

### Exercice 1 : Détermination expérimentale du produit de solubilité d'un sel métallique noté $M_2A$ ( 10 points ).

Dans cet exercice de nombreuses questions sont indépendantes, des résultats intermédiaires permettent de poursuivre.

Industriellement il est souvent important de récupérer ou d'éliminer certains ions métalliques dissous. Une des techniques possibles est la précipitation de ces ions, pour cela il convient de connaître le produit de solubilité des solides ioniques qu'ils peuvent former.

Données :  $\frac{RT}{F} \ln = 0,06 \log$

Potentiels standards :  $E_1^0 ( H^+/H_{2(g)} ) = 0,00 \text{ V}$

$E_2^0 ( M^+/M_{(s)} ) = 0,80 \text{ V}$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,00 \times 10^{-14}$

Constante d'acidité du couple  $NH_4^+/NH_3$  :  $K_a = 10^{-9,25}$

#### 1. Etude préalable.

- 1.1. Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux couples  $H^+/H_{2(g)}$  et  $M^+/M_{(s)}$ .  
En déduire les expressions des potentiels rédox respectifs  $E_1$  du couple  $H^+/H_{2(g)}$  et  $E_2$  du couple  $M^+/M_{(s)}$  à l'aide de la relation de Nernst.
- 1.2. On réalise une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et d'ammoniac de concentrations molaires respectives a et b (en mol.L<sup>-1</sup>).
  - a) Ecrire les équations des équilibres s'établissant lors de la mise en solution du chlorure d'ammonium d'une part, et de l'ammoniac, d'autre part.
  - b) Ecrire les différentes relations entre les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution (lois de conservation et constantes d'équilibre).
  - c) En déduire que le pH de la solution peut avoir pour expression  $pH = pK_a + \log\left(\frac{b}{a}\right)$  si l'on effectue des approximations que l'on précisera.
  - d) Calculer le pH de la solution si :  $a = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $b = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$   
Vérifier que l'approximation ci-dessus était légitime.

#### 2. Mesure expérimentale du produit de solubilité.

On réalise une pile de la manière suivante :

- la demi-pile ① de potentiel  $E_1$  est une électrode à hydrogène comprenant une lame de platine trempant dans la solution (  $NH_4Cl / NH_3$  ) étudiée au 1.2. et dans laquelle la pression d'hydrogène est maintenue égale à 1 bar.

- la demi-pile ② de potentiel  $E_2$  est une lame de métal M trempant dans une solution saturée de sel peu soluble  $M_2A$ .

On relie la demi-pile ① à la borne [COM] et la demi-pile ② à la borne [V] d'un voltmètre, la valeur expérimentale de la force électromotrice (f.e.m.) e donnée par l'appareil est de 1,26 V.

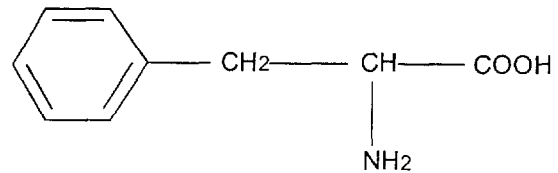
- 2.1. Proposer un schéma de la pile et son écriture conventionnelle.

BTS METIERS DE L'EAU		SESSION 2001
CODE : MTE3SC	Durée : 2 H	COEFF. : 2,5
EPREUVE : SCIENCES PHYSIQUES – U32		Page 1 / 3

- 2.2. A partir des résultats de la partie 1, calculer  $E_1$ .  
Exprimer  $e$  en fonction de  $E_1$  et  $E_2$ . En déduire la valeur de la concentration molaire  $[M^+]$  de l'ion  $M^+$ .
- 2.3. Ecrire l'équilibre chimique s'établissant entre  $M_2A$ ,  $M^+$  et  $A^{2-}$  dans la solution.  
Exprimer le produit de solubilité  $K_s$  du composé  $M_2A$ . Calculer sa valeur, à partir des données de l'expérience.

**Exercice 2 : Comportement de la phénylalanine en solution aqueuse (5 points).**

La phénylalanine, de formule semi-développée représentée ci-contre,



intervient industriellement dans la synthèse d'un édulcorant, l'aspartame. En solution aqueuse, elle existe en fait sous la forme d'un ion dipolaire neutre appelé amphion ou zwitterion ; celui-ci présente un caractère amphotère.

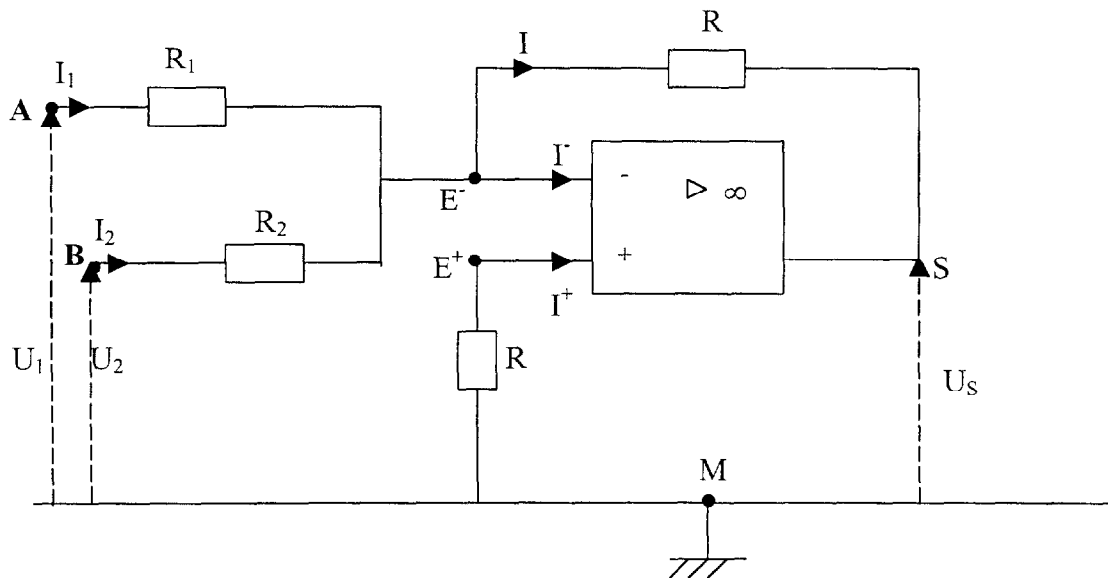
1. A quelle famille chimique appartient la phénylalanine ?
2. Ecrire la formule du zwitterion et expliquer qualitativement sa formation.
3. En solution aqueuse, la phénylalanine présente deux couples acido-basiques de  $pK_a$  :  $pK_{a1} = 2,6$  et  $pK_{a2} = 9,2$ . Ecrire les équilibres dans lesquels ces deux couples interviennent en solution aqueuse et leur attribuer le  $pK_a$  correspondant.
4. Donner la formule développée de l'espèce prédominante de la phénylalanine dans des solutions de pH suivants : 1 ; 5,7 ; 11.

<b>BTS METIERS DE L'EAU</b>		SESSION 2001
CODE : MTE3SC	Durée : 2 H	COEFF. : 2,5
EPREUVE : SCIENCES PHYSIQUES – U32		<b>Page 2 / 3</b>

**Exercice 3 : Dispositif d'analyse physique des eaux utilisant un amplificateur opérationnel (5 points).**

De nombreux dispositifs physiques d'analyse comme par exemple les spectrophotomètres et pHmètres comportent des amplificateurs opérationnels. L'objectif de cet exercice est l'étude d'un amplificateur opérationnel considéré comme parfait ( $I^+ = I^- = 0$  A et  $\varepsilon = U_{E^+E^-} = 0$  V), en vue d'en trouver la fonction dans le dispositif électronique.

Montage :



1. Ecrire la loi des mailles (ou loi d'additivité des tensions)
  - a) dans la maille MSE<sup>-</sup>E<sup>+</sup>M
  - b) dans la maille MAE<sup>-</sup>E<sup>+</sup>M
  - c) dans la maille MBE<sup>-</sup>E<sup>+</sup>M
2. A l'aide des relations précédentes et du caractère parfait de l'amplificateur opérationnel, en déduire les intensités des courants  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I$  en fonction de  $U_1$ ,  $U_2$  et  $U_S$ .
3. Ecrire la loi des nœuds en E<sup>-</sup>. En déduire l'expression de  $U_S$  en fonction de  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R$ . Calculer  $U_S$  en fonction de  $U_1$  et  $U_2$  avec  $R_1 = 5 \text{ k}\Omega$ ,  $R_2 = 20 \text{ k}\Omega$  et  $R = 10 \text{ k}\Omega$ .
4. Que devient cette expression si  $R_1 = R_2 = R$  ? Comment peut-on alors nommer ce montage ? Calculer  $U_S$  pour  $U_1 = 4,5 \text{ V}$ ,  $U_2 = -1,5 \text{ V}$  et  $R = 10 \text{ k}\Omega$ .

<b>BTS METIERS DE L'EAU</b>		SESSION 2001
CODE : MTE3SC	Durée : 2 H	COEFF. : 2,5
EPREUVE : SCIENCES PHYSIQUES - U32		<b>Page 3 / 3</b>

# BTS METIERS DE L'EAU

## SESSION 2001

### EPREUVE : BIOCHIMIE, BIOLOGIE ET MICROBIOLOGIE

Durée : 4 heures

Coef : 4

Calculatrice autorisée

### DYSFONCTIONNEMENT D'UNE STATION D'EPURATION ET ECOTOXICITE

*Une station d'épuration de 120 000 équivalents habitants à boue activée fonctionne en aération prolongée. Ses rejets se font dans une rivière de classe 1B, peu sensible à l'eutrophisation et fréquentée par de nombreux pêcheurs.*

#### 1. Dysfonctionnement de la STEP (21 points).

*Après plusieurs mois de fonctionnement très satisfaisant, le traitement se dégrade brutalement : dans le décanteur, le voile de boue s'élève rapidement, l'indice de Mohlman augmente. En sortie de station, la turbidité augmente fortement, l'eau de la rivière se trouble.*

*Très rapidement des pêcheurs signalent la mort de nombreux poissons.*

*La première cause de mortalité évoquée est la très forte augmentation de la DCO des rejets.*

1.1. Expliquer la base de la classification française des eaux de rivière.

1.2. Pourquoi peut-on impliquer l'augmentation de la DCO dans la mort des poissons ? Pourquoi est-ce plus sensible l'été ?

*Toutefois l'hypothèse de la présence d'une substance toxique dans l'effluent est rapidement émise. En effet :*

*- L'examen microscopique des boues montre une forte mortalité de la microfaune, une désagrégation des floccs avec forte diminution des bacilles Gram -, sans prolifération notable des bactéries filamenteuses.*

*- Les mesures, effectuées sur l'effluent moyen de 24 heures de ce jour, montre que la DCO est augmentée alors que la DBO<sub>5</sub> est diminuée.*

1.3. Que mesure l'indice de Mohlman ? Comment l'établit-on ? Donner une explication à l'augmentation de la valeur de l'indice de Mohlman sur cette station.

1.4. La microfaune des boues de station d'épuration se subdivise en deux embranchements. Citer le nom des deux embranchements et donner pour chacun, deux exemples.

1.5. En quoi l'hypothèse de la présence d'une substance toxique permet-elle d'expliquer l'augmentation de la DCO et la diminution de la DBO<sub>5</sub> des rejets ?

BTS METIERS DE L'EAU		SESSION : 2001
CODE : MTBBM	DUREE : 4 HEURES	COEFFICIENT : 4
EPREUVE : BIOCHIMIE, BIOLOGIE ET MICROBIOLOGIE DES EAUX		PAGE : 1 sur 6

## 2. Toxicité aiguë des effluents (26 points).

*La toxicité des prélèvements effectués le jour du dysfonctionnement, en entrée et en sortie de station, est mise en évidence par le test d'inhibition de la mobilité des daphnies.*

### 2.1. Test d'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna* Straus.

*Le test est conduit selon le protocole de la norme dont le document n°1 donne un résumé.*

*Il est réalisé en tubes à essai dans lesquels on introduit 5 daphnies pour un volume de 10 mL de dilution d'échantillon à tester. L'essai préliminaire est mené avec 1 tube par dilution, l'essai final avec 4 tubes par dilution.*

*Le document n°2 fournit des résultats obtenus.*

2.1.1. Pourquoi ce test est-il judicieux dans le contexte présent ?

2.1.2. Expliquer la préparation du tube à 5 % de dilution de l'essai préliminaire du document n°2.

2.1.3. Justifier le choix de la gamme de concentration retenue pour l'essai final du document n°2.

2.1.4. A partir des résultats du document n°2, tracer la courbe donnant la variation du pourcentage d'immobilisation en fonction du logarithme de la concentration exprimée en % de dilution. Déterminer la CE50<sub>,-24h</sub> de l'échantillon

2.1.5. Peut-on valider ce résultat ? Justifier votre réponse.

### 2.2. Dosage des ions cyanures.

*L'analyse chimique de l'affluent de la station met en évidence la présence d'ions cyanures qui peuvent être dosés selon le protocole de la norme résumé dans le document n°3.*

2.2.1. Quelles sont les caractéristiques d'une réaction chimique permettant un dosage par colorimétrie ?

2.2.2. On dispose d'une solution étalon contenant 1g de cyanure par litre (le diluant est l'hydroxyde de sodium à 0,2 mol.L<sup>-1</sup>). Comment, à partir de cette solution, peut-on réaliser la gamme proposée par la norme ?

2.2.3. On souhaite réaliser le dosage des cyanures d'une eau dont la concentration approximative en cyanures est de 1 mg.L<sup>-1</sup> (protocole document 3). Expliquer le calcul du volume de solution utilisée pour le dosage spectrophotométrique.

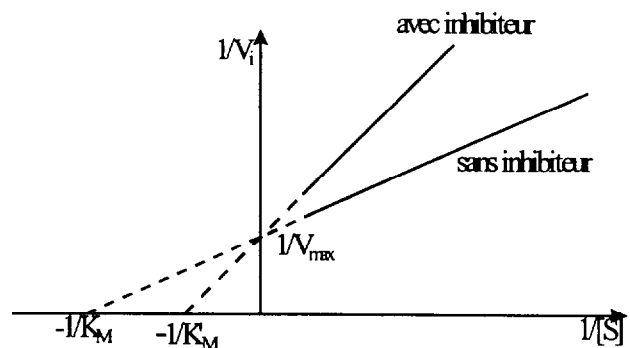
<b>BTS METIERS DE L'EAU</b>		SESSION : 2001
CODE : MTBBM	DUREE : 4 HEURES	COEFFICIENT : 4
EPREUVE : BIOCHIMIE, BIOLOGIE ET MICROBIOLOGIE DES EAUX		PAGE : 2 sur 6

### 3. Toxicité liée aux cyanures (24 points).

*L'ion cyanure est un poison respiratoire qui se fixe sur le dernier complexe de la chaîne respiratoire des eucaryotes et en inhibe le fonctionnement.*

- 3.1. Donner les rôles de la chaîne respiratoire dans le métabolisme énergétique. Préciser sa localisation cellulaire.
- 3.2. Pourquoi les cyanures entraînent-ils la mort des organismes eucaryotes et de certaines bactéries ?
- 3.3. En quoi la présence de cyanures explique-t-elle l'évolution des boues et la dégradation du traitement ?

3.4. Il existe différents mécanismes d'inhibition enzymatique. Leur étude se fait par détermination de la vitesse initiale de catalyse ( $v_i$ ) pour différentes concentrations en substrat, en présence ou non d'inhibiteur à une concentration fixe. Puis on réalise une représentation graphique, souvent en double inverse  $1/v_i = f(1/[S])$ . Différents résultats peuvent être obtenus, comme, par exemple, celui représenté ci-contre.



- 3.4.1. Définir ce qu'est la vitesse initiale. Expliquer comment on peut la déterminer.
- 3.4.2. Que représentent  $K_M$  et  $V_{max}$  ?
- 3.4.3. Quel est le type de l'inhibition représentée ? Justifier la réponse et proposer un mode d'action pour cet inhibiteur.

### 4. Toxicité de rejets industriels (9 points).

*Suite à la pollution par les cyanures, une enquête est menée et elle montre que dans une industrie rattachée au réseau, il y a eu effectivement rejet accidentel d'un bain de traitement de surface à base de cyanures.*

*Cette industrie rejette aussi des métaux lourds, essentiellement du chrome et du nickel. Une réglementation sévère limite les rejets tolérables de métaux lourds de façon à limiter les risques de toxicité chronique et de bioaccumulation.*

- 4.1. Qu'appelle-t-on toxicité aiguë et toxicité chronique ?
- 4.2. Présenter la chaîne trophique de la rivière et montrer pourquoi des rejets faibles mais constants de métaux lourds peuvent rendre les poissons de cette rivière impropres à la consommation.

<b>BTS METIERS DE L'EAU</b>		SESSION : 2001
CODE : MTBBM	DURÉE : 4 HEURES	COEFFICIENT : 4
EPREUVE : BIOCHIMIE, BIOLOGIE ET MICROBIOLOGIE DES EAUX		PAGE : 3 sur 6

# DOCUMENT N°1

## Détermination de l'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna* Straus d'après la norme ISO 6341

Détermination, dans des conditions définies, de la concentration initiale en substance toxique présumée dans l'eau étudiée (concentration présente au début de l'essai). C'est la concentration qui immobilise 50 % des crustacés (*Daphnia magna*) mis en expérimentation, en 24 (ou 48) heures. Cette concentration, dite concentration efficace initiale inhibitrice est désignée par CE50<sub>i</sub>-24h. Dans le cas d'un effluent, cette concentration est exprimée en % de dilution ou en mL / 100 mL.

La sensibilité des *Daphnia magna* aux toxiques étant fonction de leur âge et de leur provenance, toutes celles utilisées pour une analyse doivent provenir du même lot, âgé de moins de 24 h. La sensibilité du lot de daphnies aux toxiques est correcte si la CE50<sub>i</sub>-24h du dichromate de potassium, déterminée en parallèle, est comprise entre 0,6 et 1,7 mg/L.

L'essai se conduit en une ou deux étapes :

- Un essai préliminaire sert à déterminer la gamme de concentration pour l'essai définitif et donne une valeur approximative de la CE50<sub>i</sub>-24h. Il se pratique sur une large gamme de dilution et avec un nombre restreint de daphnies.
- Un essai définitif permet d'établir précisément la valeur de la CE50<sub>i</sub>-24h ainsi que les concentrations correspondant à 0% et 100% d'immobilisation. Il doit être réalisé sur au moins 3 concentrations donnant des pourcentages d'immobilisation compris entre 10 et 90 %.

Les essais se mènent en réalisant des dilutions de l'échantillon à analyser. Après 24 heures à une température comprise entre 18 et 22 °C, on vérifie que la teneur en oxygène dissous est au moins égale à 2 mg/L ; on dénombre les daphnies qui sont encore mobiles (se déplaçant) et on calcule les pourcentages d'immobilisation.

Un témoin, constitué d'un même nombre de daphnies placées dans un même volume d'eau de dilution, est mené en parallèle. La mortalité doit y être inférieure à 10 %.

Le nombre de *Daphnia magna* introduit dans chaque essai est égal à 5.

<b>BTS METIERS DE L'EAU</b>		SESSION : 2001
CODE : MTBBM	DUREE : 4 HEURES	COEFFICIENT : 4
EPREUVE : BIOCHIMIE, BIOLOGIE ET MICROBIOLOGIE DES EAUX		PAGE : 4 sur 6

## DOCUMENT N°2

### Résultats obtenus pour détermination de la CE50,-24h d'un effluent

Les essais se font en tubes contenant 5 *Daphnia magna* et 10 mL de dilution de l'effluent.

#### 1- Résultats de l'essai préliminaire (1 tube par dilution)

Le tableau ci-dessous donne les daphnies mobiles après 24 heures d'incubation à 20 °C.

Concentration (% de dilution)	90	50	10	5	1	0,5	0,1	0,05	0,01
<i>Daphnia magna</i> mobiles	0	0	0	0	0	3	5	5	5

#### 2- Essai définitif (4 tubes par dilution)

Après 24 heures d'incubation à 20°C, la concentration en oxygène dissous des tubes est comprise entre 2,8 mg/l (pour les tubes témoins) à 7,2 mg/L pour les tubes de la concentration à 1%.

Le nombre de daphnies mobiles par tube après incubation est donné dans le tableau ci-dessous.

Concentration (% de dilution)	Nombre de <i>Daphnia magna</i> mobiles dans le tube				$\tau$	$p$
	n°1	n°2	n°3	n°4		
0 (témoin)	5	5	5	5	20	
0,1	5	5	5	5	20	
0,2	5	5	4	5	19	
0,4	4	5	3	3	15	
0,6	2	1	3	2	8	
0,8	1	0	2	1	4	
1	0	1	0	0	1	

$\tau$  = nombre de *Daphnia magna* mobiles en fin d'essai pour chaque concentration

$p$  = pourcentage de *Daphnia magna* immobilisées pour chaque concentration

#### 3- Sensibilité du lot de *Daphnia magna* au dichromate de potassium

Un essai, mené en parallèle dans les mêmes conditions que pour l'échantillon à analyser, a donné une CE50,-24h de 1,12 mg/L.

BTS METIERS DE L'EAU		SESSION : 2001
CODE : MTBBM	DUREE : 4 HEURES	COEFFICIENT : 4
EPREUVE : BIOCHIMIE, BIOLOGIE ET MICROBIOLOGIE DES EAUX		PAGE : 5 sur 6



## DOCUMENT N°3

### Dosage des cyanures totaux selon la méthode NF T 90-107

#### Principe :

- Décomposition des cyanures complexes par chauffage à reflux en présence de sulfate de cuivre (II), de chlorure d'étain (II) et d'acide sulfurique, et entraînement par un courant gazeux de l'acide cyanhydrique libéré qui est recueilli dans une solution d'hydroxyde de sodium.
- Transformation des ions cyanures par addition de chloramine T et réaction du chlorure de cyanogène formé sur le réactif pyridine-phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5 (réaction d'Epstein).
- Mesure spectrophotométrique au maximum de l'absorbance du complexe, environ 620 nm.

#### Préparation de l'essai :

Le dosage se fait sur une prise d'essai d'échantillon de 100 mL.

##### Décomposition et séparation des cyanures :

- Montage à utiliser : un ballon tri-col dont l'un permet l'introduction de réactif, un deuxième, le passage du gaz interne d'entraînement de l'acide cyanhydrique, et le troisième, central, est fixé à un réfrigérant. L'autre extrémité du réfrigérant est relié à un récipient de recueil de l'acide cyanhydrique appelé "absorbeur".
- Introduire dans l'absorbeur 50 mL d'hydroxyde de sodium 0,2 mol.L<sup>-1</sup>.
- Introduire dans l'ordre dans le ballon : 30 mL d'eau distillé, 10 mL de sulfate de cuivre à 200 g/L, 2 mL de chlorure d'étain à 500 g/L et la prise d'essai. Ajouter 100 mL d'eau distillée.
- Le montage fermé, introduire par un entonnoir 25 mL d'acide sulfurique au 1/2, porter rapidement à ébullition avec un bullage constant du gaz d'entraînement.
- Après 1 heure d'ébullition, laisser refroidir en maintenant le bullage.
- Transvaser le contenu de l'absorbeur dans une fiole jaugée de 250 mL et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée : on obtient la solution A.

##### Dosage spectrophotométrique

- Introduire dans une fiole jaugée de 50 mL un volume de solution A tel qu'il contienne entre 0,1 et 10 µg de CN<sup>-</sup>.
- Amener si nécessaire le volume à environ 25 mL par de l'eau distillée. Ajouter 5 mL de la solution tampon pH 6 et amener à pH 6,5 par de l'acide acétique (volume à déterminer).
- Poursuivre comme pour la gamme d'étalonnage.

#### Gamme d'étalonnage

- A partir d'une solution étalon de cyanure de potassium, préparer une gamme allant de 0 à 10 µg de cyanure en introduisant de 0 à 5 mL dans 6 fioles jaugées de 50 mL.
- Compléter le volume de chaque fiole à 5 mL par la solution d'hydroxyde de soude à 0,2 mol.L<sup>-1</sup>.
- Ajouter 20 mL d'eau distillée.
- Ajouter 5 mL de tampon pH 6, ajuster le pH à 6,5 par de l'acide acétique (volume à déterminer préalablement). A partir de ce moment, les fioles doivent être maintenues fermées.
- Ajouter 0,5 mL de la solution de chloramine T, agiter, laisser poser 1 à 2 minutes à la température ambiante.
- Ajouter 1 ml de réactif pyridine-pyrazolone, compléter à 50 mL avec d'eau distillée, boucher et homogénéiser.
- Laisser au repos pendant 15 à 20 minutes à l'obscurité et à une température inférieure à 25 °C.
- Lire au maximum d'absorbance (environ 620 nm).

BTS METIERS DE L'EAU		SESSION : 2001
CODE : MTBBM	DUREE : 4 HEURES	COEFFICIENT : 4
EPREUVE : BIOCHIMIE, BIOLOGIE ET MICROBIOLOGIE DES EAUX		PAGE : 6 sur 6