recueillir les éluats.
- Introduire à l'aide d'une pipette jaugée 10 mL d'eau de Contrex en faisant couler le liquide le long de la paroi de la burette.
- Régler le débit en un goutte-à-goutte lent.
- Effectuer une mesure du pH au cours de l'élution.

$$pH_2 =$$

- Lorsque le niveau du liquide affleure la résine, ajouter de l'eau distillée à la pipette (entre 30 et 40 mL ajoutés par fractions de 10 mL), toujours en laissant couler le liquide le long de la paroi de la burette.
- Laisser éluer jusqu'à ce que le pH de l'éluat ait repris sa valeur initiale (celle de l'eau distillée).

1.5 Dosage de l'éluat

- Porter l'éluat à ébullition pendant 5 min. Laisser ensuite refroidir.
- Remplir une burette de 25 mL avec une solution de soude de concentration $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Placer le bécher contenant l'éluat sous la burette, sous agitation magnétique modérée.
- Ajouter dans ce bécher quelques gouttes de bleu de bromothymol (BBT), et un petit morceau de papier blanc pour mieux apprécier la couleur.
- Réaliser le dosage (la teinte sensible du BBT est le vert).
- Relever la valeur du volume à l'équivalence.

$$V_E = \quad \text{mL}$$

1.6 Analyse du protocole

c. Quel est le rôle des rinçages successifs à l'eau distillée lors de la préparation de la résine ?

d. Écrire les équations des réactions d'échange ayant lieu entre les cations de l'eau et les protons initialement fixés sur la résine. En déduire le nombre de protons cédés par la résine pour chaque type de cation fixé.

e. Quelle est la valeur du pH mesuré au cours de l'élu-tion ? Cela confirme-t-il les prévisions théoriques ?

f. Lors de l'élu-tion, une réaction acido-basique a lieu entre les protons cédés par la résine et des ions de l'eau minérale. Quels sont ces ions ? Écrire l'équation de la réaction.

g. Pourquoi porter l'éluat à ébullition avant d'effectuer le dosage des ions $H^+_{(aq)}$?

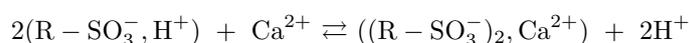
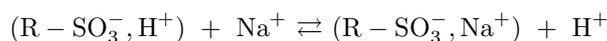
h. De la valeur V_E du volume à l'équivalence, déduire la concentration en ions hydrogène $[H^+]$ de l'éluat.

i. Vérifier la relation donnant la « somme des cations » à partir des indications fournies par le fabricant sur l'étiquette de l'eau minérale :



1.7 Annexe – Comment fonctionne un adoucisseur d'eau domestique ?

Les eaux minérales sont riches en cations tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ ... Déminéraliser ces eaux consiste à supprimer ces ions en les fixant sur la résine, qui cède alors des ions H^+ . Par exemple :



On constate en particulier qu'un cation qui possède deux charges positives se fixe sur deux sites de la résine et libère deux ions H^+ .

2 Correction des exercices de la séance n° 15

15.1 N° 5 p. 46 – Traitement à l'ozone

1. L'indigo trisulfonate porte des groupes chromophores, avec plus de sept doubles liaisons conjuguées. En raison de ce grand nombre de doubles liaisons conjuguées, cette espèce chimique absorbe dans le domaine visible, dans l'orange (600 nm), et se trouve donc être une espèce colorée (couleur complémentaire bleue).
2. L'indigo trisulfonate est une molécule chargée, et portant des atomes très électronégatifs comme l'oxygène O et l'azote N. Cette molécule est donc polaire. L'eau est un solvant polaire. La solubilité de l'indigo trisulfonate dans l'eau est donc forte, soluté et solvant étant de même nature. De plus, les onze atomes d'oxygène, très électronégatifs, peuvent former des liaisons hydrogène avec les deux atomes d'hydrogène des molécules d'eau ; et les deux atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote, très électronégatifs, peuvent aussi former des liaisons hydrogène avec l'atome d'oxygène des molécules d'eau. Ces liaisons hydrogènes augmentent la solubilité de la molécule dans l'eau.
3. La concentration massique en ozone est évaluée à $c_m = 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, donc sa concentration molaire est :

$$[O_3] = \frac{c_m}{M} = \frac{50 \times 10^{-6}}{3 \times 16,0} = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour relier l'absorbance mesurée avec la concentration en colorant, il faut tout d'abord réaliser une échelle

de teinte en colorant en colorant, l'indigo trisulfonate. Pour cette échelle de teinte, il faut se placer à l'absorbance maximale du colorant $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$, et choisir des concentrations molaires en colorant proches de celle de l'ozone dans l'eau (le colorant et l'ozone réagissant mole à mole). Par exemple, une échelle de teinte avec dix valeurs entre $0,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pourrait sans doute convenir.

Il faut ensuite tracer les absorbances mesurées pour chaque solution de l'échelle de teinte en fonction de leurs concentrations en colorant. Si les solutions ne sont pas trop concentrées, ce tracé est une droite, conformément à la loi de Beer-Lambert.

On traite ensuite l'eau à doser avec un excès d'indigo trisulfonate, de façon à ce que la totalité de l'ozone contenu dans l'échantillon d'eau réagisse avec le colorant. Par exemple, on peut verser, dans un volume d'eau à doser connu précisément (mesuré avec une verrerie de précision), un volume identique, mesuré précisément, de solution en colorant à $1,2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On mesure l'absorbance de la solution obtenue, à $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$.

À l'aide de la droite d'étalonnage, par lecture graphique, on trouve la concentration du colorant n'ayant pas réagi avec l'ozone. Comme l'on connaît précisément les volumes, on peut calculer la quantité de colorant restant. Comme l'on connaît le volume et la concentration de colorant introduit, on peut calculer

la quantité de colorant qui a été introduit pour traiter l'eau. Par soustraction des deux quantités de colorant, introduit moins restant, on en déduit la quantité de colorant ayant réagi mole-à-mole avec l'ozone, et donc la quantité d'ozone traité.

15.2 N° 8 p. 47 – Les ions chlorure dans la mer

1. L'eau de marais est diluée avec un facteur de dilution $F = 10$. On peut par exemple prélever un volume de 10,0 mL d'eau du marais, à l'aide d'une pipette jaugée, et placer ce prélèvement dans une fiole jaugée de volume 100,0 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, et on homogénéise la solution obtenue.

Nota bene : il n'est pas très pertinent d'obtenir directement une solution fille de 10,0 mL, volume de la solution titrée. En effet, une fiole jaugée indique un volume *contenu*, et pas un volume *versé*. Si l'on vide la fiole jaugée dans un erlenmeyer pour le dosage, on n'obtient pas exactement 10,0 mL. Pour obtenir un volume versé précis, il faut utiliser une pipette jaugée.

2. L'équation de la réaction de titrage montre la disparition des ions argent Ag^+ et chlorure Cl^- , et l'apparition d'un solide. Donc avant l'équivalence, la conductivité de la solution, due aux ions, diminue, l'introduction des ions nitrate NO_3^- , ions spectateurs apportés par le réactif titrant, n'étant pas à même de compenser la disparition des deux autres ions.

Après l'équivalence, les ions argent Ag^+ et nitrate NO_3^- apportés par le réactif titrant provoquent une augmentation de la conductivité.

Lorsque l'on peut négliger la dilution provoquée par l'ajout de réactif titrant, c'est-à-dire lorsque le volume de solution titré est très grand devant celui de solution titrante, le tracé de la conductivité en fonction du volume montre deux droites qui se coupent au point équivalent.

3. Ici les points ne sont pas alignés, la dilution n'est pas négligeable, le point équivalent est repéré par le point d'inflexion de la courbe :

$$V_{2,E} = 15,0 \text{ mL} \quad \text{et} \quad \sigma_E = 120 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$$

4. À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques :

$$n_1 = n_{2,E}$$

$$\Leftrightarrow c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_{2,E}$$

$$\Leftrightarrow c_1 = \frac{c_2 \cdot V_{2,E}}{V_1}$$

$$\Rightarrow c_1 = \frac{1,00 \times 10^{-1} \times 15,0}{10,0}$$

$$\Rightarrow c_1 = 1,50 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Concentration massique de l'eau dosée :

$$c_{m1} = c_1 \cdot M(\text{Cl}) = 0,150 \times 35,5 = 5,33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. L'eau dosée a été diluée dix fois, donc la concentration massique de l'eau du marais est :

$$c_{\text{marais}} = 10 \times c_{m1} = 53,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette eau dépasse $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions chlorure, elle est donc favorable au développement des artémies.

15.3 N° 10 p. 33 – Pollution organique des eaux

1. Les points expérimentaux sont correctement interpolés par une régression linéaire lorsque le coefficient de corrélation R^2 est proche de 1. Ce qui est le cas ici, car on considère en général qu'au dessus de 0,99 l'on est assez proche de 1.

Le problème ici est qu'une régression linéaire sur une relation affine $y = a \cdot x + b$ n'est pas physiquement pertinente. Il faudrait effectuer une régression linéaire sur une relation linéaire $y = a \cdot x$, l'origine étant un point sûr (loi de Beer-Lambert : $A = k \cdot c$).

2. L'absorbance mesurée, ordonnée $y = 0,405$ de la régression linéaire, permet de calculer une abscisse x pour la valeur de la demande chimique en oxygène, DCO en abrégé :

$$x = \frac{y - 0,0212}{0,0005} = \frac{0,405 - 0,0212}{0,0005} = 768 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. La DCO de cette eau dépasse le seuil légal de $125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette eau est polluée par des matières organiques en décomposition.

3 Exercices de la séance n° 17

16.1 N° 11 p. 33 – Dosage du plomb

16.2 N° 1 p. 45 – Résine échangeuse

16.3 N° 11 p. 48 – Eau fluorée