

Académie de Poitiers XXXVIèmes Olympiades Académiques « Chimie dans la Ville »
Mercredi 15 janvier 2020 – Durée 2h : 14h-16h – Barème sur 90 points

Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.

CALENDRIER :

Les 20 premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez averti par votre professeur de Sciences physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers le **19 février 2020** de 14h à 17h.

Les 6 premiers passeront ensuite une **épreuve d'entretien** à l'IUT le **11 mars 2019** de 14h à 17h. (Convocation par mail). Le lauréat académique ira représenter notre région au **concours national à Paris les 1, 2 et 3 avril 2020**.

La première partie de chimie générale traite de la dépollution des eaux usées par des crustacés. La seconde partie de chimie organique traite des biocarburants.

Partie A : Dépollution des eaux usées :

Les métaux lourds tels que le cuivre, le cobalt ou le nickel peuvent se retrouver dans les eaux usées. Leur présence est dangereuse pour l'homme ; ils sont toxiques à faible concentration et s'accumulent dans l'organisme. On cherche des procédés permettant de dépolluer les eaux en métaux lourds.

Une piste prometteuse utilise le chitosane, molécule synthétisée à partir de la chitine, elle-même extraite des carapaces de crustacés (crevette, crabe, homard...). Le chitosane s'associe aux ions métalliques pour former une nouvelle espèce chimique insoluble dans le milieu, que l'on isole par filtration.



On souhaite tester, en laboratoire, les propriétés du chitosane sur une eau polluée artificiellement au cuivre.

Voici les étapes du protocole opératoire :

Étape 1 : Préparation de la solution

Une solution aqueuse S de sulfate de cuivre II ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$) de couleur bleue, de volume $V_0 = 40,0$ mL et de concentration molaire C_0 est versée dans un bécher.

Étape 2 : Analyse spectrale de la solution

On mesure à l'aide d'un spectrophotomètre l'absorbance A_0 de la solution.

Étape 3 : Solubilisation du chitosane

On ajoute une masse m de chitosane solide dans le bécher. On agite pendant trente minutes.

Étape 4 : Filtration

On filtre la solution et on récupère le filtrat d'aspect limpide.

Étape 5 : Nouvelle analyse spectrale

On mesure l'absorbance A du filtrat dans la gamme de longueurs d'onde 400-900 nm.

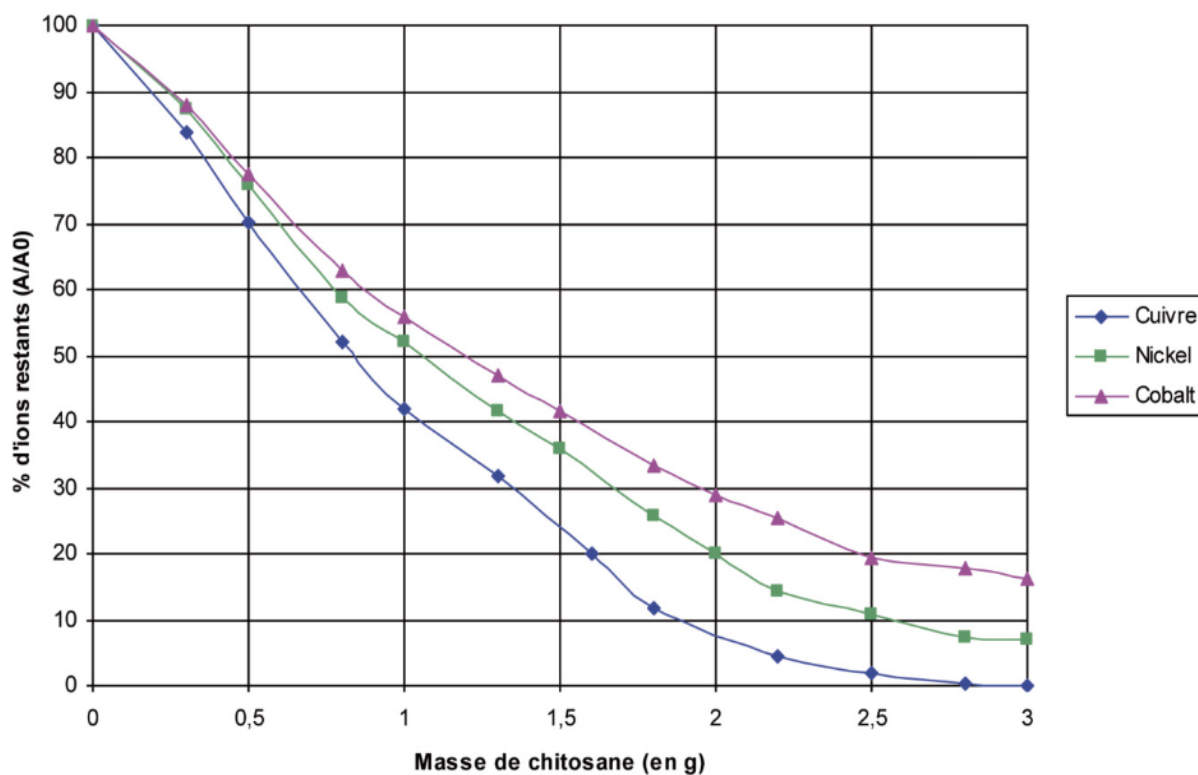
L'étude est réalisée pour 40,0 mL de solution aqueuse à la même concentration molaire C_0 et différentes masses m de chitosane solide.

Les résultats obtenus sont exploités et conduisent aux tracés des graphes représentant l'évolution du **rapport A/A_0** (exprimé en pourcentage) en fonction de la masse de chitosane ajoutée (**Document 0**).

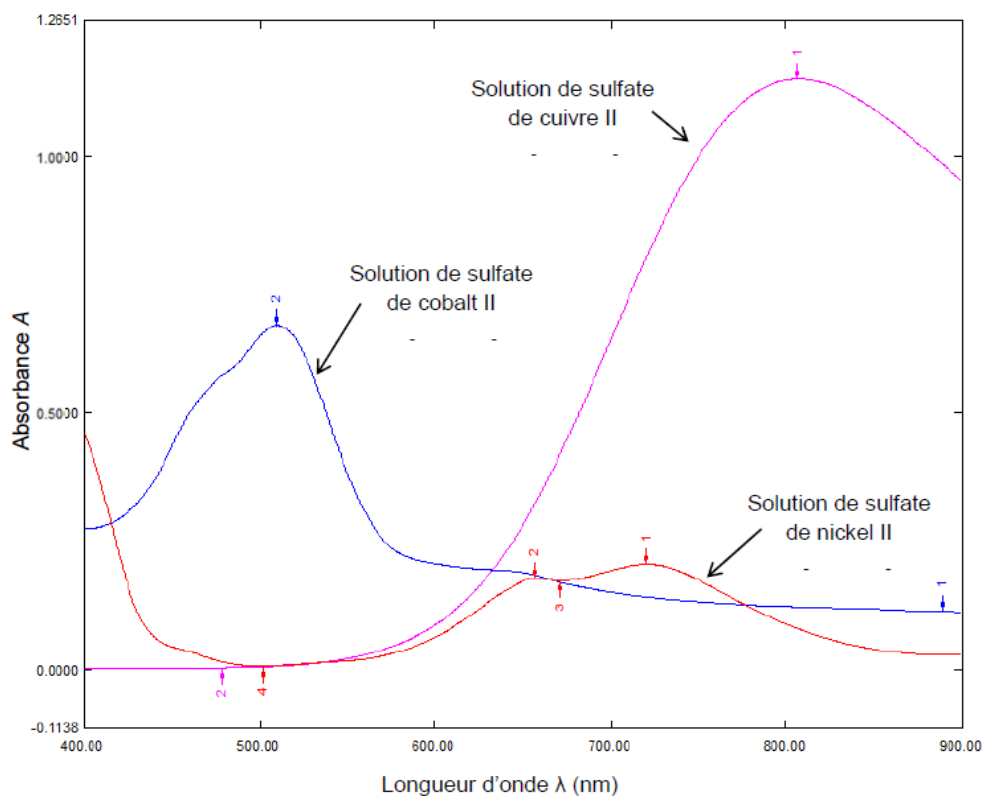
Données : masses molaires $M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

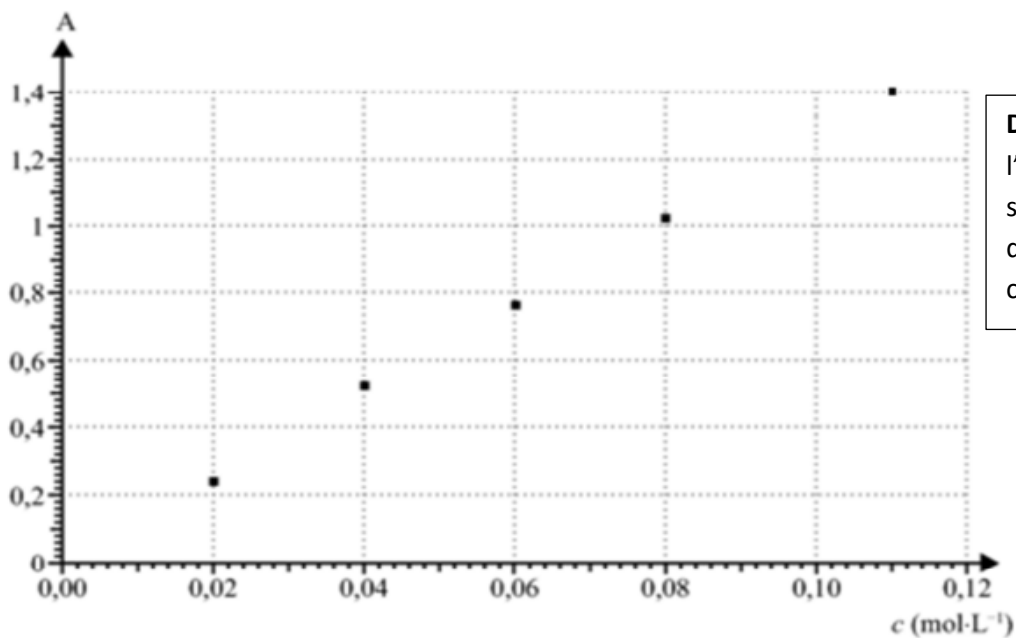
Document 0 : Evolution du rapport A/A_0 (exprimé en pourcentage) en fonction de la masse m de chitosane ajoutée.

D'après le Bup PC n°940, janvier 2012



Document 1 : Spectres d'absorbance des solutions aqueuses de quelques métaux lourds.



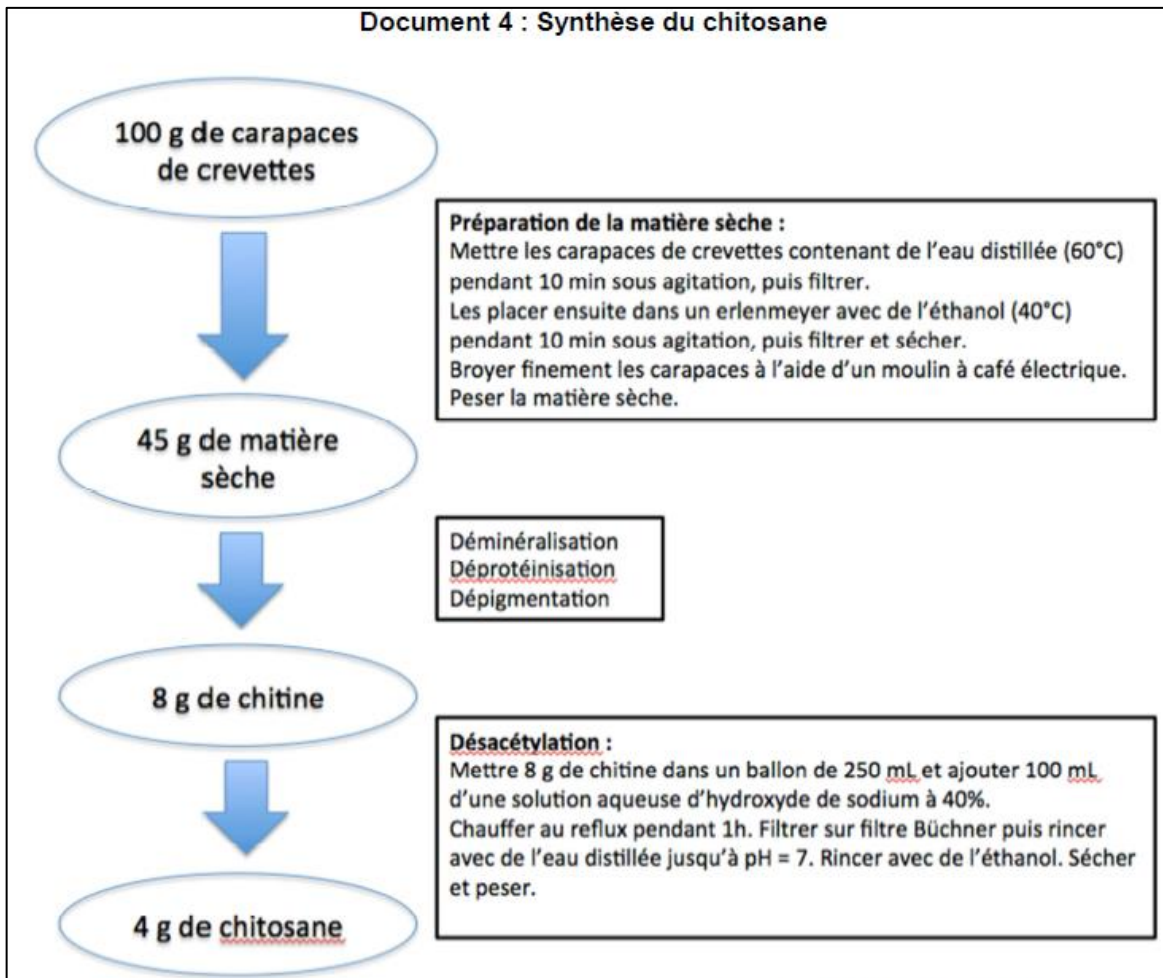


Document 2 : Evolution de l'absorbance à 800 nm de solutions aqueuses de sulfate de cuivre II en fonction de la concentration molaire en

Pour la solution S,
 $A_0 = 1.26$

Document 3 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds											
métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
Conc (mg/l)	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05	CEE
	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0.1	Belgique
	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-	Allemagne

Document 4 : Synthèse du chitosane

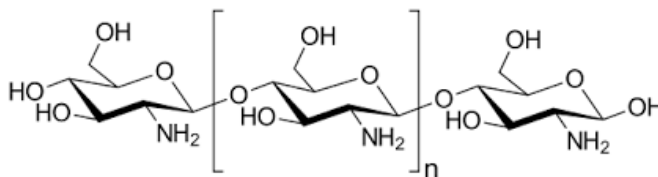


On dispose de 60 g de carapaces de crevettes et de 40 mL de la solution S de sulfate de cuivre.

A.1. Le chitosane :

Le chitosane est un polymère 100% naturel, biorésorbable, biodégradable et renouvelable. Ces caractéristiques en font un matériau dans l'air du temps, répondant à la demande croissante de matières premières issues de la biomasse et non du pétrole.

Sa formule est :

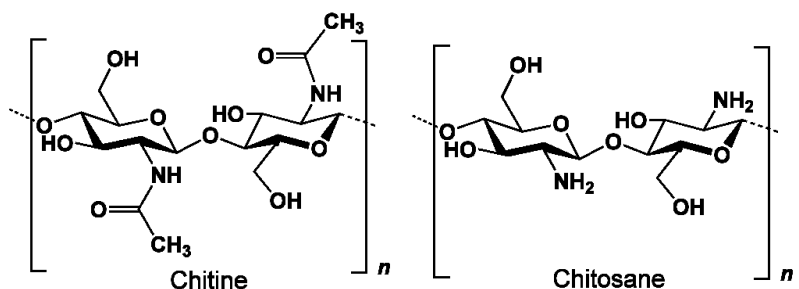


A.1.1 Comment appelle-t-on un tel polymère ?

A.1.2 Que représente n dans la formule ci-dessus ?

A.1.3 Donner la formule brute du motif de répétition puis évaluer la masse molaire minimale du chitosane sachant que $n > 20000$.

A.1.4 Le chitosane est produit en milieu alcalin ou enzymatique à partir de la chitine, le composant des squelettes des arthropodes (crustacés) et des céphalopodes (calmars...).



A.1.4.1 Sur la feuille réponse, entourer et nommer les fonctions chimiques présentes dans le chitosane.

A.1.4.2. En comparant les formules de la chitine et du chitosane, et en vous appuyant sur l'un des documents proposés, qualifier la réaction de synthèse permettant de passer de la chitine au chitosane.

A.1.4.3 Avant séchage du chitosane, on procède à une filtration sur Büchner. Identifier le dispositif utilisé parmi les propositions suivantes :

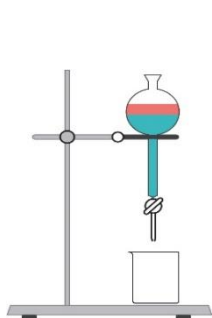


Schéma 1

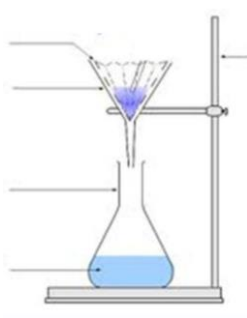


Schéma 2

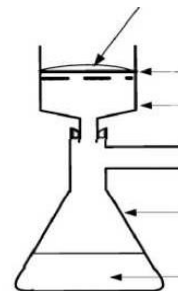


Schéma 3

A.1.4.4 Lors de cette synthèse, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 40%. Calculer la concentration molaire de cette solution de densité 1,43.

A.2 La dépollution par le chitosane :

A.2.1 Exploitation du Document 2 :

A.2.1.1 Justifier le choix de la longueur d'onde de mesure.

A.2.1.2 Etablir la relation entre l'absorbance A et la concentration. Nommer la loi.

A.2.1.3 Calculer le coefficient directeur et donner l'équation de la droite.

A.2.2 Déterminer la concentration molaire en ions cuivre (II) dans la solution S avant traitement.

A.2.3 En déduire la concentration massique en ions cuivre (II) dans la solution S avant traitement.

A.2.4 Calculer la masse m de chitosane contenue dans 60 g de carapaces de crevettes.

A.2.5 Evaluer le rapport A/A_0 pour cette masse m de chitosane.

A.2.6 Déterminer la concentration massique en ions cuivre (II) dans la solution S après traitement.

La comparer avec les normes environnementales françaises. Conclure.

A.2.7 Calculer la masse minimale de carapaces de crevettes nécessaires pour éliminer entièrement le cuivre de la solution.

Partie B : Etude d'un biocarburant : Le diester

« **Diester** est la **contraction** des mots **Diesel** et **ester**. Il est produit à partir de l'huile de colza, résultant de la trituration des graines de ce végétal. L'huile [...] subit une transestérification par action du méthanol ; cette transformation peut être schématisée de la façon suivante : le trilinoléate de glycéryle de l'huile réagit avec le méthanol, il se forme du Diester et du glycérol.

Les caractéristiques du Diester (qui est en fait un monoester méthylique) sont très proches de celles du gazole, de sorte qu'il peut être utilisé dans les voitures de tourisme mélangé au gazole à hauteur de 5% et jusqu'à 50% dans les moteurs plus puissants.

L'ester d'huile de colza (ou Diester) est plus respectueux de l'environnement que le gazole seul, puisqu'il émet sensiblement moins de fumée et ne contient pratiquement pas de soufre.

Le dioxyde de carbone rejeté lors de la combustion des biocarburants correspond à la quantité absorbée lors de la croissance des végétaux. Il n'augmente donc pas l'effet de serre. De plus, la présence d'oxygène dans les molécules de biocarburant améliore leur combustion et diminue le nombre des particules dues aux hydrocarbures imbrûlés, ainsi que le monoxyde de carbone.

Cependant, une utilisation irraisonnée d'engrais entraînant une pollution des sols et des eaux peut contrebalancer le bilan écologique positif lié à la combustion des biocarburants.

Mais le principal obstacle à sa généralisation est son coût qui ne peut le rendre compétitif sans subvention. »

D'après document p.257 du livre scolaire NATHAN collection Tomasino TS chimie et www.hespul.org/biocarburant.html.



MÉTHANOL

Danger

H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
H331 - Toxique par inhalation
H311 - Toxique par contact cutané
H301 - Toxique en cas d'ingestion
H370 - Risque avéré d'effets graves pour les organes



ÉTHANOL

Danger

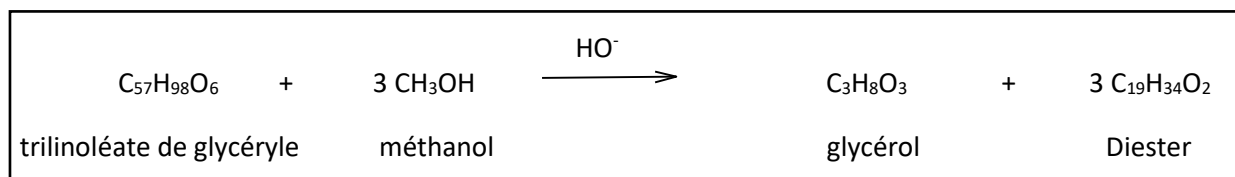
H225 - Liquide et vapeurs très inflammables

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

Données :	Méthanol	Trilinoléate de glycéryle (huile de colza)	Diester
Formule brute	CH ₄ O	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
Formule semi-développée	CH ₃ – OH	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} \text{C}_{17}\text{H}_{31} \\ \\ \text{HC} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} \text{C}_{17}\text{H}_{31} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} \text{C}_{17}\text{H}_{31} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{31} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $
Masse volumique à 25°C en g.cm ⁻³	0,79	0,82	0,89
Température d'ébullition (°C)	64,7		
Masse molaire en g.mol ⁻¹	32	878	294

B.1. Le Diester, un ester utilisé comme carburant

On admettra que l'huile de colza est constituée uniquement de trilinoléate de glycéryle, ce dernier étant le triester du glycérol et de l'acide linoléique. La transformation industrielle du trilinoléate de glycéryle en Diester est réalisée en le faisant réagir, à chaud et en présence d'ions hydroxyde (qui catalysent la réaction) avec du méthanol. On peut modéliser cette transformation **totale** par l'équation de réaction :



B.1.1 Lors de cette synthèse, on préfère utiliser l'éthanol en lieu et place du méthanol. Pourquoi ?

B.1.2 Entourer et nommer **sur la feuille réponse** les fonctions caractéristiques de la molécule de trilinoléate de glycéryle.

B.1.3 On veut synthétiser le Diester à partir d'un litre d'huile de colza **en respectant les proportions stœchiométriques** indiquées par l'équation ci-dessus.

B.1.3.1 Que signifie les termes « proportions stœchiométriques » ?

B.1.3.2 Ecrire la relation littérale permettant de trouver la valeur de la quantité de matière de trilinoléate de glycéryle contenue dans un litre d'huile de colza. En déduire sa valeur numérique.

B.1.3.3 Compléter le tableau de l'avancement de la transformation chimique **sur la feuille réponse**.

En déduire dans les proportions stœchiométriques :

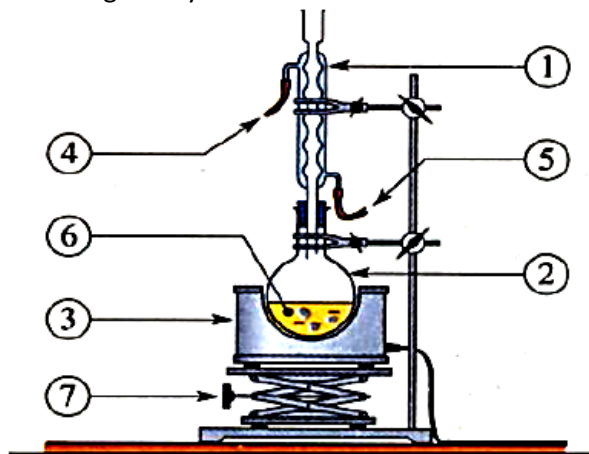
B.1.3.4 La quantité de matière de méthanol à utiliser.

B.1.3.5 Le volume de méthanol à utiliser.

B.1.3.6 La masse de Diester obtenue.

B.2 Synthèse du diester : technique de laboratoire

B.2.1 Légendez sur la feuille réponse le montage de synthèse ci-dessous. Comment se nomme-t-il ?



B.2.2 A la fin de cette synthèse, on obtient un mélange liquide hétérogène constitué de deux phases. Quelle verrerie utiliserez-vous pour séparer ces deux phases ?

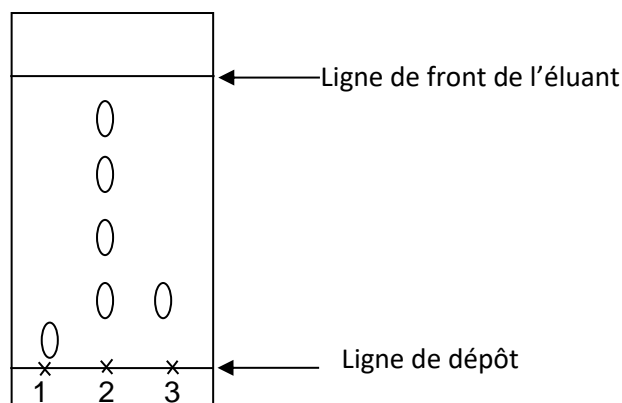
B.2.3 Lors de la synthèse du Diester, on obtient le glycérol comme sous-produit. Rappeler dans quel domaine on peut l'utiliser.

B.3 Étude d'un gazole

B.3.1 Chromatographie du gazole :

Pour vérifier la présence de Diester introduit dans un gazole, on réalise une chromatographie sur couche mince en utilisant un éluant approprié. Après révélation, on obtient le chromatogramme suivant :

Dépôts :
1 : Trilinoléate de glycéryle
2 : gazole prélevé dans le réservoir
3 : Diester

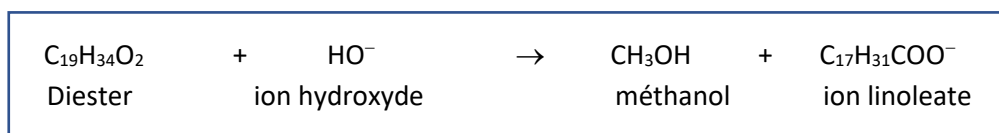


B.3.1.1 Quelles conclusions peut-on tirer de ce chromatogramme ?

B.3.1.2 Trouver la valeur du rapport frontal R_f de la tache n°3.

B.3.2. Détermination de la teneur en Diester du gazole.

Etape 1 : Pour déterminer la teneur en Diester du gazole, on réalise la saponification du Diester d'équation :



Protocole :

- On prélève une masse $m = 1,00$ g de gazole que l'on introduit dans un ballon.
- On ajoute alors un volume $V = 20,0$ mL d'éthanol et un volume $V_b = 25,0$ mL de solution d'hydroxyde de potassium ($K^+ + HO^-$) de concentration molaire $C_b = 1,00 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Dans ces proportions, l'hydroxyde de potassium est introduit en excès.
- On adapte sur le ballon un réfrigérant et on porte le mélange à ébullition douce sous agitation et sous hotte pendant une heure.

B.3.2.1 En vous appuyant sur l'écriture de la réaction de saponification, indiquer quelle doit être la caractéristique principale de cette réaction pour déterminer la teneur en diester du gazole.

B.3.2.2 En déduire une relation entre les quantités de matière en Diester, méthanol et ion linoléate.

B.3.2.3 Calculer la quantité initiale, notée $n(HO^-)_i$, en ions hydroxyde introduite.

Etape 2 : Dans un deuxième temps, on dose les ions hydroxyde HO^- présents dans le ballon à la fin du chauffage par de l'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration en soluté apporté $C_a = 1,00 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

L'indicateur coloré utilisé est le BBT et on observe son changement de couleur pour un volume d'acide versé $V_{aE} = 14,8$ mL.

B.3.2.4 Donner l'équation de la réaction support du titrage.

B.3.2.5 Définir l'équivalence d'un titrage.

B.3.2.6 Justifier l'utilisation du BBT lors de ce titrage colorimétrique.

Nom	Teinte acide (de HIn)	Zone de virage	Teinte basique (de In ⁻)
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol (BBT)	jaune	6,0 – 7,6	bleu
phénolphthaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose-violet

B.3.2.7 Déterminer la quantité de matière, notée $n(HO^-)_r$, d'ions hydroxyde restants dans le ballon à la fin du chauffage et dosée par l'acide chlorhydrique. (On pourra s'aider d'un tableau d'avancement).

B.3.2.8 La quantité notée $n(HO^-)_c$, en ions hydroxyde consommés par la réaction de saponification est donnée par la relation : $n(HO^-)_c = n(HO^-)_i - n(HO^-)_r$. Calculer $n(HO^-)_c$.

B.3.2.9 En raisonnant à partir de l'équation de saponification proposée en **B.3.2**, déterminer alors la quantité de matière de Diester présente dans le prélèvement de gazole.

B.3.2.10 Calculer la masse de Diester contenue dans le prélèvement.

B.3.2.11 La teneur (ou pourcentage massique) en Diester de ce gazole est de 30%. Retrouver cette valeur.

B.3.2.12 Citer 2 avantages et 2 inconvénients de ce biocarburant à partir du texte provenant du livre scolaire NATHAN.