

INTRODUCTION

L'eau est l'élément essentiel à notre planète pour la vie subsiste. Pour ce qui concerne l'humanité, l'eau est destinée à la consommation, impliquée dans les process industrielle comme dans l'agroalimentaire mais aussi pour l'agriculture par exemple. Tous ceci contribue à la production d'eaux usées qui est alors en principes destinées aux stations d'épuration puis rejetées dans la mer ou les fleuves. Pour éviter la pollution des écosystèmes sous marins, et en fin de compte nuire à l'homme, il faut effectuer des contrôles et des analyses sur l'eau en amonts et en aval de son utilisation. Ceci fera l'objet de ce TP de chimie. En effet l'eau et l'atmosphère constitue un équilibre avec l'oxygène : élément essentiel de la vie. Ainsi l'eau absorbe l'oxygène de l'air jusqu'à que s'établisse cet équilibre. L'eau peut être analysé selon plusieurs paramètres. Les paramètres à analyser sont choisis en fonction de l'objectif recherché, en l'occurrence nous analyserons les composées chimiques susceptibles d'augmenter la demande en oxygène de l'eau :

L'azote

Cet élément peut être present sous différentes formes : nitrates, nitrite et ammoniac et azote organique. Outre sa toxicité intrinsèque l'azote ammoniacal se transforme en nitrites puis en nitrates en consommant de l'oxygène. Il contribue à des situations d'anoxie des milieux aquatiques.

Oxygène dissous

L'eau absorbe autant d'oxygène que nécessaire pour que les pressions partielles d'oxygène dans le liquide et dans l'air soient en équilibre. La solubilité de l'oxygène dans l'eau est fonction de la pression atmosphérique (donc de l'altitude), de la température et de la minéralisation de l'eau : la saturation en O₂ diminue lorsque la température et l'altitude augmentent. La concentration en oxygène dissous est un paramètre essentiel dans le maintien de la vie, et donc dans les phénomènes de dégradation de la matière organique et de la photosynthèse. C'est un paramètre utilisé essentiellement pour les eaux de surface. Une eau très aérée est généralement sursaturée en oxygène (torrent), alors qu'une eau chargée en matières organiques dégradables par des micro-organismes est sous-saturée. En effet, la forte présente de matière organique, dans un plan d'eau par exemple, permet aux micro-organismes de se développer tout en consommant de l'oxygène. L'oxygène dissous est donc un paramètre utile dans le diagnostic biologique du milieu eau.

La demande chimique en oxygène : DCO

La mesure de ce paramètre donne une évaluation de la matière oxydable contenue dans un effluent. En général, pour sa plus grande part, elle est constituée de matière organique dont l'oxydation entraîne une chute de la quantité d'oxygène dissous dans l'eau élément indispensable à la survie de la faune et de la flore.

L'oxygène dissous et la DCO, sont des paramètres qui permettent d'estimer la quantité de matière organique présente dans l'eau.

Afin d'analyser les paramètre cité précédemment nous allons effectuer les manipulation suivante sur de l'eau prélevé le matin dans la Marne:

- Dosage des nitrites
- Dosage de l'ammoniaque
- Dosage des matières organiques
- Etude de l'oxygène dissous
- Etude de la demande chimique en oxygène

DOSAGE DES NITRITES METHODE DE ZAMBELLI

Principe

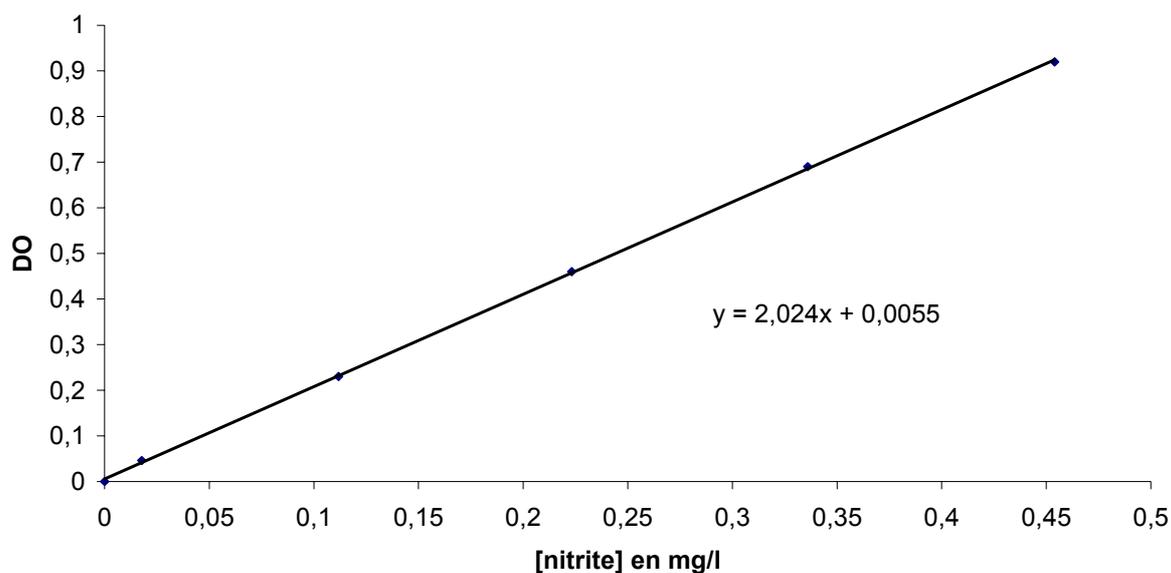
L'acide sulfanilique en milieu chlorhydrique, en présence d'ion ammonium et de phénol (= réactif de ZAMBELLI), forme avec les ions nitrites un complexe coloré jaune dont l'intensité est proportionnel à la concentration en nitrites.

Mode opératoire

Le complexe coloré jaune adsorbe à la longueur d'onde 435 nm, alors l'intensité qui est proportionnel à la concentration des nitrites peut être évalué par une méthode spectrophotométrique. On réalise alors une gamme étalon à partir d'une solution étalon de nitrite à 0,0023 g/l :

Numéro de fiole	T	1	2	3	4	5
Solution étalon (ml)	0	0,1	0,5	1	1,5	2
Eau distillée (ml)	5	4,9	4,5	4	3,5	3
Réactif de ZAMBELLI	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Attendre 10 minutes et ajouter :						
Ammoniaque pure (ml)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Concentration en nitrite en mg/l	0	0,046	0,23	0,46	0,69	0,92
D.O. mesurée	0	0,0178	0,1118	0,2232	0,336	0,454

DO en fonction de la concentration en nitrite



On prélève 5 ml d'eau à analyser auquel on ajoute 0,2 ml de réactif de ZAMBELLI. Puis après 10 min on ajoute 0,2 ml d'ammoniaque pure.

Puis on mesure la D.O. de l'essai et on obtient grâce à l'équation de la courbe de tendance la concentration suivante :

	DO	[NO ₂ ⁻] en mg/l
essai	0,102	0,0476

Pour connaître le teneur en azote nitreux on multiplie la valeur trouver par $\frac{MM_N}{MM_{NO_2^-}} = 0.305$.

Ainsi la teneur en azote nitreux est de 0 0145 mg/l.

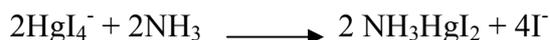
Conclusion

La teneur du mélange du milieu est de 0,0476 mg/l de nitrites ce qui est inférieur au valeur d'une eau pollué qui est de 0,1 mg/l.

DOSAGE DE L'AMMONIAQUE

Principe

Comme pour le dosage des nitrites, on utilise la méthode spectrophotométrique à 420 nm. En effet, le dosage de l'ammoniaque repose sur cette réaction :

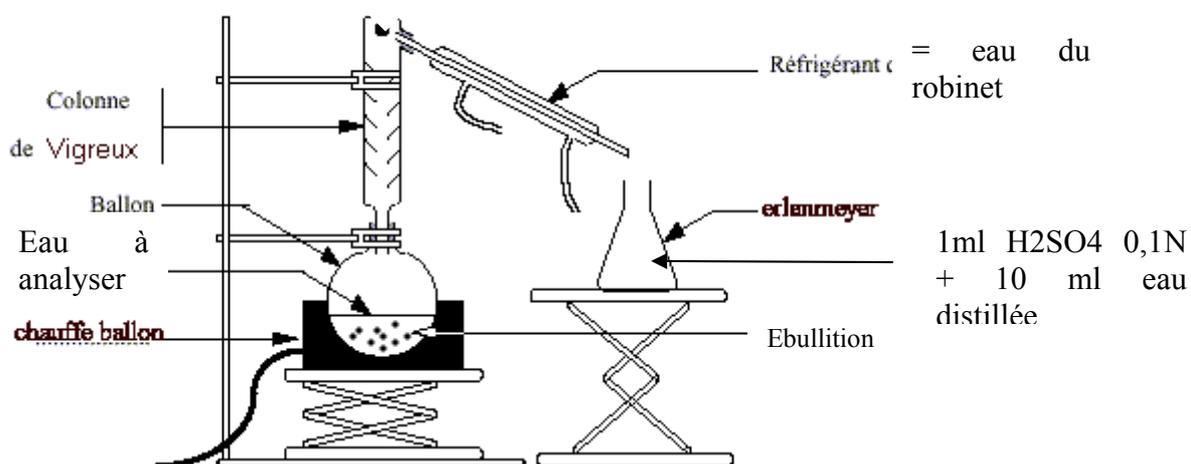


Iodomercurate	Iodure dimercureammonium(jaune)
---------------	------------------------------------

Mode opératoire

Premièrement on effectue une distillation de 200ml d'eau à analyser, pour se séparer de composant qui pourrait perturber l'action du réactif de Nessler. De plus l'eau étant troublé il faut la rendre limpide pour un dosage spectrophotométrique.

Schéma de l'installation :

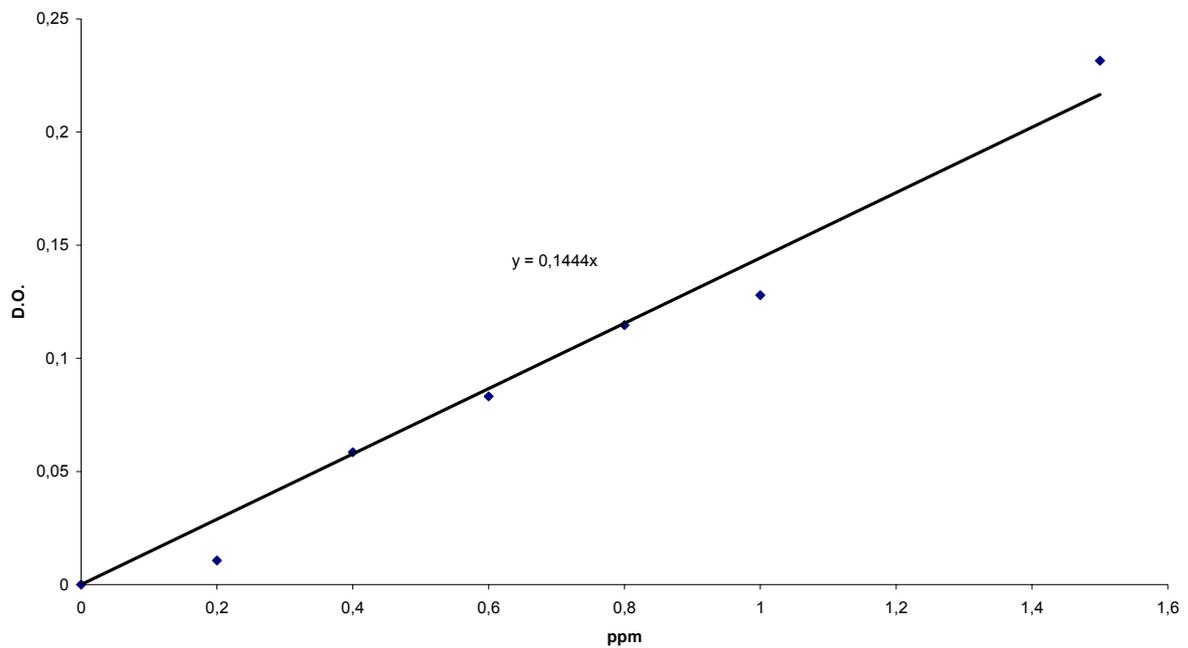


Deuxièmement, on prend 5ml du distillat dans un tube et on ajoute 0,1 ml de sel de seignette et 0,2 ml de réactif de Nessler puis on mesure le D.O. à 420 nm.

Pour la courbe d'étalonnage : elle est fabriquée à partir d'une solution mère de NH_4Cl à 47,2 ppm c'est-à-dire à 15 ppm s'il on se rapporte directement au NH_3 .

Tube n°	T	1	2	3	4	5	6
concentration de NH3 en ppm	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5
On ajoute 0,1 ml de sel seignette et 0,02 ml de réactif de Nessler							
D.O.	0	0,0107	0,0585	0,0832	0,1147	0,1279	0,2315

D.O. en fonction de la concentration de NH3



On effectue deux prises d'essai et grâce à l'équation de la courbe étalon, on trouve la teneur en ammoniacque :

Essai	1	2
D.O.	0,0218	0,0241
[NH3] en ppm	0,15096	0,16689

Conclusion

La teneur en moyenne dans l'eau à analyser est de 0,159 ppm de NH₃.

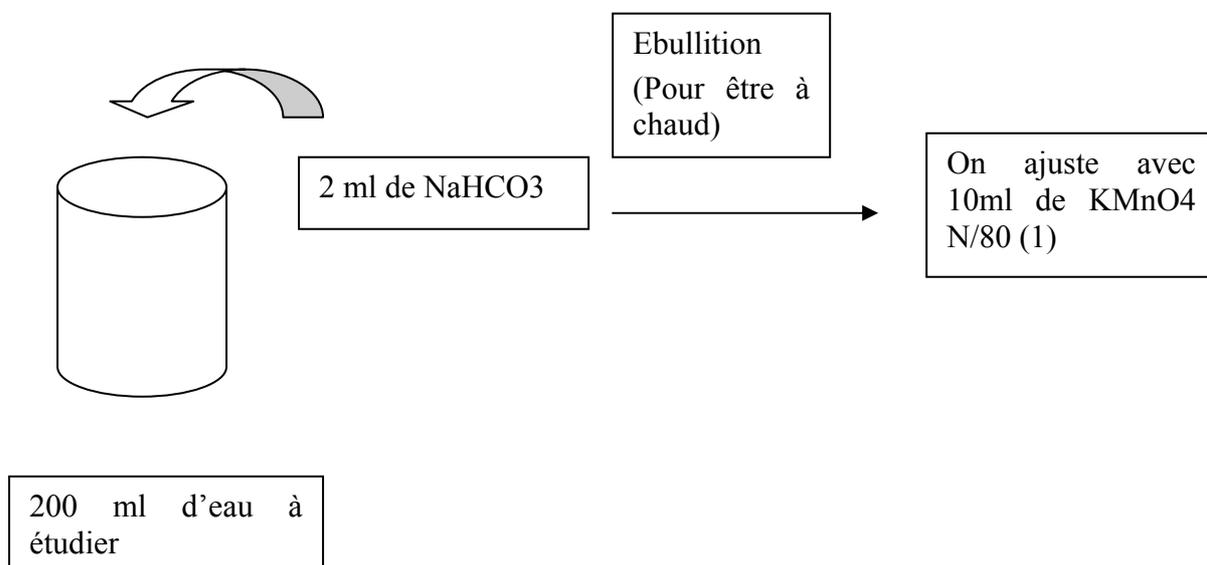
DOSAGE DES MATIERES ORGANIQUES

Principe

C'est en mesurant la quantité d'oxygène qu'elles absorbent que les matières organiques sont évaluées. La procédure d'analyse repose sur un dosage par le permanganate de potassium, soit en milieu acide (à froid ou à chaud) soit en milieu alcalin (à chaud). Ces trois dosages ne donne pas les mêmes résultats mais des évaluations qui vont dans le même sens. Ici, le dosage s'effectuera à chaud en milieu alcalin.

Mode opératoire

On utilise une solution de soude de bicarbonate de sodium saturé pour être en milieu alcalin :



On laisse bouillir 10 min puis on refroidit brusquement, on ajoute alors 5 ml d'H₂SO₄ concentré pour revenir en milieu acide, puis on ajoute une solution de 10 ml de sel de Mohr N/80(2). Et on titre l'excès de cette solution par 10 ml de KMnO₄ N/80 (3) (en milieu acide).

Equation mis en jeu :

(1) ajustement avec KMnO₄ en excès



Donc une mole de MnO₄⁻ correspond à 4/5 moles d'O₂

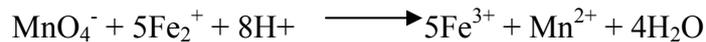
Donc $n(\text{MnO}_4^-) = 4/5 n(\text{O}_2)$

Donc $[\text{MnO}_4^-] V_{1\text{ml}} = 4/5 (m_{\text{O}_2}/MM_{\text{O}_2})$

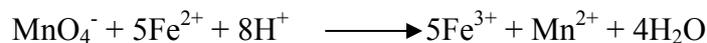
Or $N/80 \longrightarrow M/400$

Donc $m_{\text{O}_2} = 1/400 * V_{1\text{ml}} * 5/4 * MM_{\text{O}_2} = 0,1\text{mg}$

(2) ajout de sels de Mohr donc d'ions Fer II en milieu acide, On a alors une réaction oxydoréduction entre les ions MnO_4^- qui n'ont pas réagi et les ions Fe^{2+}



(3) On dose alors les ions Fe^{2+} introduit en excès qui n'ont pas réagi avec les ions MnO_4^- de l'équation (2):



L'équivalence de cette réaction (3) est visible dès que les ions MnO_4^- sont introduits en excès la solution prenant alors une coloration rose.

On obtient alors un V_{eq} en ml de permanganate versé correspondant aux ions Fe^{2+} n'ayant pas réagi avec le permanganate qui a agi sur les matières organiques.

Les solutions sont de même normalité (N/80) donc un volume de permanganate correspond à un volume de fer II. On peut donc raisonner en équivalence de volume :

Avec $V_a + V_b = 10 \text{ ml}$

(1) on a V_{a1} de MnO_4^- réagie avec matière organique + V_{b1} de MnO_4^- non réagi

(2) donc on a V_{b2} de fer II qui réagi + V_{a2} de fer II non réagi

(3) donc $V_{\text{eq}} = V_{a2}$ de fer II non réagi = V_{a1} de MnO_4^- ayant réagi avec matière organique

Résultat et interprétation

$V_{\text{eq}} = 10 \text{ ml}$ de KMnO_4 donc lors de la réaction (1) les 10 ml de KMnO_4 ont réagis en totalité avec les matières organiques présentes dans les 200 ml d'eau.

Or 1ml de permanganate N/80 correspond à 0,1 mg d' O_2

Donc dans les 200 ml d'eau analysé on peut évaluer les matières organiques à une concentration massique de dioxygène supérieure à 5 mg/l d' O_2 .

Conclusion

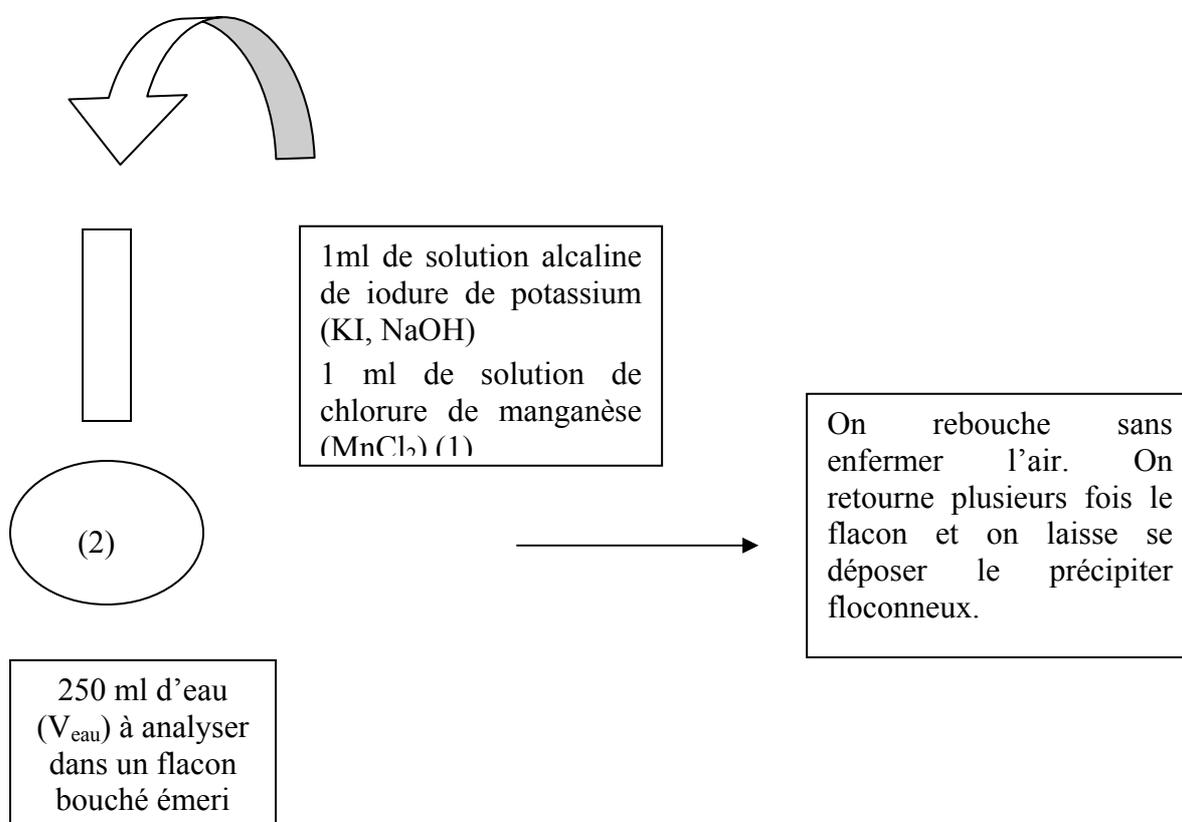
Pour une équivalence d' O_2 égale ou supérieure à 5mg/l, on considère que l'eau étudiée, en l'occurrence ici l'eau de la Marne, est contaminée en matière organique et ne peut être consommée.

OXIGENE DISSOUS

Principe

Le chlorure manganéux ($MnCl_2$), en présence d'une solution alcaline iodurée, donne de l'hydrate manganéux qui forme un sesquioxyde instable. Après fixation de l'oxygène dissous dans le milieu, ce sesquioxyde de manganèse libère quantitativement l'iode de l'iodure, qui est titré par le thiosulfate de sodium.

Mode opératoire



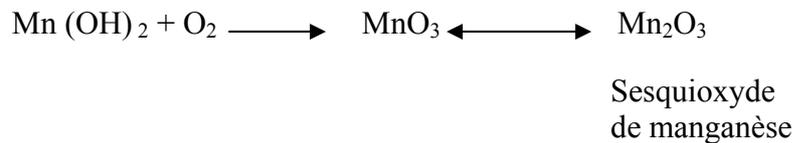
Des que la partie supérieure est clarifié, on secoue de nouveau le flacon et on ajoute 2,5 ml d'acide chlorhydrique concentré (3). On laisse reposer 5 minutes avec une dissolution du précipiter puis on titre la solution par du thiosulfate de sodium 0,01 N en présence d'amidon(4).

Equations mis en jeu

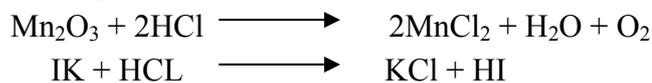
(1) Les ions Mn^{2+} et les ions OH^- forment un précipité floconneux d'hydrate manganéux:



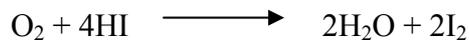
(2) L'hydrate manganéux formé fixe l'oxygène dissous pour former un sesquioxyde instable :



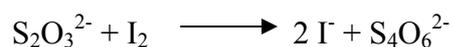
(3) Le sesquioxyde de manganèse et l'iodure de potassium réagissent avec l'acide chlorhydrique:



Le dioxygène alors libéré réagit avec HI, selon la réaction suivante :



(4) Réaction de dosage du I₂ formé par le thiosulfate de sodium reposant sur le principe d'une réaction d'oxydoréduction où les couples redox mis en jeu sont I₂/I⁻ et S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻:



L'équivalence de cette réaction s'observe avec la disparition de la couleur brune résultante de la présence d'empois d'amidon qui est coloré en présence de diiode.

Résultats et interprétations :

Durant toute ces réactions une mole d'O₂ correspond à une ½ mole de I₂ or une mole de thiosulfate correspond à une mole de I₂ dans la réaction (4) donc :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2n(\text{O}_2)$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_{\text{eq}} = 2 [\text{O}_2] V_{\text{eau}}$$

$$\text{Donc } [\text{O}_2] = ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] V_{\text{eq}}) / (2V_{\text{eau}}) \text{ Or } V_{\text{eq}} = 1,95 \text{ ml donc } [\text{O}_2] = 0,0195 \text{ mmol/l}$$

Soit 0,624 mg/l d'O₂ dissous.

Conclusion

L'eau analysée contient 0,624 mg/l d'O₂ dissous ce qui est dans les normes puisqu'une eau est polluée pour une teneur de 10mg/l d'O₂ dissous.

DEMANDE CHIQUE EN OXYGENE (DCO)

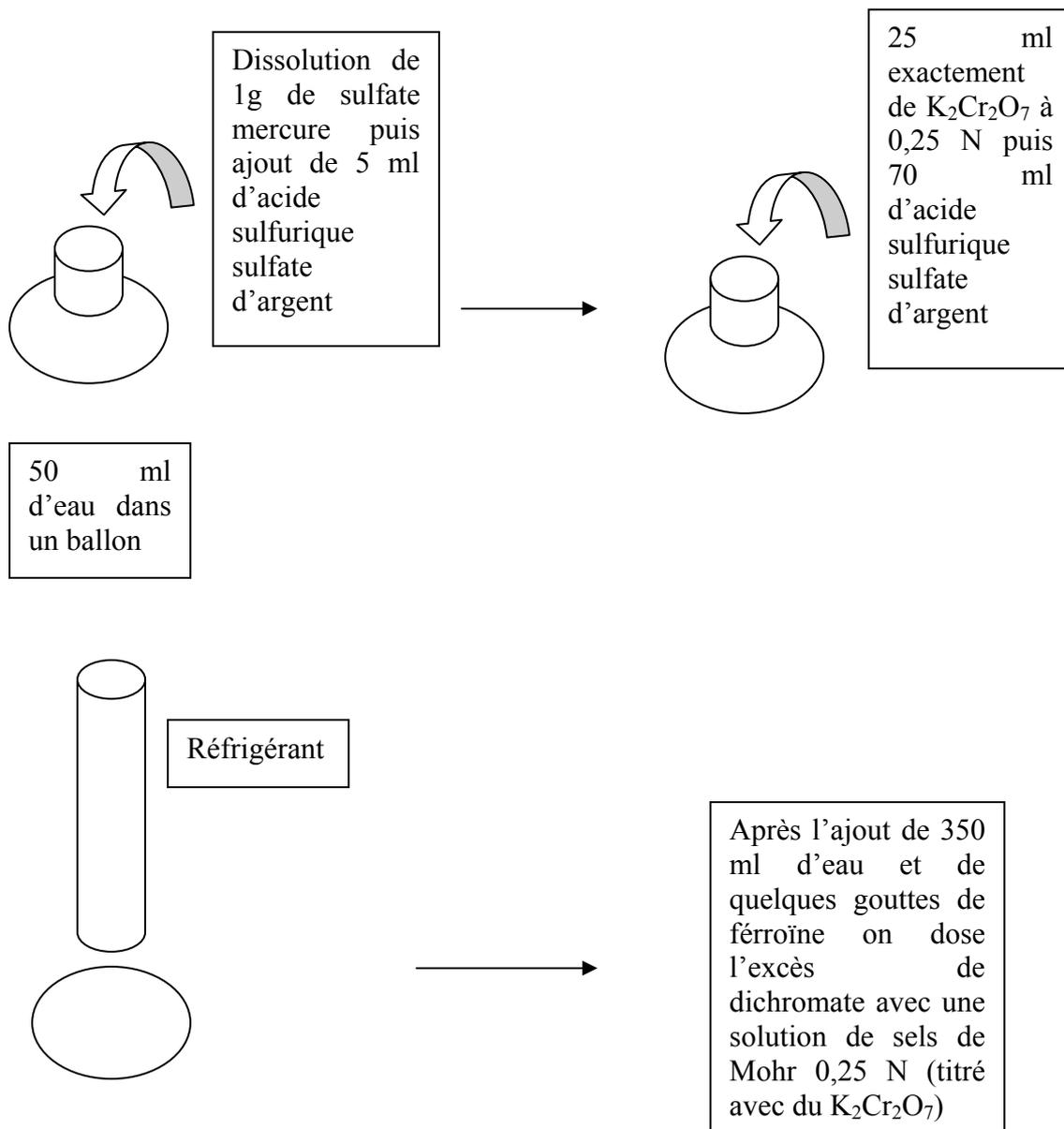
Principe

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont, par exemple, pas oxydés dans ces conditions).

Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium, en milieu acide et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (catalyseur d'oxydation) et de sulfate de mercure (agent complexant les chlorures).

Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium (Fe^{2+}). Un essai à blanc sera réaliser où l'eau à analyser sera remplacer par de l'eau distillée.

Mode opératoire



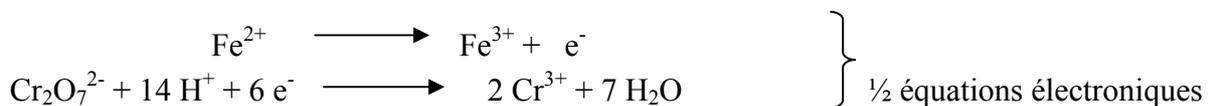
On	fait
bouillir	
pendant deux	
heures	

Equations mises en jeu

(1) Oxydation des matières organiques par le dichromate de potassium



(2) Réactions d'oxydoréduction pour le dosage des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qui n'ont pas réagi lors de la réaction (1) par les ions Fe^{2+}



L'équivalence de cette réaction s'observe lorsque la coloration de la solution passe du vert ou rouge violacé.

Résultats et interprétations:

Pour l'essai à blanc on trouve une équivalence en sels de Mohr de 20,7 mL

Pour l'échantillon à analyser on a un volume équivalent de 2 mL

Selon l'équation (1) $n \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2/3 n \text{O}_2$

Selon l'équation (2) $n \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 1/6 n \text{Fe}^{2+}$

Donc $2/3 n \text{O}_2 = 1/6 n \text{Fe}^{2+}$

Donc $4 n\text{O}_2 = n \text{Fe}^{2+}$

Donc $4 m / \text{MMO}_2 = [\text{Fe}^{2+}] V$

Donc si on exprime m en mg alors $4m/1000 * \text{MMO}_2 = [\text{Fe}^{2+}] V$

Or $V\text{Fe}^{2+}$ qui a réagi avec les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ excès = $V_0 - V_1$

Donc $m\text{O}_2 = (\text{MMO}_2 * 1000 / 4) * [\text{Fe}^{2+}] * (V_0 - V_1)$ avec $\text{MMO}_2 = 32 \text{ mol.g}^{-1}$

Si on divise le tout par le volume de la prise d'essai V alors on a : $DCO = \frac{8000(V_0 - V_1)T}{V}$

La DCO s'exprime donc selon la formule $\frac{8000(V_0 - V_1)T}{V}$ avec :

V_1 est le volume en mL de sels de Mohr versé pour l'échantillon

V_0 est le volume en mL de sels de Mohr pour l'essai à blanc

V le volume de la prise d'essai

T le titre du sel de Mohr

Lors du TP $V_1 = 2$ ml et $V_0 = 20,7$ ml

Donc la DCO de l'échantillon étudiée est de 748 mg/l d'O₂

Conclusion

La DCO d'une eau doit être inférieure à 750 mg/l d'O₂, ce qui est juste le cas ici. Cependant nous pouvons émettre une réserve quand au erreur expérimentale lors des manipulation qui aurai pu influencer l'essai à blanc.

CONCLUSION GENERALE

Récapitulatif du TP :

Manipulation	Résultats	normes
Dosage des nitrites	0,0476 mg/l	0,1 mg/l
Dosage de l'ammoniaque	0,159 ppm	0,500 ppm
Dosage des matières organiques	5 mg/l	5 mg/l
Oxygène dissous	0,624 mg/l	10 mg/l
DCO	748 mg/l	750 mg/l

Malgré une faible teneur en composés azoté, le dosage des matières organique au moins égale à la norme préconisé montre une forte probabilité à l'eau pour consommer de l'oxygène. En effet, le peu d'oxygène dissous coïncide avec la forte demande chimique en oxygène qui ne prend pas compte en plus des composées benzéniques.

Oxygène dissous

L'eau de la Marne est stagnante et est chargée en matières organiques dégradables par des micro-organismes. C'est pour cela qu'elle est sous-saturée en oxygène dissous.

DCO

Les effluents d'origine domestique, mais aussi industrielle peuvent contenir une forte DCO. C'est le cas de la Marne où de nombreuses industries s'y sont implantées sans compter l'urbanisme croissant. Les plus gros émetteurs industriels appartiennent aux secteurs agroalimentaires, papeterie, chimie et pétrochimie. En moyenne un individu rejette 120 g/jour de DCO.

Azote

L'agriculture et la chimie industrielle apportent les plus grosses contributions à ce type de pollution. Le rejet moyen d'azote organique et minéral est de 15g/ jour par habitant.