

TP 2 & 3 : DOSAGE D'UN EFFLUENT INDUSTRIEL (2 SEANCES)

DONNEES DE SECURITE

Solution de nitrate de baryum		H302 : Nocif en cas d'ingestion.
Solution de vanadate d'ammonium		H301 : Toxique en cas d'ingestion. H319 : Provoque une sévère irritation des yeux. H411 : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Solution de molybdate d'ammonium		H302 : Nocif en cas d'ingestion. H315 : Provoque une irritation cutanée. H319 : Provoque une sévère irritation des yeux ;
Solution d'acide nitrique concentrée		H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.

Données :

pK_A : H₂CO₃ : 6,2 ; 10,3 H₃PO₄ : 2,1 7,2 12,4 HSO₄⁻ : 2

pK_S : BaCO₃ : 7,5 BaSO₄ : 9,2

Conductivités molaires partielles (par unité de charge) :

ion	H ⁺		autre
λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)	35	20	≈ 6

Objectif global de l'ensemble des 2 séances :

Un effluent industriel doit être analysé afin de déterminer s'il peut être rejeté directement dans le milieu naturel ou s'il doit subir une étape de traitement au préalable. Cet effluent contient principalement des ions dérivés de **carbonates, phosphates et sulfates**, en milieu basique. (On appelle concentration en carbonate la somme des concentrations des différentes formes acido-basiques de CO₃²⁻, idem pour les 2 autres ions).

On notera n_{oC} , n_{oS} et n_{oP} , respectivement les nombres de moles de carbonate, sulfate et phosphate présents dans l'échantillon analysé. Leurs concentrations recherchées seront respectivement notées C_{oC} , C_{oS} et C_{oP}.

TP 2 = Séance n°1 :

Dosages par titrage pH-métrique et conductimétrique. Exploitation, résultats d'analyse partiels.

TP 3 = Séance n°2 :

Titration spectrophotométrique. Exploitation et résultats d'analyse complets.

TP2 = SEANCE N° 1 : TITRAGES pH-METRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE

I - QUESTIONS PRELIMINAIRES (1H) .

1. Proposer un schéma du montage nécessaire à la réalisation d'un dosage pH-métrique, en précisant la nature de(s) sonde(s) ou de(s) électrode(s) utilisée(s). Justifier l'intérêt ou pas d'un étalonnage de l'appareil.
2. Soit une solution contenant des "carbonate", "phosphate" et "sulfate" au pH initial de 10 environ. Quelles sont les formes non négligeables de ces espèces à ce pH ?
3. En déduire toutes les espèces dosables d'un tel mélange par une solution d'acide fort, et l'allure de la courbe de dosage pH-métrique qui en résulte. En déduire quelles sont les espèces titrées simultanément, et celle(s) titrée(s) séparément.
4. Proposer un schéma du montage nécessaire à la réalisation d'un titrage conductimétrique, en précisant la nature de(s) sonde(s) ou de(s) électrode(s) utilisée(s). Justifier l'intérêt ou pas d'un étalonnage de l'appareil.
5. Rappeler l'expression de la conductivité d'un mélange d'ions.
6. Soit un acide aminé dissous en excès d'acide fort (HCl), sous la forme simplifiée $H_3N^+ - R - COOH$, dont les 2 pK_A valent 3 et 10. Proposer, en justifiant brièvement, l'allure de la courbe de titrage conductimétrique de ce mélange par de la soude, et préciser les conditions nécessaires à l'obtention d'un tel tracé.
7. Soit une solution d'ions sulfate (à un pH initial de 7). Quelle est la réaction prépondérante de précipitation du sulfate de baryum dans ces conditions, par addition d'ions baryum Ba^{2+} ? Calculer sa constante.
8. $C^{SO_4} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la concentration minimale en ions Ba^{2+} en solution pour que la précipitation se produise. Commenter, si l'on titre par une solution d'ions baryum à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
9. Mêmes questions (7. et 8.) avec une solution d'ions carbonate, de même concentration, au même pH initial de 7.

II – PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1- Protocole de dosage pH-métrique :

- a. Préparer à partir de la solution d'acide chlorhydrique fournie (à $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$), 100 mL d'une solution S_{HCl} à $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- b. Titrer, avec un suivi pH-métrique, 20 mL de la solution d'effluent fournie, par la solution S_{HCl} .
- c. Tracer la courbe selon votre convenance (regressi ou papier millimétré) et relever le(s) volume(s) équivalent(s), que l'on notera $V_{(i)}^{pH}$.

Questions de l'examineur :

- Quel(s) indicateur(s) coloré(s) auriez-vous choisi pour un suivi colorimétrique ?
- Comment savez-vous que le dosage est terminé ?
- Est-ce que c'est un dosage potentiométrique ? Justifier. Citer d'autres titrages potentiométriques.

2-. Protocole de dosage conductimétrique

- a. Relever sur la courbe de dosage précédente le volume V_7 d'acide chlorhydrique (S_{HCl}) nécessaire pour amener le pH à la valeur environ égale à 7. Verser ce volume V_7 d'acide chlorhydrique (S_{HCl}) dans un bécher de 150 mL, appelé bécher de dosage dans la suite.
- b. Prélever $V_0 = 20 \text{ mL}$ de la solution d'effluent, à verser dans le bécher de dosage (qui contient V_7 d'acide).
- c. Remplir alors la burette avec la solution d'ions baryum fournie ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).
- d. Préparer le montage pour suivre le dosage par méthode conductimétrique. Rajouter à l'éprouvette graduée 10 mL d'eau distillée, agiter et procéder au titrage.
- e. Tracer la courbe $\sigma = f(V)$ selon votre convenance (regressi ou papier millimétré).

Questions de l'examineur :

- Avant titrage : Vous vous attendez à quelle allure de courbe ? Pourquoi ?
- Après titrage : Commenter ce tracé. Qu'auriez-vous pu faire expérimentalement pour éviter ce type de tracé ? Quel est le risque de cette option expérimentale ?
- Avez-vous étalonné ? Dans quel cas procéderiez-vous à un étalonnage ?

III- EXPLOITATION

- 1) Montrer que la courbe de dosage obtenue permet de déterminer la somme des concentrations de 2 espèces présentes seulement, en justifiant. **Calculer cette somme.**
- 2) Pourquoi le tracé de la conductivité en fonction du volume versé n'est-il pas exploitable en l'état ? Proposer un nouveau tracé qui fournira un graphe exploitable.
- 3) Quel était l'intérêt d'avoir versé le volume V_7 d'acide chlorhydrique avant le début du titrage conductimétrique?
- 4) Justifier l'allure du graphe exploitable obtenu.
- 5) **Calculer la concentration** de l'espèce titrée par conductimétrie.
- 6) Le TP suivant permettra de déterminer la concentration en phosphate dans la solution. Commenter.

TP3 = SEANCE N° 2 : TITRAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES PHOSPHATE

Document 1

Méthode de Préparation du Réactif VanadoMolybdique (RVM) :

ATTENTION: ce réactif vanadomolybdique n'est pas stable: il doit être mis en réaction avec les ions phosphate DANS LA ½ HEURE qui suit le mélange

Pour 150 mL de réactif vanadomolybdique:

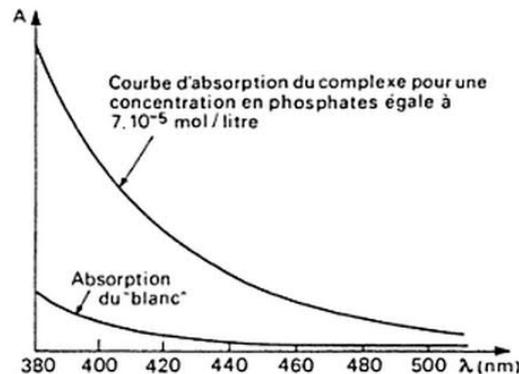
Introduire dans un bécher, dans l'ordre, les composés suivants :

- 1) 50 mL d'acide nitrique à environ $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- 2) 50 mL de vanadate d'ammonium à $2,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- 3) 50 mL de molybdate d'ammonium à $50,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Homogénéiser le mélange (jaune pâle) et l'utiliser dans la ½ heure qui suit sa préparation.

Document 2

En présence d'une solution acide de molybdate et de vanadate d'ammonium = "réactif vanadomolybdique" (RVM), les ions phosphates conduisent à la formation d'un complexe jaune intense : le Complexe PhosphoVanadoMolybdique $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{VO}_3 - 16 \text{ MoO}_3]$, ou CPVM. La coloration du CPVM se développe **en 15 min environ** et est alors stable pendant plusieurs semaines.



Spectres d'absorption du complexe phosphovanadomolybdique (CPVM) et du « blanc »

Protocole : dans une fiole de 50 mL , introduire 15 mL de RVM fraîchement préparé, 5 mL d'acide nitrique concentré à $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, quelques mL de l'échantillon de phosphate à analyser, et compléter à 50 mL avec de l'eau distillée. Laisser la coloration se développer au moins 15 minutes. Procéder au dosage spectrophotométrique.

Attention : Pour rester dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert (solution diluée), la concentration en ions phosphate dans l'échantillon dosé, après dilution, doit être inférieure à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

I - QUESTION PRELIMINAIRE : RECHERCHE D'UN PROTOCOLE (1H)

Vous disposez d'une solution titrée de dihydrogénophosphate de sodium à $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de 2 fioles jaugées de 50 mL , ainsi que d'erenmeyers.

Sachant que l'effluent à doser contient des ions phosphate à une concentration maximale de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, proposez un protocole **précis et complet** de dosage spectrophotométrique des ions phosphates dans l'effluent à analyser.

On attend une rédaction claire et concise, qu'un technicien de laboratoire pourrait alors réaliser sous votre responsabilité, et qui vous donnerait des résultats sous forme d'un tableau que vous pourrez alors exploiter.

II - REALISATION DU PROTOCOLE

III- EXPLOITATION

En déduire la concentration des ions phosphate dans l'effluent. Utiliser Python pour faire un calcul d'incertitude.

Réunir les résultats des 2 séances pour en déduire la composition exacte de l'effluent.

REPONSE QUESTIONS PRELIMINAIRES (I-) : PROTOCOLE

Le protocole est basé sur la loi de Beer-Lambert. D'après le document, le réactif vanadomolybdique permet de donner une couleur jaune aux ions phosphate, totalement transformés en **Complexe PhosphoVanadoMolybdique** (CPVM). L'absorbance de la solution dérivée est donc proportionnelle à la concentration initiale en ions phosphate.

Rappel de la loi de Beer Lambert : $A_{\lambda, \text{travail}} = \epsilon_{\lambda, \text{CPVM}} \cdot l \cdot [\text{PO}_4]$

Préparation de solutions étalons → courbe d'étalonnage

On fabrique une série de solutions étalon, et une solution de l'effluent à doser, selon le tableau suivant :

V(PO₄) est tiré de la solution fournie de dihydrogénophosphate H₂PO₄⁻ à 2.10⁻³ mol.L⁻¹ pour les étalons 1 à 4 .

Pour la solution X inconnue, V(PO₄) est tiré de la solution d'effluent fournie.

RVB signifie Réactif Vanado Molybdique

Chaque solution est réalisée avec précision dans LA fiole jaugée de 50 mL, puis transférée dans l'erlen identifié du numéro de l'échantillon ou de X pour la solution inconnue. Les réaliser dans l'ordre du tableau ci-dessous.

L'objectif sera d'analyser toutes les solutions au bout du même temps de développement de la couleur (30 minutes environ, mais identique pour toutes les solutions).

N°	Solutions étalon					Effluent X
	0	4	3	2	1	
V(PO ₄) mL	0	20	15	10	5	5
V(RVB) mL	15	15	15	15	15	15
V(HNO ₃) mL	5	5	5	5	5	5
Eau QSP	Compléter à 50 mL (volume de la fiole) avec de l'eau distillée					
C(PO ₄)mol.L ⁻¹	0					?
t _{mélange}						
t _{analyse} = t _{mélange} + 30 min						
A	0					

On disposera ainsi de 5 solutions (0 à 4) permettant de tracer une droite d'étalonnage $A_{\lambda, \text{travail}} = \text{"pente"} \cdot [\text{PO}_4]$

=> on en déterminera la pente α : de sorte que $[\text{PO}_4]_X = \frac{A_{\text{lue pour solution X}}}{\alpha}$

Mesures d'absorbance

- **Mode Spectre** : Faire le blanc sur la solution 0. Tracer $A = f(\lambda)$ pour la solution étalon 4 (la plus concentrée => on est sûr que toutes les autres solutions respecteront la loi de Beer Lambert) (à faire au bout de 15 minutes minimum après mélange 4, **avant le premier t_{analyse}**)
- Choisir λ_{travail} pour travailler dans les conditions de sensibilité maximum de la technique de dosage, tout en respectant la loi de Beer Lambert.
- **Mode Longueur d'onde** : Faire le blanc à la longueur d'onde choisie λ_{travail} avec la solution 0.

Garder la même cuve pour les mesures suivantes.

- Mesurer $A_{\lambda, \text{travail}}$ pour toutes les solutions étalon, après avoir fait le zéro sur la solution 0, **et pour la solution inconnue X**, en respectant le même temps de développement de la couleur, pour toutes les solutions.
- Réaliser le tracé de la droite d'étalonnage, après avoir complété le tableau avec les valeurs calculées de C(PO₄) pour les solutions étalon. (vérifier l'alignement des points...) . Noter la valeur de la pente α .