

Mots-clefs « dissolution », « traceur chimique », « pluies acides » et « surveillance et lutte contre les pollutions ».

## 1 Activité documentaire : Les pluies acides (25 min)

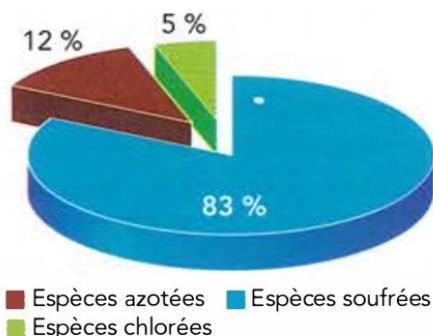
### 1.1 Les pluies acides

Les émissions d'espèces soufrées et azotées dans l'atmosphère peuvent être d'origines naturelles ou anthropiques. Parmi ces espèces, le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2(\text{g})$  et le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2(\text{g})$  sont majoritaires. Ce sont des gaz irritants, solubles dans l'eau, qui contribuent aux pluies acides.



Forêt dévastée par les pluies acides.

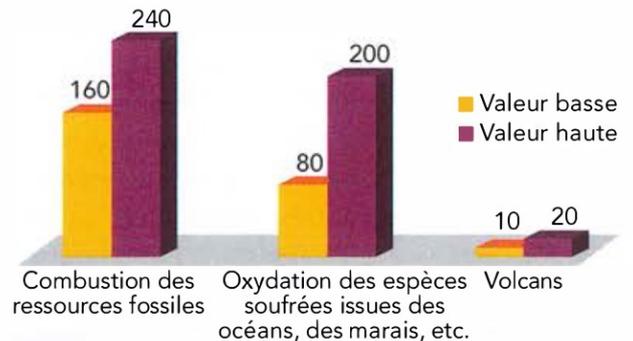
Le dioxyde de soufre anthropique est principalement émis par les industries pétrolières et les centrales thermiques ; ce gaz est donc un traceur chimique de la pollution industrielle. Il est important d'en évaluer sa concentration, notamment dans l'eau.



Espèces contribuant à l'acidité des pluies.

Le dioxyde d'azote anthropique est majoritairement issu de la combustion des combustibles fossiles. Les pluies acides ont des conséquences sur la flore, la faune et contribuent à l'acidification des eaux des lacs et des océans. Les feuilles des arbres sont brûlées et ne peuvent plus pratiquer la photosynthèse. Dans les années 1980-1990 les eaux de certains lacs scandinaves sont devenues si

acides que les poissons et les crustacés ont complètement disparu. L'acidité des pluies accélère l'érosion naturelle des pierres calcaire des bâtiments, comme les cathédrales, ainsi que la corrosion de certains métaux.



Émissions mondiales d'espèces soufrées, exprimées en équivalent  $\text{SO}_2$  ( $10^6$  t/an).

### 1.2 Réactions chimiques avec le dioxyde de soufre

La dissolution du dioxyde de soufre dans l'eau produit de l'acide sulfureux,  $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ . Cet acide réagit avec l'eau pour former des ions hydrogénosulfite,  $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ . Ces derniers réagissent avec l'eau pour conduire aux ions sulfite,  $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ . Le dioxyde de soufre peut aussi être oxydé en trioxyde de soufre. La dissolution du trioxyde de soufre produit de l'acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ , qui réagit avec l'eau pour donner des ions hydrogénosulfate,  $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$  ; ces derniers réagissent avec l'eau pour former les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ .

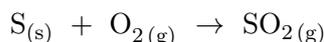
- Quelles sont les deux espèces chimiques principalement responsables des pluies acides ?
- Quelles sont les origines principales des émissions anthropiques de ces polluants ?
- Écrire les équations de toutes les réactions citées dans les documents.
- Quelles sont les principales conséquences des pluies acides ?

## 2 Activité expérimentale : Dosage du dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> (1h15)

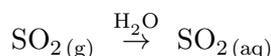
Le dioxyde de soufre SO<sub>2(g)</sub> est un gaz irritant, présent dans l'atmosphère en grande quantité. Soluble dans l'eau, il contribue aux pluies acides. Le dioxyde de soufre anthropique est principalement émis par les industries pétrolières et les centrales thermiques ; ce gaz est un traceur de la pollution industrielle. Il est donc important d'en évaluer sa concentration, notamment dans l'eau.

Une solution de dioxyde de soufre peut être préparée de deux manières différentes :

- par combustion du soufre dans le dioxygène :



puis dissolution du gaz dans l'eau :



- par dissolution de 4,0 g de sulfite de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>3(s)</sub> dans 1,0 L d'acide chlorhydrique à 1,0 × 10<sup>-1</sup> mol · L<sup>-1</sup>.

**e.** Proposer en quelques lignes un protocole expérimental pour chaque préparation.

### 3 Approche qualitative

- Dans un tube à essais contenant 2 mL d'une solution aqueuse incolore de dioxyde de soufre, et ajouter, goutte à goutte et en agitant, une solution violette de permanganate de potassium K<sub>(aq)</sub><sup>+</sup> + MnO<sub>4(aq)</sub><sup>-</sup> de concentration c<sub>1</sub> = 5,0 × 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup>. Observer.
- Poursuivre l'ajout de permanganate de potassium goutte à goutte tant que sa décoloration est très rapide.

**f.** Pourquoi peut-on affirmer qu'une réaction chimique a lieu ?

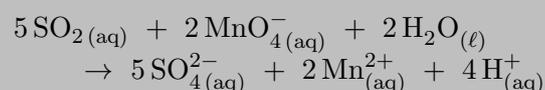
- Pour identifier les espèces présentes dans ce mélange, prélever 1 mL du mélange et les introduire dans un deuxième tube à essais. Verser goutte à goutte une solution d'hydroxyde de sodium Na<sub>(aq)</sub><sup>+</sup> + OH<sub>(aq)</sub><sup>-</sup> et observer.
- De même dans un troisième tube verser goutte à goutte dans 1 mL du mélange une solution de chlorure de baryum Ba<sub>(aq)</sub><sup>2+</sup> + Cl<sub>(aq)</sub><sup>-</sup> et observer.

**g.** Schémas légendés pour ces deux tests caractéristiques.

Sachant que les ions manganèse Mn<sup>2+</sup> réagissent avec les ions hydroxyde OH<sup>-</sup> pour donner un précipité marron jaunâtre d'hydroxyde de manganèse Mn(OH)<sub>2</sub>, et que les ions baryum Ba<sup>2+</sup> réagissent avec les ions sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pour donner un précipité blanc de sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub>, conclure quant aux espèces ainsi identifiées.

**h.** Établir les demi-équations d'oxydoréduction des couples mis en jeu.

**i.** En déduire que l'équation de la réaction entre SO<sub>2</sub> et MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> est :



- Continuer l'ajout de la solution de permanganate de potassium dans le tube à essais précédent jusqu'à coloration persistante du mélange réactionnel.

**j.** Pourquoi la solution ne se décolore-t-elle plus ?

### 4 Mesure quantitative

- Élaborer un protocole expérimental pour déterminer, par dosage, la quantité n<sub>1</sub> de dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> contenue dans un volume V<sub>1</sub> précis de la solution étudiée.

Le protocole doit détailler la liste du matériel et de la verrerie à utiliser, les diverses manipulations à réaliser. Mettre en œuvre le protocole après discussion avec le professeur.

**k.** À l'aide de l'équation de la réaction donnée au **e.**, exprimer la quantité n<sub>1</sub> de dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> présente dans la prise d'essai V<sub>1</sub> en fonction de la quantité n<sub>2E</sub> d'ions permanganate MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> versés à l'équivalence du titrage.

**l.** En déduire la relation entre c<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>, c<sub>2</sub> et V<sub>2E</sub>. Application numérique pour c<sub>1</sub>.

**m.** Mettre les valeurs de c<sub>1</sub> en commun et calculer moyenne et écart-type. Déterminer l'incertitude de répétabilité associée à la concentration c<sub>1</sub> pour un intervalle de confiance de 95 % et exprimer le résultat de cette concentration sous forme d'un encadrement.

## 5 Correction des exercices de la séance n° 12

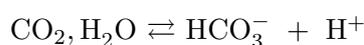
### 12.1 Les avens

1. L'aven est une cavité creusée par l'eau dans le calcaire. C'est-à-dire que le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  a disparu lors d'une réaction chimique qui reste à préciser, réaction qui fait intervenir l'eau et le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$  dissous dans l'eau.

Notons bien que la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau pure est limitée :



Il faut donc trouver une autre réaction que cette simple dissolution, qui est peut favorable. Puisque l'on nous propose des couples acide/base, écrivons les demi-équations correspondantes :



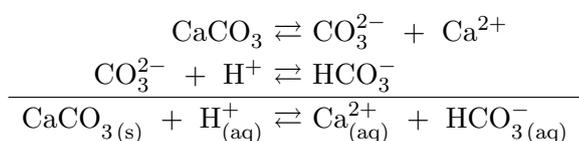
Les données précisent aussi que l'hydrogénocarbonate de calcium est très soluble dans l'eau :



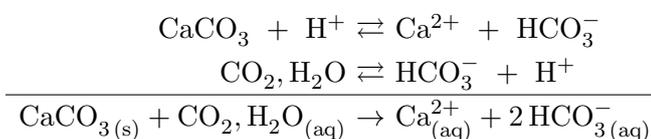
Cette dernière indication nous autorise à faire l'hypothèse que le carbonate de calcium se retrouve principalement sous forme d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  et d'ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .

Ainsi, nous avons identifié deux réactifs : le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  et le dioxyde de carbone dissous  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ , et deux produits : les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  et les ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ . Il ne reste plus qu'à combiner les équations précédentes.

On déplace l'équilibre de dissolution du carbonate de calcium solide  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  en consommant au fur et à mesure de sa formation les ions carbonate  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  :



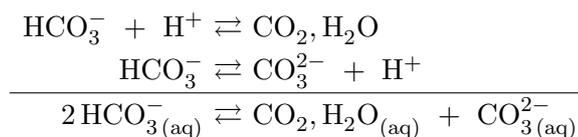
Le calcaire est tout simplement « rongé » par un acide  $\text{H}^+(\text{aq})$ . D'où proviennent les ions hydrogène  $\text{H}^+(\text{aq})$  nécessaires à cette transformation ? Du dioxyde de carbone dissous dans l'eau :



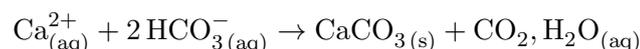
C'est ce qu'il fallait démontrer.

- 2.1. Comme montré ci-dessus, le calcaire et le dioxyde de carbone sont transformés en hydrogénocarbonate de calcium  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{s})$  dissous dans l'eau, sous forme d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  et d'ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .

- 2.2. L'ion hydrogénocarbonate est effectivement un amphotère, cette espèce joue le rôle d'une base dans le couple  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-)$  et d'un acide dans le couple  $(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-})$ . Sa réaction *sur lui-même* s'écrit :



- 2.3. Si le dioxyde de carbone quitte progressivement la solution, l'équilibre trouvé dans la première question est déplacé dans le sens (2) ou  $\leftarrow$  : il se reforme du calcaire  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  :

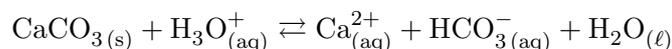


### 12.2 Attaque des pluies acides

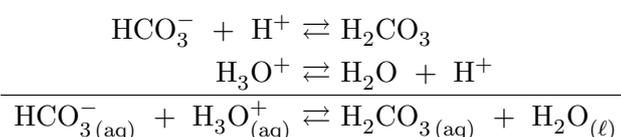
- a. Il s'agit de la même réaction que dans l'exercice sur les avens :



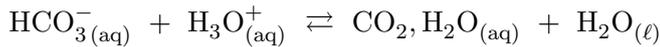
À part qu'en ajouter une molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  le proton hydraté  $\text{H}^+$  s'écrit sous forme d'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



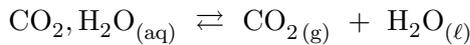
Comme vu précédemment, cette réaction fait intervenir la deuxième acidité, couple  $(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-})$ . Remarquons que « l'acide carbonique », ici écrit  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , n'est pas autre que le dioxyde de carbone dissous dans l'eau  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  (comptez le nombre d'atomes si vous n'êtes pas convaincu). Une deuxième réaction avec les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  est possible, avec la première acidité, couple  $(\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-)$  :



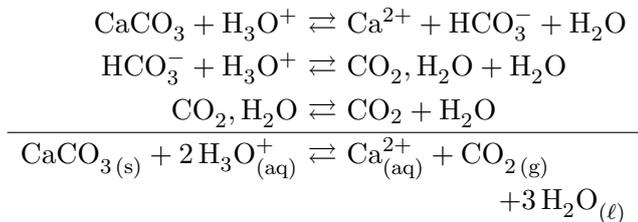
b. En remplaçant l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  par le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  :



c. Le gaz se dégage de la solution :



d. Le calcaire  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  disparaît, étant transformé en ion calcium  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  et en dioxyde de carbone  $\text{CO}_2(\text{g})$  :



**12.3 N° 3 p. 43 – Les ions calcium et magnésium dans une eau minérale**

L'exercice « Érosion par l'eau en milieu désertique » sera corrigé lors de la séance n° 14.

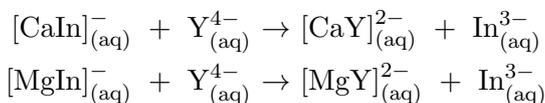
Indications de l'étiquette de l'eau d'Hépar :

$$t(\text{Ca}^{2+}) = 549 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad t(\text{Mg}^{2+}) = 119 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

Résultat du dosage par l'EDTA :  $V_{2E} = 7,4 \text{ mL}$ .

Tel que rappelé dans le texte, les ions calcium et magnésium sont accaparés par le NET (noir ériochrome T), pour former des ions complexes  $[\text{CaIn}]^-$  et  $[\text{MgIn}]^-$ , et former une solution de couleur rose.

Lors du dosage par l'EDTA, un complexe *plus stable* avec les ions EDTA se forme :



À l'équivalence, à la goutte près, la solution devient bleue. Les ions calcium et magnésium sont dosés ensemble. On note  $\text{X}^{2+}$  pour désigner n'importe lequel de ces ions, et donc, à l'équivalence :

$$n(\text{X}^{2+})_{\text{dosés}} = n(\text{Y}^{4-})_{\text{versés}}$$

$$[\text{X}^{2+}] \cdot V_1 = [\text{Y}^{4-}] \cdot V_{2E}$$

$$[\text{X}^{2+}] = \frac{[\text{Y}^{4-}] \cdot V_{2E}}{V_1}$$

Application numérique :

$$[\text{X}^{2+}] = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 7,4}{20,0} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour comparer avec les indications de l'étiquette, il faut calculer les concentrations molaires correspondantes :

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{et} \quad t = \frac{m}{V} \quad \text{avec} \quad n = \frac{m}{M} \Rightarrow C = \frac{t}{M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{t(\text{Ca}^{2+})}{M(\text{Ca})} = \frac{549 \times 10^{-3}}{40,1} = 13,7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{t(\text{Mg}^{2+})}{M(\text{Mg})} = \frac{119 \times 10^{-3}}{24,9} = 4,78 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{X}^{2+}] = 1,85 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Écart en pourcentage :

$$\frac{1,9 - 1,85}{1,85} = 0,027 = 2,7\%$$

L'écart est inférieur à 5%, on a donc un bon accord.

## 6 Exercices pour la séance n° 14 (l'an prochain !)

### 13.1 Vallée glaciaire

L'érosion dans les vallées glaciaires est due à l'écoulement du glacier, soit par glissement, soit par déformation.



- En analysant la photographie ci-dessus, proposer des arguments justifiant le terme d'écoulement pour un glacier.
- La température de fusion de la glace diminue quand la pression augmente, ce qui engendre l'écoulement par glissement.  
Proposer une brève explication de ce type d'écoulement.
- L'érosion des vallées glaciaires est-elle due principalement à une érosion mécanique ou chimique ?

### 13.2 Les pots catalytiques

Question scientifique à résoudre : Analyser le mode d'action d'un pot catalytique à l'échelle moléculaire.

- Écrire les équations des différentes réactions qui permettent de passer du diazote gazeux au dioxyde d'azote.
- Réaliser des schémas analogues à ceux du document 2 afin de modéliser la situation dont il est question dans le document 1 : « *Nous voyons que le CO réagit avec le NO à la surface de l'argent, pour former un groupement cyanure (CN).* »
- À quelle catégorie de catalyseur appartient celui présent dans un pot catalytique : catalyse homogène, dans laquelle réactifs et catalyseur sont dans la même phase, ou catalyse hétérogène, dans lesquelles les réactifs et le catalyseur sont dans des phases différentes ?
- L'utilisation du pot catalytique est-elle suffisante pour réduire les émissions d'oxydes d'azote ? Justifier.
- Quelle est la conséquence du regroupement des nanoparticules d'argent du catalyseur ?

### Document 1 – Les pots catalytiques dévoilés

Tous nos véhicules sont désormais équipés de « pots catalytiques », destinés à les rendre moins polluants. Ils contiennent une poudre, le catalyseur, qui sert de support et de promoteur à différentes réactions impliquant les gaz d'échappement.

Les hydrocarbures imbrûlés, ainsi que le monoxyde de carbone (CO), sont oxydés pour former du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), non toxique. Par ailleurs, les oxydes d'azote (NO et NO<sub>2</sub>) sont réduits en azote gazeux(\*), inerte. [...]

Les catalyseurs utilisés aujourd'hui contiennent du platine, métal rare et coûteux. C'est pourquoi plusieurs sociétés en proposent, qui contiennent des particules d'argent de taille nanométrique dispersées sur un substrat d'alumine (oxyde d'aluminium). Ils semblent particulièrement adaptés aux moteurs à régime pauvre (moteurs Diesel et moteurs essence à injection directe). Sur cette surface d'alumine et d'argent, les molécules émises par le moteur s'adsorbent et réagissent. Pour les produits de réaction se détachent. [...]

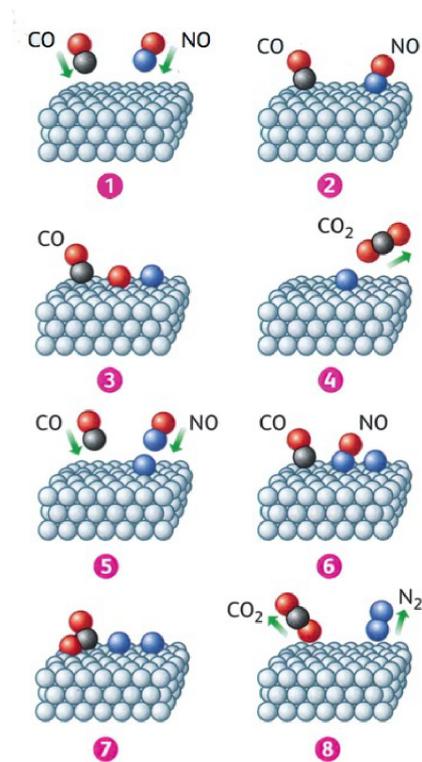
Des quantités égales de monoxyde de carbone et de monoxyde d'azote ont été mises en présence de la phase active d'un catalyseur commercial, et la réaction a été suivie en direct grâce au laser et au spectromètre infrarouge. « *Nous voyons que le CO réagit avec le NO à la surface de l'argent, pour former un groupement cyanure (CN), explique Frédéric Thibault-Starzyk. Puis ce cyanure "bascule" vers l'alumine en se retournant pour former un pont entre la particule d'argent et le support d'alumine. Un atome d'oxygène présent à la surface de l'argent est ensuite intégré à ce pont et forme un isocyanate, qui se détache alors du support. Tout cela se déroule en deux microsecondes.* » Cet isocyanate se dégrade ensuite pour former les résidus ultimes : de l'azote et du dioxyde de carbone.

La réaction pour former l'isocyanate est l'étape la plus lente du processus. Comme elle se déroule au bord des particules d'argent, cela explique d'ores et déjà pourquoi le catalyseur perd en efficacité au cours du temps. On a en effet observé que les particules d'argent, dont le diamètre est initialement de 5 nanomètres environ, tendent à fusionner, atteignant quelques dizaines de nanomètres dans les catalyseurs « vieillissants ». La longueur de l'interface avec l'alumine diminue donc. Pour améliorer le rendement global, il faudrait donc stabiliser ces particules. Avant d'éventuellement songer à diminuer leur taille initiale.

D'après *La Recherche*, juillet 2009.

(\* ) Dans le langage courant, l'azote gazeux désigne le diazote.

**Document 2** – Schéma simplifié d'un processus possible de transformation des monxydes de carbone et d'azote dans un pot catalytique.



**Document 3** – Les oxydes d'azote.

Dans les régions industrialisées, les centrales thermiques, les usines d'incinération et les véhicules libèrent dans l'air des oxydes d'azote, entraînant une pollution atmosphérique. À très haute température, et sous une pression élevée, le diazote N<sub>2(g)</sub> et le dioxygène O<sub>2(g)</sub> de l'air réagissent pour former du monoxyde d'azote NO<sub>(g)</sub>. Ce gaz incolore réagit ensuite avec le dioxygène de l'air pour donner du dioxyde d'azote NO<sub>2(g)</sub>, gaz de couleur rousse.

### 13.3 La mer morte

Question scientifique à résoudre : Quelle est l'origine de la salinité des eaux de mer ? Quelle est la conséquence sur la flotabilité ?

- D'où proviennent les sels minéraux présents dans l'eau de mer ?
- Quel phénomène naturel provoque une augmentation de la salinité dans les mers et océans ?
- Pourquoi l'eau de la mer Morte est-elle beaucoup plus salée que celle des autres mers ?
- Calculer le volume immergé de l'homme décrit dans le document 2.
- Expliquer pourquoi un homme flotte mieux sur la mer Morte que sur l'océan.

**Document 1** – La poussée d'Archimède.

Lorsqu'un solide est immergé dans des fluides (eau et air), la pression des fluides produit des actions mécaniques sur toute la surface du solide : leur résultante est une

action mécanique appelée poussée d'Archimède. Elle est modélisée par un vecteur force  $\vec{\Pi}$  vertical, dirigé vers le haut, et dont la valeur est égale au poids des fluides déplacés. En négligeant la poussée d'Archimède due à l'air :

$$\Pi = \rho_f V_s g$$

$\Pi$  poussée d'Archimède en newton (N) ;  $\rho_f$  masse volumique du liquide en kg · m<sup>-3</sup> ;  $V_s$  volume du solide immergé en m<sup>3</sup>, et  $g$  intensité de la pesanteur en N · kg<sup>-1</sup>, telle que  $g = 9,8 \text{ N} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**Document 1** – Baignade en mer Morte.



Un homme de masse 75 kg et dont le volume corporel est d'environ 80 L flotte sans problème sur la mer Morte !

**Document 3** – Pourquoi l'eau de mer est-elle salée ?

Lorsque les rivières et les fleuves s'écoulent, un phénomène d'érosion chimique se produit à la surface des sols. Des roches se dissolvent dans les eaux, qui se chargent alors en sels minéraux. Les fleuves qui se jettent dans les mers et les océans apportent ainsi des sels minéraux à ces vastes étendues d'eau.

Sous l'action du soleil, l'eau des mers et des océans s'évapore pour donner des nuages : il y a alors concentration des sels minéraux dans l'eau de mer.

Il y a entre 30 et 40 g de sels dissous dans un kilogramme d'eau de mer, et sa masse volumique avoisine 1,025 g · mL<sup>-1</sup>. C'est 2,5 % fois plus élevé que la masse volumique de l'eau douce, de 1,00 g · mL<sup>-1</sup>.

**Document 4** – Particularités de la mer Morte.

Située au Proche-Orient, la mer Morte est un lac d'eau salée de 810 km<sup>2</sup> alimenté par le fleuve Jourdain, et sans débouché. Sa teneur en sels minéraux particulièrement élevée (presque dix fois plus importante que celle des autres mers) confère aux eaux de la mer Morte des propriétés thérapeutiques. De nombreuses personnes s'y rendent pour soigner le psoriasis et réduire les rhumatismes. La mer Morte contient principalement du chlorure de magnésium MgCl (42 g · L<sup>-1</sup>) et du chlorure de sodium NaCl (208 g · L<sup>-1</sup>). En raison de la grande quantité des sels dissous dans cette eau, la masse volumique de la mer Morte est d'environ 1,240 g · mL<sup>-1</sup>, et un homme peut y flotter sans difficultés.