Titrage du dioxyde de soufre présent dans un échantillon d'air

Bac S 2009 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Quelle verrerie choisir pour prélever avec précision 10,0 mL de solution S ?

Le prélèvement doit être précis : on utilise une verrerie jaugée.

Une **pipette jaugée de 10,0 mL**, munie d'une propipette.

PIÈGE
Répondre « éprouvette graduée » ou « bécher » : ces récipients ne sont pas assez précis pour un volume écrit avec trois chiffres significatifs.

2 À partir des couples $SO_4^{2-}(aq)/SO_2(aq)$ et $MnO_4^-(aq)/Mn^{2+}(aq)$, retrouver l'équation de la réaction entre les ions permanganate et le dioxyde de soufre.

Oxydation du dioxyde de soufre (à multiplier par 5) :

$$SO_2 + 2\,H_2O = SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^-$$

Réduction de l'ion permanganate (à multiplier par 2) :

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- = Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Ainsi 10 électrons sont échangés. On additionne :

$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 5\,SO_2 + 10\,H_2O = 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,SO_4^{2-} + 20\,H^+$$

On simplifie : il reste $10 - 8 = 2\,H_2O$ à gauche et $20 - 16 = 4\,H^+$ à droite. On retrouve l'équation de l'énoncé :

$$2\,MnO_4^- + 5\,SO_2 + 2\,H_2O = 4\,H^+ + 5\,SO_4^{2-} + 2\,Mn^{2+}$$

PIÈGE
Oublier de vérifier les charges de l'équation finale : -2 à gauche, et $4 - 10 + 4 = -2$ à droite.

MÉTHODE
Demi-équation : 1) équilibrer l'élément principal ; 2) l'oxygène avec H_2O ; 3) l'hydrogène avec H^+ ; 4) les charges avec des électrons. Puis égaliser le nombre d'électrons échangés.

3 Définir l'équivalence d'un titrage.

L'équivalence est l'état du système où le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction support du titrage : ils sont alors tous deux entièrement consommés.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif limitant est le titrant versé ; après, c'est le réactif titré. L'équivalence correspond donc au changement de réactif limitant.

4 Donner l'expression du quotient de réaction initial $Q_{r,i}$, puis le comparer à la constante d'équilibre K, la transformation évoluant spontanément dans le sens direct.

$$Q_{r,i} = \frac{[H^+]_i^4\,[SO_4^{2-}]_i^5\,[Mn^{2+}]_i^2}{[MnO_4^-]_i^2\,[SO_2]_i^5}$$

Un système évolue spontanément dans le sens direct si son quotient de réaction est inférieur à la constante d'équilibre.

$Q_{r,i} < K$

PIÈGE
Faire figurer H_2O dans le quotient : l'eau est le solvant, elle n'apparaît pas. Ne pas oublier non plus les exposants, égaux aux nombres stœchiométriques.

COMPRENDRE
Au cours de l'évolution, Q_r augmente jusqu'à atteindre K. Ici, les ions SO_4^{2-} et Mn^{2+} sont absents au départ : $Q_{r,i} = 0$.

5 Donner, en la justifiant, la relation entre la quantité n_1 de dioxyde de soufre initialement présente dans la prise d'essai et la quantité n_2 d'ions permanganate versée à l'équivalence.

D'après l'équation, pour un avancement x, les quantités restantes sont $n_2 - 2x$ pour $\mathrm{MnO_4^-}$ et $n_1 - 5x$ pour $\mathrm{SO_2}$.

À l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés : $n_2 - 2x_{eq} = 0$ et $n_1 - 5x_{eq} = 0$, donc $x_{eq} = \dfrac{n_2}{2} = \dfrac{n_1}{5}$.

$\dfrac{n_1}{5} = \dfrac{n_2}{2}$, soit $n_1 = \dfrac{5}{2} n_2$

PIÈGE
Inverser les coefficients et écrire $5\,n_1 = 2\,n_2$. Chaque quantité se divise par son propre nombre stœchiométrique.

COMPRENDRE
n_1 est la quantité de $\mathrm{SO_2}$ contenue dans le volume $V_1 = 10{,}0$ mL placé dans le bécher, et non dans le litre entier de solution S.

6 Le volume équivalent étant connu, en déduire la concentration molaire C_1 en dioxyde de soufre dissous de la solution S.

Données utiles $V_{eq} = 8{,}0$ mL ; $V_1 = 10{,}0$ mL ; $C_2 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; relation de la question 5

Avec $n_1 = C_1 V_1$ et $n_2 = C_2 V_{eq}$, la relation de la question 5 s'écrit $\dfrac{C_1 V_1}{5} = \dfrac{C_2 V_{eq}}{2}$, d'où

$$C_1 = \frac{5\,C_2\,V_{eq}}{2\,V_1}$$

$$C_1 = \frac{5 \times 1{,}00 \times 10^{-2} \times 8{,}0}{2 \times 10{,}0} = \frac{40 \times 10^{-2}}{20{,}0}$$

$C_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $V_{eq} = 8{,}0$ mL, la donnée la moins précise. Les deux volumes peuvent rester en mL puisque seul leur rapport intervient.

MÉTHODE
Sans calculatrice, regrouper les nombres entiers avant de traiter la puissance de dix : $5 \times 8{,}0 = 40$, puis $40 \div 20 = 2{,}0$.

7 Calculer la masse m_1 de dioxyde de soufre présente dans le volume V_0 de la solution S.

Données utiles $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (Q6) ; $V_0 = 1{,}00$ L ; $M_S = 32{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M_O = 16{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

Masse molaire : $M(\mathrm{SO_2}) = M_S + 2\,M_O = 32{,}0 + 2 \times 16{,}0 = 64{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

La quantité de $\mathrm{SO_2}$ dans V_0 est $n = C_1 V_0$, donc

$$m_1 = C_1\,V_0\,M(\mathrm{SO_2})$$

$$m_1 = 2{,}0 \times 10^{-2} \times 1{,}00 \times 64{,}0 = 1{,}28\ \mathrm{g}$$

$m_1 \approx 1{,}3$ g

PIÈGE
Utiliser $V_1 = 10{,}0$ mL au lieu de V_0 : la concentration C_1 est la même dans le bécher et dans la fiole, mais la masse demandée est celle du litre entier.

8 En déduire la masse m_2 de dioxyde de soufre gazeux par $\mathrm{m^3}$ d'air pollué.

Données utiles $m_1 = 1{,}3$ g (Q7) ; volume d'air ayant barboté : $V_{air} = 1{,}00 \times 10^4\ \mathrm{m^3}$

Tout le dioxyde de soufre de la solution S provient des $1{,}00 \times 10^4\ \mathrm{m^3}$ d'air. Par proportionnalité, pour $1\ \mathrm{m^3}$:

$$m_2 = \frac{m_1}{V_{air}} \times 1\ \mathrm{m^3} = \frac{1{,}3}{1{,}00 \times 10^4}$$

$m_2 = 1{,}3 \times 10^{-4}$ g de $\mathrm{SO_2}$ par $\mathrm{m^3}$ d'air

COMPRENDRE
On suppose que la totalité du $\mathrm{SO_2}$ de l'air s'est dissoute lors du barbotage. Diviser par 10^4 revient à retrancher 4 à l'exposant de la puissance de dix.

9 Exprimer cette masse en µg. Le seuil d'alerte est-il atteint ?

Données utiles $m_2 = 1{,}3 \times 10^{-4}$ g (Q8) ; seuil d'alerte : 500 µg par $\mathrm{m^3}$

$1\ \mathrm{g} = 10^6$ µg, donc $m_2 = 1{,}3 \times 10^{-4} \times 10^6 = 1{,}3 \times 10^2$ µg.

$1{,}3 \times 10^2$ µg < 500 µg par $\mathrm{m^3}$.

$m_2 = 1{,}3 \times 10^2$ µg par $\mathrm{m^3}$ d'air : le seuil d'alerte **n'est pas atteint**.

PIÈGE
Confondre microgramme et milligramme : $1\ \mu\mathrm{g} = 10^{-6}$ g. Avec 10^3 au lieu de 10^6, la conclusion resterait la même mais la valeur serait fausse.