



Olympiades 2013

Autour de la piscine



La **natation**, c'est-à-dire l'action de nager, est la méthode qui permet aux êtres humains et à certains animaux de se mouvoir dans l'eau sans autre force propulsive que leur propre énergie corporelle. La natation regroupe des activités diverses, comme le déplacement à la surface de l'eau et sous l'eau (plongée, natation synchronisée), le plongeo, ou les jeux pratiqués dans l'eau (water-polo, aquagym...). Elle se pratique en piscine, en eau libre (lac, mer), ou en eau vive (torrent).

La natation est un sport olympique depuis 1896 pour les hommes et depuis 1912 pour les femmes.

Lors des jeux olympiques de Londres en juillet 2012, les nageurs et nageuses françaises ont remporté un grand nombre de médailles dont l'or pour Camille Muffat (400 m nage libre ; record olympique), Yannick Agnel (100 m nage libre), Florent Manaudou (50 m nage libre) et le relais 4 × 100 m nage libre.



Caractéristiques des eaux de piscines



Piscine olympique de l'Aquatic center à Londres

Les matières en suspension (MES) : l'eau d'une piscine doit en contenir le moins possible.

Le potentiel d'hydrogène (pH) : il doit être compris entre 6,9 et 8,2, l'idéal étant 7,4 (pH moyen du liquide lacrymal).

Le titre hydrotimétrique (TH) : la dureté de l'eau se situe idéalement entre 10°f et 20°f.

Le titre alcalimétrique complet : (TAC) : dans une eau de piscine c'est la teneur en bicarbonate. Il représente le pouvoir tampon de l'eau. Une eau avec un TAC faible subira de forte variation de pH. La bonne valeur se situe entre 10°f et 30°f. En général le TAC est légèrement supérieur au TH.

Les substances oxydables : c'est la teneur en matières organiques. Elle doit être la plus faible possible généralement inférieure à 5 mg/l de O₂ et si possible proche de 1 mg/l pour éviter de consommer le produit de désinfection.

Les bactéries : le plus souvent émises par les baigneurs. Le risque d'infection vient essentiellement des staphylocoques pathogènes de la sphère ORL. Ils sont émis dans l'eau enrobés de mucosités qui les protègent des désinfectants. Ils se trouvent concentrés dans la tranche superficielle de l'eau et c'est l'écumage de la surface par les goulottes qui permet de les éliminer.

Les virus : dans l'eau le risque de transmission de virus est quasi nul (ils ne se reproduisent pas dans l'eau et sont en général rapidement détruits par les désinfectants). Le risque principal est lié au virus des verrues plantaires (papillomavirus) transmis par les sols accessibles aux baigneurs pieds nus (plages, vestiaires et douches).

Les parasites (champignons et amibes) : le risque principal lié aux champignons est une mycose interdigitale dont la transmission se fait par les sols et les bancs en bois. Le risque dû aux amibes est très rare, mais il faut noter la possible transmission d'une variété d'amibes qui donne des méningo-encéphalites amibiennes primitives généralement mortelles. L'eau chaude favorise la croissance des amibes.

Les algues : elles ne présentent aucun danger pour l'homme, elles nuisent seulement à l'esthétique de l'eau. Cependant elles apportent des matières organiques qui absorbent les produits désinfectants. Elle consomme du gaz carbonique, qui est acide, et par réaction le pH augmente. Elles s'accrochent généralement dans les joints de carrelage et une fois qu'elles sont bien développées, elles sont très difficiles à éliminer. Leur apparition démontre une insuffisance de désinfection, mais la réciproque n'est pas vraie.

La qualité de l'eau d'une piscine est un élément fondamental du confort de la baignade aussi bien en ce qui concerne la sécurité sanitaire que le plaisir du bain. Elle repose sur différents éléments.

Filtration et entretien

Pour que la piscine semble propre il faut s'assurer de la qualité de la filtration et de l'entretien de la piscine pour garantir la propreté (physique et chimique) de l'eau. Pour cela il faut :

- un système de filtration performant, bien dimensionné et entretenu régulièrement
- l'élimination des impuretés de fond et de paroi par aspiration (manuelle ou robotisée)
- l'élimination des impuretés flottantes par un système de skimmer, d'écumeur de surface, de débordement ou de goutte



Filtere à sable d'une piscine

Qualité chimique de l'eau

Il faut notamment assurer un **pH correct** proche de celui du liquide lacrymal (7,2 à 7,4) et une **désinfection efficace**.

Cette dernière peut être réalisée par addition de produits de désinfections comme :

- le **chlore** et les produits chlorés (le plus utilisé et le seul homologué pour les piscines publiques en France)
- le brome (non irritant, plus efficace à température élevée mais plus onéreux)
- le polyhexaméthylène (PHMB) (qui est utilisé accompagné d'un algicide) **a été interdit dans les piscines publiques françaises en 2010**
- l'oxygène actif (écologique, mais réservé aux petits bassins ; contient de l'eau oxygénée H_2O_2 et du permanganate de potassium $KMnO_4$)

Il existe aussi appareils permettant d'automatiser le traitement de l'eau. Les systèmes les plus utilisés sont :

- l'électrolyse de sel (de l'hypochlorite de sodium est produit par électrolyse de sel rajouté dans l'eau)
- le traitement par ultraviolets (UV) (qui ne peut être utilisé qu'en complément d'une désinfection par un produit chloré)
- l'électrolyse cuivre/argent
- l'injection d'ozone dans le circuit d'eau par un ozoniseur (qui ne peut être utilisé qu'en complément d'une désinfection par un produit chloré)
- doseur de brome ou de chlore avec une horloge pour la filtration

On va s'intéresser, au cours de ce TP, aux produits de désinfection chlorés ainsi qu'aux ajusteurs de pH couramment employés dans les piscines.

Substances chimiques	Phrases danger et prudence et pictogramme	Masse Molaire, données
Hydroxyde de sodium $NaOH$ (s)		$M = 40,00 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide corrosif et hygroscopique. très soluble dans l'eau et soluble dans l'éthanol. La solution d'hydroxyde de sodium réagit avec le dioxyde de carbone de l'air et se carbonate
Hydrogénosulfate de sodium Na_2HSO_4		$M = 120,06 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_f = 315 \text{ °C}$ (décomposition) très soluble dans l'eau (1080 g.L^{-1})
Dichloroisocyanurate de sodium dihydraté (troclosène, DCCNa)		$M = 256 \text{ g.mol}^{-1}$. solubilité dans l'eau : 250 g.L^{-1} . source stable de chlore libre. Réagit avec l'eau, l'urée, l'ammoniac, les réducteurs et les bases fortes.
Iodure de potassium KI (s)	Néant	$M = 166,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_f = 686 \text{ °C}$ solubilité dans l'eau (à 20 °C) : 1430 g.L^{-1}
Acide chlorhydrique H_3O^+ (aq), Cl^- (aq)		$M = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$ produit corrosif
Thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (s)	Néant	$M = 158,1 \text{ g.mol}^{-1}$; solubilité dans l'eau (à 20 °C) : 700 g.L^{-1} composé réducteur

PARTIE 1 : Désinfection des piscines au « chlore »

Les microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites protozoaires) contaminent les piscines. Chaque baigneur ajoute de 1.000.000 à 1.000.000.000 de microorganismes dans l'eau.

L'action désinfectante sur les micro-organismes est essentiellement assurée par l'acide hypochloreux (et l'ion hypochlorite) ou chlore libre.

Les produits les plus couramment utilisés pour l'entretien des piscines sont les agents de chloration qui libèrent du « chlore » lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. Plusieurs formes sont commercialisées :

- acide trichloroisocyanurique, dichloroisocyanurate de sodium sous forme de galets ou de granulés
- hypochlorite de calcium sous forme de galets
- hypochlorite de sodium (eau de javel) sous forme liquide

Ces différents produits chlorés ne diffèrent que par la nature du dérivé secondaire libéré.

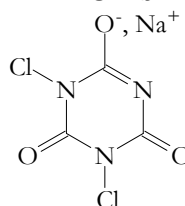
Le chlore agit sur ces organismes par empoisonnement enzymatique de leurs centres vitaux selon un processus relativement lent du fait des délais nécessaires à sa diffusion dans le cytoplasme. L'effet bactéricide est maximal lorsque le chlore est sous forme HClO. Néanmoins la gamme de travail se situe entre 5 et 9, les formes présentes sont l'acide hypochloreux (HClO) (HClO est 100 fois plus désinfectant que le ClO⁻).

Le produit « Bricorama Chlore choc » est utilisé notamment pour désinfecter les eaux de piscine. Il se présente sous la forme de granulés de dichloroisocyanurate de sodium dihydraté (aussi appelé troclosène ou DCCNa) à dissolution rapide.

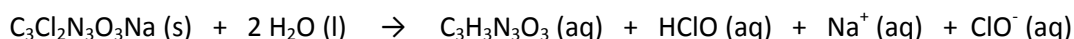
Recommandations indiquées sur l'emballage : « **Pastilles de 20g de chlore stabilisé. A dissolution rapide - non comburant pour une plus grande sécurité de transport et de stockage (formule exclusive) - limite l'apport de stabilisant - dosage de traitement de choc : 1 pastille/m³** »



Représentation topologique du troclosène :



Dissous dans l'eau, le troclosène libère du chlore sous forme d'acide hypochloreux et d'hypochlorite de sodium (qui constituent l'agent désinfectant) et se transforme en acide cyanurique (qui est joué un rôle de stabilisant en protégeant l'acide hypochloreux et les ions hypochlorite de la décomposition par les rayons ultra-violet) selon la réaction d'équation bilan :



L'objectif de cette première partie est de déterminer la quantité de chlore libéré sous forme d'acide hypochlorique et d'ions hypochlorite dans l'eau de piscine du lycée Louis Massignon suite à la dissolution de granulés du produit « Bricorama Chlore choc ».

I. Principe de la manipulation

En milieu acide, le « chlore » (acide hypochlorique et ions hypochlorite) est réduit par un excès d'ions iodure. Le diiode formé est alors dosé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+ (\text{aq}), \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$) de concentration connue c_3 . Comme l'espèce à doser (le « chlore ») ne réagit pas directement avec l'espèce titrante (les ions thiosulfate), on parle de **titrage indirect**.

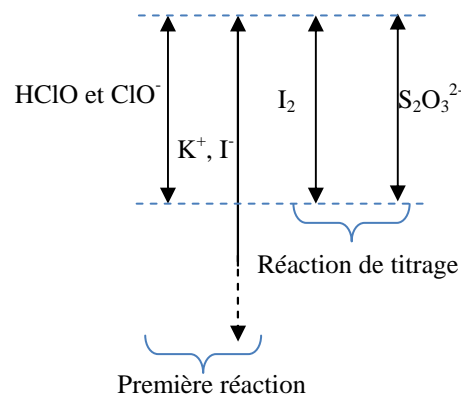
II. Mode opératoire

1. Réduction du « chlore »

On dispose de 1,5 L d'eau de piscine prélevée directement dans le bassin du lycée Massignon.

E1. En prélever un volume $V_0 = 25,0 \text{ mL}$ et les placer dans un erlenmeyer de 150 mL.

E2. Ajouter ensuite environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.



E3. Agiter le mélange pendant 2 min à l'aide d'un barreau aimanté (turbulent) et d'un agitateur magnétique.

E4. Ajouter qqes gouttes d'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Q5. Écrire l'équation de la réaction de réduction des ions hypochlorite par les ions iode.

Données : Couples oxydant/réducteur ClO^-/Cl^- I_2/I^-

Q6. Vérifier que les ions iode I^- sont ajoutés en excès. Pourquoi cet ajout peut-il être fait sans grande précision ?

Q7. Pourquoi doit-on agiter pendant deux minutes ?

Q8. Quel est l'intérêt de l'ajout d'acide chlorhydrique ?

2. Titration du diiode formé

E9. Réaliser le titrage de la solution précédente par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_3 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque la couleur jaune du diiode commence à pâlir, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (afin de bien apprécier l'équivalence). Noter le volume V_E de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence

E10. Réaliser un autre titrage et si les deux dosages sont concordants à 1,5%, prendre la moyenne des 2 mesures, sinon, faire un troisième dosage.

$$V_E \text{ (moyen)} = \dots \dots \text{ mL}$$

Q11. Écrire l'équation de la réaction du titrage du diiode par les ions thiosulfate.

Données : Couples oxydant/réducteur I_2/I^- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Q12. Faire un schéma annoté du dispositif expérimental.

Q13. Quel est le rôle de l'empois d'amidon ?

Q14. Expliquer le changement de couleur de la solution à l'équivalence.

Q15. Dresser un tableau décrivant l'évolution du système au cours de dissolution du troclosène. En déduire la relation entre la quantité de matière initiale de troclosène et la quantité de « chlore » libéré.

Q16. Dresser un tableau décrivant l'évolution du système au cours de la réduction du « chlore » par les ions iode.

En déduire la relation entre la quantité de matière de « chlore » sous forme d'acide hypochlorique et d'ions hypochlorite dans l'erenmeyer et la quantité de diiode formé.

Q17. Dresser un tableau décrivant l'évolution du système au cours de la réduction de $\text{I}_2(\text{aq})$ par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$.

En déduire la relation entre la quantité de diiode formé au cours de l'étape précédente et la quantité d'ions thiosulfate ajoutés à l'équivalence.

Q18. En déduire l'expression littérale de la concentration molaire c_0 en « chlore » de l'eau de piscine en fonction de la concentration c_3 , du volume de prise d'essai V_0 et du volume équivalent V_E . Calculer cette concentration c_3 et présenter le résultat sous la forme :

$$c_3 = \dots \dots \pm \dots \dots \text{ mol.L}^{-1}$$

en tenant compte des indications suivantes :

• La burette graduée de 25 mL indique une incertitude de $\Delta V_E = 0,05 \text{ mL}$ sur la mesure

• La pipette jaugée de 20 mL indique une incertitude de $\Delta V_0 = 0,01 \text{ mL}$ sur la mesure

• Incertitude sur la concentration en thiosulfate de sodium $\Delta c_3 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

• Formule pour calculer l'incertitude sur la concentration c_0 : $\Delta c_0 = c_0 \times \sqrt{\left(\frac{\Delta c_3}{c_3}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_E}{V_E}\right)^2}$

Q19. Calculer la quantité de matière de troclosène dissous par litre d'eau de piscine. Est-on dans les conditions d'un « traitement de choc » ?

PARTIE 2 : Ajuster le pH d'une piscine

Le pH de l'eau de la piscine peut être différent de celui de l'eau alimentaire. Au cours du fonctionnement de la piscine différents éléments peuvent modifier le pH :

- Dégazage du gaz carbonique par agitation (jeux aquatiques) : pH diminue
- Influence des réactifs (coagulation, floculation, désinfectant) : pH augmente
- Dissolution du ciment ou des mortiers (joints de carrelage par exemple) : pH augmente

I. Principe de la manipulation

Le produit « pH minus » est utilisé pour ajuster le pH des eaux de piscine. Il se présente sous forme de granulés et contient de l'hydrogénosulfate de sodium $\text{NaHSO}_4(\text{s})$. Les conseils d'utilisation que l'on trouve sur l'emballage indiquent que pour une utilisation efficace, il faut utiliser 100 g de produit pour 10 m^3 d'eau pour diminuer le pH de 0,1. L'objectif

de cette partie est de déterminer le pourcentage d'hydrogénosulfate de sodium dans le produit en effectuant un titrage avec suivi pH-métrique d'une solution aqueuse de ce produit à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium.

II. Mode opératoire

E20. Réaliser le titrage d'un volume d'essai $V_a = 10,0$ mL d'une solution (S_a) contenant $12,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ du produit « pH minus », à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire $c_b = 0,100$ mol/L. On étalonnera préalablement le pH-mètre en utilisant les solutions tampon pH = 7,0 et pH = 4,0. On effectuera un 1^{er} dosage rapide en ajoutant la solution d'hydroxyde de sodium mL par mL afin de déterminer le saut de pH et le volume de fin de titrage. Le 2nd dosage est réalisé en relevant le pH après chaque ajout de solution titrante en adaptant les ajouts mL par mL avant et après le saut et de 0,1 mL en 0,1 mL au voisinage du saut de pH.

E21. Tracer sur papier millimétré la courbe représentant l'évolution du pH relevé en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

Q22. Écrire l'équation de dissolution de l'hydrogénosulfate de sodium $\text{NaHSO}_4(\text{s})$.

Q23. Avec quel instrument prélève-t-on une prise d'essai avec précision ?

Q24. Écrire l'équation-bilan de la réaction de titrage. Établir l'expression de sa constante d'équilibre en fonction de la constante d'acidité K_a ($\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$) et K_e . On peut considérer une réaction comme totale lorsque sa constante d'équilibre est $> 10^4$. Conclure sur la réaction de titrage.

Données :

Couples acide / base	$\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$
A 25°C :	$\text{p}K_a (\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 1,97$	$\text{p}K_e = 14,0$

Q25. Dresser le tableau d'évolution de la réaction précédente pour une situation avant l'équivalence.

E26. A partir de la méthode des tangentes parallèles, déterminer le volume équivalent V_E .

Q27. L'**équivalence d'un titrage** est le moment où réactifs titré et titrant sont introduits dans **les proportions stœchiométriques** de la réaction de titrage. Établir alors l'expression littérale de la concentration c_a en hydrogénosulfate de sodium dans la solution (S_a) en fonction de la concentration c_b , du volume V_a de la prise d'essai et du volume V_E de solution titrante versée à l'équivalence.

Q28. Calculer la concentration c_a .

Q29. En déduire le pourcentage massique d'hydrogénosulfate de sodium dans le produit « pH minus ».

Q30. Justifier l'appellation « Réducteur de pH » donnée à ce produit.

Equipement Olympiades

Postes élèves :

- 5 béchers 150 mL
- Eprouvette graduées de 20 mL et 50 mL
- BBT + phénolphtaléine
- pH-mètre + notice + tourne-vis
- Pipettes jaugées + graduées de 5, 10, 25 mL + propipettes
- Burette graduée + agitateur magnétique et barreau
- 1 bécher 150 mL forme haute
- 1 erlenmeyer de 150 mL
- Coupelle + papier pH + baguette de verre
- Empoi d'amidon
- Ordinateurs

Poste prof :

- 500 mL de solution « pH moins » à 12.0 g/L
- 500 mL solution de soude à 0,100 mol/L
- 1 L eau de piscine (déjà prélevée)
- Solutions tampon
- 500 mL solution KI à 0,010 mol/L
- 500 mL solution HCl à 0,10 mol/L
- 500 mL solution $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à 0,0010 mol/L