**Révisions : Dosage colorimétrique (2 Sujets et corrigés)**

 **Exercice 1 : Extrait de « Chimie et lutte contre les maladies de certaines plantations agricoles »**

**Document 1. La chlorose des végétaux**



La chlorose des végétaux est une décoloration plus ou moins prononcée des feuilles, due à un manque de chlorophylle. La chlorophylle permet la photosynthèse et donne aux feuilles leur couleur verte.

Le manque de chlorophylle peut provenir d'une insuffisance en magnésium, en fer, en azote, en manganèse ou en zinc, autant d'éléments chimiques indispensables à la synthèse de la chlorophylle.

Dans le commerce, on trouve des solutions dites « anti-chlorose » riches en ions fer(lI) qu'il convient de pulvériser directement sur les plantes et les sols.

Quelques noms commerciaux et caractéristiques des produits « anti-chlorose »

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Nom du produit commercial** | **Teneur en fer (g.L−1)** | **Utilisation référencée** |
| Fer A 400 LiquidoFer 400 | 40 | Dépôt sur les sols |
| Fer Cler | 25 | Dépôt sur les sols |
| Fer Soni H39F | 20 | Dépôt sur les sols et pulvérisation sur les feuilles |
| FerroTonus | 40 | Dépôt sur les sols |
| PlantoFer 30 | 30 | Dépôt sur les sols |
| FerMi H31 | 10 | Dépôt sur les sols et pulvérisation sur les feuilles |

Une solution inconnue « anti-chlorose » est à disposition d'un jardinier. Afin d'utiliser le plus efficacement possible ce produit, il doit retrouver le fournisseur du produit et ainsi consulter sur son site commercial la dose d'application nécessaire et suffisante pour traiter les rosiers.

Pour cela, il doit doser les ions fer(lI) que la solution contient en suivant le protocole décrit dans le doc 2.

**Document 2. Protocole de titrage des ions fer(lI) dans une solution « anti-chlorose »**

* Diluer 30 fois une solution « anti-chlorose » S contenant les ions Fe2+ de concentration molaire volumique c à déterminer. La solution ainsi obtenue est appelée S' ;
* Introduire dans un erlenmeyer un volume *V1* = 20,0 mL de solution S' et de l'acide sulfurique ;
* Réaliser le titrage à l'aide d'une solution titrante de permanganate de potassium de concentration *c2* = 5,0×10−3 rnol.L−1 en ions permanganate MnO4−.

L'équation de la réaction support du titrage s'écrit:

MnO4−(aq) + 5 Fe2+(aq) + 8 H+(aq) 🡪 Mn2+(aq) + 5 Fe3+(aq) + 4 H2O(l)

On admet que toutes les espèces chimiques mises en jeu au cours de ce titrage sont incolores ou peu colorées, à l'exception des ions permanganate MnO4− qui donnent au liquide une couleur violette.

**Donnée:** Masse molaire atomique du fer : *M*(Fe) = 56 g.mol−1

1. En quoi l'usage d'une telle solution peut permettre de lutter contre la chlorose des végétaux ?

2. Lors du titrage réalisé, l'équivalence est obtenue pour un volume versé *VE* = 9,5 mL de la solution de permanganate de potassium. Comment cette équivalence est-elle repérée ?

3. À partir de ce titrage, le jardinier détermine le nom du produit commercial mis à sa disposition. Expliquer sa démarche, détailler ses calculs et donner le nom du produit commercial.

4. Pour estimer l'incertitude sur la valeur de la concentration obtenue par cette méthode de titrage, l'expérimentateur est amené à reproduire un grand nombre de fois la même manipulation dans les mêmes conditions.

Un des titrages réalisés donne une valeur de concentration très élevée en ions Fe2+ par rapport aux autres. Il est possible d'identifier deux erreurs de manipulations :

* la solution titrante de permanganate de potassium a été diluée par mégarde ;
* le volume de solution à doser a été prélevé en trop faible quantité.

4.1. Indiquer dans quel sens chacune de ces deux erreurs de manipulation modifie la valeur expérimentale du volume *VE* de solution titrante versée à l'équivalence. Justifier chaque réponse.

4.2. Si l'on admet qu'une seule erreur de manipulation est la cause de la valeur très élevée de la concentration en ions Fe2+, laquelle a été commise ? Justifier votre réponse

**Exercice 2 : Les pluies acides**

Depuis le début des années 1950, on observe une augmentation de l’acidité des eaux de pluie dans diverses régions du monde. Ces « pluies acides » résultent essentiellement de la présence dans l’air de dioxyde de soufre et d’oxydes d’azote. Ces gaz sont issus de différentes activités industrielles et de la combustion de produits fossiles riches en soufre. Ils se dissolvent dans la vapeur d’eau de l’atmosphère et forment des espèces acides (notamment de l’acide sulfurique et de l’acide nitrique) qui acidifient les pluies […] D’après *cnrs.fr*

Le dioxyde de soufre issu de l’activité humaine est, entre autres, émis par les industries pétrolières et les centrales thermiques ; ce gaz est un traceur de pollution industrielle. Il est donc important d’en évaluer la concentration.

L’objectif de cet exercice est de savoir si une centrale thermique exploitant la combustion de carburants provenant du pétrole dépasse les seuils de qualité concernant le dioxyde de soufre.

Pour cela, on fait barboter pendant soixante heures, 10,0 m3 de gaz émis par la centrale dans 1,0 L d’eau : on obtient la solution S0 que l’on analyse.

On place 25,0 mL de la solution S0 dans un erlenmeyer. On verse ensuite, goutte à goutte une solution de permanganate de potassium de concentration molaire 1,00×10–4 mol.L-1 jusqu’à persistance de la coloration violette, le volume de solution de permanganate de potassium alors versé est de 5,4 mL.

**1. Questions préliminaires**

**1.1.** Sachant que les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont MnO4–(aq)/Mn2+(aq) et SO42–(aq)/SO2(aq), retrouver l’équation de la réaction modélisant l’action du dioxyde de soufre avec les ions permanganate MnO4–(aq).

**1.2.** Expliquer l’évolution de la couleur de la solution contenue dans l’erlenmeyer au fur et à mesure de l’ajout de la solution de permanganate de potassium.

**2. Problème :**

En faisant l’hypothèse que la totalité du dioxyde de soufre présent dans les effluents gazeux de la centrale thermique se dissout dans l’eau recueillie, déterminer si les gaz émis par la centrale sont conformes aux normes de qualité de l’air.

*L’analyse des données ainsi que la démarche suivie seront évaluées et nécessitent d’être correctement présentées. Les calculs numériques seront menés à leur terme avec rigueur. Il est aussi nécessaire d’apporter un regard critique sur le résultat et de discuter de la validité de l’hypothèse formulée.*

**Données :**

*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Élément** | **S** | **O** |
| **Masse molaire atomique** | 32,1 g.mol-1 | 16,0 g.mol-1 |

* le dioxyde de soufre a des propriétés réductrices et l’ion permanganate est un puissant oxydant. Ces deux espèces chimiques réagissent ensemble selon la réaction d’équation :

2 MnO4–(aq) + 5 SO2(aq) + 2 H2O(l)→ 2 Mn2+(aq) + 5 SO42–(aq) + 4 H+(aq)

* couleur des solutions aqueuses :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Solutions aqueuses | Solution d’acide sulfurique (2H+(aq) + SO42–(aq)) | Solution de sulfate de manganèse (Mn2+(aq) + SO42–(aq)) | Solution de permanganate de potassium (K+(aq) + MnO4–(aq)) | Solution de dioxyde de soufre SO2(aq) |
| couleurs des solutions aqueuses | incolore | incolore | violet | incolore |

**Document : Normes de qualité de l’air relatives au dioxyde de soufre (SO2) :**

La directive 2008/50/CE du 21 mai 2008 concernant la qualité de l’air ambiant et un air pur pour l’Europe fixe des normes pour le SO2 :

* Seuil d’information et de recommandation(1) : 300 μg/m3 en moyenne sur 1 heure
* Seuil d’alerte(2):500 μg/m3 sur 3 heures consécutives
1. *Le seuil d’information* correspond à un niveau de concentration de substances polluantes au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine des groupes particulièrement sensibles de la population et pour lequel des informations immédiates et adéquates sont nécessaires.
2. *Le seuil d’alerte* correspond à un niveau de concentration de substances polluantes au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de l’ensemble de la population et à partir duquel les États membres doivent impérativement prendre des mesures.

**Eléments de réponse – Exercice 1**

**Chimie et lutte contre les maladies de certaines plantations agricoles**

**1.** L’usage d’une telle solution permet de combler la carence en fer à l’origine de la chlorose.

**2.** La solution titrante (contenue dans la burette) contient la seule espèce colorée (MnO4–). Avant l’équivalence, les ions MnO4− sont consommés par les ions Fe2+ de la solution titrée qui reste incolore. Lorsque l’équivalence est atteinte, les ions MnO4− ne sont plus transformés et colorent alors la solution contenue dans le bécher en violet : l’équivalence est donc repérée par la persistance de la coloration violette dans le bécher.

**3.** Afin de déterminer le nom du produit commercial, le jardinier doit déterminer sa concentration massique en fer.

L’équation de la réaction du titrage de S’ (de concentration c’ = [Fe2+]S’) est donnée dans le document 2 : MnO4−(aq) + 5 Fe2+(aq) + 8 H+(aq) → Mn2+(aq) + 5 Fe3+(aq) + 4 H2O(liq)

* À l’équivalence, les espèces réagissantes ont été introduites en quantités stœchiométriques : = ⇒ n = 5 × n
* n = [MnO4−] × VE = c2 × VE
* n = [Fe2+]S’ × V1 = c’ × V1 où c’ est la concentration de S’

Il vient : c’ × V1 = 5 × c2 × VE ⇒ c’ =

* La solution S (de concentration c) est 30 fois plus concentrée que S’

c = 30 × c’ = 30 × =

* La concentration massique en fer de S est obtenue : cFe = c. M(Fe)

**cFe = × M(Fe)**

cFe = × 56 = 19,95 = **20 g.L−1**

Par comparaison avec le tableau du document 5, on détermine la spécialité commerciale dosée : il s’agit du **« Fer Soni H39F »**.

**4.1.** cFe = × M(Fe) ⇒ VE =

* si *la solution titrante de permanganate de potassium a été diluée par mégarde*, c2 est trop faible

VE =  ⇒ VE augmente

OU : Il faut verser un plus grand volume de MnO4- pour obtenir la même quantité d’ions MnO4- nécessaire à la consommation de la quantité de Fe2+ inchangée ⇒ VE augmente

* si *le volume de solution à doser V1 a été prélevé en trop faible quantité*:

VE =  ⇒ VE diminue

OU : La solution titrée contient une quantité plus faible d’ions Fe2+, il faudra verser une plus petite quantité de MnO4- pour les consommer⇒ VE diminue.

**4.2.** cFe = × M(Fe) ⇒ si la concentration en Fe2+ trouvée est trop grande, c’est que le volume versé à l’équivalence est trop important et donc qu’on a utilisé une **solution trop diluée de permanganate de potassium**.

**Eléments de réponse – Exercice 2**

**1. Questions préliminaires**

**1.1.** Voir la méthode pour écrire et équilibrer des équations d’oxydo-réduction :

<http://www.labotp.org/Oxydoreduction.html>

MnO4– + 5 e– + 8 H+ = Mn2+ + 4 H2O ) X2 ainsi 10 e– consommés

SO2 + 2 H2O = SO42– + 2 e– + 4 H+ ) X 5 ainsi 10 e– produits

2 MnO4– + 16 H+ + 5 SO2 + 10 H2O 🡪 2 Mn2+ + 8 H2O + 5 SO42– + 20 H+

En simplifiant pour les molécules d’eau et les ions H+, on obtient :

2 MnO4– + 5 SO2 + 2 H2O 🡪 2 Mn2+ + 5 SO42– + 4 H+

**1.2.** Avant l’équivalence, les ions MnO4– sont consommés par SO2 dès leur arrivée dans le milieu réactionnel.

À l’équivalence, on a mélangé MnO4– et SO2 dans les proportions stœchiométriques ; ils sont alors totalement consommés.

Au-delà de l’équivalence, on poursuit l’ajout de MnO4– dans le milieu réactionnel qui ne contient plus de SO2. Les ions MnO4– ne réagissent plus et donnent une coloration violette au milieu.

**2. Problème :**

***En faisant l’hypothèse que la totalité du dioxyde de soufre présent dans les effluents gazeux de la centrale thermique se dissout dans l’eau recueillie, déterminer si les gaz émis par la centrale sont conformes aux normes de qualité de l’air.***

Il faut déterminer la concentration massique volumique en SO2 (en µg/m3) des gaz rejetés par la centrale thermique, puis la comparer avec les normes de qualité européennes.

* Détermination de la concentration molaire en SO2 de la solution S0:

À l’équivalence, on a mélangé MnO4– et SO2 dans les proportions stœchiométriques, ainsi :







 = 5,4×10–5 mol.L-1

* Détermination de la concentration massique en SO2 de la solution S0:



 = 3,5×10–3 g.L-1 = 3,5 mg.L-1 = 3,5×103 µg.L-1

* Détermination de la concentration massique volumique en SO2 (en µg/m3) :

10,0 m3 de gaz ont conduit à la dissolution de 3,5×103 µg de SO2 dans un litre d’eau,

donc pour 1 m3 de gaz, on a *m* = 3,5×102 µg de SO2.

Conformité des rejets :

La valeur obtenue par titrage dépasse le seuil d’information de 300 μg/m3, ainsi la centrale libère des gaz non conformes aux normes européennes de qualité de l’air.

Remarque : Ne pas tenir compte de la durée de 60h. Ce n'est pas la durée pour l’émission de 10 m3 de gaz par l'usine mais la durée pendant laquelle on a laissé barboter ce gaz dans l'eau pour préparer la solution S0. L'énoncé aurait tout aussi pu bien dire "on fait barboter le gaz émis par l'usine très longtemps dans 1L d'eau pour y dissoudre la totalité ou presque du SO2").