

DS4 – samedi 5 décembre 2020

1. Chimie des bactéries sulfato-réductrices

A-Production de sulfure d'hydrogène

1. Le document 2 fournit l'expression de la vitesse :

$$v = \frac{v_{\max} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{K_M + [\text{SO}_4^{2-}]} \xrightarrow{\text{conditions initiales}} v_0 = \frac{v_{\max} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_0}{K_M + [\text{SO}_4^{2-}]_0}$$

La linéarisation de la loi de vitesse de Michaelis-Menten peut s'opérer en prenant l'inverse des deux termes :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} \cdot \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]_0} + \frac{1}{v_{\max}}$$

Le nuage de points : $Y = \frac{1}{v_0}$ et $X = \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]_0}$ semble raisonnablement assimilable à une droite. Les points semblent aléatoirement répartis autour de la droite de régression. Par identification aux paramètres de cette droite, il vient :

$$\text{Ordonnée à l'origine : } \frac{1}{v_{\max}} = 21,7 \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{h}$$

$$\text{Coefficient directeur : } \frac{K_M}{v_{\max}} = 4,36$$

Les paramètres cinétiques demandés sont alors déduits de ces valeurs :

$$\begin{cases} v_{\max} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \\ K_M = 0,20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

2. La concentration en ions sulfate dans l'eau du puit est de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $[\text{SO}_4^{2-}]_0 \gg K_M$. La loi de vitesse de Michaelis-Menten peut alors être simplifiée :

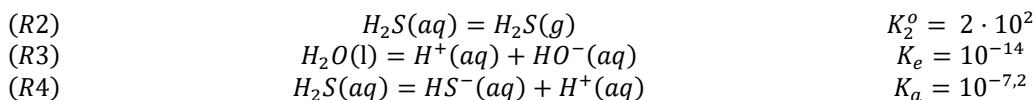
$$v_0 = \frac{v_{\max} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_0}{K_M + [\text{SO}_4^{2-}]_0} \approx \frac{v_{\max} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_0}{[\text{SO}_4^{2-}]_0} \approx v_{\max}$$

Cette loi correspond à un ordre 0 par rapport aux ions sulfate. La constante de vitesse est en fait ici la vitesse v_{\max} .

$$v_{\max} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

3. La constante d'acidité du couple est associée à l'équation de réaction : $\text{H}_2\text{S}(aq) = \text{HS}^-(aq) + \text{H}^+(aq)$
Ou de manière totalement équivalente : $\text{H}_2\text{S}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{HS}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$

4. Calcul de la constante d'équilibre associée à la réaction d'équation (1).



$$(1) = (R2) + (R3) - (R4) \quad \text{HS}^-(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{S}(g) + \text{HO}^-(aq) \quad K_1^o = K_2^o \cdot K_e \cdot (K_a)^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-5}$$

5. Par conservation de la matière, $n_{tot} = n_{HS^-} + n_{H_2S(g)}$.
La relation de Guldberg et Waage appliquée à l'équation de réaction (1) conduit à :

$$K_1^\circ = \frac{P_{H_2S} \cdot [HO^-]}{P^\circ \cdot [HS^-]}$$

On en déduit la quantité de matière :

$$n_{HS^-} = \frac{V_{aq} \cdot P_{H_2S} \cdot [HO^-]}{P^\circ \cdot K_1^\circ}$$

De plus, en phase gaz, dans le modèle du gaz parfait :

$$n_{H_2S(g)} = \frac{V_g \cdot P_{H_2S}}{R \cdot T}$$

Par conservation de la matière, on en déduit la relation demandée :

$$n_{tot} = \frac{V_{aq} \cdot P_{H_2S} \cdot [HO^-]}{P^\circ \cdot K_1^\circ} + \frac{V_g \cdot P_{H_2S}}{R \cdot T} = P_{H_2S} \cdot \left(\frac{V_{aq} \cdot [HO^-]}{P^\circ \cdot K_1^\circ} + \frac{V_g}{R \cdot T} \right)$$

Plus la pression partielle en H_2S est élevée, plus cette espèce est abondante en phase gaz, mais également sous forme dissoute dans la phase aqueuse.

6. La loi de vitesse exprimée en 2. permet d'accéder à la quantité de matière de HS^- produite par unité de temps. Cette quantité se répartit ensuite, pour partie dans la phase gazeuse et pour partie dans la phase aqueuse. D'après l'expression de la vitesse volumique de production d'ion hydrogénosulfure, dans les conditions discutées à la question 18 :

$$v = \frac{1}{V_{aq}} \cdot \frac{dn_{tot}}{dt} = v_{max}$$

L'intégration de cette relation entre l'instant initial (pas encore d'ions hydrogénosulfure produits) et un instant quelconque, donne :

$$n_{tot} = V_{aq} \cdot v_{max} \cdot t$$

Cette quantité de matière s'identifie à celle exprimée à la question 5. Les deux expressions peuvent donc être égalisées :

$$V_{aq} \cdot v_{max} \cdot t = P_{H_2S} \cdot \left(\frac{V_{aq} \cdot [HO^-]}{P^\circ \cdot K_1^\circ} + \frac{V_g}{R \cdot T} \right)$$

La durée t s'exprime donc :

$$t = \frac{P_{H_2S}}{V_{aq} \cdot v_{max}} \cdot \left(\frac{V_{aq} \cdot [HO^-]}{P^\circ \cdot K_1^\circ} + \frac{V_g}{R \cdot T} \right)$$

$$t = \frac{P_{H_2S}}{v_{max}} \cdot \left(\frac{[HO^-]}{P^\circ \cdot K_1^\circ} + \frac{V_g}{R \cdot T \cdot V_{aq}} \right)$$

D'après les indications sur les dimensions du puit :

$$t = \frac{500 \cdot 10^{-1}}{4,6 \cdot 10^{-5}} \cdot \left(\frac{10^{-6}}{10^5 \cdot 3,14 \cdot 10^{-5}} + \frac{1}{8,314 \cdot 298 \cdot 0,5 \cdot 10^3} \right) \approx 1,2 \text{ h}$$

L'ordre de grandeur semble acceptable, même si l'on considère dans cette modélisation, que le sulfure d'hydrogène gazeux ne quitte pas le puits.

7. Choix d'une réaction prépondérante : deux acides sont introduits (H_2O et H_2S) mais une seule base (H_2O). L'acide le plus fort est ici H_2S . La détermination de la composition de la solution à l'état final s'obtient en modélisant la transformation par la seule réaction : (cela revient à ne pas considérer la réaction de H_2O (acide) avec H_2O (base) = autoprotolyse de l'eau).

Bilan de matière :

	$H_2S(aq)$	$H_2O(l)$	$HS^-(aq)$	$H_3O^+(aq)$
EI	C_0	excès	0	0
EF	$C_0 - x$	excès	x	x

Détermination de la composition à l'équilibre chimique :

La composition à l'équilibre chimique est telle que :

$$K^o = Q_r$$
$$K_a = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S] \cdot C^o}$$
$$10^{0-7,2} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

En supposant la transformation peu avancée ($x \ll C_0$) : l'avancement à l'équilibre vaut : $x = \sqrt{C_0 \cdot K_a}$.
L'application numérique donne $x = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Hypothèse simplificatrice validée.

Calcul du pH :

La concentration des ions hydrogène s'identifie à l'avancement :

$$[H^+] = x = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\log(7,9 \cdot 10^{-6}) = 5,1$$

Validation de la réaction retenue et de la composition finale :

La valeur de pH est inférieure à 6,5 ce qui permet de négliger l'influence de l'autoprotolyse de l'eau.

La composition finale ($[H_2S] \gg [HS^-]$) est compatible avec une valeur de pH telle que $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$.

B. Traitement des eaux de ruissellement chargées en cations métalliques.

8. Pour que le solide $Fe(OH)_2$ se forme, il est nécessaire que les concentrations apportées de ses deux ions vérifient l'inégalité :

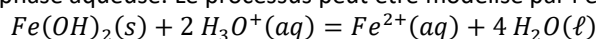
$$\frac{[Fe^{2+}][HO^-]^2}{C^o3} > K_s(Fe(OH)_2)$$

La concentration limite des ions oxonium ($[H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]}$) est donnée par la relation :

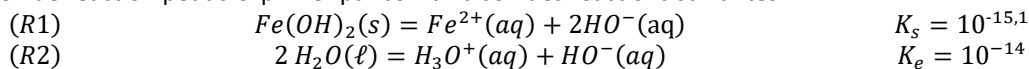
$$[H_3O^+] = K_e \cdot \sqrt{\frac{[Fe^{2+}] C^o}{K_s(Fe(OH)_2)}} \Rightarrow \text{pH} = 8,2$$

Tant que le pH reste inférieur à 8,2, l'hydroxyde de fer(II) n'apparaît pas.

9. Les eaux de ruissellement acides ($\text{pH} = 3,6$) dissolvent l'hydroxyde de fer(II) présent dans le sol, ce qui augmente la concentration des ions fer(II) dans la phase aqueuse. Le processus peut être modélisé par l'équation de réaction :

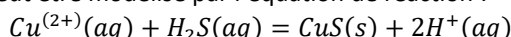


Cette équation de réaction peut s'exprimer par combinaison des réactions suivantes :

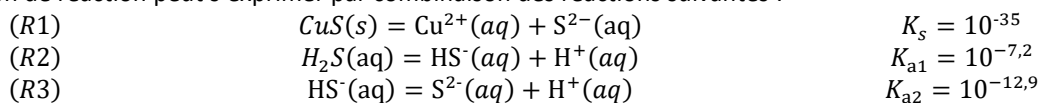


$$(*) = (R1) - 2 \times (R2) \quad Fe(OH)_2(s) + 2 H_3O^+(aq) = Fe^{2+}(aq) + 4 H_2O(\ell) \quad K^o = K_s \cdot (K_e)^{-2} = 10^{12,9}$$

10. Le métabolisme des bactéries produit H_2S (à $\text{pH} = 3,6$, c'est l'espèce prédominante par rapport à HS^- et S^{2-}). La production de cette espèce entraîne la précipitation du sulfure de cuivre, responsable de la baisse de la concentration des ions cuivre(II) en solution. Ce processus peut être modélisé par l'équation de réaction :



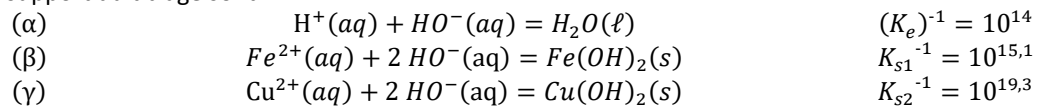
Cette équation de réaction peut s'exprimer par combinaison des réactions suivantes :



$$(*) = -(R1) + (R2) + (R3) \quad Cu^{(2+)}(aq) + H_2S(aq) = CuS(s) + 2H^+(aq) \quad K^o = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_s} = 10^{14,9}$$

11. Le prélèvement est filtré pour éliminer les résidus de sol, car celui-ci contient de l'hydroxyde de fer qui pourrait continuer à se dissoudre pendant le titrage, ce qui augmenterait, en cours de titrage, la concentration des ions Fe^{2+} que l'on cherche à doser.

12. La solution titrée contient les cations $H^+(aq)$, $Fe^{2+}(aq)$ et $Cu^{2+}(aq)$. La solution titrante apporte des anions $HO^-(aq)$. Les réactions support du titrage sont :



13. Pour que le solide $Cu(OH)_2$ se forme, il est nécessaire que la concentration des ions oxonium soit inférieure à :

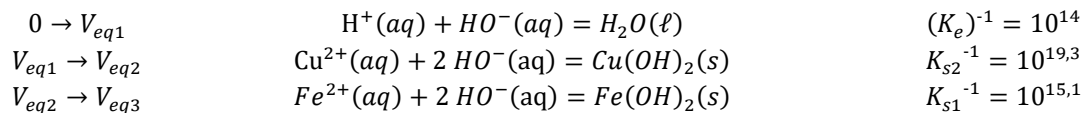
$$[H_3O^+] = K_e \cdot \sqrt{\frac{[Cu^{2+}] C^\circ}{K_s(Cu(OH)_2)}} \Rightarrow pH = 6,2$$

14. Un premier titrage a lieu dès le début de l'introduction de la soude puisque le pH reste d'abord relativement constant, avant le premier saut de pH pour un volume de solution titrante versé d'environ 1,2 mL.

Puis, lorsque le pH dépasse la valeur 6, c'est-à-dire vers 3 mL de solution titrante ajouté, un premier précipité apparaît (point anguleux sur la courbe de suivi pH-métrique).

Enfin, lorsque le pH dépasse environ 8, un nouveau précipité apparaît second point anguleux sur la courbe).

Avec les valeurs de pH impliquant la précipitation des hydroxydes de fer et de cuivre, on peut en déduire l'ordre suivant :



15. La volume de soude utile pour compléter la formation de $Cu(OH)_2$ est $V_{eq2} - V_{eq1}$. La stœchiométrie de la réaction impose :

$$n_{Cu^{2+} \text{ à titrer}} = \frac{1}{2} n_{HO^- \text{ apportés}} = \frac{1}{2} C_{soude} \cdot (V_{eq2} - V_{eq1}) = \frac{1}{2} \cdot 0,0010 \cdot (2,8 - 1,2) \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

Cette quantité de matière se trouvait dans les 5 mL de solution prélevée, soit une concentration en ions cuivre de :

$$[Cu^{2+}] = \frac{8 \cdot 10^{-7}}{5 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

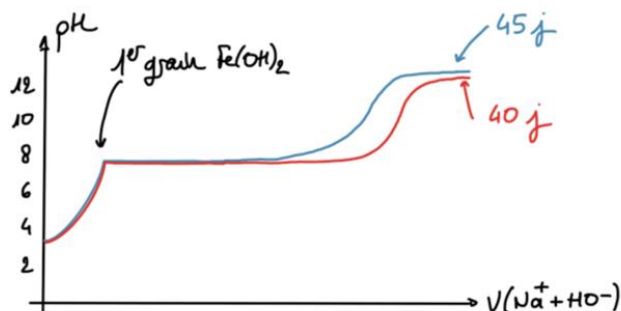
De manière analogue, le volume utile pour la formation de $Fe(OH)_2$ est $V_{eq3} - V_{eq2} = 5,8 - 2,8 = 3,0 \text{ mL}$, soit une concentration des ions fer(II) de $[Fe^{2+}] = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. La courbe bleue correspond bien à la solution S_0 .

Les concentrations des ions métalliques apparaissant sur les courbes du document 4 ont été déterminées par titrage à la soude. Pour ce faire, une prise d'essai de volume 5,0 mL est prélevée à différentes dates. Après filtration, le filtrat est titré par une soude de concentration $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Les courbes de suivi pH-métrique du titrage sont représentées ci-dessous.

16. L'action à la fois acidifiante et productrice de sulfure d'hydrogène des bactéries tend à diminuer, au cours du temps, la concentration des ions cuivre(II) dans la solution (\rightarrow réduction du volume $V_{eq2} - V_{eq1}$) et à augmenter la concentration des ions fer(II) en solution (\rightarrow augmentation du volume $V_{eq3} - V_{eq2}$). D'où l'ordre chronologique :

bleu < rouge < vert < violet

17. Au 35^{ème} jour, les ions cuivre(II) ont été totalement précipités. La courbe de titrage ne présente donc plus d'équivalence pour le titrage de ces ions. Les seuls ions titrés sont les ions oxonium et les ions fer(II) dont la concentration continue d'augmenter. La quantité de matière d'ions hydroxyde à introduire tend donc à augmenter au cours du temps, ce qui augmente la valeur du dernier volume équivalent.



C. Utilisation de bactéries pour dépolluer une solution

18. La solubilité du sulfure de cadmium CdS dans l'eau pure s'obtient en considérant l'introduction en excès de sulfure de cadmium dans un volume donné d'eau en vue de saturer la solution. Cette situation peut être modélisée par l'équation de réaction et le bilan de matière suivants :

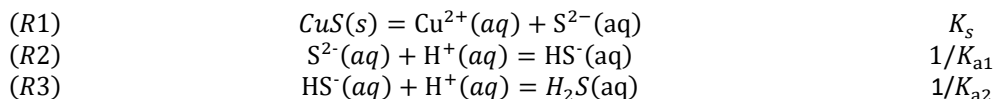
	$CuS(s)$	$Cu^{2+}(aq)$	$S^{2-}(aq)$
EI	n_0 (excès)	0	0
EF	$n_0 - \xi$	ξ	ξ
Activité	1	$\frac{s}{C^\circ}$	$\frac{s}{C^\circ}$

À l'état d'équilibre dans la solution saturée, $K^\circ = Q_r \Rightarrow K_s = \frac{s^2}{C^{\circ 2}} \Rightarrow s = C^\circ \sqrt{K_s} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Ce calcul ne tient pas compte des propriétés basiques de l'ion sulfure puisque le bilan de matière précédent prévoit qu'ils sont, dans la solution saturée, en même proportions que les ions cuivre, alors que des transformations acido-basiques impliquant les ions S^{2-} auraient pu modifier cela.

19. La présence d'acides entraîne une consommation des ions sulfure, ce qui tend à faire évoluer le système dans le sens de la formation de ce soluté, en consommant le solide. Ainsi, la solubilité augmente.

20. Au-delà de la réaction de mise en solution de CuS , l'ajout d'un acide peut entraîner d'autres transformations associées aux réactions :



Ainsi, un bilan de matière tenant compte de ces trois processus donne :

	$CuS(s)$	$Cu^{2+}(aq)$	$S^{2-}(aq)$	$HS^-(aq)$	$H_2S(aq)$
EI	n_0 (excès)	0	0	0	0
EF	$n_0 - \xi_1$	ξ_1	$\xi_1 - \xi_2$	$\xi_2 - \xi_3$	ξ_3

La solubilité s'identifie au rapport $s = \xi_1/V$, d'où :

$$s = [Cu^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

$$s = [Cu^{2+}] = [S^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[HS^-]}{[S^{2-}]} + \frac{[H_2S]}{[S^{2-}]} \right)$$

L'utilisation de relations de Guldberg-Waage pour les trois équations de réaction précédentes conduit à :

$$s^2 = K_s \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2} \cdot C^\circ} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot (C^\circ)^2} \right) \cdot C^\circ$$

La relation montre une croissance de la solubilité s avec la concentration en ions H^+ , c'est-à-dire avec l'acidité du milieu. Ce résultat est cohérent avec la prévision faite à la question précédente.

21. Si $pH = 14$, alors l'espèce S^{2-} est majoritaire. L'expression de la solubilité se simplifie en négligeant les termes provenant des concentrations des $[HS^-]$ et $[H_2S]$.

$$s^2 = K_s \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2} \cdot C^\circ} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot (C^\circ)^2} \right) \cdot (C^\circ)^2 \approx K_s s$$

$$s = C^\circ \sqrt{K_s} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\log \left(\frac{s}{C^\circ} \right) = -\frac{1}{2} \cdot pK_s = -13$$

Par analogie, en relevant les valeurs d'ordonnée à $pH = 14$ pour les autres sels, on obtient :

$$pK_s(\text{ZnS}) \approx 24$$

$$pK_s(\text{NiS}) \approx 20$$

22. À $pH = 4$, les valeurs de $\log \left(\frac{s}{C^\circ} \right)$ permettent de déterminer les solubilités des différents sulfures métalliques :

- CdS $\log \left(\frac{s}{C^\circ} \right) = -7$ $s(\text{CdS}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- NiS $\log \left(\frac{s}{C^\circ} \right) = -4$ $s(\text{NiS}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- ZnS $\log \left(\frac{s}{C^\circ} \right) = -6$ $s(\text{ZnS}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Le sulfure de cadmium est par conséquent le sel le moins soluble à ce pH (et à tout autre valeur de pH d'après la courbe).