

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie*

Chapitre 3 : Environnement : l'eau, l'air et leurs constituants

A - Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl (protocole)

I - Documentation

I.1 - Références : Lyon 1989, Grenoble 1991.

I.2 - Index thématique : dosage acidobasique pH-métrique ; oxydoréduction en présence de catalyseur.

I.3 - Utilisation : c'est une méthode de laboratoire qui a des utilisations industrielles. Classes de techniciens supérieurs.

I.4 - Prolongements : techniques d'analyse chimique ; participation à la protection de l'environnement naturel et urbain ; propriétés d'espèces chimiques contenant l'élément azote.

I.5 - Données

Masses atomiques molaires (en g.mol^{-1}): H 1,0 N 14,0 O 16,0 S 32,1 Na 23,0

Zones de virage en pH des indicateurs colorés acidobasiques utilisables : hélianthine 4,2 à 6,2 ; phénolphthaléine 8,2 à 10,0 ; bleu de bromothymol 6,0 à 7,6.

Classification des eaux usuelles selon la grille de qualité de référence (tableau I).

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication dans le n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

II - But de la manipulation

Il s'agit de mesurer par une méthode quantitative suffisamment précise et sûre la teneur d'une eau quelconque en élément azote présent sous forme réduite (ions ammonium, protéines, acides aminés, polypeptides, urée, toutes substances organiques d'origine essentiellement animale et humaine).

1 - Citer d'autres espèces chimiques que celles qui viennent d'être citées dans lesquelles l'élément azote est présent dans les eaux usuelles.

R : Le diazote dissous, les ions nitrites NO_2^- , et nitrates NO_3^- .

2 - Le réactif de Nessler (tétra-iodomercurate dipotassique, HgI_4K_2) permet d'analyser quantitativement certaines espèces chimiques. Lesquelles ?

R : Le réactif de Nessler donne une coloration jaune ou brune (concentrations

croissantes) en présence de nitrites et de nitrates.

3 - Comment peut-on transformer les matières organiques contenant l'élément azote réduit en ion ammonium dosable ?

R : Le mélange K_2SO_4 (99,5 g) + Se (sélénium, 0,5 g) catalyse l'action de l'acide sulfurique concentré sur les amines et amides. Tous ces composés organiques sont "minéralisés" en ions ammonium.

4 - Quelle réaction chimique permet l'extraction des ions ammonium contenus dans une solution aqueuse, sous forme de gaz ammoniac ? Écrire l'équation chimique correspondante.

R : La soude concentrée déplace l'ammoniac des ions ammonium, sous forme d'un dégagement gazeux. La réaction est quantitative. L'équation bilan s'écrit :

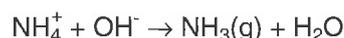


Tableau 1 - Propriétés des eaux usuelles selon leur qualité.

Propriétés	Classement	1 A	1 B	2	3
Conductivité ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) à 20°C		≤ 400	400 à 750	750 à 1 500	1 500 à 3 000
Température		≤ 20 °C	20 °C à 22 °C	22 °C à 25 °C	25 °C à 30 °C
pH		6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 9,5
O ₂ dissous (mg.L ⁻¹)		> 7	5 à 7	3 à 5	milieu aéré à
O ₂ dissous en %		> 90	70 à 90	50 à 70	maintenir en permanence
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)		≤ 3	3 à 5	5 à 10	10 à 20
Oxydabilité (mg.L ⁻¹)		≤ 3	3 à 5	5 à 8	
DCO (mg.L ⁻¹)		≤ 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80
NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)		≤ 0,1	0,1 à 0,5	0,5 à 2	2 à 8
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)				< 44	< 44 à 100
N _{total} (au sens de Kjeldahl)		≤ 1	1 à 2	2 à 3	
Dureté totale, en mg.L ⁻¹ (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)		< 100	< 200	< 200	< 200

Classement : 1 A (eau d'excellente qualité), 1 B (eau potable), 2 (eau à usage industriel), 3 (eau médiocre) pour le refroidissement, l'irrigation, la navigation.

III - Mode opératoire

Matériel nécessaire : chauffe-ballon réglable pour ballon de 500 mL, éprouvettes graduées de 10 cm³, burette de 25 cm³ ou 50 cm³.

III.1 - Minéralisation

Elle s'opère par action de l'acide sulfurique concentré, en présence de catalyseur. Les matières organiques passent à l'état d'ions ammonium. Le catalyseur au sélénium peut être remplacé par l'adjonction à la solution acidifiée (acide sulfurique concentré) d'une goutte de mercure, ce qui produit du sulfate mercurique.

Prélever 100 cm³ d'eau à analyser, y ajouter avec précaution 10 cm³ d'acide sulfurique concentré et 1 g de catalyseur. Ce mélange est placé dans un ballon de 500 cm³ surmonté d'un réfrigérant vertical. Porter à l'ébullition douce, dans un chauffe-ballon réglable, pendant deux heures. A ébullition modérée, le volume de la solution ne doit pas sensiblement diminuer pendant cette opération, si le montage du réfrigérant est convenablement effectué (figure 1).

Remarques

1. Pour obtenir de bons résultats en manipulation, il faut s'assurer que l'échantillon contient environ entre 0,2 mg et 20 mg d'azote, l'eau stagnante d'une mare convient bien à ce

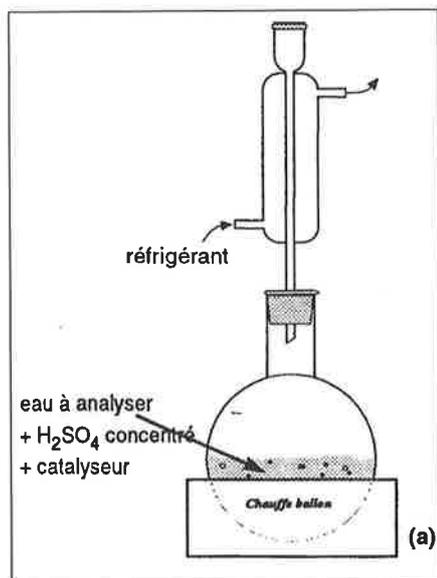


Figure 1 - Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl : étape de minéralisation.

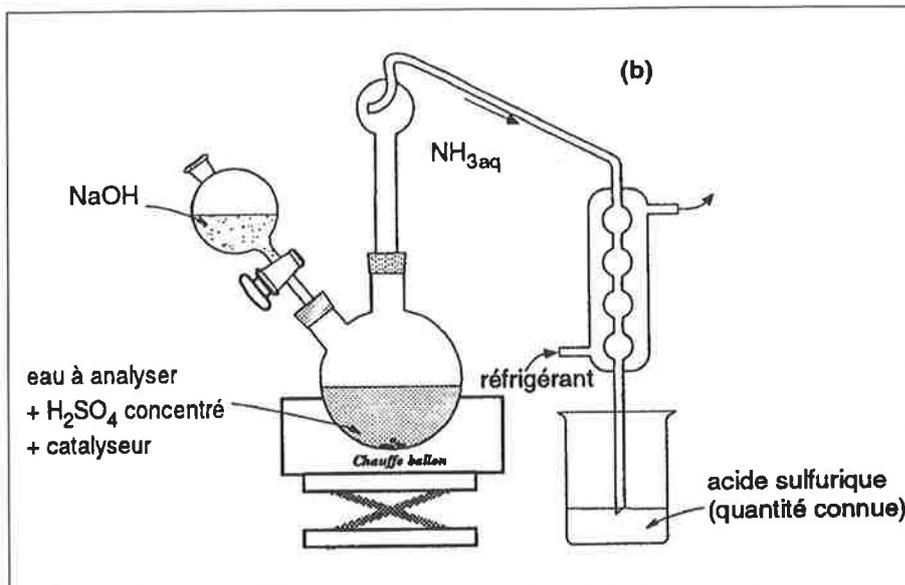


Figure 2 - Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl : étape de l'extraction de l'ammoniac.

type d'analyse "didactique". A l'inverse, l'eau potable délivrée au robinet du laboratoire ou de la maison, sauf cas anormaux, donnera des résultats négatifs, justement parce qu'il s'agit d'eau potable. Il est conseillé de procéder à un essai préliminaire. On peut également, de manière très artificielle, ajouter à une eau ordinaire une petite quantité d'une amine ou d'une amide.

2 - Le prélèvement de 100 cm³ d'eau à analyser sera réalisé à l'aide de l'éprouvette à pied graduée. Prendre des précautions pour la prise d'acide sulfurique concentré (10 cm³ à l'éprouvette graduée) : il y a échauffement lors du transvasement dans l'eau à analyser. Peser le catalyseur solide, sans précision particulière. En cas de difficulté à mettre en place un réfrigérant à reflux, envisager de placer un flacon de garde, en sortie de colonne verticale, pour récupérer le condensat par barbotage dans de l'eau distillée.

III.2 - Extraction de l'ammoniac

Provoquer le dégagement d'ammoniac, par déplacement à partir des ions ammonium, par addition de soude très concentrée. Il y a d'abord neutralisation de l'acide sulfurique résiduel. Recueillir le gaz ammoniac dans 10 cm³ d'acide sulfurique H₂SO₄ à 5.10⁻¹ mol.L⁻¹. Pour dégager tout l'ammoniac, dans cette opération, maintenir une ébullition tranquille jusqu'à distillation d'environ les deux tiers de la solution initiale (figure 2).

III.3 - Dosage en retour de l'acide sulfurique

Il s'agit, cette fois, d'un dosage acidobasique classique.

Placer la solution d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium obtenue dans le bécher, ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré (bleu de bromothymol ou hélianthine, par exemple) ; la soude titrée se trouve dans la burette. Choisir une solution de soude à 7.10⁻¹ mol.L⁻¹ (figure 3).

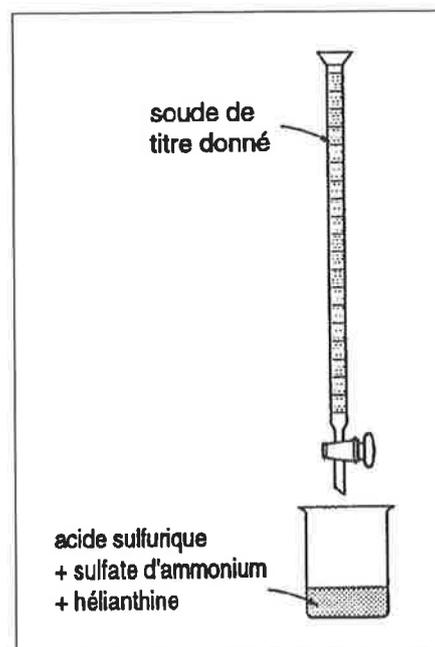


Figure 3 - Dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl : étape du dosage en retour de l'acide sulfurique.

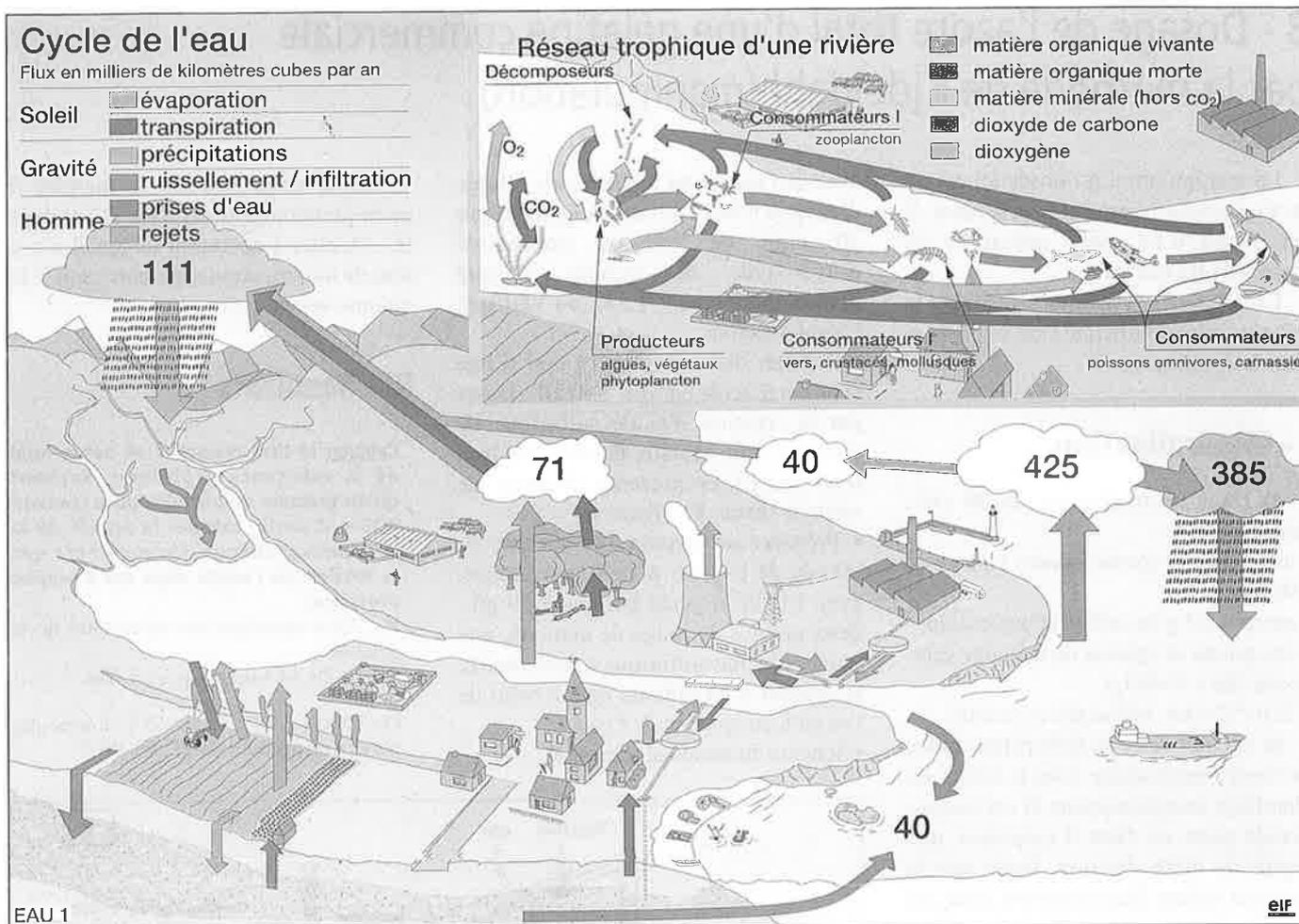


Figure 5 - Cycle de l'eau dans la nature (Dossier Pédagogique Environnement 1992, Elf Aquitaine).

l'absence totale de CO₂ par exemple).

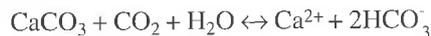
- incolore, avec une teinte légèrement bleutée sous une épaisseur notable (plusieurs mètres),
- non agressive vis-à-vis des canalisations métalliques ou conduites en béton.

Remarque : afin de protéger les canalisations (eaux industrielles), on ajuste le pH des eaux transportées afin que la fine couche de carbonate de calcium CaCO₃ qui se forme et qui a un rôle protecteur, ne s'épaississe pas à l'excès au risque d'obstruer par entartrage l'écoulement de l'eau.

L'eau de pluie, bien que résultant d'une distillation naturelle, contient des gaz dissous : CO₂ est le plus soluble, puis O₂ et N₂. On y trouve également des traces non négligeables d'ions nitrite, ammonium et des oxydes d'azote, du dioxyde et du trioxyde de soufre d'origine humaine (rejets industriels et domestiques).

L'eau des rivières et des nappes phréatiques contient divers cations, alcalins et alcalino-terreux, divers anions,

chlorure, carbonate et sulfate. Les carbonates (de calcium, de magnésium) presque insolubles dans l'eau pure, se dissolvent sensiblement dans les eaux chargées de dioxyde de carbone par suite de la formation d'hydrogencarbonates solubles :



On a affaire à une eau qualifiée de «dure». Des réactions similaires ont lieu avec le phosphate de calcium, la dureté ne dépassant pas 50. Les eaux minérales constituent autant de cas particuliers, de par leur composition

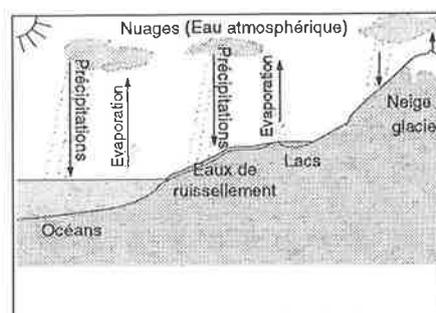


Figure 6 - Évaporation-précipitation des eaux sur la Terre.

rappelée sur les étiquettes des bouteilles commercialisées.

L'eau de mer océanique contient en moyenne 3,6 % de sels dissous dont les deux tiers sont du chlorure de sodium. Sa composition est considérée comme constante en tous lieux et à travers les ères géologiques. Aux quelques dizaines d'éléments présents à l'état de traces, aux substances organiques dissoutes ou colloïdales, il convient d'ajouter la présence, dans un kilogramme d'eau de mer, des quantités suivantes des principaux ions : chlorure (18,98 g), sulfate (2,65 g), hydrogencarbonate (0,134 g) bromure (64,6 mg), fluorure (1,3 mg), sodium (10,56 g), magnésium (1,27 g), calcium (0,400 g), potassium (0,380 g), strontium 13,3 mg), pour un pH constant voisin de 8,2 et une quantité d'acide borique non dissocié de 26 mg.

Quant à la planète elle-même, elle possède une quantité d'eau bien plus importante que celle présente dans les océans. En effet les roches de la croûte terrestre renferment près de 2 % en

masse d'eau de constitution, ce qui équivaut à près de 20 fois la masse des océans. Cette eau engagée dans des combinaisons chimiques stables ne réintègre le cycle qu'après avoir été libérée par les éruptions volcaniques donnant lieu à ce que les géologues appellent de l'eau juvénile.

Pour terminer ces généralités relatives à l'eau en tant que constituant de la Terre, rappelons qu'elle est le seul composé présent simultanément sous ses trois états physiques (solide, liquide, gaz) dans notre milieu naturel.

Questions

1 - Quelle superficie du globe terrestre est recouverte par les océans ? (Bordeaux, 1989)

R : environ les trois quarts de la superficie totale.

2 - Quelle est la proportion d'eau douce par rapport aux réserves totales de notre planète ? (Bordeaux, 1989).

R : environ 3 %.

3 - Où se situent les plus grandes réserves d'eau douce ? (Bordeaux, 1989).

R : Les banquises situées aux pôles, notamment celles de l'Antarctique, constituent les principales réserves d'eau douce.

4 - Citez les principales conditions nécessaires au développement de la vie aquatique. (Bordeaux, 1989).

R : L'absence de pollution bactérienne et une dissolution suffisante de dioxygène sont les deux principales conditions pour que se développe et se maintienne la vie aquatique. La quantité de dioxygène dissoute dans l'eau est proportionnelle à la pression partielle p_{O_2} dans l'atmosphère.

Elle décroît avec la température comme le montre ce tableau des teneurs dans l'eau en dioxygène, exprimées en mg/L pour $P_{atm} = 1,013 \cdot 10^5$ Pa.

0 °C	10 °C	20 °C	30 °C
14,5	11,1	8,9	7,2

Comme les eaux naturelles sont rarement en équilibre physico-chimique, cette valeur de saturation présente des écarts qui sont qualifiés de "déficit en oxygène". En ce qui concerne la vie des animaux aquatiques, il faut noter que la teneur en dioxygène baisse quand la température augmente, alors que les besoins vitaux de ces animaux augmentent.

5 - Pourquoi les saumons, poissons fragiles, préfèrent-ils l'eau vive et froide des torrents ? (Bordeaux, 1989).

R : L'eau vive est oxygénée à son maximum du fait des remous, la teneur en dioxygène est plus grande à basse température, l'agitation empêche la pollution ou la prolifération bactérienne.

6 - Les polluants à l'origine de l'acidification des pluies sont essentiellement le dioxyde de soufre SO_2 et le dioxyde d'azote NO_2 . D'où proviennent ces deux composés ? (Rennes, 1989).

R : SO_2 provient des dégagements de combustions industrielles et domestiques, car des traces de produits soufrés subsistent dans les hydrocarbures et surtout dans les charbons utilisés comme combustibles.

NO_2 provient soit de certains rejets industriels et moteurs d'automobiles, soit de l'oxydation du monoxyde d'azote formé dans la haute atmosphère sous l'effet du rayonnement solaire.

7 - En l'absence de pollution, l'acidité des nuages est celle d'une solution aqueuse en équilibre avec les gaz atmosphériques, et en particulier le dioxyde de carbone CO_2 . Ce dernier se dissout partiellement dans le brouillard (ou dispersion colloïdale) eau/air qui constitue tout nuage. On ne considérera, pour les calculs, que les équilibres chimiques suivants :

(1) $CO_2 \text{ gaz} \leftrightarrow CO_2 \text{ dissous}$

$$K_1 = [CO_2] \text{ dissous} / P_{CO_2} = 2,3 \cdot 10^{-7}$$

(2) $CO_2 \text{ dissous} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$

$$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-3}$$

(3) $H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$

$$K_3 = 1,32 \cdot 10^{-3}$$

(4) $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$

$$K_4 = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

(5) $2H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$

$$K_e = 10^{-14}$$

avec P_{CO_2} = pression partielle de dioxyde de carbone dans l'air (en pascals) et $[CO_2] \text{ dissous}$ = concentration en dioxyde de carbone dissous dans l'eau du nuage (en mol. dm^{-3}).

La pression atmosphérique est égale à 10^5 Pa. L'air contient 0,03 % de CO_2 (pourcentage volumique) et tous les gaz sont considérés comme parfaits.

Estimer le pH de l'eau du nuage dans ces conditions. (Rennes, 1989).

R : $pH \approx 5,7$. Pour obtenir ce résultat, il est légitime d'effectuer certaines approximations, compte tenu des données numériques fournies.

De K_1 , on écrit $CO_{2(g)} = CO_{2 \text{ dissous}}$
 $[HCO_3^-] \approx [H_3O^+]$ car K_e et $K_4 \ll K_3$, tous les ions hydronium proviennent de l'équilibre (3).

Il s'ensuit que $K_3 = [H_3O^+]^2 / [H_2CO_3]$ avec $[H_2CO_3] = K_2 \cdot [CO_2] \text{ dissous} = K_2 \cdot K_1 \cdot P_{CO_2}$, avec $P_{CO_2} = 1,013 \cdot 10^5 \times 3,10^{-4}$ car le pourcentage de CO_2 (0,03 %), en volume, est égal au pourcentage exprimé pour les pressions gazeuses.

Numériquement, il vient :

$$P_{CO_2}/p = n_{CO_2}/n_{tot} = \% \text{ en volume} = 3,10^{-4}$$

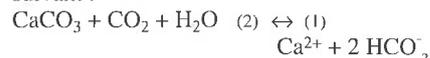
$$[H_3O^+]^2 = K_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot P_{CO_2} = 1,32 \cdot 10^{-4} \times 3,4 \times 10^{-2} \times 2,3 \cdot 10^{-7} \times 3,10^{-4} \times 1,0 \cdot 10^5 = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ d'où } [H_3O^+] = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ et } pH = 5,7$$

8 - Quels sont les effluents gazeux à l'origine de l'acidification des pluies ? (Paris, 1989 ; Rouen, 1990).

R : SO_2 , CO_2 , NO

9. Lorsque les eaux de pluie traversent des terrains calcaires, il se forme à la longue des cavités dans le sous-sol calcaire. Quels phénomènes physico-chimiques expliquent cette formation de cavités ? (Lille, 1990).

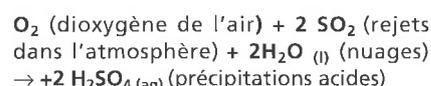
R : Les eaux de pluie sont naturellement acides ($pH = 5,7$) par suite de la dissolution de dioxyde de carbone atmosphérique. Le calcaire essentiellement formé de carbonate de calcium se dissout lentement suivant :



L'hydrogénocarbonate de calcium étant soluble, les cavités se forment donc du fait de la circulation des eaux courantes dans les fissures des terrains calcaires.

L'eau suintant des roches, où elle se trouve sous pression plus ou moins élevée, est donc chargée de dioxyde de carbone ($[CO_2] \text{ diss}$ est proportionnel à p_{CO_2} donc à p). En se retrouvant sous la pression atmosphérique, cette eau dégage du dioxyde de carbone, ce qui entraîne le dépôt de carbonate de calcium par déplacement de l'équilibre dans le sens 2 : il y a formation de stalactites et stalagmites. Les variations de température peuvent également intervenir de façon secondaire.

10 - On peut estimer que la réaction à l'origine du caractère polluant des pluies acides, apparu depuis l'industrialisation, est globalement représentée par l'équation suivante :



Si on considère qu'un ensemble d'usines rejette une tonne de dioxyde de soufre par jour, quelle masse d'acide sulfurique pourra retomber sous forme de pluies acides durant une année ? (Nice-Toulon 1989).

R : Les masses molaires de SO_2 et H_2SO_4 sont respectivement de 64 $g \cdot mol^{-1}$ et 98 $g \cdot mol^{-1}$. Une tonne de dioxyde de soufre entraîne la formation de 1 531 kg d'acide sulfurique. En admettant que ce complexe industriel fonctionne en permanence, soit 365 jours par an, il entraînera la formation dans l'atmosphère de 558,9 tonnes d'acide sulfurique. Cet exemple montre bien la nécessité de limiter au maximum les rejets de dioxyde de soufre dans l'atmosphère, ce qui est obtenu grâce à une réglementation très sévère.

11 - On a prélevé un litre d'eau dans un bassin de stockage d'une usine. On fournit à cet échantillon 0,07 g de dioxygène en le diluant dans un grand volume d'eau pure, saturé en ce gaz. Après cinq jours d'incubation à 20 °C, à l'abri de la lumière, cette quantité passe à la valeur de 0,002 g de dioxygène dissous. Rappelez la définition de la demande biochimique en oxygène "DBO₅" ; calculer la DBO₅ de cet échantillon. Sachant que l'on tolère le recyclage des eaux usées à condition que leur DBO₅ soit inférieure à 40 ppm, peut-on utiliser les eaux de ce bassin après traitement ? (Nice-Toulon, 1989).

R : Du fait de la présence de composés réducteurs, notamment d'origines orga-

nique et bactérienne, dans l'eau, une réaction d'oxydation biochimique s'effectue lentement (il convient de remarquer qu'il ne serait pas possible d'obtenir directement 0,07 g/L de dioxygène, puisque la solubilité à 20 °C est d'environ 8 mg/L. La norme a fixé à cinq jours d'intervalle les deux mesures des concentrations en dioxygène qui permettent de caractériser une eau quant à sa composition "biochimique" : la différence entre les deux mesures est la DBO₅. Pour le litre d'eau en cause, on trouve 0,070-0,002 = 0,068 g/L soit 68 ppm. Cette eau ne répond pas à la condition imposée d'avoir une DBO₅ comprise entre 15 et 40 ppm. Cette dernière valeur de 40 ppm est la valeur maximale définie par la norme pour la quantité de matières en suspension rejetées dans le milieu naturel, ou dans un réseau d'assainissement, sans passage par une station d'épuration.

II - L'eau et la vie. Les eaux minérales

1 - Quel est le besoin journalier d'un individu en eau ? (Toulouse, 1990).

R : 3 litres d'eau par jour sont nécessaires à un adulte ? Ils sont apportés par les boissons et les aliments.

2 - Quelle est la proportion d'eau d'un organisme humain ? Change-t-elle si l'individu est maigre ou obèse ? (Toulouse, 1990).

R : La proportion d'eau constituant le corps humain est pratiquement constante, égale à 70 % de la masse corporelle.

3 - Quels sont les principaux liquides d'un organisme humain qui renferment le plus d'eau ? (Toulouse, 1990).

R : Le sang, la lymphe, les larmes, la salive, les sucs digestifs, le liquide céphalorachidien sont autant de composants liquides du corps humain, leur composition est remarquablement constante. On les appelait autrefois "les humeurs".

4 - Les eaux que nous buvons contiennent chacune un soluté qui les caractérise. Appariez chaque soluté (s) à "l'eau" correspondante : eau sucrée (A), eau de vie (B), eau de Seltz (C), eau minérale (D) ; et pour les solutés (s) : éthanol (ou alcool "bon goût") (a), dioxyde de carbone (b), mélange d'anions et de cations (c), saccharose (d) (Toulouse, 1991).

R : A-d, B-a, C-b, D-c

5 - Appariez, comme dans la question précédente, la caractéristique usuelle (u) à chacune de ces eaux "qu'il ne faut pas boire" : eau précieuse (E), eau de Javel (F), eau régale (G), eau oxygénée (H) et pour (u) : désinfectante (e), solvant de l'or (f), désincrustant cutané (g), antiseptique (h) (Toulouse, 1991).

R : E-g, F-e, G-f, H-h

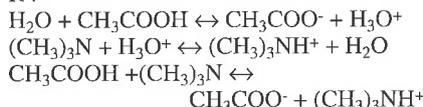
6 - Ecrire les formules chimiques des espèces suivantes, toxiques ou indésirables dans l'eau de consommation : ions nitrate, nitrite, ammonium, phosphate, cyanate ; le phénol, le chlorure de vinyle. (Caen, 1989).

R :



7 - Comme un poisson... dans l'eau". La plupart des poissons contiennent des amines volatiles, entres autres, la triméthylamine (CH₃)₃N dont l'odeur est désagréable. Cette odeur peut altérer le goût du poisson. Pour l'éliminer, on ajoute du vinaigre à l'eau de court-bouillon, lors de la cuisson ; les sels de triméthyl ammonium sont très solubles dans l'eau. Sachant que le vinaigre est essentiellement de l'acide éthanóique CH₃COOH de pK_a = 4,8 et que le couple (CH₃)₃NH⁺/(CH₃)₃N a pour pK_a = 9,9, écrire l'équation de la réaction possible entre l'acide éthanóique et la triméthylamine. En déduire le rôle du vinaigre ajouté. (Créteil, 1991).

R :



La triméthylamine, responsable de l'odeur désagréable passe en solution sous forme d'ion triméthylammonium au lieu de s'échapper dans l'atmosphère, au cours de l'ébullition.

8 - Rappeler la définition de la dureté d'une eau et du degré hydrotimétrique ; classer les trois eaux minérales suivantes par dureté croissante : Evian (9,8), Vittel (24), Volvic (3) en précisant l'intérêt d'une eau peu dure dans les usages domestiques courants. (Amiens, 1989).

R : La dureté totale d'une eau est donnée par la concentration en ions alcalino-terreux (essentiellement les ions Ca²⁺ et Mg²⁺). Cette concentration, notée N, est exprimée en millimoles.L⁻¹.

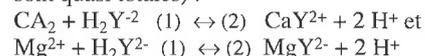
Le degré hydrotimétrique français °TH de cette eau est alors donné par : °TH = 10 N. (1°TH correspond à 10⁻⁴ mol/L d'ions Ca²⁺ et Mg²⁺).

Les eaux courantes ont des degré hydrotimétriques échelonnés entre 0 et 50. Quand une eau a un degré hydrotimétrique élevé (> 30), on dit qu'elle est "dure". L'inconvénient d'une eau dure est qu'elle produit, lors d'usages domestiques répétés (ustensiles de cuisine, canalisations), des dépôts calcaires. Par ailleurs, le savon n'y mousse pas.

Les trois eaux minérales (Evian, Vittel Volvic) sont peu dures, du fait de leurs origines géologiques, la moins dure étant l'eau de Volvic.

9 - Quel est le réactif employé pour mesurer la dureté d'une eau ? (Rouen, 1991).

R : Les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ sont dosés par une solution du sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) symbolisé par Na₂H₂Y selon les équilibres suivants (dans ce dosage, les réactions (1) sont quasi totales) :

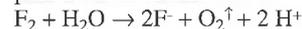


10 - Dans certains pays, on a "fluoré" l'eau potable afin de diminuer les caries dentaires parmi la population, la présence de fluor renforçant, estime-t-on, l'émail des dents. En tenant compte des données suivantes :

$$E^\circ_{\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-} = 2,87 \text{ V } E^\circ_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$$

Préciser s'il est possible de fluorer l'eau en y ajoutant directement du difluor, écrire l'équation bilan de la réaction qui intervient lorsque du difluor est introduit dans l'eau.

R : Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction montrent que le difluor décompose l'eau et la rend acide :



On introduit du fluorure de sodium essentiellement. Un autre agent de fluoration des eaux de consommation est le monofluorophosphate de sodium, de formule PO₃FNa₂. Leur mélange est également employé.

11 - Pour la ville de New York (8,2 millions d'habitants), la consommation annuelle d'eau de boisson par personne est de 6.10³ litres. Quelle masse de fluorure de sodium NaF, à 45 % en masse de fluor, faut-il ajouter pour donner à cette eau de consommation, une concentration en fluor égale à 1 ppm ? (Rouen, 1991).

R : Chaque habitant consomme annuellement 6,10/0,45 = 13,56 g de fluorure de sodium qui nécessite 111 tonnes pour toute la population new-yorkaise, annuellement.

12 - Sous quelle forme se trouve essentiellement présent l'élément azote dans l'eau potable ? Quelle est la teneur à ne pas dépasser ? (Strasbourg, 1991).

R : Les ions nitrates constituent la plus grande partie de l'azote présent dans l'eau, avec le diazote N₂ atmosphérique dissous. Les teneurs à ne pas dépasser, fixées réglementairement par le code de la santé publique (article L19, décret 89-3 du 3 janvier 1989) sont de 50 mg/L pour les nitrates, 0,10 mg/L pour les nitrites et 0,50 mg/L pour les ions ammonium. Le diazote se trouve dissous à 20 °C, à 15 mg/L, mais il n'a pas d'effet nocif sur l'organisme, par voie digestive.

13 - Rappeler la définition de la DCO. En quoi sa détermination est-elle importante ? (Strasbourg, 1991).

R : La demande chimique en oxygène (DCO) est la concentration massique, exprimée en mg/L, en dioxygène équivalente à la quantité d'oxydant (dichromate de potassium) consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'un

échantillon d'eau est traité avec cet oxydant dans des conditions définies (premier recueil, p. 50 et suivantes). Sa mesure permet de connaître la qualité d'une eau vis-à-vis des agents réducteurs qui y sont présents. Les normes fixent des valeurs à ne pas dépasser selon les usages domestiques ou industriels envisagés.

14 - Mots croisés chimiques : E comme EAU (Caen, 1991) (figure 7).

III - Pollution et épuration des eaux

Se reporter aux normes Afnor NF 90-103 de décembre 1975 et NF 90-101, octobre 1988 (cf. premier recueil) pour les définitions, qui sont par ailleurs rappelées dans les parties I et II précédentes.

La DCO est la concentration, exprimée en milligrammes par litre, d'oxygène équivalente à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension, lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant, dans des conditions définies (norme Afnor NF 90-101, octobre 1988).

1 - Pour une eau usée, la DCO égale la DBO ; que peut-on en conclure ? (Concours national, 1989).

R : L'intégralité de la pollution est d'origine biodégradable.

2 - Pour une eau usée donnée, la DCO est supérieure à la DBO ; que peut-on en conclure ? (Concours national, 1989).

R : Une partie de la pollution est d'origine chimique, ou non biodégradable.

3 - La pollution d'un cours d'eau prend souvent un aspect plus dramatique en été qu'en hiver, même à débit constant ; expliquer pourquoi (Concours national, 1989).

R : La solubilité du dioxygène diminue quand la température s'élève donc la dépollution naturelle est moins active, la demande d'oxygène provenant de la pollution porte donc davantage préjudice à la faune et à la flore aquatiques.

4 - Une eau insipide est-elle potable ? (Concours national, 1989).

R : Non, car elle ne contient pas de sels minéraux. Or, ces sels contribuent à lui donner une saveur et à la rendre non agressive vis-à-vis des conduites et canalisations ; ces deux qualités font partie des critères de potabilité d'une eau.

5 - Les agglomérations engendrent une eau polluée, transportée par le réseau d'égoût. Il convient de traiter cette eau polluée avant son rejet dans le milieu naturel : c'est ce rôle que remplissent les stations d'épuration des

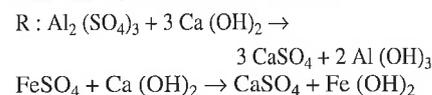
eaux. Après avoir mesuré la pollution devant être prise en charge par la station d'épuration, ce qui détermine la "charge polluante" puis le dimensionnement à donner à la station, deux étapes essentielles sont mises en œuvre.

Le traitement primaire vise à débarrasser l'eau de ses matières en suspension, d'abord par décantation, puis par ajout de produits chimiques, ce qui provoque la formation d'un "floc" qui sera lui aussi extrait par décantation. Le floc est le rassemblement des particules colloïdales et en suspension.

Le traitement secondaire consiste à oxyder, par brassage d'air et par bactéries, les polluants générant la DBO de l'eau. Ceci conduit à "concentrer" la pollution sous forme d'une boue qui après divers traitements (épaississement, stabilisation) peut être soit incinérée, soit utilisée comme engrais. L'eau est alors débarrassée de la majeure partie de ses substances polluantes, elle est rejetée dans le milieu naturel sans inconvénient.

On utilise, pour constituer le "floc", la réaction soit du sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, soit du sulfate ferreux $FeSO_4$ sur de la chaux $Ca(OH)_2$.

Ecrire les équations de ces réactions.



14 - Mots croisés chimiques : E comme EAU.

1. Cette eau contient l'ion hypochlorite

2. Qualifie une eau qui contient des ions Ca^{2+} et Mg^{2+}

3. Mélange de HNO_3 et de HCl qui peut dissoudre l'or

4. Rôle joué par l'eau pour de nombreux composés

5. Qualifie les propriétés acides et basiques de l'eau

6. Addition d'eau

7. Rôle joué par l'eau dans la réaction $F_2 + H_2O \rightleftharpoons 2F^- + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$

8. Peut qualifier la réaction $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

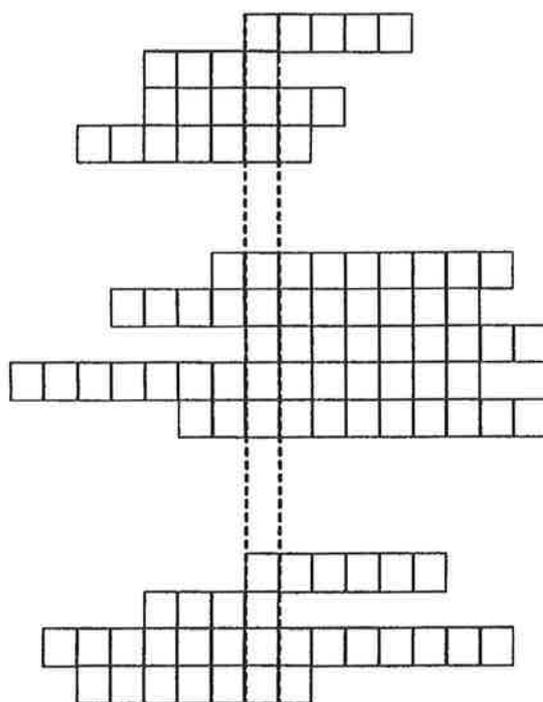
9. Méthode permettant, à partir de l'eau, d'obtenir H_2 à la cathode

10. Dans cette eau le deutérium remplace l'hydrogène

11. Rôle joué par l'eau dans la réaction $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

12. Phénomène provoqué dans les eaux calmes riches en sels nutritifs (NO_3^- , PO_4^{3-})

13. Rôle joué par l'eau dans la réaction $Na + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H_2$



Le dernier prix NOBEL français de Chimie

Caen 1991

Réponse :

- | | |
|----|----------------|
| 1 | JAVEL |
| 2 | DURE |
| 3 | REGALE |
| 4 | SOLVANT |
| 5 | AMPHOLYTE |
| 6 | HYDRATATION |
| 7 | REDUCTEUR |
| 8 | NEUTRALISATION |
| 9 | ELECTROLYSE |
| 10 | LOURDE |
| 11 | BASE |
| 12 | EUTROPHISATION |
| 13 | OXYDANT |

Figure 7 - Mots croisés chimiques : E comme Eau (question n° 14 et sa réponse).

IV - L'atmosphère. L'air et ses constituants

Voici la composition en volumes de l'atmosphère terrestre actuelle, hors vapeur d'eau. Les concentrations de cette dernière sont éminemment variables, tout en restant comprises entre quelques ppm et 1 % :

Gaz principaux

N ₂	78,084 %	Ar	0,934 %
O ₂	20,948 %	CO ₂	340 ppm

Gaz rares

Ne	18 ppm	Kr	1 ppm
----	--------	----	-------

He 5 ppm

Éléments traces

CH ₄	2 ppm	NH ₃	4 ppb
-----------------	-------	-----------------	-------

H ₂	0,5 ppm	NO ₂	1 ppb
----------------	---------	-----------------	-------

N ₂ O	0,3 ppm	SO ₂	1 ppb
------------------	---------	-----------------	-------

CO	0,5 à 0,2 ppm	H ₂ S	0,05ppb
----	---------------	------------------	---------

O ₃	0,02 à 10 ppm		
----------------	---------------	--	--

La troposphère limitée supérieurement par tropopause (17 km d'altitude à l'équateur, 8 km aux pôles) présente une décroissance thermique d'environ 6,5 °C par kilomètre vertical. La stratosphère la surmonte jusqu'à environ 50 km d'altitude, la température remontant lentement jusqu'à atteindre 0 °C : le dégagement de chaleur y provient essentiellement de l'absorption du rayonnement ultraviolet d'origine solaire par l'ozone stratosphérique. Au-delà de cette altitude se succèdent la mésosphère (jusqu'à environ 85 km d'altitude) puis la thermosphère à l'intérieur de laquelle l'absorption du rayonnement ultraviolet d'origine solaire permet à la température d'atteindre plusieurs centaines de °C, selon l'activité solaire, jusqu'à environ 600 à 800 km. Dans cette dernière zone, la température ainsi définie résulte des calculs effectués à partir des résultats de la théorie cinétique des gaz. En effet, la raréfaction des molécules y est telle que leur libre parcours moyen devient très important (plusieurs dizaines de kilomètres ou davantage). La température ne peut alors s'exprimer qu'en fonction de la vitesse des particules, laquelle varie brusquement lors d'un choc avec une autre particule. La capacité thermique d'un tel gaz raréfié est nulle.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/kg}$$

$$1 \text{ ppmv} = 1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$$

$$1 \text{ ppb} = 1 \text{ } \mu\text{g/kg}$$

$$1 \text{ ppbv} = 1 \text{ mm}^3/\text{m}^3$$

1 - La diazote et le dioxygène réagissent-ils facilement l'un avec l'autre ? Indiquez

une observation justifiant la réponse (*Concours national, 1989*).

R : Ils coexistent dans l'atmosphère, ce qui montre l'absence de réactivité l'un sur l'autre dans les conditions habituelles. Cependant, lors des orages, ils peuvent réagir en donnant du monoxyde d'azote qui s'oxyde en dioxyde d'azote, puis en acide nitrique.

2 - Quels sont les gaz, dans la liste suivante, présents dans l'atmosphère à des proportions supérieures à 2.10⁻⁴ : He, H₂, Xe, Ar, CH₄, Kr, Ne, CO₂, CO ? (*Toulouse, 1991*).

R : Ar, CO₂

3 - Écrire les équations bilan de la formation de monoxyde d'azote sous l'action des éclairs orageux, puis de son oxydation en dioxyde d'azote et acide nitrique (*Concours national, 1989*).

R : N₂ + O₂ → 2 NO (1) puis 2 NO + O₂ → 2 NO₂ (2) et enfin 4 NO₂ + 2 H₂O + O₂ → 4 HNO₃

4 - La masse annuelle d'acide nitrique ainsi apportée par les pluies sur le territoire français métropolitain (550 000 km²) est de 3,85.10⁵ tonnes en tenant compte de toutes les sources d'acide nitrique. Calculer la masse moyenne d'azote apportée annuellement par ces pluies nitriques, à l'hectare (*Concours national, 1989*).

R : 7 kilogrammes à l'hectare, chaque année.

5 - La teneur atmosphérique en dioxyde de carbone était de 275 ppm au début du XIX^e siècle. Que signifie ppm ? (*Lyon, 1989*).

R : Partie par million, soit un millionième en masse

6 - La teneur atmosphérique actuelle en dioxyde de carbone est 345 ppm. Quelles sont les causes et les conséquences de cet accroissement ? (*Lyon, 1989 ; Rouen, 1990*).

R : L'activité volcanique constitue une cause importante de l'accroissement de cette teneur en dioxyde de carbone. S'y ajoute depuis un demi-siècle l'activité humaine (moteurs à combustion interne, rejets industriels, chauffage domestique).

L'effet de serre produit un réchauffement général de la basse atmosphère et de la surface du sol. Le phénomène physique de l'effet de serre consisterait en une transparence des gaz atmosphériques à un certain nombre de bandes de fréquences des rayonnements électromagnétiques en provenance du soleil (visible, infrarouge et ultraviolet), mais la réémission par le sol terrestre et la surface des océans vers le ciel entraîne un déplacement des longueurs d'onde des rayonnements vers des valeurs où le dioxyde de carbone et certains autres gaz (méthane, monoxyde d'azote, certains chlorofluorocarbones) sont opaques. Il faut cependant rappeler que le composé le plus opaque et le plus fréquent, bien qu'en teneurs très variables,

est l'eau (vapeur d'eau, nuages et brouillard...). L'énergie solaire retenue ou absorbée du fait de cet effet de serre (effet additionnel par rapport à la simple absorption par le sol) est une fonction croissante des teneurs en CO₂ (pour 55 %) en CH₄ (pour 15 %), en NO₂ (pour 6 %), en CFC et autres gaz (pour 24 %) et évidemment de l'eau présente dans l'atmosphère (une nuit claire est plus froide qu'une nuit caractérisée par un épais manteau nuageux).

7 - Quels sont les facteurs météorologiques (localisés dans la troposphère) propices aux pointes de pollution atmosphériques ? (*Lyon, 1989*).

R : Régime anticyclonique avec vent très faible et inversion de température : cette conjonction de facteurs favorise la stagnation de la basse couche d'air et la concentration des agents polluants d'origine domestique et industrielle.

8 - 1 m³ d'air contient 330 cm³ de dioxyde de carbone. Exprimer la teneur de l'air en dioxyde de carbone, valeur en ppm, puis en mg.kg⁻¹ (*Lille, 1989 ; Rouen, 1990*).

R : 330 cm³ de dioxyde de carbone ont une masse m = 44 x 330/24 000 = 0,605 g. La masse d'un mètre cube d'air étant égale à 1,293 kg, il en résulte que la teneur demandée est de 468 mg/kg. En volume, on trouve 330 cm³/m³, soit 330 ppmv (la question 6 et l'introduction indiquent une valeur moyenne sur toute l'atmosphère égale à 340 ppm).

9 - Citer 4 polluants parmi les plus nocifs pour l'environnement, rejetés dans l'atmosphère dans les zones urbanisées et industrialisées (*Paris, 1989 ; Rouen, 1990*).

R : SO₂, NO₂, CO, CO₂

10 - La proportion de dioxyde de carbone dans l'air reste sensiblement constante au fil des années, malgré l'important dégagement de ce gaz lors des combustions du charbon et des hydrocarbures. Expliquer pourquoi. (*Champagne-Ardenne, 1989*).

R : Le volume de l'atmosphère est très grand, d'où un effet de dilution important. De plus, la dissolution du dioxyde de carbone dans les eaux (nuages, cours d'eau, océans...) est proportionnelle à la concentration de ce gaz, ce qui tend à réguler les variations de la teneur du dioxyde de carbone atmosphérique, d'autant plus que sa densité relative par rapport à l'air (d = 1,5) a tendance à le maintenir près du sol (le phénomène de la "grotte du chien" est bien connu).

11 - Quels sont les principaux polluants émis par les moteurs à combustion interne utilisant de l'essence ? (*Mulhouse, 1990*).

R : CO, CO₂, Pb, C_nH_{2n+2}

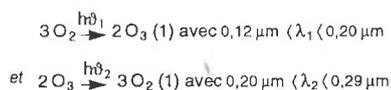
12 - Citer trois fonctions remplies par les pots d'échappement catalytiques ? (*Mulhouse, 1990*).

R : Les pots d'échappement catalytiques contiennent du platine favorisant la conversion

du monoxyde de carbone CO en dioxyde, l'oxydation des hydrocarbures incomplètement brûlés et réduit partiellement les oxydes d'azote en diazote.

13. Au pôle Sud, la couche d'ozone localisée entre 15 et 25 km d'altitude joue un rôle fondamental dans la protection de la vie animale terrestre. Expliquer en quoi consiste ce rôle ? (Paris, 1989 ; Toulouse 1991).

R : Cette couche disperse et fractionne le rayonnement ultraviolet solaire, éliminant ainsi quasiment les rayons UV les plus "durs" (de très courte longueur d'onde). Le mécanisme de cette action est le suivant : la molécule d'ozone, activée par les rayons UV de courtes longueurs d'onde ($0,12 \mu\text{m}$ à $0,29 \mu\text{m}$) se rompt en une molécule de dioxygène et un atome libre d'oxygène qui se recombine rapidement, selon l'équilibre (1) (2) :



d'où le bilan de l'équilibre.

Des mécanismes régulateurs faisant intervenir d'autres espèces chimiques plus ou moins stables (NO_x , ClO_x ...) maintiennent un niveau faible mais suffisant de 4 à 8 ppm d'ozone dans la stratosphère. L'efficacité de la couche d'ozone est telle qu'elle absorbe presque tous les photons UV émis par le soleil qui risqueraient de détruire les cellules vivantes, au sol, par échauffement excessif dû aux réactions qui s'y produiraient.

14 - Dans quelle partie de l'atmosphère (troposphère, stratosphère, mésosphère, ionosphère), la concentration d'ozone est-elle maximale ? (Paris, 1989 ; Toulouse, 1991).

R : La stratosphère

15 - La formule de l'ozone (O_3) a été obtenue historiquement par Soret (travaux de 1865 à 1870). Traitant un volume v_{cm^3} de dioxygène contenant un peu d'ozone par un excès d'essence de cannelle, Soret obtenait une diminution de volume v'_{cm^3} (aux mêmes pression et température). Ce même volume v de mélange gazeux initial, chauffé à 250°C , puis ramené aux conditions initiales de température et de pression, augmentait de $v'/2$. Montrer que les résultats de cette expérience justifient la formule O_3 , en admettant la fixation totale et sélective de l'ozone par l'essence de cannelle et sa décomposition totale en dioxygène à 250°C . (Concours national, 1989).

R : Le mélange gazeux initial contient v'_{cm^3} d'ozone et $(v-v')_{\text{cm}^3}$ de dioxygène. Après avoir été chauffé à 250°C , l'ozone s'est décomposé en dioxygène, ce qui, ramené aux conditions initiales, fournit un volume égal à $v-v' + 1,5 v' = v + v'/2$, si l'on admet la formule O_3 .

16 - Quelle est la densité de l'ozone par rapport à l'air ? (Concours national, 1989 ; Toulouse, 1991)

R : $d = 48/28,9$ soit 1,66.

17 - A quand remontent les premières recherches concernant l'influence de divers polluants sur la couche d'ozone stratosphérique ? (Concours national, 1989).

R : Ces premières recherches accompagnèrent les débuts du développement de l'aviation supersonique commerciale (1970), lors de la mise au point de l'avion franco-britannique "Concorde". Les mesures furent effectuées par ballons-sondes et satellites (consulter la revue *Air et Cosmos*, n° 547, octobre 1974).

On découvrit que l'ozone est produit à 30 km d'altitude, là où la photochimie est active. Par ailleurs, c'est la synthèse photochimique et catalytique des oxydes d'azote NO qui conduit à la destruction de l'ozone : la demi-vie de l'ozone est de l'ordre de 24 heures à 40 km d'altitude et de plusieurs années à 20 km.

Les avions supersoniques commerciaux Concorde ou Tupolev 144 volent en vitesse de croisière entre 15 et 17 km d'altitude.

18 - Indispensable à la vie sur Terre, l'ozone assure trois fonctions principales. Lesquelles ? (Concours national, 1989).

R : La couche d'ozone intercepte les rayons UV dangereux pour la vie, participe ainsi au réchauffement de l'atmosphère, contribue à l'équilibre thermique de la surface terrestre.

L'ozone est à l'origine de la formation du peroxyde de dihydrogène H_2O_2 qui, en solution dans les nuages, réagit avec le dioxyde de soufre. L'ozone réagit également avec le dioxyde d'azote pour former l'acide nitrique.

Ecrire les équations bilan de ces réactions. (Concours national, 1989).

