
Sujet Emmanuelle Charpentier

Les marées vertes sont des proliférations massives d'algues vertes touchant certaines portions du littoral. Ce phénomène a été décrit pour la première fois en 1911 dans l'anse de Belfast. Aujourd'hui, des dizaines de sites sont concernés dans le monde. Il est apparu en Bretagne, dans les années 1960. D'abord restreintes à quelques lieux en Côtes-d'Armor, ces proliférations se sont peu à peu amplifiées et multipliées. Elles sont devenues plus intenses et plus longues, gagnant une part croissante du littoral breton. Selon les années, entre 75 et 115 sites sont touchés, et 40 à 50 communes ramassent des algues échouées. Sur les 10 dernières années, le volume total ramassé est en moyenne de 50 000 m³ sur les plages¹.

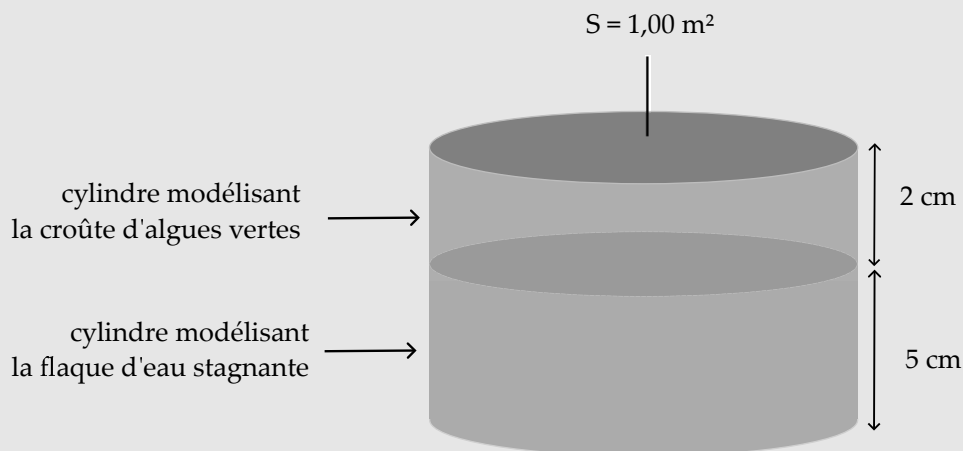
Les algues vertes se développent en raison de la combinaison de trois facteurs principaux : des baies peu profondes, une météo favorable et la présence en excès d'ions nitrate NO₃⁻ dans les eaux. Parfaitement inoffensives lorsqu'immergées dans l'eau, elles se révèlent être, une fois échouées sur les plages ou lorsqu'elles recouvrent des flaques de faible profondeur, un véritable fléau pour les promeneurs et les animaux.



En effet, une fois agglutinées sur le sable, les couches supérieures d'algues verte sèchent au soleil et forment une croûte qui place les couches inférieures d'algues en milieu anaérobie (privées de dioxygène), les laissant alors fermenter. La fermentation entraîne la production de sulfure d'hydrogène (H₂S), un gaz reconnaissable à son odeur « d'œuf pourri » mais également toxique, voire mortel, par inhalation.

Document n° 1 : modélisation de la flaque d'eau

La flaque d'eau est modélisée par un cylindre de section $S = 1,00 \text{ m}^2$ et de profondeur 5,00 cm. Son volume est noté V_{flaque} .



1. <https://bretagne-environnement.fr/sites-touchees-algues-vertes-bretagne-article>

À la surface de l'eau stagnante de cette flaqué (considérée comme un milieu tamponné de pH égal à 8,3, pH moyen de l'eau de mer des plages bretonnes), le développement d'algues empêche l'oxygénation de l'eau et après une période d'incubation, les bactéries sulfato-réductrices commencent à produire $\text{HS}_{(\text{aq})}^-$.

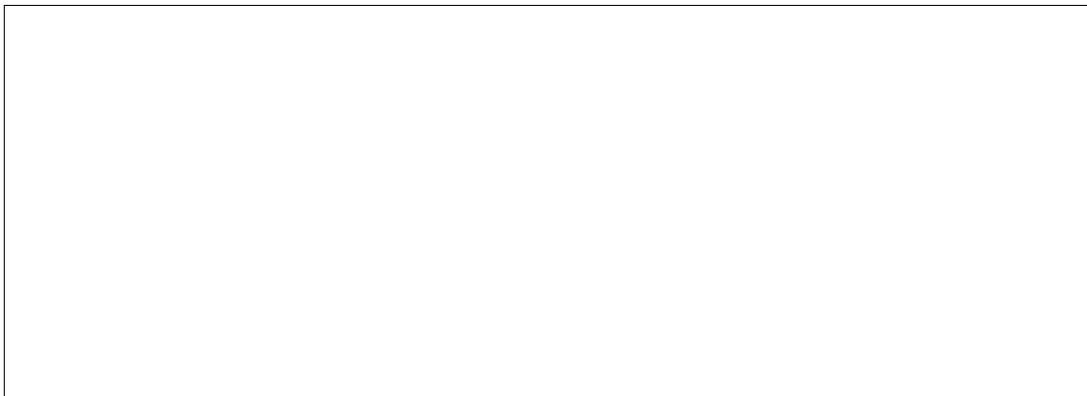
Partie I : acidification de la flaqué d'eau

Lorsqu'un promeneur marche sur les croûtes d'algues vertes formées, le sulfure d'hydrogène H_2S jusqu'alors en condition anaérobie est alors mis en contact avec le dioxygène de l'air. *Il se produit alors une acidification de l'eau de la flaqué.*

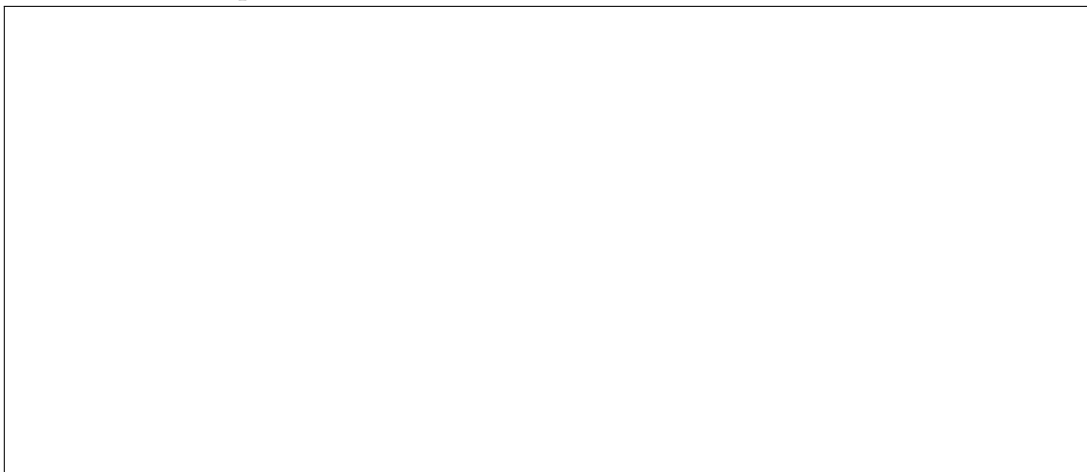
1. Donner la configuration électronique du soufre en précisant le nom des règles utilisées pour l'établir.

2. Proposer un schéma de LEWIS du sulfure d'hydrogène H_2S . Préciser la géométrie de cette molécule.

3. Tracer le diagramme de prédominance des espèces du soufre $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, $\text{HS}^-(\text{aq})$ et $\text{S}^{2-}(\text{aq})$.



4. Écrire l'équation de la réaction modélisant la mise en contact du dioxygène et du sulfure d'hydrogène H_2S sachant que les couples rédox sont les couples $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$. Expliquer la phrase en italique du paragraphe introductif à la lumière de cette équation de réaction.



Partie II : titrage des ions hydrogénosulfure dans une eau

Afin de déterminer si l'eau présente dans la flaque présente un danger, il est possible de procéder à un titrage des espèces soufrées réduites (les espèces acido-basiques de H_2S). Pour cela, le protocole décrit ci-après est mis en œuvre. La solution contenant l'eau potentiellement polluée est notée S_0 .

Document n° 2 : protocole du titrage des ions hydrogénosulfure contenus dans l'eau

Il s'agit d'un titrage en retour, au cours duquel un excès contrôlé de diiode est ajouté à un échantillon de solution S_0 pour consommer les espèces soufrées. L'excès de diiode est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium.

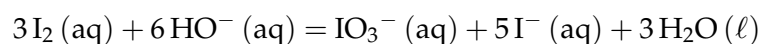
Le terme « concentration » désigne par la suite la concentration en quantité de matière, exprimée en moles par litre.

- À un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de diiode $\text{I}_2(\text{aq})$ à la concentration $c_{\text{I}_2} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est ajouté un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}); \text{HO}^-(\text{aq})$) à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Un volume $V_0 = 20$ mL de la solution S_0 (eau contenue dans la flaque) est prélevé et ajouté au mélange $V_1 + V_2$.
- Le mélange ($V_0 + V_1 + V_2$) est agité et chauffé pendant une dizaine de minutes.
- Après refroidissement, le mélange est acidifié par une solution aqueuse d'acide sulfurique de sorte à ce que le pH descende jusqu'à la valeur de 2. La solution se colore.
- La solution est titrée par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (2Na^+ (aq); $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (aq)) à la concentration $c_{\text{thio}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lors de ce titrage, une faible quantité d'empois d'amidon est ajoutée à la solution lorsque celle-ci prend une couleur jaune. Pour un volume de thiosulfate de sodium versé de 9,4 mL, la solution passe d'une couleur violette à incolore.

5. Avec quelle verrerie la solution S_0 doit-elle être prélevée? Justifier.

6. En milieu basique, la réaction suivante, instantanée et quantitative, se produit :



Calculer le nombre d'oxydation de l'iode dans chacune des espèces chimique contenant cet élément dans cette équation de réaction. En déduire une qualification pour cette transformation.

7. En milieu fortement basique, indiquer quelle est l'espèce soufrée prédominante dans la solution S_0 .

8. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation ayant lieu lors de l'ajout de la solution d'eau ayant stagné sous les algues vertes au mélange (réalisé lors de la première étape) de diiode et d'hydroxyde de sodium. Proposer une explication quant à la nécessité de chauffer le mélange.

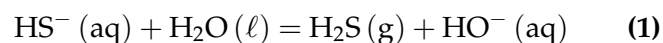
9. Écrire l'équation de la réaction décrivant la transformation observée lors de l'acidification du mélange, après refroidissement. Indiquer les espèces alors présentes dans ce mélange.

10. Écrire l'équation de la réaction servant de support de titrage.

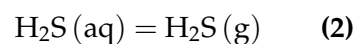
11. Calculer la quantité de matière n_{tot} d'espèces sulfurées contenue dans l'échantillon d'eau de volume V_0 puis dans la flaque de volume V_{flaque} .



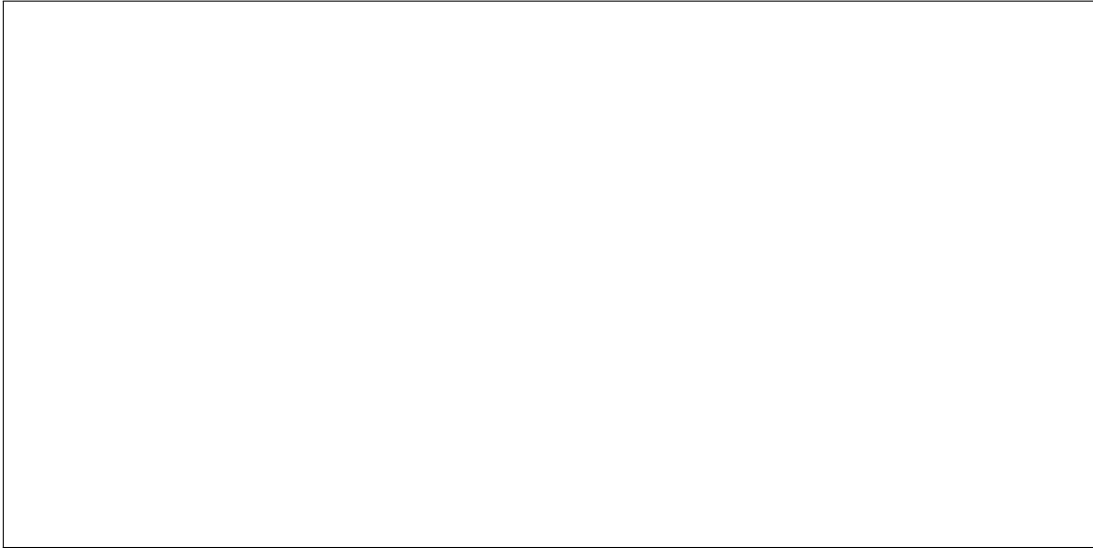
Afin d'évaluer les risques encourus par les promeneurs durant leurs sorties sur les côtes bretonnes, l'équilibre entre les ions hydrogénosulfure dissous dans l'eau des flaques et le sulfure d'hydrogène est étudié.



L'équilibre entre le sulfure d'hydrogène aqueux et le sulfure d'hydrogène gazeux dont la constante thermodynamique d'équilibre à 25 °C vaut $K_{(2)}^\circ = 198$, traduit le transfert de phase entre les deux espèces chimiques.



12. Montrer que $K_{(1)}^\circ$, la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction **(1)**, vaut $2,0 \cdot 10^{-5}$ à 25°C .

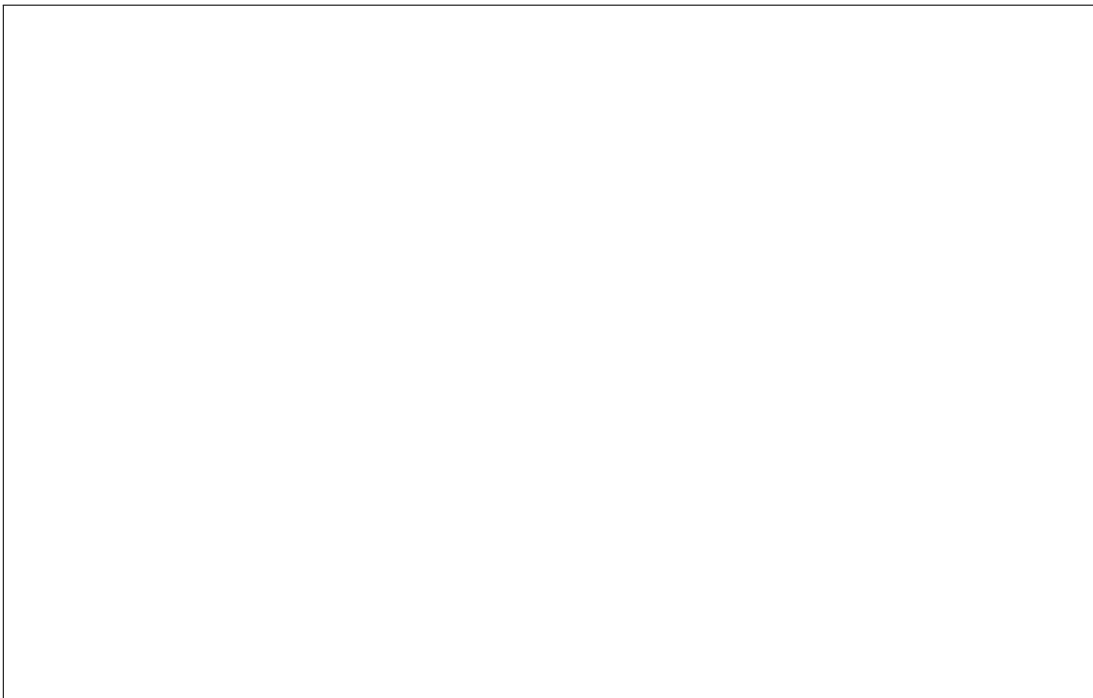


13. En utilisant les notations suivantes :

- $n_{\text{tot}} = n_{\text{HS}^- (\text{aq})} + n_{\text{H}_2\text{S} (\text{g})}$ (en mol);
- V_{gaz} le volume de phase gaz contenu dans la flaue (cylindre supérieur) (en m^3);
- $p_{\text{H}_2\text{S}}$ la pression partielle en $\text{H}_2\text{S} (\text{g})$ à l'équilibre dans la phase gaz de la flaue (dans le cylindre supérieur de volume V_{gaz}) (en Pa);
- V_{flaue} le volume de la phase aqueuse contenue dans la flaue d'eau (cylindre inférieur) (en L);
- $p^\circ = 10^5$ Pa la pression standard;

montrer que :

$$n_{\text{tot}} = p_{\text{H}_2\text{S}} \left(\frac{V_{\text{flaue}}[\text{HO}^-]}{K_{(1)}^\circ p^\circ} + \frac{V_{\text{gaz}}}{RT} \right)$$





L'organisation mondiale de la santé (OMS) fournit les données suivantes quant aux différents seuils de toxicité aigüe du sulfure d'hydrogène en fonction de leurs concentrations en ppm (partie par million). *Rappel* : 1 ppm équivaut à une pression partielle en espèce chimique considérée égale à 10^{-6} bar

[H₂S (g)] / ppm	conséquences d'une exposition
10-20	seuil d'irritation oculaire
50-100	dommages oculaires
150-250	perte du sens olfactif
320-530	oedème pulmonaire et risque de décès
530-1000	stimulation importante du système nerveux, hyperapnée suivie d'un arrêt respiratoire

14. En s'aidant de la réponse à la question 11 et en procédant au calcul de la teneur (pression partielle) en $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ dans le cylindre supérieur, c'est-à-dire le cylindre rempli du dépôt d'algues vertes séchées, déterminer s'il existe ou non un danger à proximité de cette flaque.

Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$ à 25°C
- $\text{p}K_a$ à 25°C :

couple	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})/\text{HS}^-(\text{aq})$	$\text{HS}^-(\text{aq})/\text{S}^{2-}(\text{aq})$
pK_a	7,0	12

- Potentiels rédox standard à 25°C (et $\text{pH} = 0$) :

couple	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{IO}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$
E° / V	0,08	0,54	1,08

couple	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{IO}_3^-(\text{aq})/\text{I}_2(\text{aq})$
E° / V	1,23	1,20