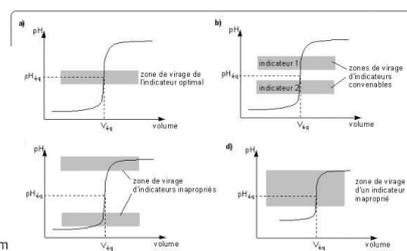
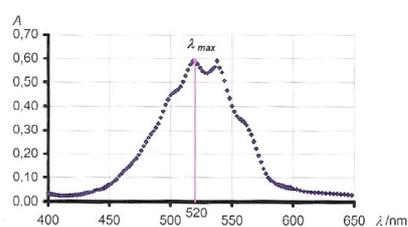
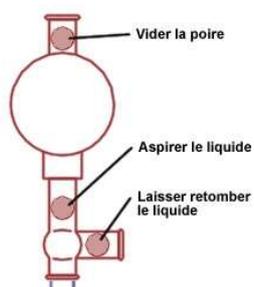


LICENCE CHIMIE ET ST-ENVIRONNEMENT

4^{ème} semestre

Travaux pratiques
CHIM404

CHIMIE DANS L'EAU



DEROULEMENT DES TP

I) LES TRAVAUX PRATIQUES SONT OBLIGATOIRES

Toute absence doit être dûment justifiée par écrit auprès du service de la Scolarité Sciences, dans la semaine qui suit la période d'absence. En cas de non-respect de cette règle, les Dispositions Générales du Contrôle des Connaissances seront appliquées.

II) ORGANISATION DES SEANCES ET EVALUATION

Les TP de chimie se déroulent en 2 séances de 4 heures (programmer sur la journée) dont les thèmes sont :

TP 1 : MESURES DE LA DURETE D'EAUX DE BOISSONS **p6**

TP 2 : DOSAGES PAR REACTION D'OXYDOREDUCTION **p8**

Les séances seront effectuées en binôme. Vous devez impérativement préparer en amont votre TP pour optimiser votre séance de TP. Un compte-rendu de TP (un par binôme) devra être rendu pour évaluation. L'évaluation tiendra également compte de l'évaluation pendant les séances de vos compétences de réalisation des manipulations, répartition du travail au sein du binôme etc...

La grille d'évaluation est indiquée ci-après (pages 3 et 4).

Compétences		Niveau 1 (inacceptable)	Niveau 2 (insuffisant)	Niveau 3 (correct)	Niveau 4 (excellent)
A. SAVOIR-ÊTRE : <i>se rapportent au comportement, à la motivation...</i>	A-1. Anticiper la séance de TP	L'étudiant arrive sans avoir lu l'énoncé	L'étudiant a lu l'énoncé sans pour autant faire un travail de préparation	Niveau 2 + l'étudiant a fourni un travail préliminaire (collecte de données, calcul préliminaire, ...)	Niveau 3 + l'étudiant est capable d'expliquer a priori les objectifs de la séance et la démarche envisagée
	A-2. Répartir la charge de travail dans le groupe	Le travail est réparti de façon très inégale entre les étudiants	Le travail est correctement réparti mais chacun ne maîtrise que la partie réalisée	La charge de travail est équitablement répartie et chaque étudiant maîtrise la globalité du travail	Niveau 3 + l'étudiant fait spontanément profiter les autres groupes de ses atouts
	A-3. Respecter (et faire respecter) les consignes de sécurité	L'étudiant ne porte pas les équipements de sécurité ou met gravement en jeu sa sécurité ou celle de ses collègues	L'étudiant porte les équipements de sécurité élémentaires	Niveau 2 + l'étudiant manipule avec précaution et méthode (pas de précipitation, connaissance des protocoles, ...)	Niveau 3 + l'étudiant est capable d'expliquer les règles de sécurité à suivre et il intervient si un collègue ne les respecte pas
Compétences		Niveau 1 (inacceptable)	Niveau 2 (insuffisant)	Niveau 3 (correct)	Niveau 4 (excellent)
B. SAVOIR-FAIRE EXPERIMENTAUX <i>se rapportent aux capacités à manipuler, au respect des consignes, à la qualité des mesures et de la consignation des résultats...</i>	B-1. Respecter un protocole expérimental	L'étudiant se lance dans des manipulations sans respecter aucun protocole	L'étudiant respecte ponctuellement ou partiellement le protocole	L'étudiant respecte soigneusement le protocole	Niveau 3 + il propose au moins une amélioration pertinente au protocole
	B-2. Consigner les résultats expérimentaux	Certaines informations importantes ne sont pas relevées	Les résultats sont relevés de façon désordonnée (brouillon, feuille volante...)	L'étudiant utilise un cahier de labo mais il est le seul à pouvoir exploiter ses notes	Le cahier de labo utilisé est directement exploitable par un collègue

Compétences		Niveau 1 (inacceptable)	Niveau 2 (insuffisant)	Niveau 3 (correct)	Niveau 4 (excellent)
C. SAVOIR-FAIRE REDACTIONNELS : <i>se rapportent à l'exploitation et à l'analyse des résultats, à la rédaction d'un compte-rendu incluant la capacité de synthèse, la prise de recul...</i>	C-1. Rédiger une introduction contextualisant le TP	Pas d'introduction	L'introduction reprend exactement le texte du TP	L'introduction est reformulée, mais elle reste centrée sur le déroulement de la séance	L'introduction est reformulée avec mention du contexte et des applications potentielles
	C-2. Établir un schéma du dispositif expérimental	Pas de schéma	Le schéma est ébauché de façon incomplète et reste inexploitable pour un lecteur ne connaissant pas le système	Le schéma est complet et exploitable mais manque de soin ou de rigueur (symboles, couleurs, tracés à la main...)	La schématisation est complète, exploitable, soignée et rigoureuse (symboles normalisés)
	C-3. Présenter le principe et le protocole expérimental	Les résultats sont exposés directement sans que la manipulation ou les principes associés soient décrits	Le principe et le protocole sont recopiés sans appropriation par l'étudiant	Le protocole expérimental est reformulé de façon claire et justifiée	Niveau 3 + au moins une proposition d'amélioration du protocole est formulée
	C-4. Conduire un calcul de façon rigoureuse	L'expression littérale préalable aux calculs numériques est absente ou erronée	Une expression littérale correcte est établie, mais l'application numérique est fautive	L'expression littérale, la valeur numérique et l'unité du résultat sont systématiquement correctes	Niveau 3 + les notations introduites par l'étudiant sont explicitées
	C-5. Interpréter les résultats obtenus, en tirer des conclusions	Absence d'interprétation	L'étudiant interprète les résultats de façon purement descriptive ou fautive	Des commentaires pertinents sont faits tout en restant dans le cadre du TP	Les conclusions replacent les résultats obtenus dans un contexte plus général, en lien avec l'introduction

III) CONSIGNES DE SECURITE

LE PORT DE BLOUSE EST OBLIGATOIRE A TOUTES LES SEANCES !!!

C'est une blouse en coton. Elle doit être portée fermée pendant toute la séance. Tout étudiant n'ayant pas sa blouse se verra refuser l'accès à la salle de TP et sera considéré comme absence injustifiée.

LE PORT DE LUNETTES DE SECURITE EST OBLIGATOIRE PENDANT TOUTE LA SEANCE !!!

La tenue vestimentaire en séance de TP est : pantalon long (pas de jupe), chaussures fermées.

Les cheveux longs doivent être attachés.

Le port de casquette, chapeau, foulard, écharpe et voile devant le visage sont interdits.

IV) CONSIGNES POUR LA REDACTION DU COMPTE-RENDU DE TP

Votre compte-rendu de TP devra contenir :

- *Titre ;*
- *Introduction : contextualiser, objectif(s) ;*
- *Résumé de la théorie (définition du principe, formule(s) chimique(s), réaction(s)). Les réactions doivent être numérotées ;*
- *Propriétés chimiques, physiques et toxicologiques des réactifs et produits utilisés ;*
- *Résumé des manipulations et protocole(s) utilisé(s), schéma annoté du montage expérimental ;*
- *Données, observations, résultats expérimentaux acquis et calculs détaillés ;*
 - *Joindre tous les documents utiles tels que courbes, schémas etc. en les collant ;*
 - *Interprétations des résultats et conclusion(s).*

TP 1 : MESURE DE LA DURETE D'EAUX DE BOISSONS

La dureté D d'une eau est liée à la quantité d'ions calcium et d'ions magnésium qu'elle contient. Elle s'exprime en degré hydrotimétrique français ($^{\circ}TH$) :

$$D(^{\circ}TH) = 10 \times ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]) \text{ avec les concentrations en mmol.L}^{-1} \text{ (millimoles par litre).}$$

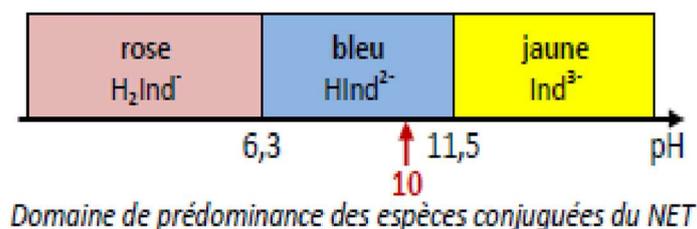
Les eaux courantes ont une dureté comprise entre $0^{\circ}TH$ et $50^{\circ}TH$. Une lessive est moins efficace dans une eau dure ($D > 30^{\circ}TH$) à cause de la formation de précipité entre des constituants de la lessive et les ions calcium et magnésium. Par conséquent, plus l'eau est dure, plus il faut ajouter une grande quantité de lessive pour avoir la même efficacité de lavage.

Les ions calcium et magnésium sont dosés par dosage complexométrique en utilisant comme ligand l'EDTA (Y^{4-}).

A : Étude préparatoire

- Verser dans un tube à essais 2 mL de solution tampon de $pH = 10$. Celle-ci permet de maintenir le pH de la solution à 10 quelles que soient les autres espèces chimiques ajoutées.
 - Ajouter 1 mL de solution contenant des ions Mg^{2+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, puis 1 mL de solution d'E.D.T.A. à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- ⇒ Qu'observez-vous ? Quelle(s) réaction(s) a(ont) eu lieu ?

Compte tenu de l'absence de teinte de l'ion complexe formé, le repérage de l'équivalence nécessite l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction : le noir d'Eriochrome T dont le diagramme de prédominance est donné ci-dessous.



- Dans deux tubes à essais, verser environ 2 mL de solution tampon de $pH = 10$ et ajouter quelques gouttes d'une solution de noir d'Eriochrome T (NET) en solution dans l'éthanol.
- ⇒ Noter vos observations. Sont-elles en accord avec le diagramme de prédominance ? Préciser sous quelle forme se trouve le NET.
- L'un des tubes servira de témoin. Dans l'autre, ajouter 1 mL de solution d'ions Mg^{2+} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, puis agiter.
- ⇒ Noter vos observations. Une réaction de complexation a lieu entre les ions Mg^{2+} et le NET.
- ⇒ Écrire l'équation de la réaction de complexation et préciser la nature du ligand et de l'ion central. Quelle est l'espèce chimique responsable de la coloration observée ?
- Ajouter ensuite gouttes à gouttes la solution d'E.D.T.A. à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et agiter.
- ⇒ Qu'observez-vous ?

- ⇒ Au cours de cet ajout, l'ion complexe $[MgY]^{2-}$ peut se former par réaction entre l'ion Y^{4-} et le complexe $Mg(HInd)$. Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- ⇒ Comment interprétez-vous à l'aide de ces deux réactions les observations expérimentales ? Préciser quelle est la réaction qui a d'abord lieu et interpréter le changement de teinte observé.
- ⇒ En admettant que la coloration bleue apparaît lorsque tous les ions magnésium de la solution étudiée ont été complexés par l'E.D.T.A., montrez que le NET peut servir d'indicateur de fin de réaction pour le dosage de la dureté dans l'eau.

B : Dosage de la dureté dans deux eaux de boisson

A l'aide du dosage complexométrique, vous devez mesurer la dureté (en °TH) des deux eaux de boissons disponibles en réalisant plusieurs fois le dosage afin d'évaluer les incertitudes du dosage.

Mode opératoire :

Solution titrée :

- 10 mL de solution de tampon à pH = 10
- + 25 mL d'eau de boisson
- + quelques gouttes d'indicateur coloré

Solution titrante : EDTA à 0,010 mol.L⁻¹

Pour le compte-rendu sur cette partie, se reporter à la page 6.

En conclusion du TP, utilisez l'échelle de classification ci-dessous pour classifier les deux eaux que vous avez dosées. De plus, proposez un protocole pour mettre en évidence la fonction adoucissante d'une carafe filtrante.

Dureté de l'eau*				
TH	0 à 8 °f	8 à 15 °f	15 à 30 °f	+ de 30 °f
	Eau très douce	Eau douce	Eau moyennement dure	Eau très dure

* Procédés de traitement des eaux à l'intérieur des bâtiments individuels ou collectifs.
CSTB Éditions, collection Guide Pratique - juin 2011

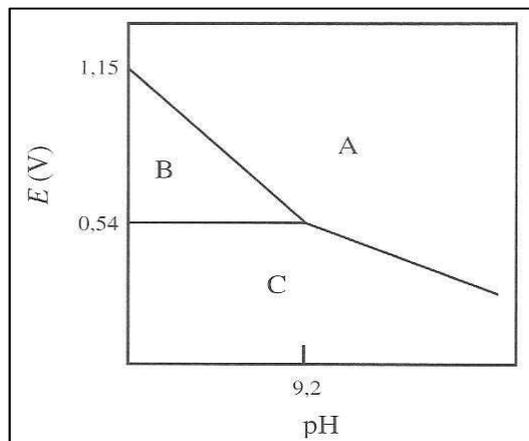
TP 2 : DOSAGES PAR REACTION D'OXYDOREDUCTION

A : ÉTUDE D'UN ANTISEPTIQUE "Le Dakin®"

I. Médiatisation des ions iodate et iodure : fabrication d'une encre effaçable Données

Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément iode, mettant en jeu les ions triiodure I_3^- (aq), iodure I^- (aq) et iodate IO_3^- (aq) est donné ci-contre :

(Allure du diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément iode)



⇒ Attribuer à chaque espèce un domaine de prédominance.

⇒ Que se passe-t-il lorsque l'on acidifie une solution contenant des ions iodure et iodate ? Justifier en écrivant les demi-équations rédox.

⇒ Que se passe-t-il lorsque l'on augmente le pH d'une solution contenant des ions triiodure ?

Mode opératoire

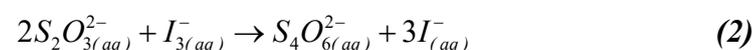
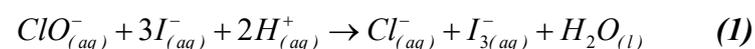
- Dans un bécher, mélanger environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration 2 mol.L^{-1} et 10 mL d'une solution d'iodate de potassium de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Placer quelques millilitres d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} dans un verre de montre et quelques millilitres de soude à 1 mol.L^{-1} dans un autre.
- Découper un morceau de papier et inscrire vos initiales à l'aide d'une baguette de verre trempée dans « l'encre » préparée précédemment. Laisser sécher quelques instants et absorber le surplus de liquide avec un papier essuie-tout.
- Plonger rapidement ce papier dans la solution d'acide chlorhydrique et ôter le surplus de liquide avec un papier essuie-tout. Plonger alors le papier dans la soude.

⇒ Qu'est-ce qu'une réaction de médiatisation ? Expliquer le principe de « cette encre ».

II. Titrage indirect des ions hypochlorite ClO^- , contenu dans un désinfectant : solution de Dakin

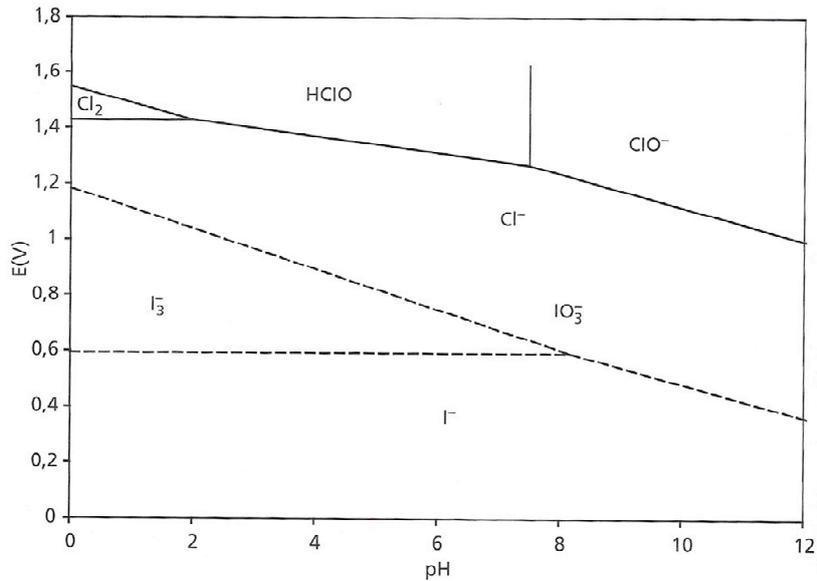
Principe

Le titrage est effectué par la méthode dite de Bunsen : on fait agir la solution d'ions hypochlorite ClO^- sur des ions iodure I^- en milieu acide (réaction (1)) et on dose, par une solution de thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ (réaction (2)), le diiode I_2 (aq) (sous forme d'ions triiodure I_3^-) formés au cours de la réaction (1) :

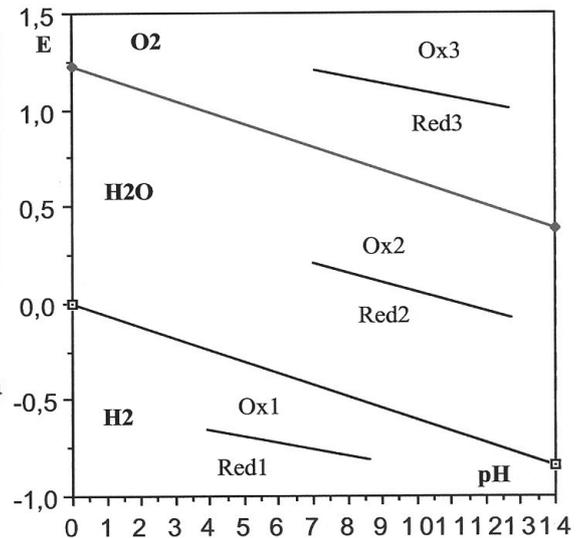
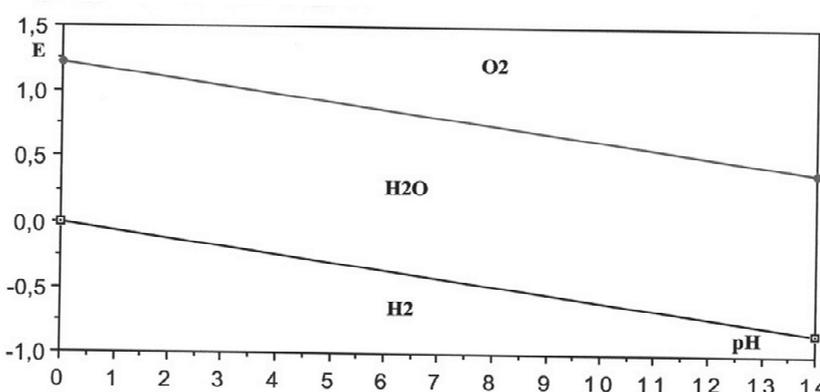


Masse molaire atomique du chlore = $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Données thermodynamiques : diagrammes potentiel-pH Élément iode et élément chlore



Domaine de stabilité redox de l'eau



Stabilité des solutions aqueuses

En superposant le diagramme d'un élément à celui qui correspond à l'eau, on peut déterminer si certaines des espèces considérées peuvent réagir avec l'eau, soit pour l'oxyder (généralement en dioxygène) soit pour la réduire (généralement en dihydrogène).

On a $E_3 > E(O_2 / H_2O)$ donc Ox₃ oxyde l'eau en O₂. On peut retrouver ce résultat graphiquement en notant que Ox₃ et H₂O ont des domaines de prédominance disjoints. Il n'existe donc pas de potentiel pour lequel les deux espèces puissent coexister notablement (la réaction entre les deux espèces est très avancée).

Ox₂ et Red₂ ont un domaine commun avec H₂O et peuvent donc coexister avec H₂O. Le potentiel d'équilibre de la solution se situera quelque part dans la zone commune aux deux espèces qui coexistent.

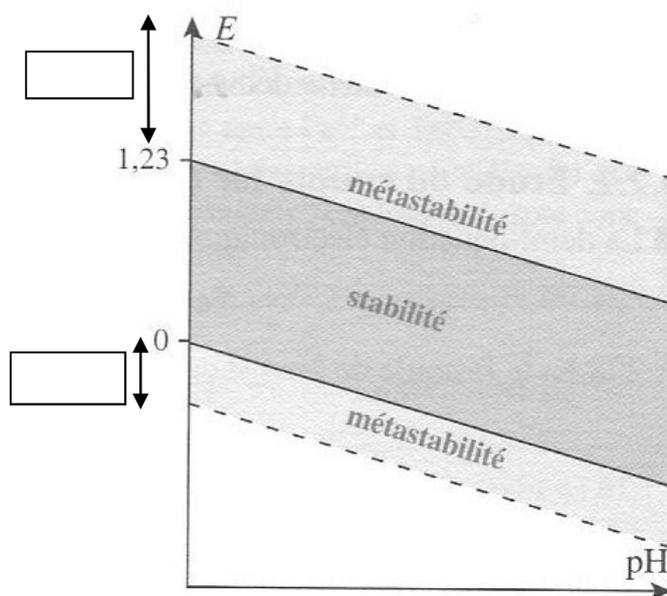
Red₁ n'a pas de domaine commun avec H₂O donc réduit l'eau.

Le cas de Ox_3 est celui d'oxydants forts, thermodynamiquement instables dans l'eau (MnO_4^- , $HClO$, Cl_2 , etc...). Le cas de Red_1 est celui des réducteurs forts tels les métaux (hormis les métaux peu réducteurs tels que Cu , Ag , etc...).

Domaine de métastabilité redox de l'eau

Il faut noter que ces prévisions thermodynamiques sont contredites pour la plupart par l'observation. Les métaux autres que les alcalins n'attaquent l'eau qu'en milieu acide et les solutions d'oxydants forts peuvent être conservées un certain temps (MnO_4^- , $HClO$). La raison en est bien sûr cinétique. On estime qu'il faut un écart de 0,5V pour les oxydants et de 0,2V pour les réducteurs pour que les réactions deviennent notables. La zone de stabilité thermodynamique est donc prolongée par une zone de "stabilité" cinétique.

Compléter :

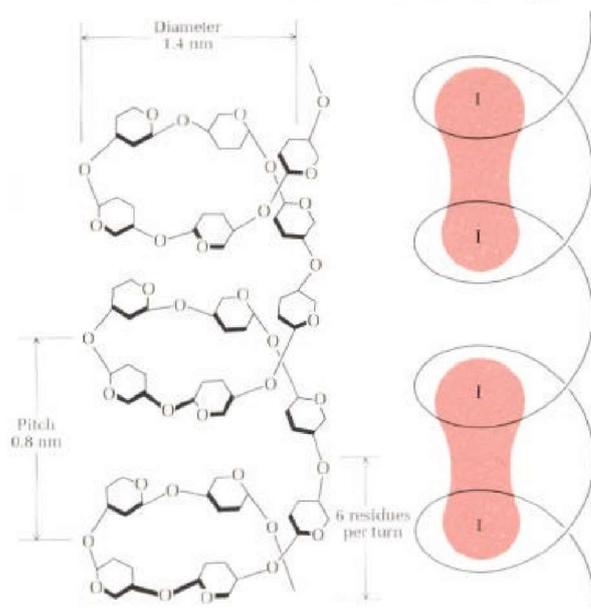


Empois d'amidon

L'empois d'amidon résulte de la dissolution de poudre d'amidon dans de l'eau chaude. Cela forme une solution translucide plus ou moins visqueuse selon la concentration d'amidon.

Il est utilisé comme indicateur de fin de réaction lors des dosages chimiques ou d'oxydoréduction qui font intervenir du diiode car l'empois d'amidon prend une teinte bleue intense caractéristique en présence de faibles concentrations de diiode (plus visible que la couleur jaune pâle du diiode indétectable à l'œil nu) due à l'incorporation de la molécule de I_2 dans la chaîne hélicoïdale de l'amylose. L'amylose (20 à 30% de l'amidon) est un polymère linéaire de résidus glucoses liés par des liens glycosidiques α - (1 \rightarrow 4).

biochimiques



Pour éviter la décomposition de l'empois d'amidon en quelques jours sous l'action de bactéries, on dispose de quelques solutions : ajout de HgI_2 , ajout de $CHCl_3$ ou suspension fraîche de l'indicateur.

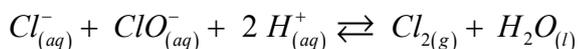
☞ L'amidon se décompose de manière irréversible dans des solutions qui contiennent des concentrations trop élevées en diiode, c'est pourquoi l'ajout d'empois d'amidon se fait juste avant la décoloration totale.

Titration de la solution de Dakin® Mode opératoire

- Prélever 5 mL de Dakin à transvaser dans un bécher.
- Ajouter 10 mL de solution à 5 % de KI puis 5 mL de solution à 3 mol.L⁻¹ d'acide éthanoïque.
Respecter l'ordre pour la préparation du titrage !
- Doser par la solution de thiosulfate à 5.10⁻² mol.L⁻¹. Ajouter un peu d'empois d'amidon à l'approche de l'équivalence et noter la valeur du volume versé à l'équivalence correspondant à la disparition de la teinte bleue alors obtenue.
- Faire au minimum 3 mesures pour évaluer les incertitudes de ce dosage.

Interprétation des résultats expérimentaux

Une définition du pourcentage de chlore actif correspond à la masse en grammes de dichlore dégagé pour 100 g de solution contenant les ions ClO⁻ lors de la transformation chimique modélisée par la réaction en milieu acide dont l'équation s'écrit :



- ⇒ Connaissant les deux couples oxydant/réducteur Cl_{2(g)} / Cl⁻_(aq) et ClO⁻_(aq) / Cl_{2(g)}, écrire, dans le cas de cette réaction, la demi-équation associée respectivement à chaque couple
- ⇒ Calculer la concentration molaire d'une solution de Dakin® à 0,5 % c.a ?
- ⇒ Quelle réaction se produit lors de l'ajout des ions I⁻_(aq) à la solution d'ions ClO⁻_(aq) ?
- ⇒ Pourquoi la coloration brune des ions I_{3(aq)}⁻ n'apparaît-elle très nettement qu'après l'ajout d'acide éthanoïque ?
- ⇒ Pourquoi est-il nécessaire de respecter l'ordre d'introduction des réactifs : d'abord la solution de KI puis l'acide ensuite ?

Solution de Dakin®: comment les ions MnO₄⁻_(aq) présents dans le Dakin (donnant notamment la couleur rose au Dakin) peuvent-ils interférer dans le dosage des ions ClO⁻_(aq) ?

Utilisez les indications de la page 6 pour réaliser votre compte-rendu.

Compléments culturels sur la solution de Dakin®

L'étiquette du flacon mentionne les principes actifs pour un volume V = 100 mL : "solution concentrée d'hypochlorite de sodium, quantité correspondant à 0,500 g de chlore actif - permanganate de potassium 0,0010 g - dihydrogénophosphate de sodium dihydraté - eau purifiée". En outre, l'eau de Dakin contient des ions chlorure.

Dans les hôpitaux français, l'eau de Dakin est utilisée en chirurgie pour l'antisepsie de la peau avant certains soins (lavage des plaies et des muqueuses). Elle a une couleur rose et une odeur chlorée. Elle est « stabilisée » par addition de dihydrogénophosphate de sodium à 2 molécules d'eau, NaH₂PO₄, 2 H₂O pour la maintenir à pH neutre et éviter sa décomposition.

Selon la norme AFNOR (Norme NF 72 – 101, 1973) l'antisepsie est « une opération au résultat momentané permettant au niveau des tissus vivants, dans la limite de leur tolérance, d'éliminer ou de tuer les microorganismes et/ou d'inactiver les virus en fonction des objectifs fixés. Le résultat de cette opération est limité aux micro-organismes et/ou virus présents au moment de l'opération ».

Les antiseptiques sont des solutions aqueuses ou alcooliques de principe(s) actif(s) tels que : alcool éthylique, « eau oxygénée » (notre peroxyde d'hydrogène), produits iodés (combinaison d'iode avec la polyvinylpyrrolidone, PVP, dans la Bétadine®), hypochlorites de sodium (solution de Dakin®)

étudiée dans cette manipulation), solution à base de mercure ou de dérivés du mercure (Mercryl laurylé® en solution aqueuse 0,01 % ou diluée au 1/10^e).

Les dérivés du mercure sont incompatibles avec la plupart des autres antiseptiques, peroxyde d'hydrogène, dérivés iodés ou chlorés, entre autres.

B. Les sulfites dans le vin

Historique

Dans l'antiquité déjà, Romains et Egyptiens utilisaient le dioxyde de soufre pour conserver les denrées alimentaires. La plupart des fabricants de vin en introduisent dans leur vin.

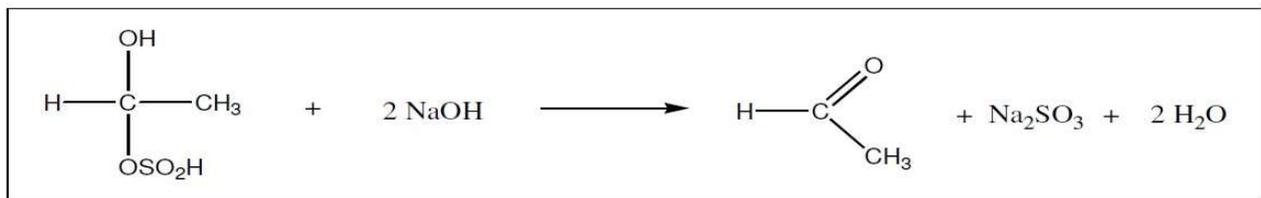
Le SO₂ a un rôle d'antiseptique, d'antioxydant et de régulateur de fermentation.

Un excès de SO₂ dans le vin a pour effet de provoquer des maux de tête. La concentration pondérale maximale autorisée en France est de 0,225 g.L⁻¹.

Le SO₂ existe dans le vin sous forme libre (H₂SO₃) et combiné à l'éthanal (CH₃-CHOH-SO₃H).

Nous allons doser le SO₂ libre et le SO₂ total.

Pour le SO₂ total, il faut d'abord libérer le SO₂ en ajoutant de la soude caustique :



Pour le dosage, on ajoute encore de l'acide sulfurique :



Le dosage est réalisé en utilisant comme solution titrante une solution d'I₂.

Mode opératoire

- Dans un bécher, placer 20 mL de vin.
- (Pour le SO₂ total, ajouter 20 mL de soude à 1 mol.L⁻¹, agiter et laisser agir 15 min) □ Ajouter 6 mL d'acide sulfurique 1/3 et 1 mL d'empois d'amidon.
- Titre le SO₂ par la solution d'I₂ à 2.10⁻³ mol.L⁻¹ jusqu'à ce que la coloration bleu foncé persiste nettement durant 30 s.

⇒ Utilisez les indications de la page 6 pour réaliser votre compte-rendu.

⇒ A partir des équilibres chimiques et des déplacements d'équilibre, justifier l'ajout de soude pour libérer le dioxyde de soufre de sa combinaison bisulfite.

⇒ Calculer les concentrations en SO₂ libre et totale en g.L⁻¹.

⇒ Ce vin respecte-t-il les normes en ce qui concerne le dioxyde de soufre ?