

**OBJECTIFS :**

- Résolution d'un problème scientifique
- Analyse et synthèse de documents scientifiques

**1. LES LAGUNES SALICOLES : LIEU DE VIE DES ARTEMIAS****1.1. Enoncé**

On souhaite déterminer la concentration en ions chlorure de l'eau d'une lagune salicole.

La méthode utilise les ions argent par formation d'un précipité blanc avec les ions chlorure selon la réaction d'équation  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$

La manipulation, appelée titrage, s'effectue en présence d'un indicateur d'adsorption, la dichlorofluorescéine. On dilue 20 fois le prélèvement d'eau effectué dans une lagune salicole et on prélève un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution. On verse progressivement une solution de nitrate d'argent de concentration  $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en présence de dichlorofluorescéine. Le changement de couleur du mélange réactionnel a lieu pour un volume versé de nitrate d'argent  $V_E = 17,1 \text{ mL}$ .

**Donnée :**

$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Document 1**

« DITTMAR (chimiste allemand), a analysé 77 échantillons d'eau de mer prélevés par le Challenger pendant son tour du monde (1873-1876). Il en a déduit en 1884 une loi, dite loi de Dittmar : Dans l'eau de mer, quelle que soit la salinité, à condition qu'elle ne soit pas trop faible, les proportions relatives des principaux constituants sont pratiquement constantes et le dosage de l'un d'eux donne la teneur des autres et aussi la salinité.

La salinité (S) [en  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ] est, d'après la loi de DITTMAR, proportionnelle à la chlorinité (Cl). Nous considérons actuellement que  $(S) = 1,806655 \cdot (\text{Cl})$ .

La chlorinité est déterminée en précipitant les halogènes par du nitrate d'argent. »

Extrait de j.-p. Girardot, Capteurs et instrumentation utilisés en océanographie physique. Laboratoire de physique des océans. Université de Brest. 2002.

**Document 2**

Petit crustacé de 8 à 15 mm, l'Artemia salina vit dans les lacs salés, les lagunes salicoles et les marais salants.

Paramètres de maintenance : •pH: 7,8 à 9,5;

- température : 10 °C à 28°C;
- salinité minimale : 30  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Document 3**

Lorsque les ions chlorure sont entièrement consommés, l'indicateur est entièrement adsorbé par le précipité blanc qui prend soudain une teinte rougeâtre prononcée. La fluorescéine et la dichlorofluorescéine conviennent toutes deux.

D'après J. Mendham, R.C. Denney, J. Barnes, M. Thomas, Analyse quantitative de Vogel. De Boeck. 2006.

## 1.2. Problème

En s'aidant des documents, indiquer si les artémias peuvent survivre dans la lagune salicole étudiée.

## 1.3. Aide à la résolution

Quel problème pose l'énoncé? Quelles pistes suivre pour y répondre?

- L'énoncé demande de déterminer si la salinité est suffisante pour permettre le développement des artémias, donc de déterminer la concentration massique en ions chlorure.
- Le document 1 donne la relation entre la concentration massique en ions chlorure et la salinité.
- Le document 2 donne la salinité minimale d'une eau dans laquelle les artémias peuvent vivre.
- Le document 3 indique que le changement de teinte du mélange réactionnel correspond à la consommation totale des ions chlorure par les ions argent.

Une façon de faire	Comment le faire ?
1 Déterminer la relation entre la quantité initiale d'ions chlorure et la quantité d'ions argent versés lorsque l'équivalence est atteinte.	▶ Recopier l'équation de la réaction proposée dans l'énoncé et dresser un tableau d'avancement.
2 Calculer la concentration molaire en ions chlorure de l'eau salée diluée, puis la concentration massique.	▶ Exprimer les quantités de matière des réactifs en fonction des concentrations et des volumes des solutions.
3 En déduire la concentration massique en ions chlorure de la lagune salicole.	▶ Prendre en compte la dilution préalable de l'eau de la lagune étudiée.
4 Calculer la salinité de la lagune et conclure.	▶ Utiliser la loi de DITTMAR.

## 2. DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES IONS NITRATE D'UNE EAU

### Document 1

Art. 1er. - Les limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux conditionnées, sont définies en annexe I du présent arrêté.

### MINISTÈRE DE LA SANTÉ ET DES SOLIDARITÉS

Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique

6 février 2007

JOURNAL OFFICIEL DE LA RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

Texte 17 sur 121

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).	50	mg/L	La somme de la concentration en nitrates divisée par 50 et de celle en nitrites divisée par 3 doit rester inférieure à 1.

### Document 2

#### Protocole expérimental du dosage des ions nitrate dans une eau

A - Dans un ballon de 150 mL muni d'un réfrigérant à eau et placé sous une hotte, introduire

$V_0 = 5,0$  mL d'eau polluée, une dizaine de copeaux de cuivre (200 mg environ) et 5 mL d'acide sulfurique concentré. Les ions nitrate sont le réactif limitant. Chauffer à 80 °C pendant une heure. Après refroidissement, filtrer le contenu du ballon et le transvaser dans un erlenmeyer maintenu dans un bain eau-glace. Verser, avec précaution, 25 mL environ d'une solution concentrée d'ammoniac. L'ammoniac est en excès. Transférer le mélange dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée. On appelle  $S_{\text{eau}}$  la solution bleue obtenue.

B - Dans une fiole jaugée de 50,0 mL, dissoudre 250 mg de sulfate de cuivre (II) pentahydraté,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , dans une solution d'ammoniac notée  $S'$  : on appelle  $S_0$  cette solution.

À partir de  $S_0$ , réaliser dans des fioles jaugées de 10,0 mL, trois solutions filles notées  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , telles que :

$S_i$	$S_1$	$S_2$	$S_3$
$S_0$ (volume en mL)	7,5	5,0	2,5
$S'$ (volume en mL)	2,5	5,0	7,5

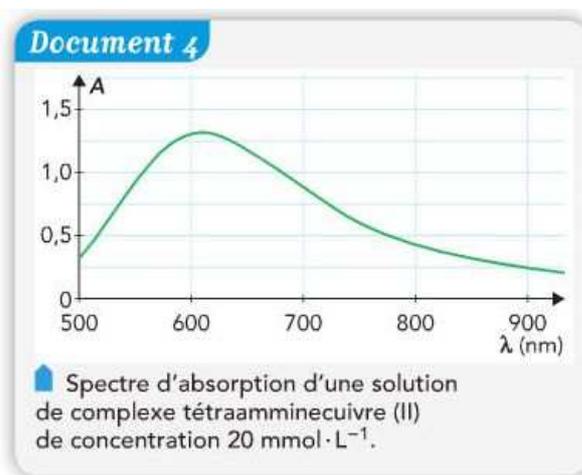
C - La mesure de l'absorbance des solutions  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  à  $\lambda = 610$  nm, donne :

$S_i$	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$
Absorbance A	1,208	0,906	0,599	0,310

Extrait de T. BARILERO, A. DELEUZE, H.-M. EMOND, H.-M. SOYER, *Travaux pratiques de chimie tout prêts*, Rue d'Ulm, 2009

**Document 3**

Lorsque l'on verse une solution d'ammoniac,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , dans une solution contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ , on observe que la solution prend une coloration bleue intense due à la formation d'un ion complexe de formule  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ , appelé ion tétraamminecuivre (II).

## 2.2. Problème

Une expérience a permis de mesurer l'absorbance de la solution  $S_{\text{eau}}$ .  $A = 0,366$ . L'eau est-elle potable ?

### Données :

Couples oxydant/réducteur :  $\text{NO}_3^- (\text{aq}) / \text{NO} (\text{g})$ ;  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu} (\text{s})$ .

Masse molaire  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O} (\text{s})$  :  $M = 249,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans le doc 3, les ions  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$  sont en défaut

Masse molaire de  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$  :  $M = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 2.3. Aide à la résolution

Quel problème pose l'énoncé? Quelles pistes suivre pour y répondre?

L'énoncé demande de déterminer si l'eau étudiée est conforme à la législation au niveau de sa teneur en ions nitrate.

Relier la concentration de la solution étudiée par spectrophotométrie à celle des ions nitrate de l'eau polluée constitue une piste pour résoudre ce problème.

Une façon de faire	Comment le faire ?
1 Exploiter, de façon quantitative, la réaction entre le métal cuivre et les ions nitrate.	<ul style="list-style-type: none"> <li>À l'aide des demi-équations d'oxydoréduction écrire l'équation de la réaction.</li> <li>Établir un tableau d'avancement et relier les quantités d'ions nitrate et d'ions cuivre (II).</li> </ul>
2 Utiliser la loi de Beer-Lambert pour déterminer la concentration de la solution $S_{\text{eau}}$ en ions $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} (\text{aq})$ .	<ul style="list-style-type: none"> <li>Déterminer les concentrations <math>C_i</math> en ions <math>\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} (\text{aq})</math>, des solutions <math>S_0, S_1, S_2</math> et <math>S_3</math>.</li> <li>Tracer le graphique <math>A = f(C_i)</math> et en déduire la concentration en ions <math>\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} (\text{aq})</math> de <math>S_{\text{eau}}</math>.</li> </ul>
3 Déterminer la quantité d'ions nitrate présente dans $V_0$ , puis dans un litre d'eau polluée et en déduire la masse correspondante pour conclure.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Déterminer la quantité d'ions <math>\text{Cu}^{2+}</math> formés dans le ballon.</li> <li>À l'aide de la relation établie à la question 1, déterminer la quantité, puis les concentrations molaire et massique des ions nitrate. Conclure.</li> </ul>

### 3. L'ENDOSULFANE

La lutte contre la pollution nécessite d'étudier la dégradation de certaines espèces chimiques utilisées dans l'industrie ou l'agriculture.

#### Doc 1 Un pesticide nocif

Votre t-shirt, aussi anodin qu'il puisse paraître, a peut-être causé des malformations au tout début de sa production.

C'est qu'un pesticide fréquemment utilisé dans les cultures de coton des pays en développement, l'endosulfane, peut causer des torts irréparables s'il est inhalé ou avalé par des personnes qui y sont directement exposées, comme les fermiers et leurs enfants. Souvent mortel, ce pesticide bon marché peut toutefois causer des malformations sérieuses [...]

Neuf des 10 plus grands pays producteurs de coton en font usage. « L'endosulfane tue immédiatement, et lorsqu'il ne tue pas, il reste dans l'organisme, explique la directrice de Environmental Justice Foundation, Juliette Lewis. Mais les fermiers dans les pays en développement ne l'utilisent pas que pour le coton. Ils y ont aussi recours pour la culture du café et d'autres denrées alimentaires. C'est en particulier le cas des fermiers pauvres, qui ne peuvent pas se permettre de perdre leurs cultures. »

Conséquence : les fermiers continuent d'utiliser l'endosulfane pour les cultures de coton, de riz, de soya, de légumes et de thé, et ce, même si les autorités de leurs pays, et parfois eux-mêmes, sont conscients des dangers que posent ce pesticide pour la santé. Chaque année, l'endosulfane est responsable de la mort de 20 000 personnes. Trois millions d'autres sont non mortellement empoisonnées.

« Le problème, c'est que cette substance est bon marché et facile à trouver, explique le microbiologiste David Santillo



Fig. 1 Pulvérisation d'insecticide par un agriculteur sans protection.

de l'Université d'Exter, au Royaume-Uni. Même s'il existe des solutions de rechange, des pays comme l'Inde et la Chine trouvent difficile de délaisser l'endosulfane. »

L'usage du pesticide est interdit dans 62 pays, dont ceux de l'Union européenne. Malgré tout, il a pu être détecté dans des aliments et des vêtements importés. « L'endosulfane est utilisé à grande échelle, à tel point que, si vos vêtements ne sont pas certifiés biologiques, vous devez considérer qu'ils contiennent de l'endosulfane », indique Juliette Lewis. Aujourd'hui, les pays qui ont banni l'usage de ce pesticide appellent à un retrait progressif de cette matière dangereuse.

Metro, 29 avril 2010.

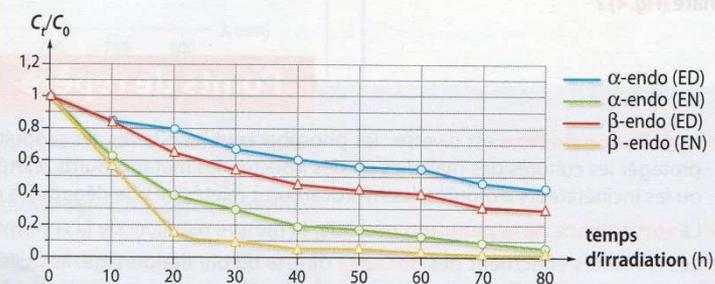
#### Doc 2 Vers la fin de l'utilisation de l'endosulfane

Des représentants de 127 gouvernements se sont réunis à Genève en avril 2011 afin de limiter la présence d'endosulfane dans les pesticides et insecticides. Les participants ont ajouté ce pesticide polluant à la liste noire de la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP) afin de supprimer progressivement sa présence et de parvenir à son interdiction complète d'ici à 2012.

Centre d'actualité de l'ONU, le 3 mai 2011.

#### Doc 3 Effet de la lumière sur l'endosulfane

L'endosulfane présent dans l'eau se dégrade à la lumière. On étudie sa dégradation en milieu aqueux sous lampe polychromatique 6 W. Le graphique suivant montre l'évolution du rapport ( $C_t/C_0$ ) de l' $\alpha$ -endosulfane et du  $\beta$ -endosulfane dans l'eau naturelle (EN) et dans l'eau déionisée (ED),  $C_0$  (25  $\mu\text{g/L}$ ) étant la concentration initiale du pesticide et  $C_t$  la concentration du pesticide à la date  $t$ .



#### Doc 4 Cinétique de dégradation de l'endosulfane

On a étudié la dégradation de l'endosulfane dans deux conditions d'irradiation différentes. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

L'expérience est réalisée dans l'eau déionisée, en présence du système ( $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ ).

Irradiation	Molécule	Temps de demi-réaction (min)
Soleil	$\alpha$ -endosulfane	56,34
	$\beta$ -endosulfane	71,44
Lampe UV	$\alpha$ -endosulfane	36,66
	$\beta$ -endosulfane	41,25

### 3.1. Extraire et exploiter des informations

#### La molécule d'endosulfane et son utilisation

- a) Quelle utilisation est faite de la molécule d'endosulfane ?
- b) Ce produit est-il utilisé en France ?
- c) Quels sont les risques liés à son utilisation ?
- d) Justifier le terme organochloré utilisé pour l'endosulfane.
- e) Que peut-on dire des molécules d' $\alpha$ -endosulfane et de  $\beta$ -endosulfane ? Justifier.

#### Dégradation de la molécule d'endosulfane

- f) Comparer la dégradation sous lampe polychromatique de l' $\alpha$ -endosulfane et de  $\beta$ -endosulfane
- g) Déterminer le temps de demi-réaction pour la dégradation de l' $\alpha$ -endosulfane et de  $\beta$ -endosulfane.
- h) Que peut-on dire de l'influence des espèces chimiques présentes dans l'eau naturelle sur la dégradation des endosulfanes  $\beta$  et  $\alpha$  ?
- i) Comparer la cinétique de dégradation des endosulfanes  $\beta$  et  $\alpha$  sous irradiation solaire et sous la lampe UV.
- j) À quoi peut-on attribuer cette différence ?
- k) Justifier que l'endosulfane soit inscrit sur la liste des polluants organiques persistants.

#### Limiter le rejet d'eaux polluées

- l) Quel est l'effet de la présence du système  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  sur le temps de demi-réaction ?
- m) Comment appelle-t-on  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$  vis-à-vis de cette réaction, sachant que la concentration de ces espèces en solution ne varie pas au cours de la réaction ?
- n) Proposer un protocole de traitement des eaux de rinçage des cuves de pulvérisateurs ayant contenu de l'endosulfane, de façon à limiter le rejet d'eaux polluées.

#### Pour conclure

- o) De quels paramètres dépend la cinétique de dégradation de l'endosulfane ?
- p) Qu'est-il envisagé dans la lutte contre ce polluant ?

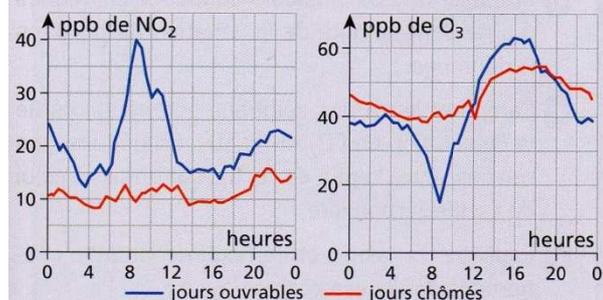
## 4. SURVEILLANCE ET LUTTE CONTRE L'OZONE TROPOSPHERIQUE

### 4.1. Objectif

Comprendre les origines de la pollution à l'ozone et découvrir un outil de lutte contre ces pollutions : le pot catalytique.

### 4.2. Documents

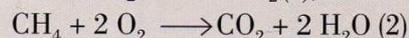
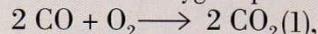
Deux exemples de courbes, de suivi de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{O}_3$  sont proposés dans la figure 1.



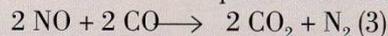
**Fig. 1** Évolution de la concentration de divers polluants en agglomération. Levé du soleil à 8 h. Diminution de l'ensoleillement à partir de 16 h.

### DOC 2 Réaction de destruction des gaz nocifs se déroulant dans le pot catalytique

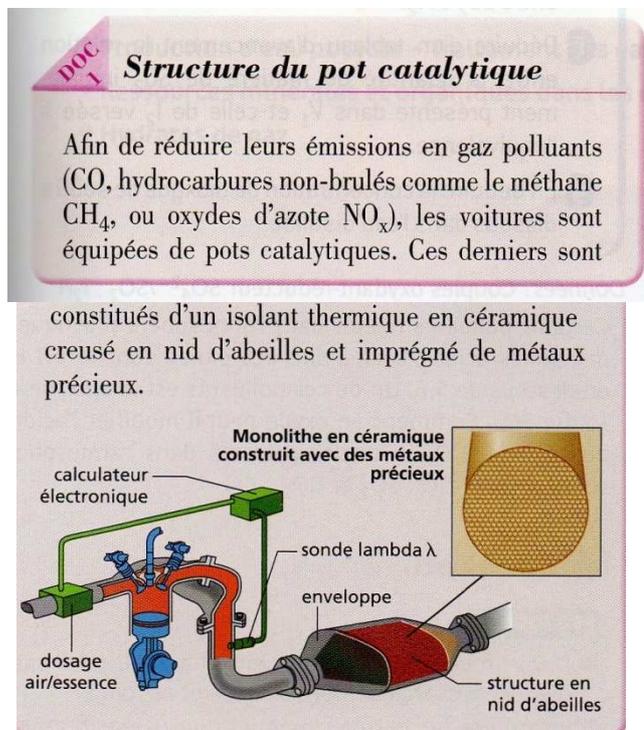
Le pot catalytique est le siège de deux réactions qui utilisent le dioxygène présent dans les gaz :



et d'une troisième qui se déroule sans dioxygène :



Ces trois réactions chimiques, lentes à température ambiante, sont accélérées par un catalyseur et par une élévation de la température à  $400^\circ\text{C}$ .



### 4.3. Extraire et exploiter des informations

- Déduire de la figure 1 que l'automobile est directement responsable de la production de  $\text{NO}_2$ .
- Ce raisonnement simple permet-il de conclure sur la relation entre  $\text{O}_3$  et la circulation automobile ?
- Expliquer pourquoi l'équation chimique  $\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$  est en accord avec la diminution de  $\text{NO}_2$  en début de matinée.
- Quels gaz sortant d'un moteur doivent être transformés ? Pourquoi faut-il les transformer ?
- Quel est l'intérêt d'un catalyseur pour cette transformation ?
- Pour la destruction de quels gaz nocifs l'apport de dioxygène est-il essentiel ?
- Discuter de l'effet indirect de l'apport de dioxygène sur l'équation 3.
- À l'aide du document 1, déterminer le rôle de la sonde lambda.