

# Chimie de l'environnement



« La chimie de l'environnement constitue une jeune discipline au sein de la chimie[...] Elle traite des réactions et effets des substances dans l'eau, l'air et le sol et leurs impacts sur le monde vivant (hommes, animaux, plantes et microorganismes) [...]

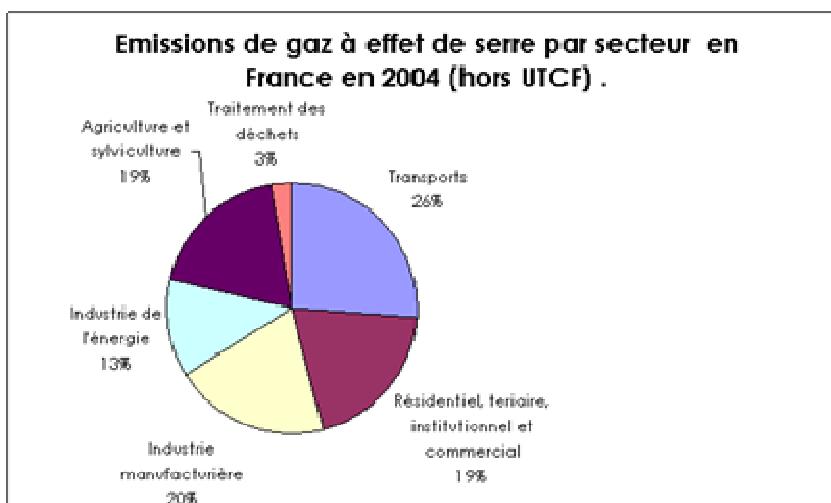
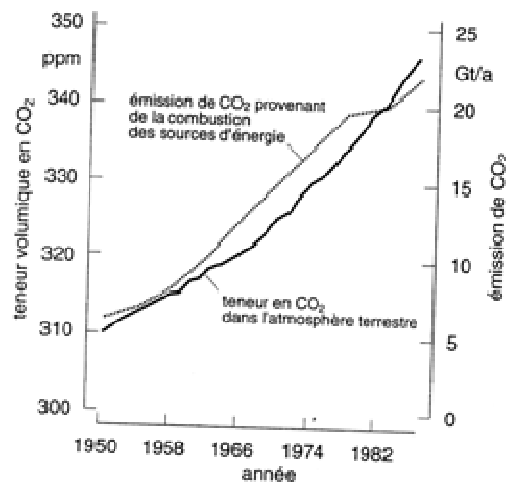
L'histoire de l'environnement et de sa chimie est avant tout l'histoire de sa pollution.

[...].Lors des débats de ces dernières années, certains thèmes ont joué un rôle important comme « le dépérissement des forêts », « les pluies acides », « le trou d'ozone », « l'effet de serre », « les éléments toxiques dans la nourriture ». Une nouvelle prise de conscience de l'environnement s'est répandue dans tous les domaines de la société, de même que dans le monde politique. L'importance qu'attribue le législateur à la protection de l'environnement se reflète entre autres dans le nombre déjà important de lois et de règlements, qui ont été établis dans ce cadre lors des trente dernières années. »

Bliefert et Perraud

« Chimie de l'environnement »

Editions DeBoeck Université



source : [www.effet-de-serre.gouv.fr](http://www.effet-de-serre.gouv.fr)

« Les pluies acides se forment lorsque les oxydes de soufre et d'azote s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique qui sont ensuite transportés très loin de leur source avant d'être précipités par les pluies. La pollution peut également être véhiculée par la neige ou le brouillard, ou encore être précipitée sous forme sèche. En fait, bien que le terme de pluies acides soit utilisé depuis plus d'un siècle — il provient d'études atmosphériques effectuées dans la région de Manchester en Angleterre —, le terme scientifique le plus approprié devrait être dépôt acide, car la forme sèche de ces précipitations est tout aussi néfaste pour l'environnement que leur forme liquide.

Le problème des pluies acides trouve son origine dans la **révolution industrielle** et n'a cessé de croître depuis lors. La gravité de leurs effets est reconnue depuis longtemps dans des contextes régionaux illustrés par les périodes de **SMOG** acide dans les zones fortement industrialisées. Toutefois, ce n'est qu'au cours des dernières décennies que l'ampleur des dommages dus aux pluies acides est devenue manifeste. L'Europe du Nord est une région très étendue qui a fait l'objet d'études poussées et où les pluies acides ont affecté les édifices, endommagé les cultures et les forêts et menacé ou réduit la vie dans les lacs d'eau douce. En 1984, par exemple, des rapports sur l'environnement indiquaient que presque la moitié des arbres de la Forêt-Noire avaient été endommagés par les pluies acides. Le nord-est des États-Unis et l'est du Canada ont été particulièrement touchés par cette forme de pollution, et des dommages ont été relevés dans d'autres régions du monde.

Ce sont les rejets industriels qui ont été accusés d'être les principaux responsables des pluies acides. Étant donné que les réactions chimiques entrant en jeu dans la formation des pluies acides dans l'atmosphère sont complexes et, à ce jour, encore mal comprises, les industries ont cherché à remettre en question ces affirmations et à insister sur la nécessité d'études plus poussées ; et, compte tenu du coût de la lutte contre la pollution, les gouvernements ont eu tendance à soutenir ce point de vue. Des études publiées par le gouvernement des États-Unis au début des années quatre-vingt considéraient pourtant clairement l'industrie comme le principal responsable des pluies acides dans l'est des États-Unis et au Canada. En 1988, dans le cadre de la Convention des Nations unies concernant l'Accord sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (1979), vingt-cinq nations ont ratifié un protocole limitant les émissions d'oxydes d'azote à leur niveau de 1987. »

MSN ENCARTA

« Cette année encore, l'Agence spatiale européenne (ESA) suit de près la croissance du trou de la couche d'ozone au-dessus de l'Antarctique. Le trou mesuré en 2005 est important pour cette époque de l'année, si l'on se base sur les résultats de la dernière décennie: seuls les trous répertoriés en 1996 et 2000 étaient plus massifs à ce stade de leur développement.

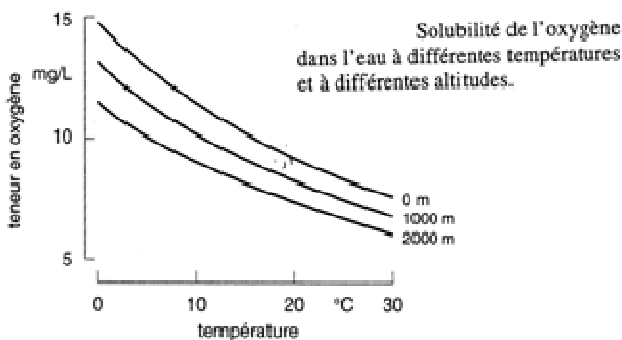
Le trou saisonnier de la couche d'ozone de l'Antarctique a cette année enflé pour atteindre une superficie de dix millions de kilomètres carrés - soit à peu près la taille de l'Europe - et poursuit son expansion. Il devrait parvenir à sa taille maximale courant septembre, et les satellites de l'ESA seront à leur poste pour surveiller son développement.

La couche d'ozone stratosphérique qui protège la vie terrestre du rayonnement ultraviolet (UV) nocif est vulnérable à la présence de certaines substances chimiques dans l'atmosphère, comme le chlore, engendré par des polluants dus à l'activité humaine, tels que les chlorofluorocarbones (CFC). Désormais bannis en vertu du Protocole de Montréal, les CFC étaient jadis utilisés dans les bombes aérosols et les réfrigérateurs. Les CFC eux-mêmes sont des molécules inertes, mais le rayonnement ultraviolet de la haute atmosphère les décompose en leurs constituants, qui peuvent réagir fortement avec l'ozone. » [www.futura-sciences.com](http://www.futura-sciences.com)

## Polluants de l'eau :

- les sels (chlorures, sulfates,...)
- les composés de l'azote et du phosphore ( ions **nitrate**  $\text{NO}_3^-$  et ions (hydrogène)**phosphate**  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  essentiellement) car ce sont des éléments nutritifs des algues et autres végétaux et présents en excès ils entraînent leur développement trop rapide. C'est l'**eutrophisation**. En conséquence la lumière pénètre moins dans les couches profondes, la photosynthèse est donc réduite, il y a moins d'oxygène produit, les algues meurent, tombent dans les couches profondes, il y a consommation supplémentaire d'oxygène lors de leur décomposition. Quand la teneur en oxygène devient trop faible, les organismes supérieurs (par exemple les poissons) meurent.
- les métaux lourds (mercure, plomb, nickel, cadmium,...) soit sous forme dissoute soit dans les sédiments en suspension dans les cours d'eau

## Documents :



### Eau potable (valeurs limites)

Pb	10 µg/l
Cd	5 µg/l
Hg	1 µg/l
Fe	200 µg/l
nitrates	50 mg/l
pesticides	0,10 µg/l
HAP	0,10 µg/l
benzo[a]pyrène	0,010 µg/l
$\text{CHCl}_3$ , $\text{CCl}_2$ , $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	10 µg/l

(directive 98/83/CE)<sup>1</sup>

### Classement des eaux de surface stagnantes et courantes d'après leur qualité.

classe de qualité	taux de saturation en $\text{O}_2$ (en %)	oxygène dissous (en mg/l)	$\text{DBO}_5$ (en mg/l)	$\text{DCO}$ (en mg/l)	IBGN	qualité de l'eau
1A	90	7	3	20	17	excellente
1B	70...90	5...7	3...5	20...25	16...13	bonne
2	50...70	3...5	5...10	25...40	12...9	moyenne
3	< 50	< 3	10...25	40...80	8...5	médiocre
4	-	-	> 25	> 80	4	hors classe

- Maladies liées aux métaux lourds :  
Pb : saturnisme  
Hg : hydrargyrisme

Classement de quelques métaux d'après leur toxicité.

non critique	toxique et relativement disponible	toxique, mais peu soluble ou rare
Na	Be	Ti
K	Co	Hf
Mg	Ni	Zr
Ca	Cu	W
H	Zn	Nb
O	Sn	Ta
N	As	Re
C	Se	Ga
P	Te	La <sup>a)</sup>
Fe	Pd	Os
S	Ag	Rh
Cl	Cd	Ir
Br	Pu	Ru
F	Au	Ba
Li	H <sub>2</sub>	
Rb	Te	
Sr	Pb	
Al <sup>b)</sup>	Sb	
Si	Bi	

<sup>a)</sup> Tous les lanthanides forment des composés peu solubles, et quelques-uns sont très rares.  
<sup>b)</sup> Si Al libéré par des protons: toxique dans les sols et dans les eaux.

Teneur en métaux lourds dans les sols de différentes régions.

région	Pb	Cd	Zn
rurale	40	1	40
urbaine	300	4	1300
industrielle	2000	70	6000

teneur en métaux lourds dans le sol (en mg/kg)

Pollution de fond en métaux lourds dans les eaux fluviales.

élément	substances en suspension	
	eau	concentration (en mg/l)
Pb	0,1	12,5 ... 50
Cd	0,08	0,15 ... 0,6
Cr V1	2	40 ... 160
Cu	0,2	10 ... 40
Ni	0,2	15 ... 60
Hg	< 0,23 <sup>a)</sup> < 0,04 <sup>b)</sup>	0,1 ... 0,4
Zn	0,2	50 ... 200

<sup>a)</sup> Inorganique.  
<sup>b)</sup> Organique.

Principales utilisations mondiales du plomb (1998).

utilisation	production mondiale (en %)
batteries	63,0
pigments	12,8
métal laminé	7,7
gainage de câbles	4,5
additifs de l'essence	2,2
autres utilisations	9,9

Évolution des émissions de Pb en France métropolitaine en fonction de différents secteurs concernés (données en t).

année	transformation énergie	industrie manufacturière	résidentiel/ tertiaire	agriculture/ sylviculture	transport routier	autres transports	total
1990	4,3	393,2	17,3	8,3	4108,5	44,3	4576
1992	4,6	356,3	8,3	3,7	1816,1	21,1	2210
1994	3,8	321,8	7,0	2,9	1414,6	17,8	1768
1996	3,9	327,9	6,0	2,1	1058,4	15,2	1413
1997	3,7	346,8	5,4	1,8	924,3	13,6	1296
1998 <sup>a)</sup>	4,8	357,5	5,4	1,8	806,2	14,7	1190
2002 <sup>b)</sup>	3,4	361,9	5,3	1,4	0,0	14,6	387

<sup>a)</sup> Estimation préliminaire.  
<sup>b)</sup> Tendances.

- Quelques catastrophes industrielles :

- ⇒ 1956 : Minamata : au Japon plus de 100 cas mortels et plusieurs milliers de personnes souffrant d'une maladie du système nerveux (troubles de l'équilibre, de la vue, apathie...) après une intoxication au mercure rejeté par une unité de fabrication d'éthanal (chlorure de méthylmercure utilisé comme catalyseur)
- ⇒ 1976 : un réacteur explose en Italie à Seveso dans une usine du groupe Givaudan-Hoffman-Laroche produisant des herbicides. Un nuage de dioxine, produit cancérigène se répand sur la région.
- ⇒ 1984 : à Bhopal en Inde, une fuite d'isocyanate de méthyl se produit dans une usine Union Carbide fabricant des pesticides. Presque 4000 morts et plusieurs centaines de milliers de personnes touchées (insuffisances respiratoires, cécité temporaire ou définitive, ...)

Bibliographie : EcoloChimie .Editions Culture et Sciences  
Chimie de l'Environnement – DeBoeck Université

## TP : analyse des eaux

---

### **A- 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  $\text{NO}_3\text{NH}_4$  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  $\text{NO}_x$  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 et 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  $P_1$  la solution obtenue après passage sur colonne de cadmium. **C'est  $P_1$  qui est fournie pour ce TP. On appelle  $C_1$  sa concentration en ion nitrite.**

#### **Manipulation :**

- Dans une fiole jaugée de 50,0 mL, introduire un volume  $V = 5$  mL de solution  $P_1$ , et compléter au trait de jauge avec le réactif R qui réagit avec les ions nitrite pour donner une coloration rose. Soit  $P'_1$  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  $C_e = 10,0$  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  $P'_1$ .
- Mesurer les absorbances  $A_e$  et  $A_1$  des deux solutions E' et  $P'_1$  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 ?

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

La plupart des animaux et des organismes vivant dans l'eau 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.

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.

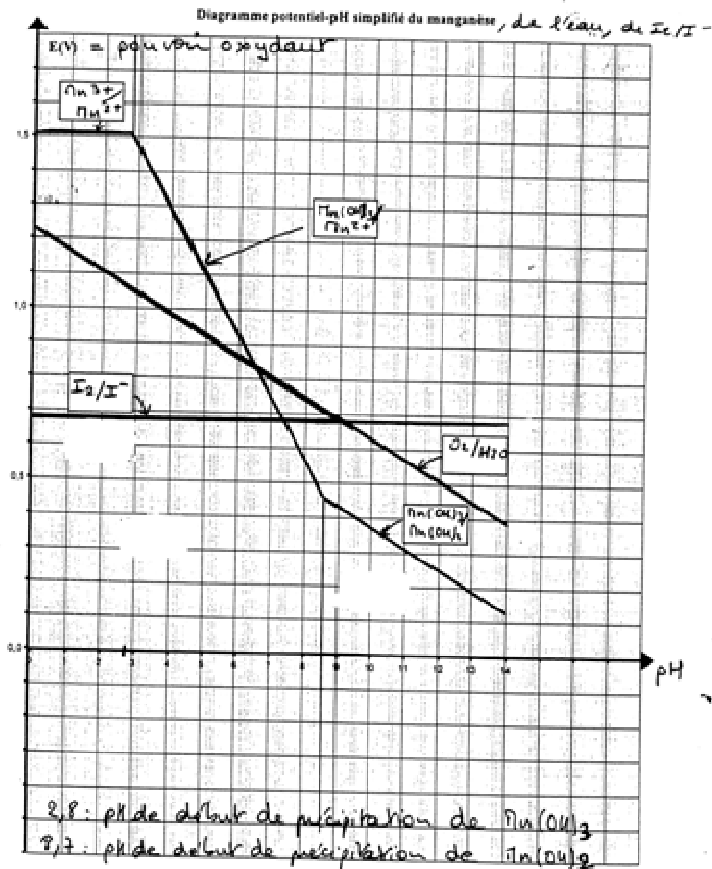
### **Manipulation :**

- Peser un erlen rodé avec son bouchon.
- Remplir à ras bord l'erien et le boucher. Sécher l'extérieur et repeser. En déduire le volume d'eau V que contient l'erien On prendra la masse volumique de l'eau  $\rho = 1 \text{ g/mL}$
- **En mettant des gants et des lunettes de sécurité**, remplir à ras bord l'erien avec l'eau à étudier (eau stagnante)
- Rajouter environ 2 g de chlorure manganéux  $\text{MnCl}_2$  solide puis 3 pastilles de soude NaOH puis reboucher l'erien en vous plaçant au-dessus de l'évier. (Cela déborde un peu c'est normal !)
- Agiter vigoureusement de temps en temps en maintenant fermement le bouchon et ceci pendant 10 minutes.
- Ajouter alors 15 gouttes d'acide sulfurique concentré .Reboucher et agiter à nouveau pour homogénéiser. Vérifier au papier pH que  $\text{pH} < 2$ .
- Ajouter alors environ 3 g d'iodure de potassium KI solide. Introduire un barreau aimanté et homogénéiser.
- Transvaser la **totalité** de cette solution dans un bécher de 500 mL. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon et doser par une solution de thiosulfate à  $C_t = 0,0200 \text{ mol/L}$ . Soit  $V_t$  le volume obtenu.

## Principe et exploitation des résultats :

Le diagramme fourni correspond au pouvoir oxydant E des couples  $O_2/H_2O$ ,  $I_2/I^-$ ,  $Mn(OH)_3/Mn(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_3/Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  en fonction du pH.

Pour qu'un oxydant 1 réagisse sur un réducteur 2 d'un autre couple il faut que  $E_1 > E_2$ .



1. Dans un volume V d'eau contenant de l'oxygène dissous, on mélange des ions  $Mn^{2+}$  avec des ions hydroxydes  $HO^-$ . Les ions manganoux  $Mn^{2+}$  précipitent sous forme d'hydroxyde  $Mn(OH)_2$ .  
Ecrire l'équation de réaction correspondante.
2. A  $pH = 13$ , le manganèse dans l'eau est sous la forme  $Mn(OH)_2$ . Vérifier à l'aide du diagramme que l'oxygène dissous dans l'eau peut oxyder  $Mn(OH)_2$  en  $Mn(OH)_3$ .
3. Ecrire la demi-équation redox du couple  $O_2/H_2O$ .



4. Ecrire la demi-équation rédox du couple  $\text{Mn(OH)}_3/\text{Mn(OH)}_2$
5. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de  $\text{Mn(OH)}_2$  par  $\text{O}_2$  dissous
6. Si on se place ensuite en milieu acide vers  $\text{pH} = 2$ ,  $\text{Mn(OH)}_3$  est transformé en  $\text{Mn}^{3+}$  sous l'action des ions oxonium. Ecrire l'équation de réaction
7. Montrer que  $\text{Mn}^{3+}$  formé peut oxyder  $\text{I}^-$  en  $\text{I}_2$  .en étant transformé lui-même en  $\text{Mn}^{2+}$  .
8. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$
9. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$
10. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de  $\text{I}^-$  par  $\text{Mn}^{3+}$
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  $\text{Mn(OH)}_3$  formé et  $n\text{O}_2$  présent au départ.
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  $\text{Mn(OH)}_3$ .

13. I<sup>-</sup> est introduit en excès par rapport à Mn<sup>3+</sup> présent. Quelle est alors la relation entre la quantité de diiode formé et la quantité de dioxygène du départ.
14. On dose alors le diiode formé par colorimétrie par le thiosulfate de sodium.  
Ecrire la demi-équation redox du couple S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>
15. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.
16. Quelle est la relation entre la quantité de matière de I<sub>2</sub> dosée et de la quantité de matière de thiosulfate ajoutée à l'équivalence.
17. En déduire une relation entre le volume équivalent V<sub>t</sub>, la concentration en thiosulfate C<sub>t</sub> et la quantité de matière de dioxygène dissous présent dans le volume V d'eau du départ
18. Quelle la concentration massique en mg de dioxygène /L de l'eau de départ sachant que M(O<sub>2</sub>) = 32g/mol. A quelle classe de qualité appartient l'eau analysée ? (voir tableau fourni)

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

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 Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 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 m<sup>2</sup>.

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.

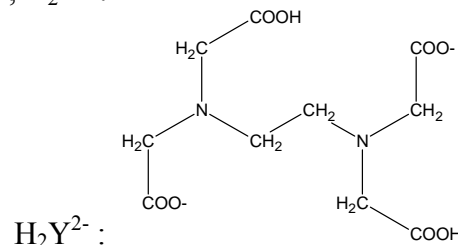
Rq : de plus en plus on utilise comme antidétonnant le MTBE t-butylméthyléther (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)

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 complexométrie (colorimétrie)

#### Principe :

Les ions Pb<sup>2+</sup> sont dosés par une solution de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) noté pour simplifier 2Na<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>.



**L'équation de réaction de dosage s'écrit : Pb<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> = PbY<sup>2-</sup> + 2 H<sup>+</sup>**

PbY<sup>2-</sup> : incolore appelé ion complexe

Pb<sup>2+</sup> : incolore

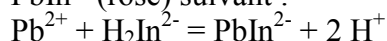
H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> : incolore appelé ligand

La réaction est totale à pH = 5,5

Pour visualiser la fin du dosage, on utilise un indicateur coloré, l'orangé de xylénol, qu'on notera pour simplifier H<sub>2</sub>In<sup>2-</sup> (jaune)

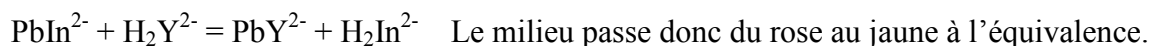
Lui-même forme un ion complexe avec le plomb mais moins stable que PbY<sup>2-</sup>.

Quand on introduit un peu d'indicateur dans le milieu contenant Pb<sup>2+</sup>, il se forme un peu de PbIn<sup>2-</sup> (rose) suivant :



Puis on dose les ions Pb<sup>2+</sup> non complexés par l'EDTA.

A l'approche de l'équivalence, il n'y a plus de Pb<sup>2+</sup> non complexés, l'EDTA détruit alors le complexe peu stable PbIn<sup>2-</sup> suivant :



rose            incolore            incolore            jaune

### Manipulation :

- Prélever à l'aide d'une fiole jaugée  $V_3 = 250$  mL d'une eau polluée  $P_3$
- 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  $C_{\text{EDTA}} = 0,0200$  mol.L<sup>-1</sup>.  
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  $P_3$  à partir de  $C_{\text{EDTA}}$ ,  $V_{\text{EDTA}}$  et  $V_3$ .
  
2. Calculer la concentration massique en plomb sachant que  $M(\text{Pb}) = 207,2$  g.mol<sup>-1</sup>. Cette eau est-elle potable ?

## **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  $C_e = 10,0$  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

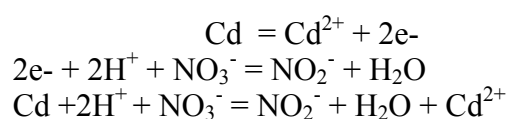
## Correction

### 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 ( $M_N = 14\text{g/mol}$ ,  $M_O = 16\text{g/mol}$ )?

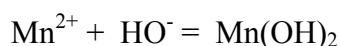
$$C_m = M_{\text{NO}_3^-} \cdot C_1$$

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>.

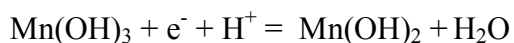
1. Dans un volume V d'eau contenant de l'oxygène dissous, on mélange des ions Mn<sup>2+</sup> avec des ions hydroxydes HO<sup>-</sup>. Les ions manganoux Mn<sup>2+</sup> précipitent sous forme d'hydroxyde Mn(OH)<sub>2</sub>.  
Ecrire l'équation de réaction correspondante.



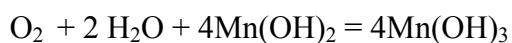
2. A pH = 13, le manganèse dans l'eau est sous la forme Mn(OH)<sub>2</sub>. Vérifier à l'aide du diagramme que l'oxygène dissous dans l'eau peut oxyder Mn(OH)<sub>2</sub> en Mn(OH)<sub>3</sub>.

3. Ecrire la demi-équation redox du couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.  
 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$

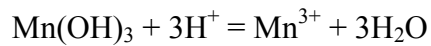
4. Ecrire la demi-équation redox du couple Mn(OH)<sub>3</sub>/Mn(OH)<sub>2</sub>.



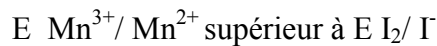
5. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de Mn(OH)<sub>2</sub> par O<sub>2</sub> dissous



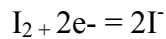
6. Si on se place ensuite en milieu acide vers  $\text{pH} = 2$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  est transformé en  $\text{Mn}^{3+}$  sous l'action des ions oxonium. Ecrire l'équation de réaction



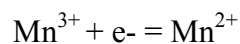
7. Montrer que  $\text{Mn}^{3+}$  formé peut oxyder  $\text{I}^-$  en  $\text{I}_2$  en étant transformé lui-même en  $\text{Mn}^{2+}$  sachant que  $E_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = 1.51\text{V}$  et  $E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0.62\text{V}$



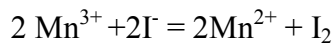
8. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$



9. Ecrire la demi-équation redox du couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$



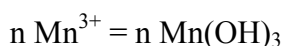
10. Ecrire l'équation bilan de l'oxydation de  $\text{I}^-$  par  $\text{Mn}^{3+}$



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  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  formé et  $n\text{O}_2$  présent au départ.



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  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ .

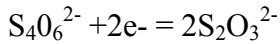




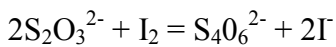
13.  $\Gamma$  est introduit en excès par rapport à  $\text{Mn}^{3+}$  présent. Quelle est alors la relation entre la quantité de diiode formé et la quantité de dioxygène du départ.

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

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 $P_3$**

1. Etablir la relation permettant de calculer  $C_{\text{Pb}}$ , la concentration molaire en plomb dans  $P_3$  à partir de  $C_{\text{EDTA}}$ ,  $V_{\text{EDTA}}$  et  $V_3$ .

$$\begin{aligned} C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} &= C_{\text{Pb}} V_3 \\ V_{\text{EDTA}} &= 8,60 \text{ mL} \end{aligned}$$

2. Calculer la concentration massique en plomb sachant que  $M(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette eau est-elle potable ?

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

non potable