

DETERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE (DCO) :

La principale pollution des effluents de l'exploitation du Château Dillon est de nature organique.

Cette pollution organique rejetée dans le milieu récepteur, sans traitement préalable, entrainerait, du fait de sa dégradation par les organismes vivants du milieu (biodégradation), une diminution de la teneur en oxygène dissous, une modification et parfois une disparition de la faune existante : c'est le phénomène d'eutrophisation des milieux aquatiques.

La station de traitement des eaux usées de l'exploitation permet la dégradation de cette charge polluante grâce au un processus biologique, celui des bactéries aérobies.

Le but du TP est de déterminer la **Demande Chimique en Oxygène (DCO)** à deux endroits de la station de traitement : en amont (échantillon 1) puis en aval (échantillon 2), à la sortie de la station. **Voir document annexe**

La DCO correspond à la quantité de dioxygène nécessaire pour oxyder les matières oxydables dans certaines conditions (fixées par la norme).

Ces matières oxydables sont en très grande majorité des matières organiques. De plus, du fait de l'oxydation puissante dans les conditions respectant la norme, celles-ci sont toutes oxydées.

Ainsi, on pourra considérer la DCO comme la mesure de la totalité des matières organiques contenues dans une eau.

Définition : la DCO est la concentration, exprimée en mg.L^{-1} de dioxygène O_2 , équivalente à la quantité de dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans les conditions définies par la norme.

I PRINCIPE :

La détermination de la DCO comprend deux étapes :

- **ETAPE 1** : oxydation chimique de la matière organique réductrice contenue dans l'eau, par un excès de dichromate de potassium. ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Cette oxydation se réalise en milieu sulfurique (H_2SO_4), en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et de sulfate de mercure (HgSO_4), à ébullition à reflux pendant 1h30 dans un ballon muni d'un réfrigérant.

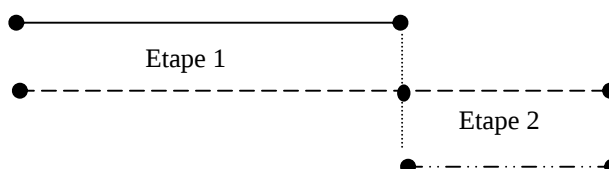
- **ETAPE 2** : après refroidissement, dosage de l'excès de dichromate de potassium par le sel de Mohr.

Les étapes 1 et 2 peuvent se schématiser ainsi : il s'agit d'un dosage dit indirect (en excès).

Eau à analyser (Matières organiques) :

Oxydant en excès : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Dosage de l'excès par le Sel de Mohr : Fe^{2+}



Ce protocole est extrait de la norme NF T 90-101.

La norme fixe la limite de la DCO à 300 mg.L^{-1} pour les eaux rejetées par l'exploitation après traitement.

II PROTOCOLE :

Durant toute la séance, le port de la blouse, de lunettes et de gants est obligatoire

Noter l'échantillon analysé :

A Etape 1 : oxydation des matières organiques de l'eau

- Avant prélèvement de la prise d'essai, l'échantillon doit être soigneusement homogénéisé par agitation du flacon.
- Dans un ballon à fond plat muni d'un bouchon, introduire :
 - o $V_O = 10$ mL précisément d'eau à analyser.
 - o 5 mL précisément de solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ (contenant du sulfate de mercure $HgSO_4$).
- Ajouter 5 ou 6 billes régulatrices d'ébullition, boucher et homogénéiser en agitant doucement.
- Sous la hotte, à la pipette automatique, ajouter lentement et avec précaution 15 mL d'acide sulfurique – sulfate d'argent en agitant le ballon de manière circulaire et en le refroidissant dans un bain de glace.
- Placer le ballon dans son support chauffant.
- Installer le réfrigérant au dessus du ballon. (appel 1)
- Chauffer à ébullition douce pendant 1h30.
→ **Réaliser la partie C/ durant le chauffage.**
- Au bout d'1h30, éteindre le chauffe ballon.
- Laisser refroidir quelques minutes, puis laver la paroi interne du réfrigérant à l'eau distillée, en ajoutant avec précaution environ 75 mL d'eau distillée par le haut du réfrigérant.
- Sortir le réfrigérant (appel 2) puis boucher le ballon.
- Passer alors à l'étape 2 du B/

B Etape 2 : Dosage de l'excès d'oxydant par le sel de Mohr :

- Ajouter dans le ballon 3 à 4 gouttes de ferroïne.
- Préparer une burette de la solution de sel de Mohr de concentration $C_2 = \dots\dots\dots$ (trouvée en C/)
- Réaliser le dosage de l'excès de solution oxydante du ballon par la solution réductrice de sel de Mohr ; soit V_E le volume équivalent.

C Etalonnage de la solution réductrice de sel de Mohr :

Cette solution de sel de Mohr étant instable dans le temps, il convient de vérifier sa concentration molaire régulièrement en effectuant un dosage par une solution de dichromate de potassium acidifiée.

- Dans un erlenmeyer, $V_{OX} = 5,0$ mL (additionné d'acide sulfurique) d'une solution titrante de dichromate de potassium oxydante de concentration molaire en soluté apporté $C_{ox} = 0,040$ mol.L⁻¹ est mise à votre disposition.
- Préparer une burette de la solution de sel de Mohr titrée.
- Ajouter dans l'erlenmeyer 3 ou 4 gouttes de ferroïne (orthophénantroline ferreuse), un indicateur coloré d'oxydoréduction. *L'indicateur coloré redox passe de la couleur vert-bleu très pâle au rouge - brun.*
- Sachant que le volume équivalent est aux alentours de 10 mL, réaliser le dosage de la solution de sel de Mohr. Soit V_2 le volume équivalent, déterminer la concentration molaire $C_2 = \dots\dots\dots$

La concentration molaire de la solution de sel de Mohr est donnée par la relation : $C_2 = [Fe^{2+}] = \frac{6C_{ox} \cdot V_{ox}}{V_2}$

D Réalisation d'un blanc:

- Afin de vérifier la qualité, d'une part de l'eau distillée employée durant la séance (pour la préparation des solutions, le rinçage de la verrerie ...) et d'autre part de celle des diverses solutions utilisées, on réalise le dosage de 10 mL d'un blanc, c'est-à-dire d'un volume équivalent d'eau distillée à celui de l'échantillon analysé.

Le volume équivalent pour doser la matière organique présente dans le blanc est $V_{blanc} = \dots\dots\dots$

On donne les couples suivants : O_2 / H_2O $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ Fe^{3+} / Fe^{2+}

V_0 : volume de la prise d'essai de l'échantillon d'eau à analyser.

V_1 : volume de solution oxydante de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

C_1 : concentration molaire en soluté apporté de la solution oxydante de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

V_E : volume de solution réductrice de sel de Mohr versé pour atteindre l'équivalence du dosage.

C_2 : concentration molaire effective en ions fer (II) Fe^{2+} de la solution de sel de Mohr, trouvée dans la partie C/.

Masse molaire du dioxygène $M_{(O_2)} = 32,0 \text{ g.mol}^{-1}$

E QUESTIONS :

1/ Exploitation du dosage (parties A/ et B/):

L'excès d'ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ est dosé , en milieu acide, par les ions fer (II) de la solution de sel de Mohr.

- 1.1. En vous appuyant sur un schéma, donner le principe du dosage des ions dichromate par les ions fer (II), en précisant les grandeurs nécessaires à son exploitation.
- 1.2. Ecrire les demi-équations électroniques relatives à chaque réactif.
- 1.3. En déduire l'équation de la réaction support du dosage colorimétrique.
- 1.4. A l'aide d'un tableau d'avancement, en ce plaçant à l'équivalence du dosage, déterminer l'expression littérale

suivante entre les deux réactifs :
$$n_{ox} = \frac{C_2 \cdot V_E}{6}$$

La quantité totale d'ions dichromate n_T introduite dans le ballon avant chauffage a été mise en excès : une certaine quantité de ces ions (notée n_{MO}) a réagi en oxydant la matière organique, l'autre partie, l'excès, a été dosée par la solution de sel de Mohr.

- 1.5. En vous aidant éventuellement du schéma donné dans le paragraphe I/ Principe , retrouver la relation suivante :

$$n_{MO} = C_1 \cdot V_1 - \frac{C_2 \cdot V_E}{6}$$

2/ Oxydation de la matière organique et équivalence en oxygène:

Les ions dichromate (noté n_{MO}) qui vont permettre l'oxydation de la matière organique vont tout d'abord réagir avec l'eau H_2O en formant du dioxygène O_2 .

- 2.1. Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux couples auxquels appartiennent l'eau et les ions dichromate.
- 2.2. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qu'il se produit.

On considère que c'est ce dioxygène O_2 formé lors de la réaction précédente qui, par la suite, va oxyder les matières organiques de l'eau et ainsi permettre de déterminer la DCO.

- 2.3. Montrer dans ces conditions qu'une mole d'ions dichromate n_{MO} qui a réagi est équivalente à 1,5 mole de dioxygène $n_{(O_2)}$ formé.
- 2.4. Ecrire une relation entre la quantité de matière n_{MO} et la quantité de matière $n_{(O_2)}$.

3/ Détermination de la DCO :

On rappelle la définition : la DCO est la concentration, exprimée en $mg.L^{-1}$ de dioxygène, équivalente à la quantité de dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau.

3.1. D'après les résultats précédents des parties 1/ et 2/, retrouver l'expression littérale suivante :

$$n_{(O_2)} = \frac{3}{2} \times (C_1 \cdot V_1 - \frac{C_2 \cdot V_E}{6})$$

3.2. En déduire une expression littérale de la concentration molaire effective $[O_2]$, puis de la concentration massique $C_{m(O_2)}$ en dioxygène O_2 équivalent, pour un volume de l'échantillon d'eau V_O .

Afin de tenir compte du blanc de la partie D/ il est nécessaire, avant calculs, de faire la correction suivante :

$$V_1 = \frac{V_{\text{blanc}} \times C_2}{6 \times C_1}$$

On donne $C_1 = [Cr_2O_7^{2-}] = 0,0400 \text{ mol.L}^{-1}$

3.3. Calculer la concentration massique en dioxygène équivalent.

3.4. En déduire la DCO de l'échantillon d'eau analysé de la station de traitement.

3.5. Comparer les valeurs des résultats des échantillons 1 et 2. Conclure.

3.6. Les résultats sont-ils en accord avec la norme fixée ?

3.7. Dans le protocole dicté par la norme, d'où peuvent provenir les éventuels écarts avec les valeurs réelles ?

4/ Chauffage à reflux:

4.1. Schématiser et légender le montage à reflux.

4.2. Quel peut être le rôle du chauffage ?

4.3. Quel est le rôle du réfrigérant ?

4.4. Quel est le rôle de la pierre ponce (ou des billes de verre) ?

4.5. Quel est le rôle de la glace lors de l'ajout sous la hotte de la solution de l'acide sulfurique-sulfate d'argent ?

4.6. L'acide sulfurique mélangé au sulfate de mercure est un catalyseur ? Préciser la signification de ce terme.