

TD1: Couplages chimiques

Exercice 1: Couplage O₂-H₂S

Calculer la relation qu'il peut y avoir à l'équilibre dans une masse d'eau entre les concentrations en dioxygène dissous et le sulfure d'hydrogène.

Quelle conséquence cela peut-il avoir sur la composition d'un lac en hiver et en été?

$E^\circ_{H_2S/S} = 0,14 \text{ V}$; $pK_{a1} = 7,0$; $pK_{a2} = 12$.

Exercice 2: Couplage O-S-Fe

Il s'agit de modéliser le couplage du fer, du soufre et de l'oxygène dans un système lacustre ou apparenté (par exemple la mer noire).

1) On considérera trois degrés d'oxydation du soufre, correspondant respectivement au sulfate (SO₄²⁻), au soufre élémentaire (S) et aux sulfures (H₂S, HS⁻ et S²⁻). H₂S est un diacide de pKa respectifs 7,0 et 12,9.

a- Donner les nombres d'oxydation du soufre dans toutes ces espèces.

b- Soit le tableau:

Couple	SO ₄ ²⁻ /H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₃ /S	S/H ₂ S
Potentiel standard (V)	0,17	0,45	0,14

Définir les différents domaines de prédominance des formes issues de H₂S. Montrer qu'à pH= 0, H₂SO₃ se dismute, écrire la réaction correspondante et en déterminer la constante K.

c- Écrire la ½ équation rédox entre SO₄²⁻ et S et en calculer le E°. Faire de même pour le couple SO₄²⁻ et H₂S.

d- Tracer le diagramme potentiel/pH du soufre entre pH 4 et 10 avec une concentration en élément soufre de 0,010 mol par litre d'eau. Montrer tout d'abord que le soufre se dismute dans cette gamme de pH et de concentrations.

2) Le fer possède, en solution, deux degrés d'oxydation: +II et +III. Le fer III précipite sous forme d'hydroxyde Fe(OH)₃ avec un pKs de 37,5. Le potentiel standard du couple Fe³⁺/Fe²⁺ est de 0,77 V. Tracer, entre pH 4 et 10 sur celui du soufre, le diagramme potentiel-pH du fer à une concentration de 10⁻⁵ mol de fer par litre d'eau. La précipitation du fer II par les hydroxydes n'intervient pas ici.

3) Le potentiel standard du couple O₂/H₂O est de 1,23 V. Écrire la demi-réaction rédox correspondante, et en déduire une relation entre log(P_{O2}), pH et E à l'équilibre. Tracer alors sur un même diagramme (différent du précédent) l'équivalent du diagramme potentiel/pH pour le soufre et le fer, mais en portant en ordonnée log(P_{O2}). On se limitera à l'intervalle de pH entre 4 et 10. Si on éprouve quelques difficultés à tracer ce diagramme de cette façon, on pourra aussi écrire les "½" équations rédox avec ¼ O₂ (et tout ce qui l'accompagne) à la place d'un électron.

4) Solubilité du fer:

Aux pH considérés, le fer en solution se trouve soit sous forme de Fe²⁺, soit sous forme de complexe Fe(OH)₂⁺. La constante de formation de Fe(OH)₂⁺ à partir de Fe³⁺ et OH⁻ est logβ₂= 22,3. l'équilibre de précipitation pouvant alors s'écrire entre Fe(OH)₂⁺ et Fe(OH)₃.

Dans les questions suivantes, on ne s'attachera pas à préciser inutilement les calculs aux points "critiques".

- a-** Exprimer la concentration (en log) de Fe^{3+} et de Fe^{III} dissous à l'équilibre en fonction du pH, puis la concentration en Fe^{II} (Fe^{2+}) à l'équilibre en fonction de $\log(P_{\text{O}_2})$ et de pH. Tracer sur le diagramme $\log(P_{\text{O}_2})/\text{pH}$ la frontière où les concentrations de Fe^{II} et Fe^{III} sont égales et indiquer les domaines de prédominance de ces espèces.
- b-** Exprimer, en fonction de $\log(P_{\text{O}_2})$ et à $\text{pH}= 8$ la concentration en sulfure S^{2-} du milieu, en considérant toujours qu'il y a 10^{-2} mole d'élément soufre par litre d'eau.
- c-** En fait, l'ion Fe^{2+} forme avec l'ion sulfure S^{2-} un précipité FeS de $\text{pKs}= 17,3$. Calculer, à $\text{pH}= 8$, la valeur de $\log(P_{\text{O}_2})$ où le précipité commence à apparaître, dans les conditions de concentration en élément soufre définies au début de cet exercice et un équilibre $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. On pourra s'aider du diagramme précédent.
- d-** Tracer, à $\text{pH}= 8$ la représentation de la solubilité du fer en fonction de $\log(P_{\text{O}_2})$ et définir le domaine de pression partielle d'oxygène où sa solubilité est au moins de 10^{-5} M.

TD 2: Réactions atmosphériques

La chimie des oxydes d'azote et de l'ozone

On donne les réactions suivantes en phase gazeuse:

(1) $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$J_1 = 8.10^{-3} \text{ s}^{-1}$
(2) $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	$k_2 = 5.10^{-12} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(3) $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$k_3 = 7.5 \cdot 10^{-34} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$
(4) $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$k_4 = 4.3 \cdot 10^{-34} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$
(5) $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_5 = 4.0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(6) $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$J_6 = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$
(7) $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2$	$k_7 = 4.0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(8) $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$k_8 = 7.2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(9) $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$J_9 = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
(10) $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$k_{10} = 9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(11) $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$k_{11} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(12) $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{12} = 4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(13) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$k_{13} = 0.24 \text{ s}^{-1}$
(14) $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$J_{14} = 3.2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
(15) $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	$k_{15} = 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(16) $\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$k_{16} = 7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(17) $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{17} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$
(18) $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$k_{18} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$

m est molécule. cm^{-3} . Une valeur moyenne pour NO_2 est $10^{10} m$.

- Repérer les réactions directement équilibrées, en déduire leur constante et le temps de mise à l'équilibre du système après perturbation. Il s'agit du temps que met le système à transformer la moitié des réactifs en produits par rapport à l'équilibre.
- Écrire les cycles faisant intervenir OH, OH₂ et O.
- Écrire les schémas réactionnels du contrôle de l'ozone et des oxydes d'azote.
- Calculer la durée de ½ vie de l'ozone sans oxydes d'azote, le jour et la nuit.
- A partir de quelle concentration les oxydes d'azote interviennent-ils dans la concentration d'ozone?
- Quel est le rôle de NO₃ dans le système? De HNO₃?
- Comment évolue le système la nuit?
- Si on introduit un composé qui réagit spécifiquement avec OH pour le détruire, comment évolue l'état stationnaire?

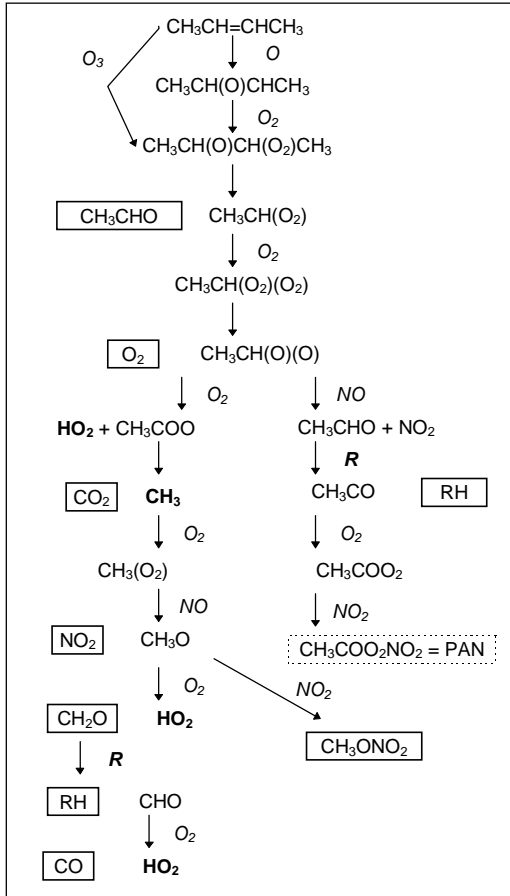


Photo Oxydation du Transbutène 2 en présence d'oxydes d'azote et d'ozone.

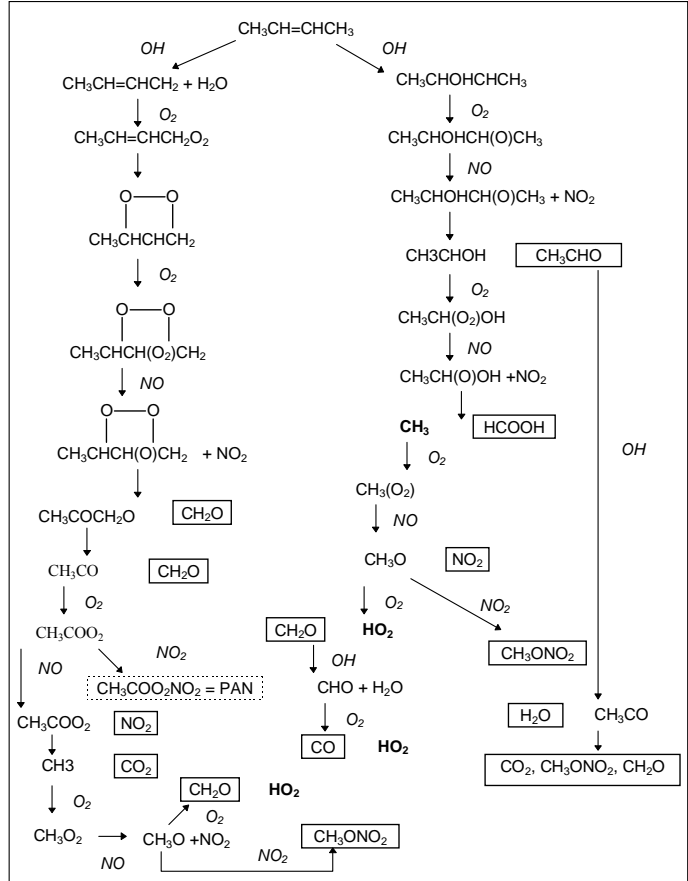
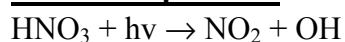


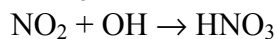
Photo Oxydation du Transbutène 2 en présence d'oxydes d'azote et de radicaux hydroxyyles.

Annales

Deuxième question: On donne les réactions suivantes:



$$J_1 = 3.2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$



$$k_2 = 1.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

1. Calculer les concentrations en molécules par centimètre cube de OH en équilibre photostationnaire dans une atmosphère où il y a 20 fois plus de dioxyde d'azote que d'acide nitrique.
2. On coupe la lumière brusquement. Vers quelle valeur tend la concentration de OH? Exprimer son temps caractéristique. Application: $\text{NO}_2 = 5 \text{ ppb}$ ($T = 300 \text{ K}$; $P = 1,00 \text{ bar}$; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
3. On éclaire à nouveau. Combien de temps met OH à retrouver la moitié de sa concentration photostationnaire?

Troisième question: Les pKa successifs de CO_2 en solution aqueuse sont égaux à 6,3 et 10,3. Le produit de solubilité associé à la dolomite (CaMgCO_3) est égal à $\text{pK}_{\text{s}_{\text{dol}}} = 18$, celui de la calcite (CaCO_3) est $\text{pK}_{\text{s}_{\text{calc}}} = 8,42$. Dans quelles conditions la dolomite est-elle plus stable que la calcite?

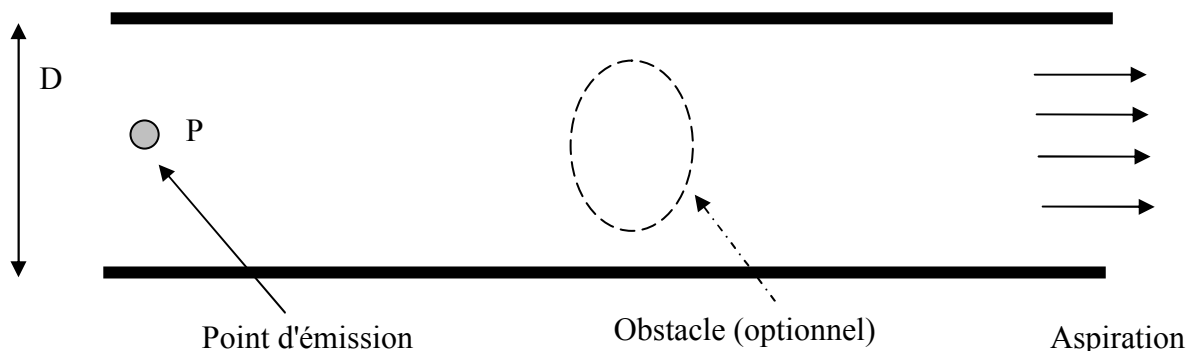
Question 3 (40 mn)

- Décrire les réactions chimiques qui permettent d'expliquer la présence d'ozone et ses variations de concentration dans la stratosphère de la Terre. Pour une stratosphère propre, écrire les équations photostationnaires permettant de calculer les concentrations d'ozone. Discuter du rôle de la variation de l'éclairement.
- Dans la troposphère, les concentrations d'ozone sont gouvernées par les oxydes d'azote et les hydrocarbures. Quels sont leurs rôles respectifs?

Pollution de l'air.

B1. Dispersion aérienne de la pollution

On fabrique un tunnel dans lequel on s'arrange pour provoquer un courant d'air propre, et à l'entrée duquel on place un point d'émission de polluant (figure 1, vue en coupe du dessus). Au début, il n'y a pas d'obstacle.


Figure 1

B1a. Rappeler les modes d'évolution de la concentration dans un milieu hétérogène.

B1b. On commence par aspirer l'air en régime laminaire. Définir ce qu'est un régime laminaire et quel est la grandeur permettant de le caractériser. Dessiner les lignes de courant et l'allure du profil de vitesse dans la section du tunnel. Dans ce régime, on émet au point P une fumée constituée de très fines particules de quelques dizaines de nanomètre de diamètre. Puis des particules de quelques microns. Dessiner dans les deux cas l'allure du panache de dispersion en expliquant l'origine des différences.

B1c. On passe ensuite en régime turbulent. Même question en ce qui concerne les panaches pour les deux cas demandés.

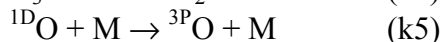
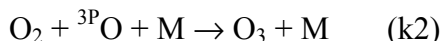
B1d. On se situe à l'entrée du tunnel dans un régime laminaire limite, et on introduit l'obstacle. Montrer où se situent les zones de dépôt des particules dans ce système.

B2. Pollution de l'air

Dans la stratosphère, les photons solaires sont suffisamment énergétiques pour provoquer la photodissociation du dioxygène suivant:



puis:



Exprimer la concentration photostationnaire en ozone, sachant que la réaction (5) est toujours très rapide. Quel est le rôle de M dans les réactions 2 et 5? La troposphère laisse diffuser dans la stratosphère des impuretés susceptibles d'interagir avec le cycle de l'ozone, et connues sous le nom de catalyse X/XO. Quelles sont-elles? Écrire les équations perturbatrices et montrer leur rôle dans la chimie de l'ozone stratosphérique.

Les molécules d'eau perturbent aussi ce cycle, de quelle façon?

Quelle est la conséquence, en terme de bilan énergétique de la stratosphère, de ces réactions chimiques?