# Contrôle n°3 - Corrigé

# La pollution par le dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre est un gaz sans couleur et ininflammable dont l'odeur pénétrante irrite les yeux et les voies respiratoires. Le dioxyde de soufre provient principalement des combustions des combustibles fossiles (charbons, fiouls, etc), au cours desquelles les impuretés soufrées contenues réagissent avec le dioxygène de l'air pour former le dioxyde de soufre  $SO_{2(g)}$ . Ce polluant gazeux est rejeté dans l'atmosphère par de multiples petites sources (installations de chauffage domestique, véhicules à moteur diesel,...) et par des sources ponctuelles plus importantes telles que les centrales thermiques qui constituent d'ailleurs la plus grande source de dioxyde de soufre, notamment par la combustion du charbon.

Les concentrations de dioxyde de soufre ont fortement baissé ces dernières années au rythme d'environ 10% par an depuis cinq ans, pour atteindre une valeur plancher de l'ordre de  $5\,\mu g\cdot m^{-3}$  en moyenne annuelle pour l'ensemble des agglomérations. Cette évolution récente s'explique notamment par l'amélioration des combustibles et carburants.

(d'après www.actu-environnement.com)

L'objectif de l'exercice est de comparer la teneur en soufre d'un fioul domestique datant de 1960 et d'un fioul domestique « nouvelle génération ».

La méthode européenne de référence utilisée pour la mesure de la quantité de matière de dioxyde de soufre gazeux est la fluorescence ultraviolette.

On se propose de déterminer la quantité de matière de dioxyde de soufre produite lors de la combustion des deux fiouls par une méthode pouvant être mise en œuvre dans un laboratoire de lycée, un titrage ayant pour support une réaction d'oxydo-réduction.

# Données -

- Couples oxydant-réducteur mis en jeu :  $MnO_{4(aq)}^-/Mn_{(aq)}^{2+}\;\;;\;\;SO_{4(aq)}^{2-}/SO_{2(aq)}$
- Dans le titrage, parmi les espèces présentes, seuls les ions permanganate  $MnO_{4(aq)}^{-}$  confèrent à la solution aqueuse une couleur violette.

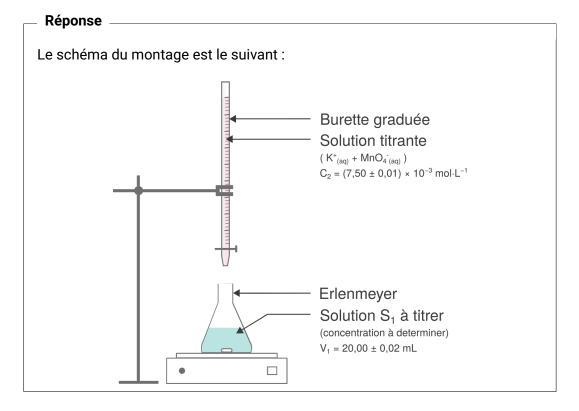
Soit  $S_1$  une solution aqueuse contenant une quantité de matière de dioxyde de soufre identique à celle utilisée pour la mesure, par la méthode européenne de référence, à la fin de la combustion totale du fioul « nouvelle génération ».

On réalise le titrage d'un volume  $V_1=(20,00\pm0,02)\,\mathrm{mL}$  de solution  $S_1$  introduite dans un bécher par une solution aqueuse de permanganate de potassium  $(K_{(aq)}^++MnO_{4_{(aq)}}^-)$  acidifiée dont la concentration en quantité de matière est  $C_2=(7,50\pm0,01)\times10^{-3}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ .

Lors du titrage, l'équivalence est obtenue pour un volume versé  $V_E = (8,5 \pm 0,4) \,\text{mL}$  de la solution aqueuse de permanganate de potassium.

Semaine n°13 1/5

**1.** On donne ci-dessous le schéma du dispositif expérimental utilisé pour réaliser le titrage. Compléter précisément la légende du schéma.



/0.5 par elem

2. Établir, à l'aide des données, l'équation de la réaction d'oxydo-réduction support du titrage écrite ci-après :

$$2MnO_{4(aa)}^{-} + 5SO_{2(aa)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2Mn_{(aa)}^{2+} + 5SO_{4(aa)}^{2-} + 4H_{(aa)}^{+}$$

#### Réponse

On dispose des couples Ox/Red. Nous allons pouvoir écrire leur demi-équations électroniques, puis l'équation de réaction associée :

- Couple 
$$MnO_{\mathbf{4}_{(aq)}}^{-}/Mn_{(aq)}^{2+}$$
:  $\mathbf{MnO_{\mathbf{4}_{(aq)}}^{-}} + 8H_{(aq)}^{+} + 5e^{-} \leftrightarrows Mn_{(aq)}^{2+} + 4H_{2}O_{(l)}$ 

- Couple 
$$SO_{4(aq)}^{2-}/SO_{2(aq)}$$
:  $SO_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \stackrel{\leftarrow}{\hookrightarrow} SO_{4(aq)}^{2-} + 4H_{(aq)}^+ + 2e^-$ 

On a pris soin d'écrire les deux demi-équations de sorte à ce que les réactifs indiqués (à gauche de l'équation donnée; en gras ci-dessus) soient à gauche des doubles flèches. Il ne reste plus qu'à additionner les deux demi-équations, en les multipliant de sorte à avoir autant d'électrons à gauche qu'à droite :

$$\begin{cases} MnO_{4(aq)}^{-} + 8H_{(aq)}^{+} + \mathbf{5}e^{-} & \leftrightarrows Mn_{(aq)}^{2+} + 4H_{2}O_{(l)} \\ SO_{2(aq)} + 2H_{2}O_{(l)} & \leftrightarrows SO_{4(aq)}^{2-} + 4H_{(aq)}^{+} + \mathbf{2}e^{-} \\ \times \mathbf{5} \end{cases}$$

$$\Rightarrow 2MnO_{4_{(aq)}}^{-} + 16H_{(aq)}^{+} + 10e^{-} + 5SO_{2_{(aq)}} + 10H_{2}O_{(l)}$$
$$\rightarrow 2Mn_{(aq)}^{2+} + 8H_{2}O_{(l)} + 5SO_{4_{(aq)}}^{2-} + 20H_{(aq)}^{+} + 10e^{-}$$

On peut la simplifier en remarquant que certaines espèces (dont les électrons!)

/1

Semaine n°13

se retrouvent à gauche et à droite :

$$2MnO_{4(aq)}^{-} + 16H_{(aq)}^{+} + 10e^{-} + 5SO_{2(aq)} + 10H_{2}O_{(l)}$$

$$\rightarrow 2Mn_{(aq)}^{2+} + 8H_{2}O_{(l)} + 5SO_{4(aq)}^{2-} + 20H_{(aq)}^{+} + 10e^{-}$$

$$\Leftrightarrow 2MnO_{4(aq)}^{-} + 5SO_{2(aq)} + 2H_{2}O_{(l)} \rightarrow 2Mn_{(aq)}^{2+} + 5SO_{4(aq)}^{2-} + 4H_{(aq)}^{+}$$
/1

3. Définir l'équivalence d'un titrage.

# Réponse

L'équivalence d'un titrage est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des espèces titrée et titrante.

**4.** Décrire qualitativement comment évoluent, au cours du titrage, les quantités de matière des espèces chimiques présentes dans le bécher.

# Réponse

Avant l'équivalence, il y a du dioxyde de soufre  $SO_{2(aq)}$  dans l'erlenmeyer; il n'y a pas de permanganate  $MnO_{4(aq)}^-$  (car toute quantité versée réagit chimiquement et disparaît immédiatement). Il y a également apparition des produits  $Mn_{(aq)}^{2+}$ ,  $SO_{4(aq)}^{2-}$  et  $H_{(aq)}^+$ .

À l'équivalence, les réactifs ont tous réagit : il n'y a plus de permanganate  $MnO_{4_{(aq)}}^-$  ou de dioxyde de soufre  $SO_{2_{(aq)}}$ .

Après l'équivalence, il n'y a plus de dioxyde de soufre. La réaction est terminée; la quantité de matière des produits reste constante. La quantité d'ion permanganate augmente lorsqu'on continue de vider la burette.

**5.** Indiquer comment s'effectue le repérage de l'équivalence, en précisant votre raisonnement.

#### Réponse

D'après les données, la seule espèce colorée est le permanganate  $MnO_{4_{(aq)}}^-$ . D'après la question précédente, la quantité de permanganate dans l'erlenmeyer est nulle tant que l'équivalence n'est pas atteinte; la solution sera donc incolore jusqu'à l'équivalence.

L'équivalence sera donc atteinte lorsqu'on verra le contenu de l'erlenmeyer se colorer; il s'agit d'un titrage colorimétrique.

Semaine n°13 3/5

/1

/1

/1

/1

/1

**6.** On note  $n_1$ , la quantité de matière initiale de dioxyde de soufre et  $n_2$ , la quantité de matière des ions permanganate versés pour atteindre l'équivalence. Donner la relation entre les quantités de matière de réactifs introduits à l'équivalence.

# Réponse

D'après la réaction support du titrage, on peut écrire la relation entre les quantités de matière à l'équivalence :

$$\frac{n_1}{5} = \frac{n_2}{2}$$

7. En déduire que la quantité de matière initiale de dioxyde de soufre dans la solution  $S_1$  vaut:

$$n_1 = 1.59 \times 10^{-4} \,\mathrm{mol}$$

# Réponse

D'après la question précédente, on a :

$$\frac{n_1}{5} = \frac{n_2}{2}$$

$$\Rightarrow n_1 = \frac{5 \times n_2}{2}$$

$$n_1 = \frac{5 \times c_2 \times V_E}{2}$$

$$AN: n_1 = \frac{5 \times 7,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 8,5 \text{ mL}}{2}$$

$$= \frac{5 \times 7,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times 8,5 \times 10^{-3} \text{ L}}{2}$$

$$= \frac{5}{2} \times 6,4 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_1 = 1,59 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

8. La quantité de matière de dioxyde de soufre dans le fioul datant de 1960 est déterminée égale à  $2.5 \times 10^{-2}$  mol, ce qui correspond à une teneur en soufre de 0.8%. Estimer la teneur en soufre du fioul « nouvelle génération ». Commenter.

# Réponse

Par proportionnalité:

Concentration	Teneur
$2.5 \times 10^{-2}  \text{mol}$	0.8%
$1,59 \times 10^{-4}  \text{mol}$	t

$$\Rightarrow t = \frac{1,59 \times 10^{-4} \,\text{mol} \times 0.8\%}{2,5 \times 10^{-2} \,\text{mol}}$$
$$t = 5,1 \times 10^{-3} \%$$

La valeur obtenue est très faible, ce qui confirme l'affirmation du texte introductif sur la forte diminution de la concentration en dioxyde de soufre.

9. Il est possible d'acheter du fioul domestique, notamment sur internet. Certains sites

/1

/1

/1

utilisent le terme de « fioul désoufré ». Justifier cette appellation.

# Réponse

Le "soufre" présent dans le fioul n'est pas du soufre solide  $S_{(s)}$ , mais du dioxyde de soufre  $SO_{2(aq)}$ ; et nous venons de voir que sa teneur avait aujourd'hui fortement diminué, d'où l'appellation.

/1

Semaine n°13 5/5