

2C5141

Ecole Normale Supérieure de Cachan

SECOND CONCOURS –ADMISSION EN CYCLE MASTER CHIMIE

Session 2015

Épreuve de Chimie-Physique

Durée : 3 heures

« Aucun document n'est autorisé »

L'usage de calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé selon la circulaire n°99018 du 1^{er} février 1999. De plus, une seule calculatrice est admise sur la table, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Epreuve de Chimie Physique

Epreuve de Physico-chimie (3h)

Traitements physico-chimiques et biologiques des eaux résiduaires industrielles

« L'eau est source de vie », a-t-on coutume de dire. Elle est aussi importante dans la vie de l'économie humaine. L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. L'eau est une molécule simple mais elle possède un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques ; elle peut être utilisée comme solvant, agent de lavage (traitement de surface), élément de refroidissement (centrale nucléaire) ou élément de chauffage dans les chaudières et les turbines. Pour l'industriel, l'eau peut également être utilisée comme matière première (cosmétiques). Ces propriétés expliquent pourquoi l'eau est impliquée dans toutes les grandes activités industrielles ; les usines utilisent l'eau de manière répétée au cours des stades successifs de la chaîne de fabrication.

Pour la plupart des techniques et opérations de fabrication, l'eau entre en contact avec des matières premières minérales ou organiques. Elle les dissout partiellement, voire totalement ou les entraîne à l'état de suspensions colloïdales.

Après son utilisation, l'eau polluée doit être épurée avant d'être rejetée dans le milieu naturel afin de respecter les spécifications requises pour l'autorisation de rejet en milieu naturel.

Afin de concevoir une chaîne de traitement adaptée, il est nécessaire d'identifier et de quantifier les différents polluants que renferment les eaux résiduaires industrielles (ERI).

Aucun document n'est autorisé

L'usage des calculatrices électroniques de poche à alimentation autonome, non imprimantes et sans document d'accompagnement, est autorisé selon la circulaire n°99 018 du 1^{er} février 1999. De plus, une seule calculatrice est admise sur la table, et aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

Données

☐ **Masse volumique** : $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg.L}^{-1}$

☐ **Constante des gaz parfaits** : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

☐ **Numéro atomique** : $Z(\text{Fe}) = 26$.

☐ **Données thermodynamiques à 25°C :**

$$pK_{a1}(\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$$

$$pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

$$pK_s(\text{CaCO}_3) = 8,35$$

$$pK_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 33$$

$$\text{Constante de formation globale du complexe } \text{Al}(\text{OH})_4^- : \beta_4 = 2.10^{33}$$

$$\text{Produit ionique de l'eau} : K_e = 10^{-14}$$

☐ **Conversions**

*Les titres sont souvent exprimés en degrés français °F tel que **1°F = 0,2 meq.L⁻¹** (milliéquivalent de charge électrique par litre).*

Pour un ions M^{Z+} la concentration en meq.L⁻¹ se déduit de la concentration en mmol.L⁻¹ par : $C(\text{meq.L}^{-1}) = Z \times C(\text{mmol.L}^{-1})$.

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

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

☐ **Masses molaires des éléments en g.mol⁻¹ :**

H	C	N	O	Al	S	Cl	Ca	Cd	Pb
---	---	---	---	----	---	----	----	----	----

1	12	14	16	27,0	32,1	35,5	40,0	112,4	207,2
---	----	----	----	------	------	------	------	-------	-------

❑ **Potentiers standards :**

$$E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = + 1,23 \text{ V/ESH}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V/ESH}$$

$$E^{\circ}(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_{(l)}) = + 450 \text{ mV/ESH}$$

$$E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = + 1,23 \text{ V/ESH}$$

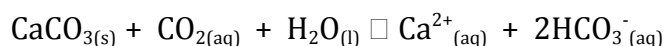
$$E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = + 0,69 \text{ V/ESH}$$

$$E^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = + 0,69 \text{ V/ESH}$$

I. Caractérisation et composition d'une eau polluée

I.1. Equilibre calco-carbonique.

Dans les eaux naturelles, le carbonate de calcium, très peu soluble est en équilibre avec le gaz carbonique dissous (gaz carbonique « libre ») et l'hydrogénate de calcium soluble. Cet équilibre, désigné par équilibre calco-carbonique, dépend des équilibres de dissociation de l'acide carbonique, du produit de solubilité du carbonate de calcium, du pH, du titre alcalimétrique et de la température. Il peut être schématisé par :



Si la concentration en dioxyde de carbone augmente, le carbonate de calcium se dissout jusqu'à l'état d'équilibre, l'eau est dite agressive ou corrosive.

Si la concentration en dioxyde de carbone diminue, il y a précipitation du carbonate de calcium, l'eau est dite incrustante ou entartrante.

*On caractérise la dureté ou l'agressivité d'une eau naturelle par son Titre Alcalimétrique Complet (**TAC**) et sa dureté calcique (**DC**).*

La dureté calcique évalue la concentration en ions calcium d'une eau.

Le Titre Alcalimétrique Complet mesure la capacité d'une eau à neutraliser les acides. Le TAC correspond à la teneur en ions HO^- , HCO_3^- , et CO_3^{2-} :

$$\text{TAC} = [\text{HO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \text{ en mmol/L}$$

Il est obtenu en dosant 100 mL d'un échantillon d'eau avec une solution d'acide chlorhydrique à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'hélianthine (virage du rouge à l'orange : 3,1 –

4,4) ou du vert de bromocrésol (virage du jaune au bleu : 3,8 – 5,4) comme indicateur coloré.

Ces deux grandeurs s'expriment en ppm de CaCO_3 .

Le PH, le TAC et la DC sont étroitement liés. Différents indices ont été proposés pour déterminer si une eau est agressive ou dure, dont l'indice de Langelier, publié en 1936, qui mesure la différence entre le pH initial d'une eau et le pH de saturation d'une eau en CaCO_3 (pH_s) :

$$IL = \text{pH} - \text{pH}_s$$

Si l'indice de Langelier est positif, l'eau est qualifiée de dure. Si IL est négatif, l'eau est agressive.

On s'intéresse à la qualité d'une eau dont la mesure du pH donne une valeur de 7,6. Le TAC et la DC de cette eau valent respectivement 60 ppm et 50 ppm de CaCO_3 .

- I.1.1. Justifier pourquoi, dans le cas présent, le TAC peut être assimilé à la concentration en ions hydrogénocarbonates.
- I.1.2. Montrer qu'une simple mesure du volume équivalent en mL, lors du dosage de 100 mL d'eau par une solution d'acide chlorhydrique à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, en présence de vert de bromocrésol, donne une mesure directe du TAC en degré français °F.
- I.1.3. Faire un schéma légendé du montage expérimental pour réaliser ce titrage. Préciser la nature et le rôle des électrodes utilisées.
- I.1.4. Donner les valeurs des concentrations en ions Ca^{2+} et HCO_3^- en mol.L^{-1} présents dans un échantillon d'eau présentant une dureté calcique de 50 ppm et un titre alcalimétrique total de 60 ppm.
- I.1.5. Montrer que le pH de saturation s'exprime comme :

$$\text{pH}_s = \text{p}K_{a_2} - \text{p}K_{s(\text{CaCO}_3)} + 9,70 - \log_{10} \text{TAC} - \log_{10} \text{DC}$$

Avec TAC et DC en ppm.

- I.1.6. Calculer l'indice de saturation de Langelier de l'échantillon d'eau étudié. Conclure.
- I.1.7. Montrer, par des considérations thermodynamiques, que l'eau de piscine n'est pas saturée et favorise la dissolution du carbonate de sodium, comme prévue par l'indice de Langelier.

I.2. Pollution organique.

La pollution organique, la mieux connue, est un problème relativement ancien et largement étudié. C'est peut-être la forme de pollution la mieux contrôlée actuellement.

Bon nombre de rejets industriels, en particulier, ceux issus de l'industrie agroalimentaire, renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consommera l'oxygène dissous dans le cours d'eau entraînant la mort des poissons par asphyxie et le développement (par le dépôt des matières organiques au fond des rivières) de fermentations anaérobies génératrices de nuisances olfactives.

Il faut considérer qu'une eau de surface polluée par des matières organiques arrive à la suite de transformations physiques, chimiques et biologiques à se débarrasser spontanément des éléments nocifs qu'elle contient. C'est le phénomène de l'autoépuration qui parvient à préserver le milieu tant que la pollution demeure en dessous d'un seuil critique.

Le dioxygène dissout dans l'eau joue un rôle primordial dans cette épuration spontanée. La charge de pollution organique d'une eau est fonction de la demande de dioxygène que le milieu exerce afin d'oxyder et donc de minéraliser ces matières organiques.

La Demande Chimique d'Oxygène (DCO) caractérise l'ensemble de la charge organique, qu'elle soit ou non biodégradable.

La **DCO** s'exprime en $\text{mg}_{\text{O}_2} / \text{L}$. Elle correspond à la masse du dioxygène (exprimée en mg) dissous dans l'eau, nécessaire à l'oxydation ultime de cette molécule organique par litre de solution.

Les normes Européennes de rejet impose une **DCO** inférieure à $125 \text{ mg}_{\text{O}_2} / \text{L}$.

L'une des méthodes utilisées pour déterminer la **DCO** d'une solution est basée sur l'oxydation de l'espèce organique par un excès d'ions dichromate. On ajoute la solution d'ions dichromate à un prélèvement de la solution à doser. Lorsque la réaction d'oxydation est terminée, on dose l'excès de réactif par une solution de Fe(II) de concentration connue, en présence de ferroïne comme indicateur coloré (elle vire du bleu vert au brun rouge en présence de fer ferreux). Tout ce protocole est réalisé à l'aide d'une verrerie de micro-chimie afin d'utiliser la plus faible quantité possible de réactifs.

I.2.1. Ecrire les demi-équations électroniques des couples ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) et ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$) en milieu acide. En déduire le facteur de proportionnalité existant entre les quantités de matière des oxydants O_2 et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ nécessaire pour dégrader une même quantité de polluant organique.

I.2.2. Exprimer la **DCO** d'une solution en fonction de la quantité de matière en ions dichromate $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ réellement utilisée dans la première étape, du volume du prélèvement V_p de cette solution et de la masse molaire de O_2 .

I.2.3. Définir la notion de dosage en retour.

On veut déterminer la **DCO** d'une eau. Le protocole précise de prélever 2,00 mL de cette solution à laquelle on ajoute 2,00 mL de solution d'ions dichromate de concentration $C_1 = 4,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. La solution d'ions fer(II), utilisée pour doser l'excès de réactif est une solution de sel de Mohr de concentration $C_2 = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

I.2.4. Donner l'équation de la réaction de dosage des ions dichromate par les ions fer(II). Calculer sa constante d'équilibre.

I.2.5. La solution de Fer (II) utilisée est préparée à partir de sels de Mohr (sulfate de fer(II) et d'ammonium). En effet, la conservation des solutions de fer (II) au laboratoire avec un titre stable est difficile. Le vieillissement de ces solutions peut se traduire par l'apparition d'un léger trouble jaune-orangé. A quelle espèce peut-on attribuer ce trouble orangé ? En s'appuyant sur le diagramme E-pH du fer (**figure 1**), comment cette espèce a-t-elle pu se former ? Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

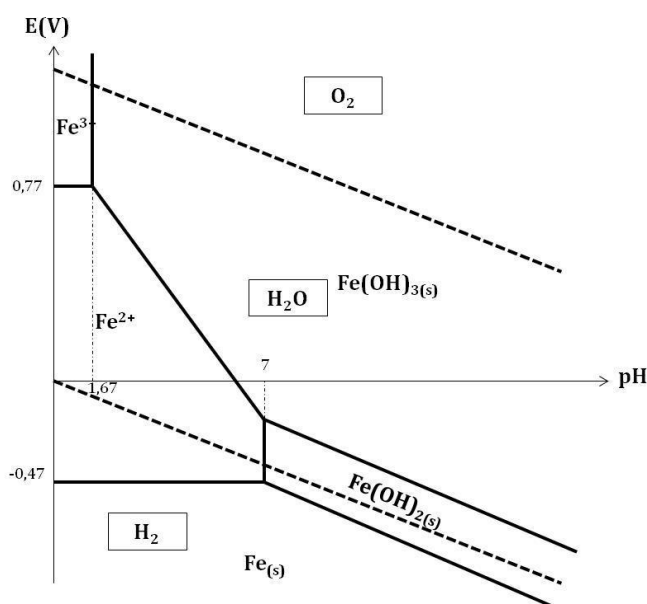


Figure 1 : Diagramme E-pH du fer (trait plein) superposé au diagramme de l'eau (tirets).

I.2.6. Sachant que le volume équivalent de ce dosage est de 28 mL, calculer la **DCO** de cet échantillon d'eau. Conclure

I.3. Les nitrates et les nitrites – Effet néfaste sur l'organisme : La méthémoglobinémie

Les nitrates ne sont pas dangereux à dose physiologique tant qu'ils sont sous cette forme, ils ont une toxicité indirecte. Le danger vient des nitrites et autres composés formés à partir des nitrates qui eux ont une toxicité directe. La méthémoglobinémie est l'effet le plus anciennement connu, et sûrement le seul scientifiquement prouvé, des nitrates. La

méthémoglobine est une forme d'hémoglobine qui ne permet pas le transport d'oxygène. Chez un individu normal, environ 0,8 % de l'hémoglobine se trouve sous forme de méthémoglobine. La méthémoglobinémie correspond à l'accumulation anormale de méthémoglobine, lorsqu'elle est trop importante, le transport de l'oxygène ne se fait plus correctement avec des conséquences plus ou moins graves. Les symptômes de cette maladie apparaissent lorsque le taux de méthémoglobine atteint 10 % avec les premiers signes de cyanose (coloration bleue de la peau). Lorsque la méthémoglobine dépasse 20 %, des signes plus sérieux se font jour, comme des maux de tête, vertiges, tachycardie, asthénie... Des troubles de conscience et des signes neurologiques suivent au-delà de 60 % et, à partir de 70 %, l'intoxication peut-être mortelle.

Les nitrites transforment le fer ferreux (Fe^{2+}) du sang en fer ferrique (Fe^{3+}) et l'hémoglobine devient incapable de transporter l'oxygène. Il s'agit d'une oxydation de l'hémoglobine en méthémoglobine.

Le site actif des protéines hémoglobines est constitué d'une protoporphyrine IX de fer appelée hème (**figure 2**). Le fer au degré d'oxydation (+II) y est complexé selon un plan équatorial à quatre atomes d'azote d'un ligand porphyrine; une position axiale (selon l'axe z) est occupée par un atome d'azote d'un résidu Histidine; la deuxième position axiale est vacante ou occupée par une molécule de dioxygène (**figure 3**). Dans le premier cas le fer est au sein d'un complexe pyramide à base carrée. La fixation de O_2 transforme le complexe en complexe octaédrique ML_6 . Le fer (II) est « haut spin » dans le complexe ML_5 .

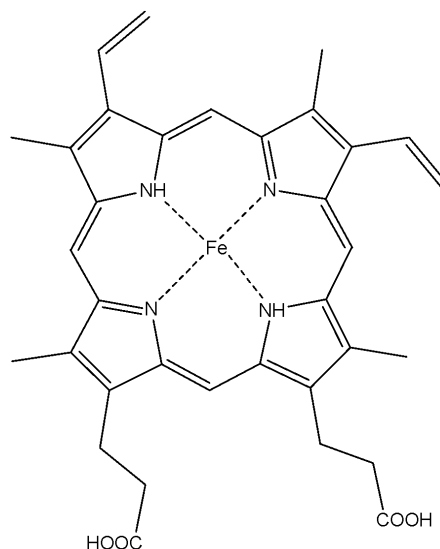


Figure 2 : Structure d'un hème.

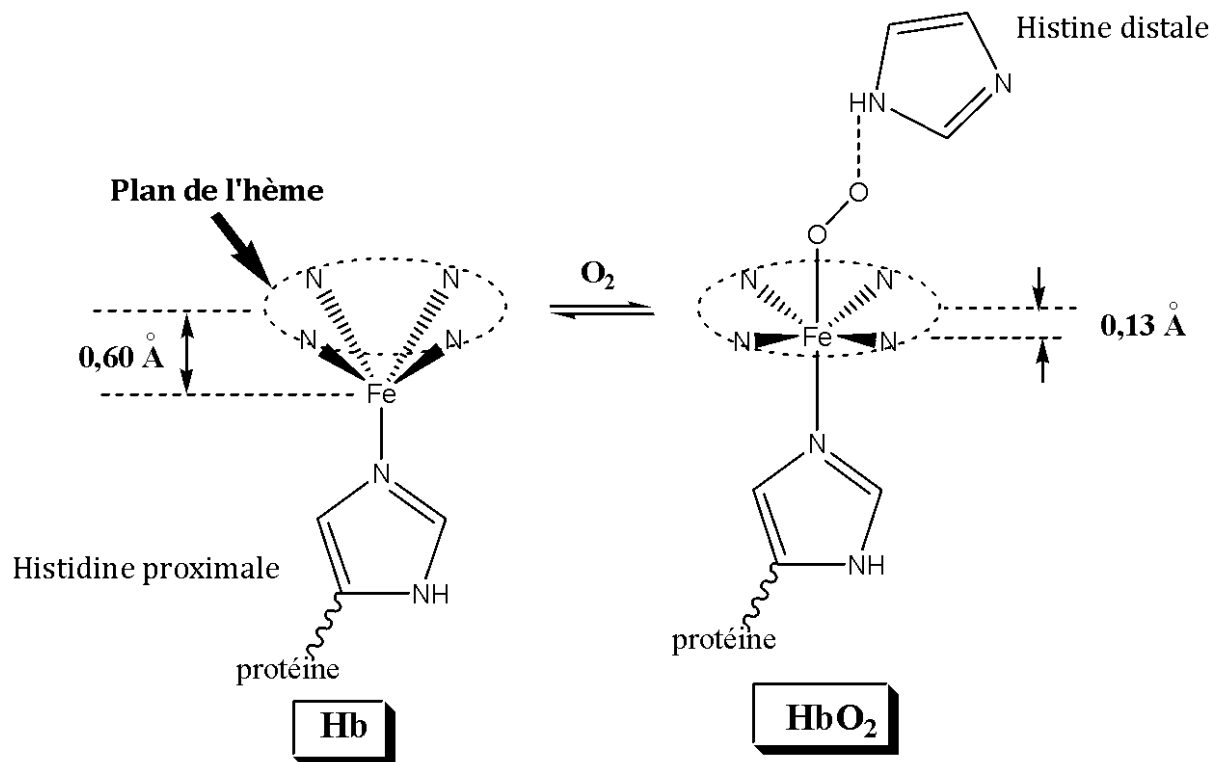


Figure 3 : fixation réversible du dioxygène par l'hémoglobine.

- I.3.1. L'hème est enfoui au sein de la protéine. Par quelles liaisons est fixé l'hème à l'apoprotéine ?
- I.3.2. Donner la structure générale des acides aminés entrant dans la composition des protéines.
- I.3.3. Pourquoi certains acides aminés sont qualifiés d'essentiels ?
- I.3.4. Sous quelle forme sont les acides aminés à un pH physiologique.
- I.3.5. Définir le point isoélectrique.
- I.3.6. Rappeler brièvement le principe de l'électrophorèse.
- I.3.7. Donner la configuration électronique de l'ion Fe^{2+} dans son état fondamental.
- I.3.8. Pourquoi le dioxygène ne se fixe que sur le fer au degré d'oxydation II ?
- I.3.9. Représenter dans la théorie du champ cristallin, l'évolution des niveaux d'énergie des orbitales d dans un champ sphérique, octaédrique et pyramide à base carrée. Une justification faisant intervenir une représentation des orbitales d est attendue.

- I.3.10.** Le dioxygène est un ligand π accepteur puissant. En déduire l'état haut-spin ou bas-spin du fer dans le complexe ML_6 . Justifier.
- I.3.11.** Sur le schéma de la question I.3.9., préciser le remplissage des niveaux d'énergie des orbitales d pour chacun des complexes de fer(II) ML_6 et ML_5 . Donner la valeur du spin total.
- I.3.12.** Proposer une méthode expérimentale permettant de déterminer l'état de spin du fer dans les deux formes, pentacoordinée et hexacoordinée.
- I.3.13.** Proposer une interprétation quant à l'apparition de la couleur bleue de la peau dans le cas d'une intoxication aux nitrites.
- I.3.14.** Pourquoi la position du fer par rapport au plan de l'hème est modifiée lors de la fixation du dioxygène ?
- I.3.15.** Donner la représentation de Lewis des ions NO_3^- et NO_2^- .

I.4. Analyse de la pollution des eaux par les métaux lourds.

Les teneurs en Cadmium et en plomb d'un échantillon d'eau brute, traitée et distribuée ne doivent pas dépasser respectivement $3 \mu\text{g/L}$ et $10 \mu\text{g/L}$, normes imposées par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé). La présence de métaux lourds à l'état de trace dans un échantillon d'eau est détectée par polarographie à redissolution anodique.

Méthode polarographique à balayage linéaire de potentiel

La polarographie repose sur la mesure d'un courant faradique (généralement issu d'une réduction) en fonction du potentiel d'une électrode de travail à goutte de mercure tombante. En faisant varier linéairement la valeur du potentiel (par rapport à une électrode référence) du mercure dans un domaine de potentiel judicieusement choisi, on atteindra au cours du balayage la zone d'électro-réduction de l'analyte présent en solution, ce qui génère un courant de réduction mesuré au moyen d'un montage à trois électrodes (**figure 4**).

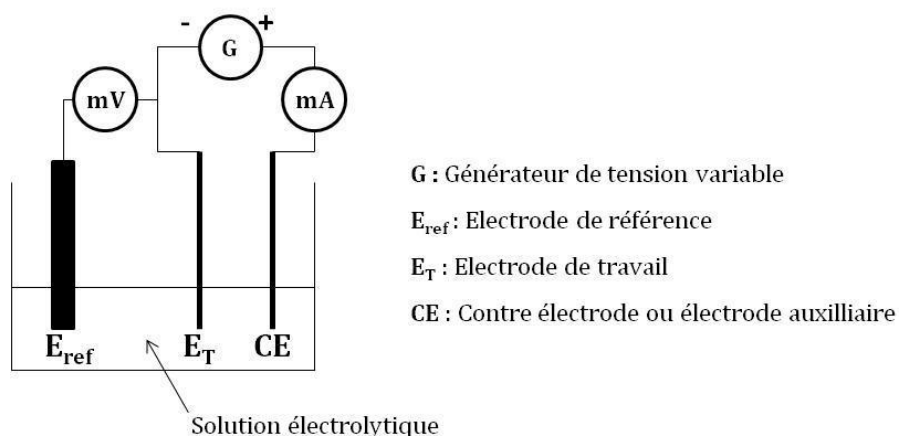


Figure 4 : Montage à trois électrodes

- I.4.1.** Avec un montage classique à deux électrodes, contrôler la tension entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence et mesurer simultanément l'intensité qui traverse l'électrode de référence pose une double difficulté. Laquelle ? Quel est alors le rôle de l'électrode auxiliaire ou contre électrode ?
- I.4.2.** Qu'appelle-t-on un système électrochimique rapide ? un système électrochimique lent ? Donner l'allure des courbes $i = f(E)$ correspondantes pour un couple Ox/Red en rappelant la convention habituellement choisie pour le signe de l'intensité du courant. On prendra soin d'indiquer la nature des réactions électrochimiques ayant lieu pour chaque portion de courbe.
- I.4.3.** L'électrode à goutte de mercure pourrait servir d'anode mais elle est presque toujours utilisée en cathode. Pour quelle raison ?
- I.4.4.** Citer deux avantages et deux inconvénients à l'utilisation d'une électrode de travail à goutte de mercure tombante en électrochimie.

On se place dans le cas d'un couple rapide O/R avec O seul présent. Le courant cathodique sera limité par la diffusion de O. En première approximation, on peut considérer le potentiel d'électrode constant pendant la durée de vie d'une goutte, car la vitesse de balayage en potentiel utilisée en polarographie est très faible (1 à 2 mV/s). Du fait de l'existence d'un régime de diffusion quasi-stationnaire et des faibles vitesses de balayage, on observe, pour chaque analyte électroréductible détecté à son potentiel caractéristique, une vague polarographique (**figure 5**), représentée sur un polarogramme, avec pour points caractéristiques i_{dl} , courant limite de diffusion et $E_{1/2}$, potentiel de demi-vague.

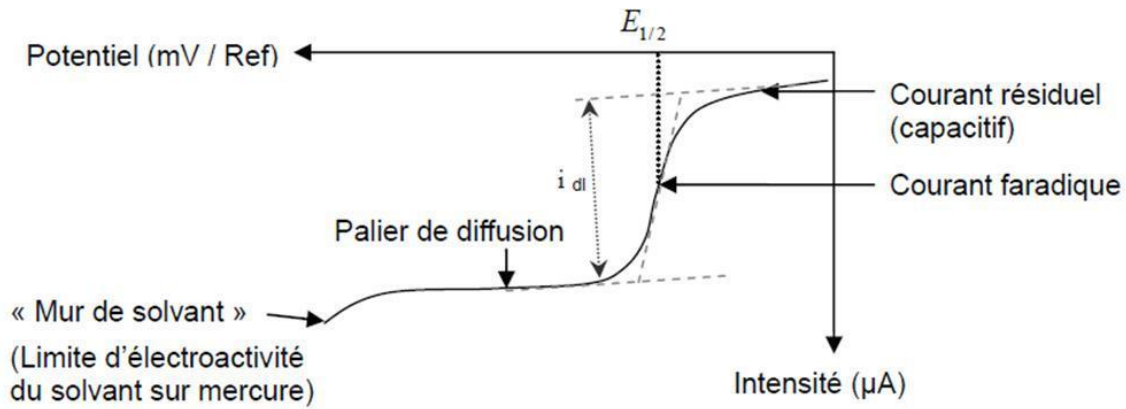


Figure 5 : Vague polarographique sur électrode de mercure.

En polarographie, la valeur du courant limite caractéristique d'un analyte est exprimée par la loi d'Ilkovich :

$$i_{dl} = 708.n.\sqrt{D_k}.m^{2/3}.t^{1/6}.C_k^S$$

n : nombre d'électron échangé ;

C_k^S : concentration de l'analyte k en solution (mol.cm^{-3})

D_k : coefficient de diffusion de l'analyte k (cm^2/s)

m : masse de mercure s'écoulant par unité de temps (mg/s)

t : temps écoulé depuis le début de la formation de la goutte (s)

I.4.5. Dans le cas d'un régime de diffusion convective stationnaire (solution agitée)

linéaire et semi-infinie, en appliquant les équations de Fick ($J_k = -D_k \frac{\partial C_k}{\partial x}$ et $\frac{\partial J_k}{\partial x} = -\frac{\partial C_k}{\partial t}$), donner l'expression du gradient de concentration localisé dans une couche d'épaisseur δ , dite couche de diffusion.

On note x la distance d'un point de la solution à l'électrode, $C_o(x,t)$ la concentration en oxydant O à la distance x de l'électrode et à l'instant t , avec $C_o(x,t=0) = C_o^S$, $C_o(x=0,t) = C_o^{el}$ et $C_o(x \geq \delta, t) = C_o^S$.

I.4.6. Donner l'allure du profil de concentration de l'espèce O réagissant à l'électrode en fonction de la distance à l'électrode en régime de diffusion stationnaire.

I.4.7. Dédire du I.4.5., l'expression du courant i en fonction de C_o^{el} , C_o^S , D_o le coefficient de diffusion de l'espèce O , A la surface de l'électrode et δ .

On rappelle la relation entre l'intensité i et le flux de matière J : $|i| = n.F.A.J$

I.4.8. Donner la signification physique du rapport $\frac{D_o}{\delta}$, noté m_o .

I.4.9. Dans le cas d'un potentiel d'électrode suffisamment éloigné du potentiel standard du couple O/R, que vaut C_o^{el} ? En déduire l'expression du courant limite de diffusion i_{dl} .

I.4.10. Dans le cas de la polarographie à balayage linéaire de potentiel, la variation du courant pendant la durée de vie de la goutte suit une loi de type Cottrell :

$$|i| = \sqrt{\frac{7}{3}} nFA (C_o^s - C_o^{el}) \sqrt{\frac{D}{\pi \times t}} \quad \text{où le coefficient } (7/3)^{1/2} \text{ est un facteur correctif permettant de prendre en compte la sphéricité de la goutte.}$$

En déduire l'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion en régime non stationnaire. Quel paramètre, qui influe directement sur la réponse du système électrochimique en régime de diffusion pure, l'expérimentateur devra-t-il moduler et pour quelle raison ?

Méthode polarographique en redissolution anodique

Cette technique est la plus intéressante si l'analyse requiert une limite de détection en concentration très faible de l'ordre du nanomol/L. Elle est accomplie en deux étapes :

- une première étape d'électrolyse où un potentiel suffisamment réducteur est appliqué à une goutte de mercure pendant plusieurs minutes et sous agitation fin de permettre la réduction d'un type de cation métallique M^{Z+} en métal M, créant un dépôt métallique sur le mercure (amalgame HgM).
- Une seconde étape de redissolution. L'agitation est stoppée, puis le métal est réoxydé par polarographie impulsionnelle différentielle (PID).

La PID consiste à superposer au balayage linéaire des impulsions de potentiel, appliquées à chaque goutte de mercure quelques millisecondes avant leur chute, pendant un temps t_p et d'amplitude ΔE . En échantillonnant la mesure du courant juste avant l'application de chaque pulse et juste avant la fin de chaque pulse, le signal enregistré sera la différence Δi de ces deux intensités en fonction de la tension appliquée. La courbe différentielle a ainsi l'allure d'un pic (**figure 6**).

On mesure alors un courant de pic, i_p , directement proportionnel à la concentration en cation métallique M^{Z+} en solution.

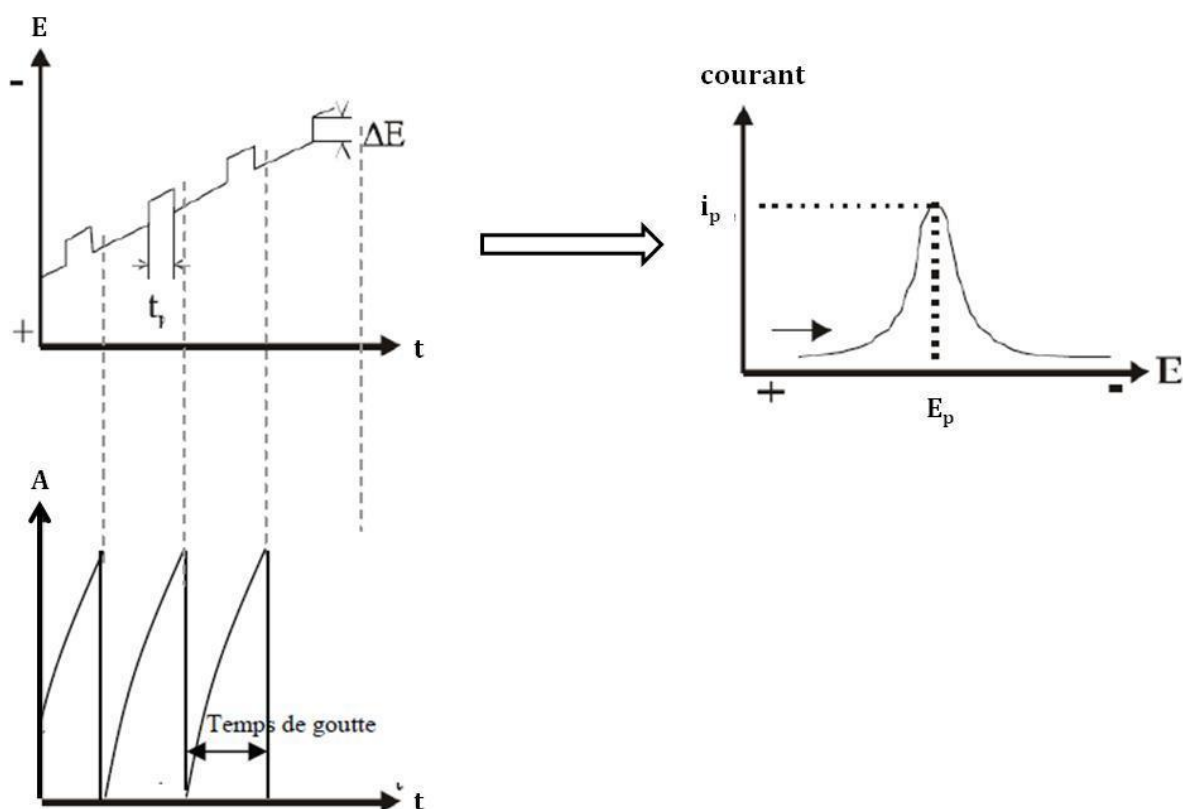


Figure 6 : Polarographie impulsionnelle différentielle (PID)

On s'intéresse à l'analyse d'une eau contenant des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} . Pour déterminer leur concentration, on utilise la méthode des ajouts dosés. Cette méthode consiste à ajouter au volume de la solution V_s de concentration inconnue C une quantité connue de cations à doser : $n_M^{Aj} = C_M^{Aj} \times V_{Aj}$. On considère que la variation de volume est négligeable ($V_{Aj} \ll V_s$).

On prélève 10 mL d'une eau à analyser, dans laquelle a été préalablement dissous du Na_2SO_4 à 0,1 M et le pH ajusté à 3 par ajout d'acide sulfurique. La solution est désaérée pendant 300s. On réalise des ajouts successifs de volume $V_{Aj} = 10\mu\text{L}$ d'une solution mère acidifiée contenant des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} en concentrations identiques ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

L'intensité du courant de pic correspondant à la redissolution de l'échantillon, mesuré après chaque ajout, est donné en **tableau 1** :

n (numéro de l'ajout)	0	1	2	3
$I_p(\text{Cd}) / \text{nA}$	20	28	39	48
$I_p(\text{Pb}) / \text{nA}$	14	18	23	28

Tableau 1 : Intensités des courants de pic mesurées lors de la redissolution anodique du cadmium et du plomb sur électrode de mercure en fonction du numéro de l'ajout.

I.4.11. Quel est l'intérêt d'ajouter Na_2SO_4 à la solution à analyser ?

I.4.12. Qu'observerait-on lors de l'enregistrement d'un polarogramme d'une solution sans désoxygénation préalable ? Ecrire les demi-réactions électrochimiques correspondantes.

I.4.13. Ecrire les équations-bilans des réactions mises en jeu lors des deux étapes d'électrolyse et de redissolution pour chaque ion métallique étudié ici.

I.4.14. Déterminer la concentration en plomb et en cadmium dans l'échantillon d'eau analysé. Celles-ci respectent-elles les normes OMS ?

II. Procédés de traitement des eaux

II.1. Traitement primaire : Coagulation/Floculation

Le traitement primaire a pour but d'éliminer les Matières En Suspension (MES) non décantables par un procédé de coagulation – floculation.

Les colloïdes qui constituent la majeure partie des MES non décantables sont des particules trop petites (diamètre compris entre 1 nm et 1 μm) pour décanter à des vitesses acceptables. Pour permettre leur décantation, il faut provoquer leur agglomération sous forme de floes plus lourds. Cependant, pour les particules colloïdales chargées négativement en surface, leur agglomération spontanée est impossible du fait de la présence de forces électrostatiques de répulsion entre elles.

La coagulation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de neutraliser les charges négatives qui sont à l'origine du maintien en suspension stable. On utilise généralement comme **coagulant** du **sulfate d'aluminium**, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, **18 H₂O**, noté SA dans la suite de l'énoncé.

Il se produit une précipitation simultanée et conjointe, sous forme d'un gel d'hydroxyde d'aluminium (III), qui adsorbe le colloïde naturel coagulé. Ce gel amorphe se présente sous la forme de flocons que l'on va ensuite s'efforcer de faire grossir progressivement (étape de floculation) pour le séparer efficacement de l'eau dans les phases ultérieures de décantation et de filtration. L'ensemble de ces flocons est appelé le floc.

Influence du pH sur l'efficacité du coagulant

Une solution S est préparée par dissolution d'une masse $m = 3,50 \text{ g}$ de sulfate d'aluminium hydraté dans une fiole jaugée de 1,00 L.

II.1.1. Calculer la concentration molaire en ions Al^{3+} dans la solution S.

II.1.2. L'addition de soude à la solution S conduit à la formation d'un gel d'hydroxyde correspondant à l'espèce précipitée $\text{Al}(\text{OH})_3$. Montrer que cette espèce est amphotère en écrivant les équations-bilans correspondantes.

II.1.3. Calculer le pH de début de précipitation, soit $\text{pH} = \text{pH}_1$.

II.1.4. Calculer le pH de fin de redissolution du précipité soit $\text{pH} = \text{pH}_1$.

II.1.5. En déduire le domaine d'existence du précipité d'hydroxyde d'aluminium (III).

Etude d'une station d'épuration

Une usine de dépollution qui traite $1799 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ d'eau brute est implantée à 650 m d'altitude dans une station de ski. La 1^{ère} étape de traitement comprend un décanteur Densadeg avec injection d'une solution aqueuse du coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ (SA). La solution mère de SA utilisée a une densité de 1,2 et un taux de pureté de 27,7 %. Le taux de traitement est de 120 mg/L.

La cuve de stockage du coagulant est de 20 m^3 .

II.1.6. Calculer le débit de la pompe de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ en $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$.

II.1.7. Le débit moyen de la pompe en haute et basse saison est respectivement de 30 et $13 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Calculer l'autonomie moyenne de la cuve de stockage de FeCl_3 pour les hautes et basses saisons en jour.

II.1.8. Calculer les rendements d'épuration pour les paramètres précisés dans le **tableau 2**. Conclure.

	$\text{DBO}_5 \text{ (mg/L)}^*$	$\text{N}_{\text{Kj}}^{**} \text{ (mg/L)}$
Entrée Densadeg	430	104
Sortie Densadeg	150	92,8

* DBO_5 représente la teneur en matière organique biodégradable.

** N_{Kj} représente l'azote de Kjeldahl, c'est-à-dire la pollution azotée de nature organique et ammoniacal.

Tableau 2. Evolution de quelques paramètres en entrée et sortie du décanteur.

II.2. Adsorption sur charbon actif

L'adsorption est un phénomène de fixation superficielle sur un corps solide appelé adsorbant, d'un gaz, d'une vapeur, d'un liquide ou d'un soluté, appelé adsorbé. L'adsorption en phase liquide utilisée en traitement d'eaux résiduaires, essentiellement en finition, permet l'élimination de composés organiques peu ou pas biodégradables constituant la DCO par ailleurs souvent à l'origine de la coloration de l'eau.

Nous allons nous intéresser dans cette partie au phénomène d'adsorption sur support solide qui peut se faire par chimisorption ou physisorption.

Les forces mises en jeu au cours de la physisorption sont les forces de *Van der Waals*, exprimées mathématiquement par un potentiel en $1/r^6$. *Lennard-Jones* a proposé d'établir une loi générale de l'énergie cinétique au cours de cette interaction en introduisant un terme répulsif en $1/r^{12}$.

La chimisorption est une réaction chimique entre une molécule et la surface d'un solide. Elle met en jeu des énergies supérieures à celles rencontrées lors de la physisorption.

II.2.1. Rappeler la nature des trois forces de Van der Waals.

II.2.2. Ecrire l'énergie potentielle de *Lennard-Jones* et discuter des différents termes.

II.2.3. Représenter cette énergie sur un diagramme légendé.

L'étude de l'adsorption nécessite d'observer une surface en contact avec un gaz, à l'équilibre thermodynamique. On définit, dans ce cas, une isotherme d'adsorption comme la variation $q = f(P)$ de la quantité de composé adsorbé sur un solide en fonction de la pression partielle P du composé gazeux adsorbable, à une température T .

II.2.4. Comment va varier l'équilibre d'adsorption lors d'une élévation isotherme de la pression du gaz ? Justifier.

Le modèle de *Langmuir* propose de considérer une surface parfaitement uniforme ayant un coefficient de collage s proportionnel à la surface libre s_0 , avec $s = s_0(1 - \theta)$ où θ désigne la fraction de surface recouverte par adsorption, ou taux d'occupation du composé adsorbable. Les sites sont totalement indépendants les uns des autres, ainsi que leur remplissage. La vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites vacants et à la pression partielle du composé adsorbable ; la vitesse de désorption au nombre de sites occupés.

II.2.5. On considère la réaction d'adsorption suivante à l'état d'équilibre :



Montrer que l'isotherme de *Langmuir* pour une espèce gazeuse A, à la

pression P_A , a pour expression : $\theta = \frac{KP_A}{1 + KP_A}$. Donner l'expression de K en fonction des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption, respectivement k_a^A et k_d^A .

II.2.6. Selon le même principe que dans la question précédente, déterminer l'expression de l'isotherme de *Langmuir* en θ_A et θ_B pour deux espèces gazeuses A et B, de pressions partielles P_A et P_B , en compétition pour le même site d'adsorption. On introduira la notation K_A et K_B pour désigner les valeurs K relatives aux espèces A et B.

Le modèle de *Langmuir* ne permet pas de traiter tous les cas. *Elovich* a proposé un modèle permettant de tenir compte d'un écart à l'idéalité : les surfaces non uniformes. L'hypothèse formulée consiste à étudier l'évolution des sites accessibles par une énergie d'activation d'adsorption E_a variant de façon affine avec le recouvrement.

II.2.7. Donner l'expression de l'énergie d'activation de cette réaction en fonction de l'énergie standard à recouvrement nul E_a^0 , de la variation de l'énergie ΔE_a et du taux de recouvrement θ_A .

II.2.8. On suppose de plus que la diminution de sites libres n'affecte pas la cinétique d'adsorption. Donner alors l'expression de la vitesse d'adsorption $\frac{d\theta_A}{dt}$ en fonction du nombre global de sites N, de la pression P_A en composé A, de ΔE_a , de E_a^0 et du coefficient A_a^A . On rappelle la loi d'Arrhénius : $k = A.e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$, avec k_B constante de Boltzmann.

II.3. Procédé biologique.

Ils constituent le mode classique d'épuration de la pollution organique carbonée et azotée. Les techniques d'épuration biologique reposent sur les conditions qui permettent aux flores microbiennes de se développer, pour assurer la dégradation des matières organiques polluantes, éliminées dans la mesure où elles servent d'aliments aux bactéries, à condition cependant qu'elles soient biodégradables.

Dans les écosystèmes (rivières, plans d'eaux, stations d'épuration biologique des eaux usées...) les bactéries dites hétérotrophes utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie pour assurer leur maintenance et se développer. L'énergie est produite par une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une partie des composés organiques est oxydée en donnant du dioxyde de carbone et de l'eau.

En milieu aérobie, le dioxygène est utilisé comme oxydant dans la chaîne respiratoire des bactéries. En milieu anoxie (en absence de dioxygène), la plupart des bactéries hétérotrophes ont la faculté de remplacer le dioxygène par des ions nitrate qui sont alors réduits en ions nitrite puis en diazote. Ceci constitue la phase de dénitrification de l'effluent, étape d'importance croissante en raison de l'augmentation de la teneur en ions nitrate de nombreuses eaux prévues pour la consommation.

Dans l'étude proposée, l'éthanol (formule C_2H_5OH) représente la matière organique.

Oxydation de la matière organique en présence de dioxygène : bassin d'élimination de la charge carbonée.

- II.3.1. Indiquer le nombre d'oxydation du carbone dans la molécule d'éthanol et dans la molécule de dioxyde de carbone.
- II.3.2. Ecrire la demi-équation électronique du couple CO_2/C_2H_5OH dans le sens de l'oxydation et la demi-équation électronique du couple O_2/H_2O dans le sens de la réduction.
- II.3.3. Dédire de la question précédente l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par le dioxygène qui conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau.
- II.3.4. Calculer la masse de dioxygène nécessaire pour oxyder l'éthanol contenu dans $V_0 = 10m^3$ d'un effluent aqueux dont la concentration en éthanol est $C_0 = 25 \text{ mg.L}^{-1}$. Quel volume d'air (V_a exprimé en m^3), pris à $20^\circ C$ et sous une pression égale à 1,01 bar, doit-on utiliser pour réaliser cette opération ?

Oxydation de la matière organique en absence de dioxygène et en présence d'ions nitrate : bassin de dénitrification.

- II.3.5. Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote dans l'ion nitrate.
- II.3.6. Ecrire la demi-équation électronique du couple NO_3^-/N_2 dans le sens de la réduction.
- II.3.7. En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par l'ion nitrate.
- II.3.8. Un effluent aqueux de volume égal à $V_0 = 10 \text{ m}^3$ contient $C_1 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ d'ions nitrate. Quelle masse minimale (m_e exprimée en kg) d'éthanol doit-on utiliser pour transformer la totalité des ions nitrate de cet effluent en diazote ?

Fin de l'épreuve.