

EXERCICE 1 – LES ALGUES VERTES (9 points)

Les marées vertes, parfois observées sur les côtes françaises, résultent de la prolifération massive d'algues liée à une augmentation de la concentration en atomes d'azote et de phosphore dans le milieu aquatique. Ce phénomène peut devenir dangereux pour la santé humaine, notamment en raison de la libération de sulfure d'hydrogène H_2S lors de la décomposition des algues.

L'objectif de cet exercice, dont les parties sont indépendantes, est :

- de déterminer la concentration en masse en ions nitrate d'une eau souterraine (Partie A) ;
- d'étudier la production de sulfure d'hydrogène par les algues vertes (Partie B) ;
- d'étudier les différents moyens de revalorisation des algues vertes (Partie C).

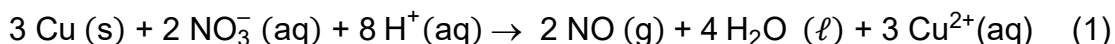
Partie A : Dosage des ions nitrate.

Les ions nitrate, provenant de l'usage intensif d'engrais, s'infiltrant dans les nappes phréatiques et finissent par atteindre les eaux souterraines puis les côtes, ce qui permet aux algues vertes de se multiplier.

La réglementation européenne fixe un seuil à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions nitrate pour les eaux destinées à la consommation humaine.

Pour déterminer la concentration en ions nitrate d'une eau, le dosage s'effectue en deux étapes.

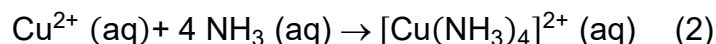
Étape 1 : Les ions nitrate NO_3^- , en milieu acide, réagissent avec une quantité de cuivre métallique en excès selon une transformation chimique totale modélisée par la réaction suivante :



Dans un ballon muni d'un réfrigérant à eau, on introduit un volume $V_{\text{eau}} = 50,0 \text{ mL}$ d'eau souterraine bretonne, 50 mg de copeaux de cuivre et 5 mL d'acide sulfurique concentré. Après chauffage à reflux et refroidissement, le contenu du ballon est filtré et recueilli dans un erlenmeyer.

Q1. Citer deux avantages apportés par l'utilisation d'un chauffage à reflux.

Étape 2 : Les ions cuivre Cu^{2+} réagissent avec l'ammoniac NH_3 en excès pour former un composé coloré : le tétraammine cuivre II, noté $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, selon une transformation chimique totale modélisée par la réaction suivante :



Une solution concentrée d'ammoniaque est ajoutée à la solution issue de l'étape 1. Le mélange est ensuite transféré dans une fiole jaugée de 100,0 mL et complété à l'eau distillée. On appelle S la solution colorée obtenue. La quantité de matière d'ions cuivre initialement présente, notée $n_{\text{Cu}^{2+}}$ est égale à la quantité de matière du composé coloré $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, qui est déterminée à l'aide d'un dosage par étalonnage spectrophotométrique.

Pour réaliser un dosage par étalonnage, on dispose d'une solution mère S_0 du composé $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ de concentration égale à $2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Trois solutions filles S_1 , S_2 et S_3 de concentrations en quantité de matière respectives $1,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $0,50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont obtenues en diluant la solution mère dans des fioles jaugées de $10,0 \text{ mL}$.

Q2. Nommer la verrerie nécessaire à la préparation de la solution fille S_2 , en détaillant le calcul du volume à prélever.

La solution S_0 est utilisée pour réaliser le spectre d'absorption du composé coloré $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (**Figure 1**).

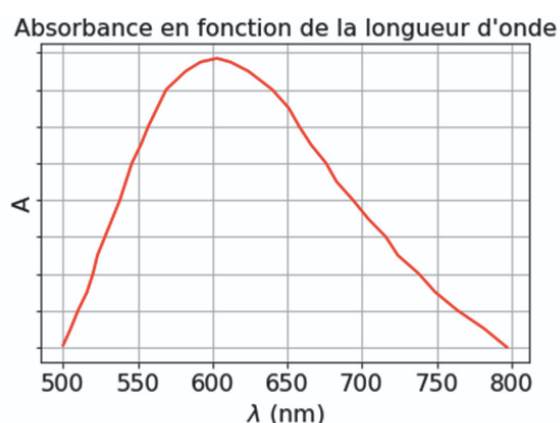
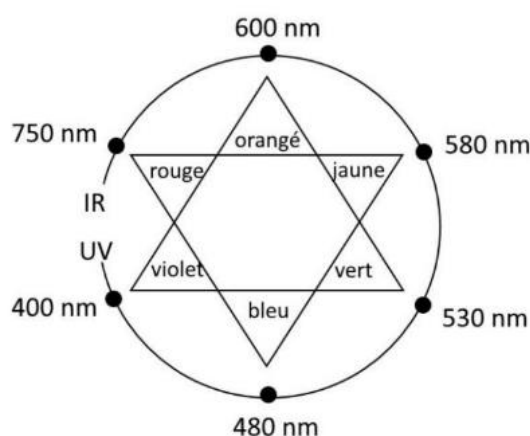


Figure 1. Spectre d'absorption du composé coloré $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Données :

- Masse molaire de l'ion nitrate NO_3^- : $M_{\text{NO}_3^-} = 62,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Cercle chromatique :



Q3. Proposer une valeur de la longueur d'onde appropriée pour le dosage par étalonnage et en déduire la couleur de la solution S_0 du composé coloré $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

On mesure l'absorbance à la longueur d'onde λ appropriée, de chaque solution étalon et de la solution inconnue S. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous et représentés sur la **Figure 2**.

Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S
Concentration (en mmol·L ⁻¹)	2,0	1,5	1,0	0,50	?
Absorbance	1,208	0,906	0,599	0,310	0,403

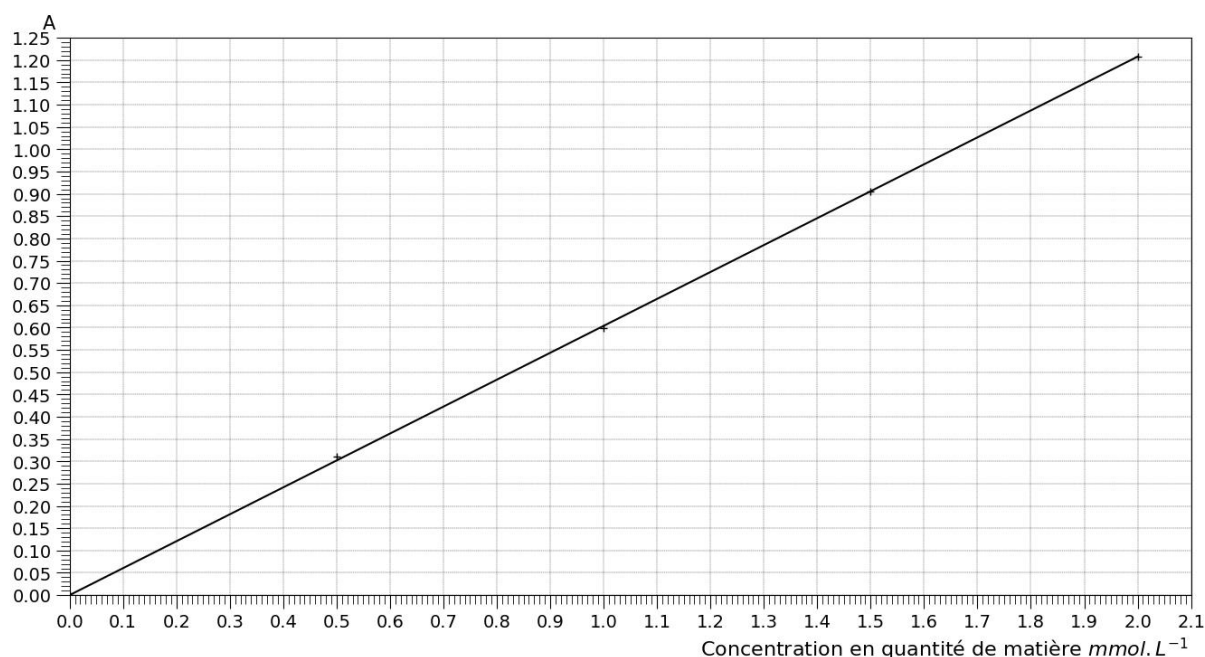


Figure 2. Courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en composé coloré $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Q4. Expliquer en quoi la représentation graphique de la **Figure 2** est en accord avec la loi de Beer-Lambert.

Q5. À l'aide de la **Figure 2** et du tableau qui la précède, montrer que la quantité de matière des ions cuivre Cu^{2+} formés $n_{\text{Cu}^{2+}}$ dans la solution S vaut $6,7 \times 10^{-5}$ mol.

Q6. À partir de l'équation de réaction (1) de l'étape 1, montrer que la relation entre la quantité de matière d'ions nitrate contenus dans l'eau souterraine $n_{\text{NO}_3^-}$ et la quantité de matière d'ions cuivre formés $n_{\text{Cu}^{2+}}$ est :

$$n_{\text{NO}_3^-} = \frac{2}{3} \times n_{\text{Cu}^{2+}}$$

Q7. En déduire la concentration en masse $C_{\text{mNO}_3^-}$ des ions nitrate présents dans les 50,0 mL d'eau souterraine. Conclure sur la qualité des eaux souterraines étudiées.

Partie B : Le sulfure d'hydrogène.

Le sulfure d'hydrogène de formule H_2S est un gaz très toxique. Les algues vertes libèrent ce gaz en se décomposant à cause de bactéries sulfato-réductrices qui transforment les ions sulfate SO_4^{2-} en sulfure d'hydrogène H_2S en absence de dioxygène.

Données :

- Couples oxydant/réducteur : $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$; $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$;
- Couples acide-base à 25°C : $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) / \text{HS}^-(\text{aq})$, $\text{p}K_{\text{A}1} = 7,0$;
 $\text{HS}^-(\text{aq}) / \text{S}^{2-}(\text{aq})$, $\text{p}K_{\text{A}2} = 12$;
- pH de l'eau de mer : 8,2 ;
- Extrait de l'étiquette d'une bouteille de sulfure d'hydrogène gazeux :

	H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques		H330 - Mortel par inhalation
---	--	---	------------------------------

Q8. Justifier le terme « réductrices » utilisé dans l'appellation « sulfato-réductrices » pour les bactéries.

On veut modéliser la transformation chimique entre le sulfure d'hydrogène et l'eau de mer en utilisant les couples $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) / \text{HS}^-(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

Q9. Écrire l'équation de la réaction acido-basique modélisant cette transformation chimique.

Q10. Tracer le diagramme de prédominance des couples acide-base $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) / \text{HS}^-(\text{aq})$ et $\text{HS}^-(\text{aq}) / \text{S}^{2-}(\text{aq})$. Indiquer l'espèce chimique prédominante quand les algues vertes sont en contact avec l'eau de mer.

Q11. Écrire l'équation d'oxydo-réduction qui a lieu quand le sulfure d'hydrogène H_2S entre en contact avec le dioxygène O_2 au moment où l'algue s'assèche. Justifier que le milieu subit une acidification.

Pour vérifier l'acidification du milieu, on se propose de calculer le nouveau pH. Pour cela, on étudie le couple acide-base $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) / \text{HS}^-(\text{aq})$. On considère que la concentration en quantité de matière en ions sulfure S^{2-} est négligeable.

Q12. Rappeler l'expression de la constante d'acidité $K_{\text{A}1}$ du couple $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) / \text{HS}^-(\text{aq})$ en fonction des concentrations en quantité de matière à l'équilibre en ions hydrogénosulfure $[\text{HS}^-]$, en sulfure d'hydrogène $[\text{H}_2\text{S}]$ et en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Le pH du milieu peut être déterminé selon l'expression suivante, admise :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times \left(\text{p}K_{\text{A}1} - \log \left(\frac{K_{\text{H}_2\text{S}} \times p_{\text{H}_2\text{S}}}{p^0} \right) \right)$$

Où $K_{\text{H}_2\text{S}}$ est la constante d'équilibre entre le sulfure d'hydrogène aqueux $\text{H}_2\text{S} (\text{aq})$ et le sulfure d'hydrogène gazeux $\text{H}_2\text{S} (\text{g})$, $p_{\text{H}_2\text{S}}$ la pression partielle en $\text{H}_2\text{S} (\text{g})$ en bar et p° la pression standard en bar.

Données :

- Constante d'équilibre $\text{H}_2\text{S} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} (\text{aq})$: $K_{\text{H}_2\text{S}} = 0,09$;
- Pression partielle en $\text{H}_2\text{S} (\text{g})$: $p_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1$ bar ;
- Pression standard : $p^\circ = 1$ bar.

Q13. Calculer la valeur de pH. En déduire l'espèce chimique prédominante à ce pH. Indiquer les risques sanitaires et environnementaux à laisser les algues vertes sécher sur la plage.

Partie C : Revalorisation des algues vertes.

La revalorisation des algues utilise l'amidon présent dans les algues vertes. L'amidon est composé de deux polymères dont un qui a pour structure :

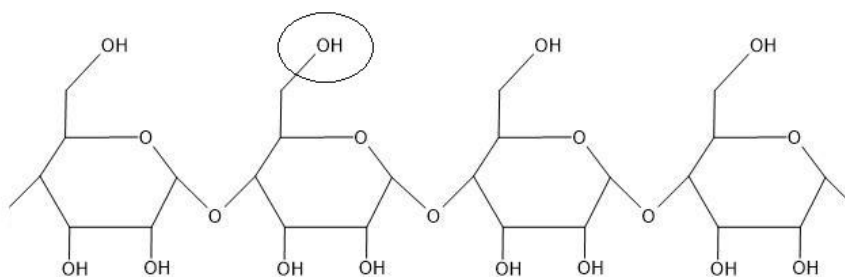


Figure 3. Formule topologique de l'amylose, polymère de l'amidon

Q14. Nommer la famille fonctionnelle correspondant au groupe caractéristique entouré en pointillés sur la **Figure 3**.

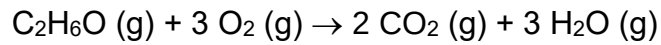
Q15. Identifier et recopier sur la copie le motif du polymère de la **Figure 3**.

Données :

- Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$, où P est la pression du gaz en Pa, V son volume en m^3 , n sa quantité de matière en mol, T sa température en K et R la constante des gaz parfaits ;
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;
- Conversion de température : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$;
- Masse molaire de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: $M_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Masse volumique de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: $\rho_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 789 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Tableau comparant les carburants SP95 et E85 :

Carburant	Volume de carburant consommé pour 100 km	Volume de dioxyde de carbone libéré lors d'un trajet de 100 km
SP95	7,0 L	8,3 m^3
E85	9,3 L	?

La fermentation de l'amidon des algues vertes permet de produire du « bioéthanol » $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Le bioéthanol est un carburant pouvant être utilisé par combustion dans certaines voitures sous la forme de E85 (85 % volumique de bioéthanol et 15 % volumique d'essence SP95) selon l'équation de réaction :



Q16. Montrer que la quantité de matière de bioéthanol $n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$ contenu dans le volume d'E85 nécessaire pour parcourir 100 km est voisine de $1,4 \times 10^2$ mol.

On considèrera que le dioxyde de carbone se comporte comme un gaz parfait à une température θ de 20 °C et une pression atmosphérique p_{atm} de 1,013 bar.

Pour la question suivante, le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Q17. Déterminer le volume de CO_2 , noté V_{CO_2} , libéré lors d'un trajet de 100 km par la combustion du bioéthanol contenu dans l'E85. Comparer cette valeur au volume de dioxyde de carbone libéré si on utilise de l'essence SP95 pour le même trajet et conclure sur l'avantage du bioéthanol.