Spécialité : Eau potable ou non ?

Bac S 2014 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Question préalable. Dans les conditions expérimentales mises en œuvre par les étudiants, sous quelle forme se trouve le PNP dans les solutions ?

Données utiles $\mathrm{p}K_a(\mathrm{C_6H_5NO_3/C_6H_4NO_3^-}) = 7{,}2$; solution tampon de $\mathrm{pH} = 10{,}4$

Toutes les solutions mesurées (les solutions étalons S_i et la solution S') sont préparées avec une solution tampon : leur pH est fixé à $10{,}4$.

Or $\mathrm{pH} = 10{,}4 > \mathrm{p}K_a = 7{,}2$: c'est la base du couple qui prédomine. Plus précisément,

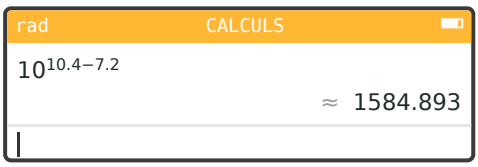
$$\frac{[\mathrm{C_6H_4NO_3^-}]}{[\mathrm{C_6H_5NO_3}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_a} = 10^{3{,}2} \approx 1{,}6 \times 10^3$$

Le PNP se trouve presque uniquement sous sa forme basique, l'ion $\mathrm{C_6H_4NO_3^-}$ (la forme acide est environ 1600 fois moins concentrée).

PIÈGE
Répondre « sous forme aqueuse » ou « dissoute ». La question porte sur la forme acide ou basique du couple, pas sur l'état physique de l'espèce.

COMPRENDRE
Le tampon garantit que toutes les solutions contiennent la même espèce absorbante, dans les mêmes proportions. Sans lui, la part de forme basique varierait d'une solution à l'autre et l'étalonnage ne serait plus valable.

À LA CALCULATRICE



2 Question préalable. Pourquoi est-il justifié de choisir une radiation visible plutôt qu'une radiation ultraviolette pour les mesures d'absorbance ?

Données utiles document 2 : spectre 1 (pH = 5), spectre 2 (pH = 10) ; longueur d'onde de travail $\lambda = 400$ nm

D'après la question précédente, l'espèce présente est la forme basique : c'est le spectre 2 (milieu basique) qu'il faut regarder.

Ce spectre présente un maximum d'absorption vers $\lambda_{\max} \approx 405$ nm, avec $A \approx 0{,}37$: ce maximum est dans le domaine visible (400 à 800 nm). Dans l'ultraviolet, vers 300 à 320 nm, la forme basique absorbe très peu ($A \approx 0{,}02$ à $0{,}03$).

En se plaçant à 400 nm, tout près du maximum, l'absorbance mesurée est la plus grande possible pour une concentration donnée : la mesure est plus sensible et son incertitude relative plus faible.

La forme basique du PNP absorbe au maximum vers 405 nm, dans le visible : régler le spectrophotomètre sur 400 nm donne les mesures les plus précises.

COMPRENDRE
La forme acide (spectre 1) absorbe surtout dans l'ultraviolet, vers 320 nm, et moins fortement ($A \approx 0{,}17$ pour la même concentration). Travailler en milieu basique et dans le visible est donc doublement avantageux.

MÉTHODE
Pour un dosage par étalonnage spectrophotométrique, on règle toujours l'appareil sur la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'espèce dosée, lue sur son spectre.

P Résolution de problème. L'eau E analysée par les étudiants est-elle potable ?

Données utiles $C_0 = 100\ \mathrm{mg \cdot L^{-1}}$; $V = 100{,}0$ mL ; tableau V_i, A du document 1 ; $A' = 0{,}570 \pm 0{,}010$; S est 100 fois plus concentrée que E ; seuils : $0{,}1\ \mu\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (Europe), $60\ \mu\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (EPA), $100\ \mu\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ (Brésil)

Démarche. On trace la droite d'étalonnage $A = f(C)$, on en déduit la concentration massique C' de la solution S', on remonte à celle de S puis de l'eau E, et on compare au seuil en vigueur.

PIÈGE
Oublier l'une des deux dilutions inverses : S' est deux fois moins concentrée que S, et S cent fois plus concentrée que E. Attention aussi aux unités : la droite donne des $\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$, les seuils sont en $\mu\mathrm{g \cdot L^{-1}}$.

1. Concentrations des solutions étalons. Lors d'une dilution, la masse de PNP se conserve : $C_0 \times V_i = C_i \times V$, soit $C_i = \dfrac{C_0 \times V_i}{V}$.

Pour S_1 : $C_1 = \dfrac{100 \times 1{,}0}{100{,}0} = 1{,}0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. De même : 2,0 ; 3,0 ; 5,0 et $7{,}5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour S_2 à S_5.

2. Droite d'étalonnage. Les points $(C_i\,;A_i)$ sont alignés sur une droite passant par l'origine : la loi de Beer-Lambert $A = k \times C$ est vérifiée, avec $k = 0{,}1275 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ (modélisation à la calculatrice).

3. Concentration de S'. Lecture graphique pour $A' = 0{,}570$: $C' \approx 4{,}5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Par le calcul :

$$C' = \frac{A'}{k} = \frac{0{,}570}{0{,}1275} = 4{,}47 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. Concentration de S. S' est obtenue en mélangeant 50,0 mL de S et 50,0 mL de tampon : S est diluée deux fois, donc $C_S = 2 \times C' = 8{,}94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Concentration de l'eau E. S est cent fois plus concentrée que E :

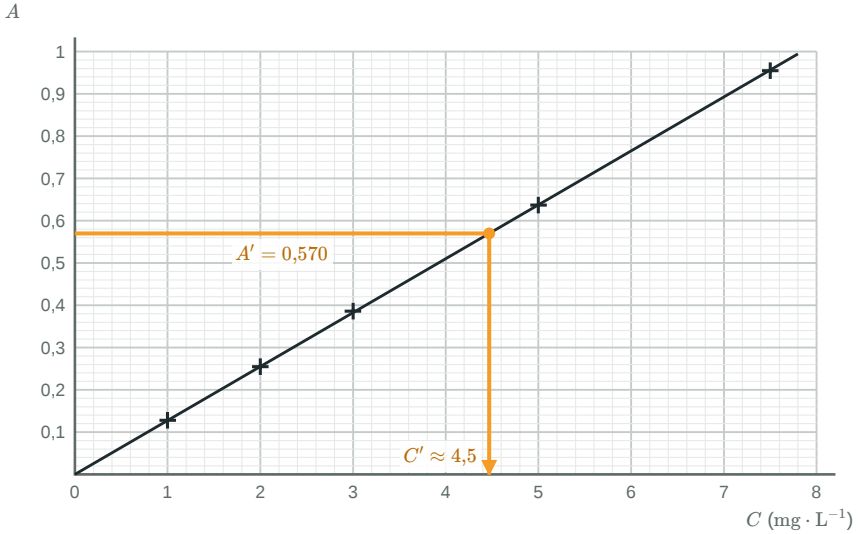
$$C_E = \frac{C_S}{100} = \frac{2 \times 4{,}47}{100} = 8{,}9 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} = 89 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$$

6. Incertitude. L'incertitude relative sur A' vaut $\dfrac{0{,}010}{0{,}570} = 1{,}8\,\%$; elle se reporte sur C_E, soit environ $2 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$: $C_E = (89 \pm 2) \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. Conclusion et regard critique. L'eau est destinée au continent américain et l'analyse est faite aux USA : le seuil à retenir est celui de l'EPA. Même en tenant compte de l'incertitude, $C_E > 60 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette eau respecterait en revanche la norme brésilienne ($100 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$) et dépasse très largement la norme européenne ($0{,}1 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Le protocole est cohérent : le milieu tamponné fixe la forme du PNP, le blanc est fait avec le tampon, et A' se situe à l'intérieur de la gamme d'étalonnage (entre S_3 et S_4). On suppose qu'aucun PNP n'est perdu pendant l'évaporation, ce que rend plausible sa température d'ébullition élevée (279 °C).

$C_E = (89 \pm 2) \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1} > 60 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$: l'eau E n'est pas potable selon la norme américaine (EPA).



P · Droite d'étalonnage et lecture de la concentration de la solution S'

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs pour C_E : les volumes V_i n'en ont que deux et l'incertitude porte sur le chiffre des unités. L'évaporation préalable sert à amener l'absorbance dans un domaine mesurable : sans elle, A serait voisine de 0,01.

MÉTHODE

Dosage par étalonnage : 1) concentrations de la gamme ; 2) droite $A = k \times C$; 3) lecture ou calcul de la concentration inconnue ; 4) retour à l'échantillon d'origine en remontant chaque dilution ; 5) comparaison à la norme.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{100 \times 1.0}{100.0} \approx 1$$

$$\frac{0.570}{0.1275} \approx 4.470588$$

$$\frac{2 \times 4.47}{100} \approx 0.0894$$

$$\frac{0.010}{0.570} \times 100 \approx 1.754386$$