

EX 14

Les piscines naturelles ont une structure de construction habituelle mais, contrairement aux piscines classiques, l'eau ne subit pas de traitement chimique. Le système de filtration est assuré par une zone réservée à la végétation, dont la surface est au moins égale à la zone de baignade pour un meilleur équilibre écologique.

La technique de traitement de l'eau de piscine naturelle utilise les bactéries présentes dans le système racinaire des plantes pour épurer l'eau ; il s'agit d'une phyto-épuration. Les espèces végétales sont ainsi soigneusement sélectionnées pour absorber des polluants tels que les ions nitrate et phosphate. Une pompe de circulation assure le déplacement de l'eau à travers la zone de filtration naturelle.

Schéma d'un système de phyto-épuration

On se propose de tester l'efficacité d'un système de phyto-épuration de ce type, en réalisant un dosage de l'azote total de la matière organique contenue dans les eaux épurées à la sortie du dernier bassin.

On prélève un échantillon d'eau de volume $V_{ech} = 20,0$ mL à la sortie du dernier bassin et on met en œuvre le protocole de dosage de l'azote total par la méthode de Kjeldahl. Le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence est $V_E = 10,3$ mL.

Protocole simplifié de dosage de l'azote total Kjeldahl

Minéralisation :

La transformation chimique se fait à une température de 421°C en présence de sulfate de cuivre avec un excès d'acide sulfurique. L'azote contenu dans la matière organique test dégradé sous forme d'ions ammonium NH_4^+ .

Distillation :

Un excès de soude est introduit dans le mélange obtenu après minéralisation pour amener le pH de la solution à 12 et transformer les ions ammonium NH_4^+ en molécules d'ammoniac NH_3 , qui sont entraînées par la vapeur d'eau lors d'une distillation.

Titration :

Le titrage de l'ammoniac NH_3 présent dans le distillat est réalisé par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), de concentration molaire C_{ac} égale à $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, jusqu'au virage d'un indicateur coloré bien choisi

Données :

- Numéros et masses molaires atomiques de quelques atomes :

	H	N	O
Z	1	7	8
M (g.mol ⁻¹)	1	14	16

- pKa de quelques couples acido-basiques à 25°C :

H₂O / HO⁻ : 14

H₃O⁺ / H₂O : 0

NH₄⁺ / NH₃ : 9,2

- Zones de virage de quelques indicateurs colorés :

Indicateur	pKa	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de méthyle	3,7	rouge	3,2 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	4,4	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Rouge de méthyle	5,1	jaune	4,8 – 6,0	rouge
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge de phénol	7,9	jaune	6,8 – 8,4	rouge
Phénolphtaléine	9,4	incolore	8,2 – 10,0	violet

Normes européennes de rejets pour les eaux

résiduelles : Matière en suspension (MES) < 35 mg.L⁻¹

1

Demande chimique en oxygène (DCO) < 125 mg d'oxygène dissous

Demande biologique en oxygène sous 5 jours (DBO5) < 25 mg d'oxygène dissous
au bout de 5 jours

L'azote total Kjeldahl (NtK) : masse totale d'azote N < 20 mg.L⁻¹

1) Quelle propriété les transformations chimiques mises en jeu dans la méthode de Kjeldahl doivent-elles toutes avoir pour que l'on puisse doser l'intégralité de l'azote présent dans l'échantillon ?

Les transformations doivent être totales pour que tout l'azote soit bien dosé.

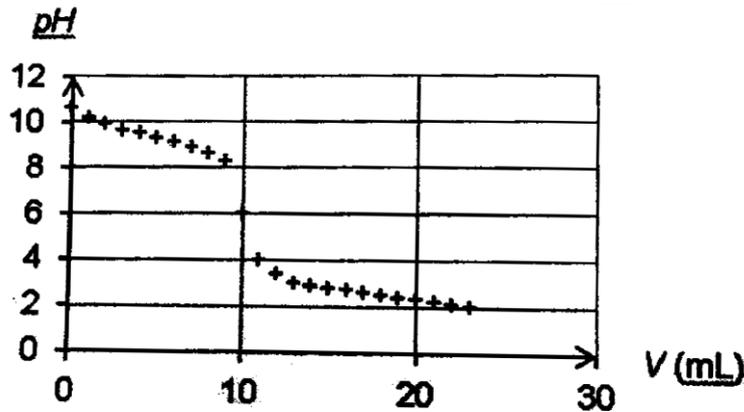
2) Justifier le fait que NH₄⁺ et NH₃ forment un couple acide-base et préciser quelle est la forme acide et quelle est la forme basique.

Il faut céder un proton H⁺ pour passer de l'acide NH₄⁺ à la base NH₃

3) Lors de l'étape de distillation du protocole simplifié de dosage de l'azote total Kjeldahl, pourquoi un pH égal à 8 pourrait-il ne pas convenir ?

Pour faire le titrage de l'ammoniac NH₃ présent dans le distillat, il ne faut plus d'ions NH₄⁺. Si le pH = 8 < pK_a = 9,2 alors c'est la forme acide NH₄⁺ qui prédomine. Le pH ne convient pas

4) Le suivi pH-métrique du titrage de l'ammoniac par l'acide chlorhydrique dans des conditions analoges, conduit au tracé du graphe représenté ci-dessous.



4.1. Quelle est l'espèce majoritaire dans le bécher au début du titrage ?
Même question à la fin du titrage.

Au début du titrage $\text{pH} = 11 > \text{p}K_a = 9,2$ alors c'est la **forme basique NH_3** qui prédomine

A la fin du titrage $\text{pH} = 2 < \text{p}K_a = 9,2$ alors c'est la **forme acide NH_4^+** qui prédomine

4.2. En déduire l'équation de la réaction chimique support du titrage.



Rq : flèche simple car la réaction de titrage doit être totale.

4.3. Citer un indicateur coloré à utiliser dans la méthode de Kjeldahl. Justifier.

L'indicateur adéquat doit contenir le **pH à l'équivalence dans sa zone de virage**.

Ici la solution à l'équivalence est de 6. Il faut donc utiliser du **bleu de bromothymol** ou du **rouge de méthyle**.

5) L'eau résiduaire est-elle conforme aux normes européennes en ce qui concerne l'azote total Kjeldahl ?

A l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.

$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

$$[\text{NH}_3] \times V_{\text{ech}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V_E$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times V_E}{V_{\text{ech}}}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{2 \times 10^{-3} \times 10,3}{20} = 1,03 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en masse d'azote par litre est :

$$m_{\text{azote}} = n_{\text{azote}} \times M_{\text{azote}}$$

$$m_{\text{azote}} = n_{\text{ammoniac}} \times M_{\text{azote}}$$

$$m_{\text{azote}} = [\text{NH}_3] \times V \times M_{\text{azote}}$$

$$m_{\text{azote}} = 1,03 \times 10^{-3} \times 1 \times 14 = 14 \times 10^{-3} = 14 \text{ mg.L}^{-1}$$

$14 \text{ mg.L}^{-1} < 20 \text{ mg.L}^{-1}$ donc conforme aux normes européennes