

I – Les pluies acides

Vidéo d'introduction : <http://mediatheque.inra.fr/media/detail/188967/private>

Quelques informations

- Le pH (potentiel hydrogène) d'une solution aqueuse est une grandeur sans unité, donnée par la relation $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ où « log » désigne le logarithme décimal et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentration en ion oxonium (mol.L^{-1}).
- La concentration en ion oxonium est ainsi liée au pH par la relation : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol.L}^{-1}$
- Dans l'écriture d'un couple, la première espèce écrite est l'acide. (acide/base).
- Plus le pK_A est petit plus l'acide est « fort ».

Document 1 Les pluies acides

« Les pluies acides » est un terme utilisé pour décrire toute forme de précipitation acide (pluies, neige, brouillard ...). Deux types de polluants, le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote, sont les principales causes des pluies acides. Ces polluants s'oxydent dans l'air pour former de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Il s'agit d'acides forts qui se dissocient complètement dans l'eau en libérant des ions d'hydrogène. Dont la conséquence est de réduire considérablement le pH de l'eau de pluie. Parmi les précipitations les plus acides que l'on ait enregistrées jusqu'à maintenant figurent celles qui sont tombées en Écosse en 1974: elles avaient un pH de 2,4 (environ le pH du vinaigre, ou acide acétique dilué). On les retrouve dans les nuages et les précipitations, parfois à des milliers de kilomètres de leur point d'émission. Le pH des précipitations peut être très faible ; on a, par exemple, mesuré en 1979 En 1979, le pH de précipitations tombées à Weeling, en Virginie, un pH égal à 1,5 ou encore en Californie un pH de 1,7 alors que le pH naturel d'une pluie est de l'ordre de 5,6.

Document 2 L'origine des polluants

Au banc des accusés, deux coupables : le dioxyde de soufre (SO_2) et les oxydes d'azote NO_x (NO , le monoxyde d'azote et NO_2 , le dioxyde d'azote).

Le dioxyde de soufre SO_2 dans l'atmosphère provient essentiellement de la combustion de sources d'énergie fossile contenant du soufre. Il est oxydé par le dioxygène présent dans l'atmosphère en trioxyde de soufre. Ce dernier se combine à la vapeur d'eau pour donner de l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Le dioxyde d'azote réagit avec l'eau pour former de l'acide nitrique HNO_3 et du monoxyde d'azote. Les émissions d'oxydes d'azote sont d'origine naturelle (volcans, bactéries...) et surtout anthropique (combustion de sources d'énergie fossile). La température très élevée dans les chambres de combustion des moteurs entraîne l'oxydation du diazote atmosphérique en monoxyde d'azote et du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote par action du dioxygène de l'air.

Les gouttelettes d'acides s'accumulent dans les nuages et finissent par retomber, produisant les fameuses pluies destructrices.

Document 3 Effets des pluies acides

Les pluies acides endommagent les forêts et empoisonnent sols, lacs et rivières, provoquant une modification de la vie (faune et flore).

Dans un premier temps, si le pouvoir tampon des eaux qui reçoivent ces pluies est suffisant, les carbonates et les bicarbonates qu'elles renferment neutralisent l'apport acide sans que leur acidité naturelle ne varie. Mais si les apports acides sont trop importants ou que leur pouvoir tampon est trop faible, leur acidité peut augmenter brutalement. Lorsqu'elle est suffisante (pH inférieur à 5), l'acidification des eaux met en solution des sels d'aluminium contenus dans des silicates, comme les argiles, et dont la solubilité croît rapidement



avec l'acidité du milieu (pour un pH supérieur à 6, l'aluminium n'est pas soluble dans l'eau). Or, très toxiques, ces sels perturbent la photosynthèse des végétaux et la biologie des organismes aquatiques. D'autres métaux toxiques, comme le cadmium et le plomb, jusque-là bloqués dans les sédiments, sont également libérés. Si l'acidité augmente encore (pH inférieur à 4), les vertébrés et la plupart des invertébrés et des micro-organismes sont détruits. Seules quelques algues et quelques bactéries survivent.

D'après le site www.cnrs.fr/eau

Document 4 Autres effets des pluies acides

● L'eau de pluie acide ruisselle :

- sur les feuilles et les aiguilles des arbres. La fine pellicule de cire qui protège les végétaux est détruite, laissant la plante moins bien défendue contre les agressions extérieures. Les feuilles des arbres une fois attaquées, la plante dégénère.

- sur le sol et l'arbre qui puise l'eau de la terre puise de l'eau acide, ce qui n'est pas sans dérégler certains mécanismes vitaux de la plante.

● Les pierres calcaires sont lentement attaquées par les pluies acides. Au niveau du sol, les conséquences sont peu sensibles, au niveau des constructions, la détérioration des façades, des statues... entraîne un vieillissement précoce. La pierre semble rongée. Elle perd ses propriétés de soutien et de décoration.

● Les pluies acides sont néfastes pour les vitraux constitués de verre potassique.

Document 5 pH de survie de diverses espèces aquatiques.

Espèces	pH = 6,5	pH = 6,0	pH = 5,5	pH = 5,0	pH = 4,5	pH = 4,0
Truite						
Bars						
Perche						
Grenouille						
Salamandre						
Palourdes						
Écrevisse						
Escargot						
Éphémère						

Document 6 Une solution : le chaulage



Le chaulage consiste à déverser du carbonate de calcium, un produit qui neutralise l'acidité des eaux de surface. Le carbonate de calcium réagit avec l'acide, ce qui augmente le pH. Un chaulage à la calcite permet d'augmenter graduellement le pH des eaux, les concentrations en métal lourd diminuent de nouveau dans des limites sûres pour la vie des poissons. Le nombre d'espèce de poissons augmente ainsi que le nombre de plancton de même que la production totale de matière vivante.

Cependant, cette méthode est coûteuse et son effet est limité.

Après réaction avec l'eau, la chaux vive donne de la chaux éteinte $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^{-}(\text{aq})$

Remarque : il est possible également de mettre en place des dispositifs pour limiter les rejets industriels et de développer l'utilisation d'énergies renouvelables.

Document 7 Quelques pK_a à 25 °C

Couple	pK_a
$\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	0,0
$\text{HSO}_4^{-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	1,9
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$	6,4
$\text{HCO}_3^{-}(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	10,3
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{HO}^{-}(\text{aq})$	14

II - Analyse des documents et synthèse

1.1 Qu'appelle-t-on pluie acide ?

1.2 Une pluie dont le pH est 5,6 peut-elle être qualifiée d'acide au sens chimique du terme ? en terme d'environnement ?

2. À quelle espèce est due la légère acidité normale d'une eau de pluie ?

3. Quels sont les principaux gaz responsables de l'acidité importante de certaines pluies ?

4.1 Écrire les équations de formation de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique.

4.2 Pour quelle raison peut-on dire que les deux acides précédents sont des acides forts ?

5.1 Quelle devrait être la concentration en ions oxonium d'une solution d'acide pour que son pH soit égal à celui des précipitations tombées à Wheeling ?

5.2 Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler une telle solution ?

6. Quelles sont les espèces aquatiques qui survivraient dans une eau dont la concentration en ions oxonium est $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$?

7. La Chine et le Brésil souffrent depuis quelques années d'une aggravation des pluies acides. À votre avis, pourquoi ?

8.1 Que signifie « pouvoir tampon des eaux » ?

8.2 Quels en sont les ions responsables ?

9. Expliquer, notamment en écrivant une équation chimique, la neutralisation possible de l'acidité due à l'ion hydrogénéosulfate HSO_4^- par les ions CO_3^{2-}

10. Pourquoi répandre de la chaux vive dans un lac ?

Bilan : Rédiger un bilan de cette activité en 100-150 mots. Ce bilan devra répondre aux trois questions suivantes : à quoi sont dues les pluies acides ? Quels sont les dommages à l'environnement ? Comment lutter contre ces pluies acides ?

III – Étude d'une expérience : dosage du dioxyde de soufre par les ions permanganate

Document 1 Les pluies acides

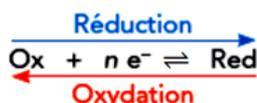
Le dioxyde de soufre SO_2 (g) est un gaz irritant, présent dans l'atmosphère. Soluble dans l'eau, il contribue aux pluies acides. Le dioxyde de soufre anthropique est principalement émis par les industries pétrolières et les centrales thermiques ; ce gaz est un traceur de la pollution industrielle. Il est donc important d'en évaluer sa concentration, notamment dans l'eau.

Document 2 Les réactions d'oxydoréduction

✓ Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons e^- .

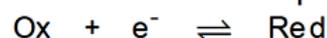
✓ Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons e^- .

✓ Deux espèces conjuguées Ox et Red forment un **couple oxydant / réducteur**, noté Ox / Red, si elles peuvent être reliées par une **demi-équation d'oxydoréduction** :



✓ **Établir une demi-équation d'oxydoréduction** :

1. Débuter l'écriture de la demi-équation :



2. Assurer, ou vérifier, la **conservation** des éléments chimiques autres que H et O.

3. Assurer la conservation de l'élément **O** avec des molécules d'eau $\text{H}_2\text{O}(\ell)$.

4. Assurer la conservation de l'élément **H** avec des ions hydrogène $\text{H}^+(\text{aq})$.

5. Assurer la **conservation de la charge électrique** en ajustant le nombre n d'électron

Document 3 Les conditions stœchiométriques

✓ Un mélange est **stœchiométrique** si les **quantités initiales des réactifs** sont dans les **proportions des nombres stœchiométriques** des réactifs.

✓ Ainsi, pour la réaction d'équation : $a A + b B \rightarrow c C + d D$ où A et B sont les réactifs et **a** et **b** leur nombre stœchiométrique respectif, le mélange initial est stœchiométrique si :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_0(B)}{b}$$

Document 3 Les couples mis en jeu et couleurs des espèces

La réaction qui a lieu est une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples oxydant / réducteur $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_2(\text{aq})$ et $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$

Dans l'ordre : incolore / incolore rose / incolore



Test préalable

- Dans un tube à essais contenant 3 mL d'une solution aqueuse incolore de dioxyde de soufre, ajouter, goutte à goutte et en agitant, une solution violette de permanganate de potassium $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$ de concentration molaire $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Observer.
- Poursuivre cet ajout, en agitant, tant que la décoloration est très rapide.
- Continuer l'ajout de la solution de permanganate de potassium dans le tube à essais précédent jusqu'à coloration persistante du mélange réactionnel.

Questions

- 1) Pourquoi peut-on affirmer qu'une réaction a lieu ?
- 2) Établir les demi-équations d'oxydoréduction des couples mis en jeu, dans le sens où elles se produisent.
- 3) En déduire que l'équation de la réaction entre $\text{SO}_2(\text{aq})$ et $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$ est :
$$5 \text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 5 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$$
- 4) Quel virage coloré permet de déterminer l'équivalence ? Expliquer ce qui se produit dans le milieu réactionnel pour justifier ce virage.
- 5) Donner la relation entre les quantités initiales des réactifs à l'équivalence.
- 6) Élaborer un protocole expérimental pour déterminer, par dosage, la quantité $n_0(\text{SO}_2)$ de dioxyde de soufre contenue dans un volume $V(\text{SO}_2)$ précis de la solution étudiée. Le protocole doit détailler la liste du matériel et de la verrerie à utiliser, les diverses manipulations à réaliser et la façon dont on repère l'équivalence du titrage.
- 7) Le protocole est appliqué et deux dosages concordants sont réalisés. Les résultats sont les suivants : Lors du titrage de 20,0 mL de pluie acide, le volume de permanganate de potassium versé est $V_{\text{éq}} = 11,8 \text{ mL}$, puis 12,2 mL. Donner la valeur moyenne de ces volumes pour établir le volume équivalent qui servira pour les questions suivantes.
- 8) À l'aide de l'équation établie, exprimer la quantité $n_0(\text{SO}_2)$ de dioxyde de soufre présente dans le volume $V(\text{SO}_2)$ en fonction de la quantité $n_{\text{éq}}(\text{MnO}_4^-)$ de permanganate de potassium versée à l'équivalence du titrage. Exprimer la quantité $n_0(\text{SO}_2)$ en fonction des grandeurs C_1 et $V_{\text{éq}}$.
- 9) En déduire la valeur de la concentration en dioxyde soufre $[\text{SO}_2]$ dans la solution étudiée.
- 10) Voici les résultats des 9 groupes d'une classe :

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$[\text{SO}_2]$ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	14	15	16	14	15	11	18	16	17

- a. Calculer la moyenne $[\text{SO}_2]_{\text{moy}}$ en excluant éventuellement les valeurs aberrantes.
- b. Calculer l'écart-type expérimental σ_{n-1} .
- c. Déterminer l'incertitude élargie associée à la concentration $[\text{SO}_2]$, définie par :
 $U([\text{SO}_2]) = 2 \sigma_{n-1} / \sqrt{n}$, où σ_{n-1} est l'écart-type expérimental et n le nombre de mesures. On ne conserve qu'un seul chiffre significatif pour l'incertitude.
- d. Exprimer le résultat de la concentration $[\text{SO}_2]$ sous la forme d'un intervalle de confiance.

V – Résolution de problème : pollution de l'air

Document 1 Dioxyde de soufre et réglementation

Les activités humaines ont augmenté de manière considérable les concentrations en dioxyde d'azote NO_2 et dioxyde de soufre SO_2 dans l'atmosphère. Ces espèces, qui s'oxydent respectivement en acide nitrique et en acide sulfurique, sont responsables des pluies acides.

Des réglementations sur la pollution de l'air existent en France : par exemple, les émissions de dioxyde de soufre des installations industrielles ne doivent pas dépasser la norme recommandée par l'O.M.S en rejet de SO_2 de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Document 2 Principe

On dose donc le dioxyde de soufre SO_2 contenu dans l'effluent gazeux en faisant barboter $10,0 \text{ m}^3$ de gaz issu de la cheminée dans $250,0 \text{ mL}$ d'eau distillée pour dissoudre tous les gaz solubles dans l'eau. La solution obtenue, incolore, est transférée dans un erlenmeyer, puis dosée par une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$) de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour un volume égal à $18,6 \text{ mL}$, un changement de couleur est observé.

Document 3 Quelques données

- Couple oxydant réducteur ($\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$) et ($\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} / \text{SO}_2_{(\text{aq})}$)
- L'ion permanganate est rose-violet en solution aqueuse ; l'ion manganèse est incolore.
- Masses molaires : $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Problème

Avant de valider la mise en service d'une usine destinée à fonctionner 8 heures par jour, on souhaite savoir si les effluents gazeux issus de la



V – Évaluation type ECE : doser le dioxyde de soufre

SUJET n°X LE DOSAGE DES IONS SULFITE, UNE TECHNIQUE VALABLE SESSION 201x
Spécialité POUR DÉTERMINER LA QUANTITÉ DE DIOXYDE DE SOUFRE
DANS UN ÉCHANTILLON D'EAU DE PLUIE ?

III. ÉNONCÉ DESTINÉ AU CANDIDAT

NOM :	Prénom :
Centre d'examen :	N° d'inscription :

Ce sujet comporte 4 feuilles individuelles sur lesquelles le candidat doit consigner ses réponses.
Le candidat doit restituer ce document avant de sortir de la salle d'examen.
Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve.
En cas de difficulté et afin de lui permettre de continuer la tâche, le candidat peut solliciter l'examineur.
L'examineur peut intervenir à tout moment s'il le juge utile.
L'usage de la calculatrice est autorisé.

CONTEXTE DU SUJET

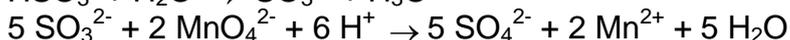
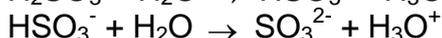
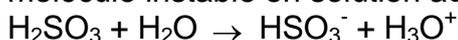
Les pluies acides représentent un véritable problème écologique dont les conséquences sont catastrophiques sur les végétations et les cours d'eau. Elles trouvent leur origine en particulier dans la dissolution par les eaux de pluies du dioxyde de soufre de l'atmosphère provenant essentiellement de la combustion de sources d'énergie fossile contenant du soufre.

Le but de cette épreuve est de prouver la validité du dosage des ions sulfite par le permanganate de potassium pour parvenir à déterminer la quantité de dioxyde de soufre dans un échantillon d'eau de pluie.

DOCUMENTS MIS À DISPOSITION DU CANDIDAT

Document 1: réactions chimiques

La réaction entre le dioxyde de soufre SO_2 et l'eau aboutit à la formation d'acide sulfureux H_2SO_3 , molécule instable en solution aqueuse, qui subit les réactions suivantes :



L'ion sulfite SO_3^{2-} peut être mis en évidence par la réaction avec les ions permanganates

Document 2 : dissolution du sulfite de sodium

La dissolution du sulfite de sodium est modélisée par la réaction :



Donnée : masse molaire du sulfite de sodium $M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Teinte des espèces chimiques impliquées :

SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	MnO_4^{2-}	Mn^{2+}
incolore	incolore	rose	incolore

Document 3 : liste du matériel disponible

