

ACADEMIE DE POITIERS  
XXXIEMES OLYMPIADES REGIONALES DE LA CHIMIE

*Épreuve écrite du concours régional du Mercredi 14 Janvier 2015*

*Durée 2h : 14h-16h*

Thème : Chimie et Energie

**AVERTISSEMENT :**

*Le sujet comporte deux parties complètement indépendantes en lien avec les travaux pratiques que vous avez réalisés durant la préparation.*

*Partie 1 chimie minérale : recyclage d'une solution de sulfate de cuivre*

*Partie 2 chimie organique : les biocarburants*

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

**CALENDRIER :**

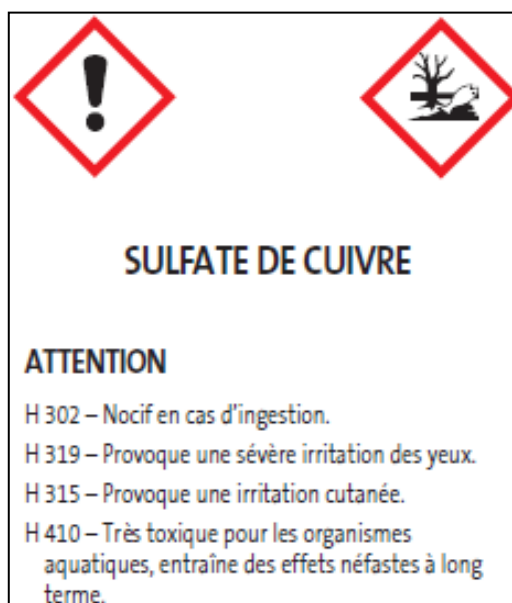
*Les 20 premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez averti par votre professeur de sciences physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers de 14h à 17h le **Mercredi 4 février 2015**. Les 6 premiers passeront ensuite une épreuve d'entretien à l'IUT le **Mercredi 18 mars 2015** (convocation par mail). Le lauréat régional (ou les 2 lauréats) ira représenter notre région au concours national à Paris les 8, 9 et 10 Avril 2015.*

## Partie 1 : Recyclage d'une solution de sulfate de cuivre

Le laboratoire de Sciences Physiques de votre lycée est tenu de trier les déchets des expériences de chimie. Certaines solutions peuvent être jetées à l'évier, d'autres devront être stockées, récupérées puis traitées par des sociétés spécialisées.

On s'intéresse dans cette première partie au cas des solutions de sulfate de cuivre, couramment utilisées pour traiter de l'oxydo-réduction par exemple.

Le but de l'exercice est tout d'abord de déterminer la concentration d'une solution déchet de sulfate de cuivre pour savoir si elle peut être rejetée à l'évier. Dans un second temps, il s'agira de proposer une méthode pour la recycler.



**SULFATE DE CUIVRE**

**ATTENTION**

H 302 – Nocif en cas d'ingestion.  
H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux.  
H 315 – Provoque une irritation cutanée.  
H 410 – Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Le **cuivre** est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations.

C'est également un **oligo-élément essentiel** pour les êtres vivants, en particulier l'homme, dont les besoins sont d'environ  $2 \text{ mg}\cdot\text{jour}^{-1}$ . En revanche, c'est un poison à plus forte dose qui peut entraîner une saturation du foie, suivie d'une libération de cuivre dans le sang, provoquant ainsi une destruction prématurée des globules rouges.

Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  étant un poison violent pour les micro-organismes, ils sont utilisés comme fongicides, pesticides, voire antibactériens. On peut citer par exemple l'utilisation de la bouillie bordelaise dans le domaine viticole ou la destruction d'algues proliférant dans la Méditerranée.

Pour ces raisons, les eaux fluviales ne doivent pas dépasser un certain seuil de concentration en cuivre.

### CONCENTRATIONS LIMITES EN IONS $\text{Cu}^{2+}$

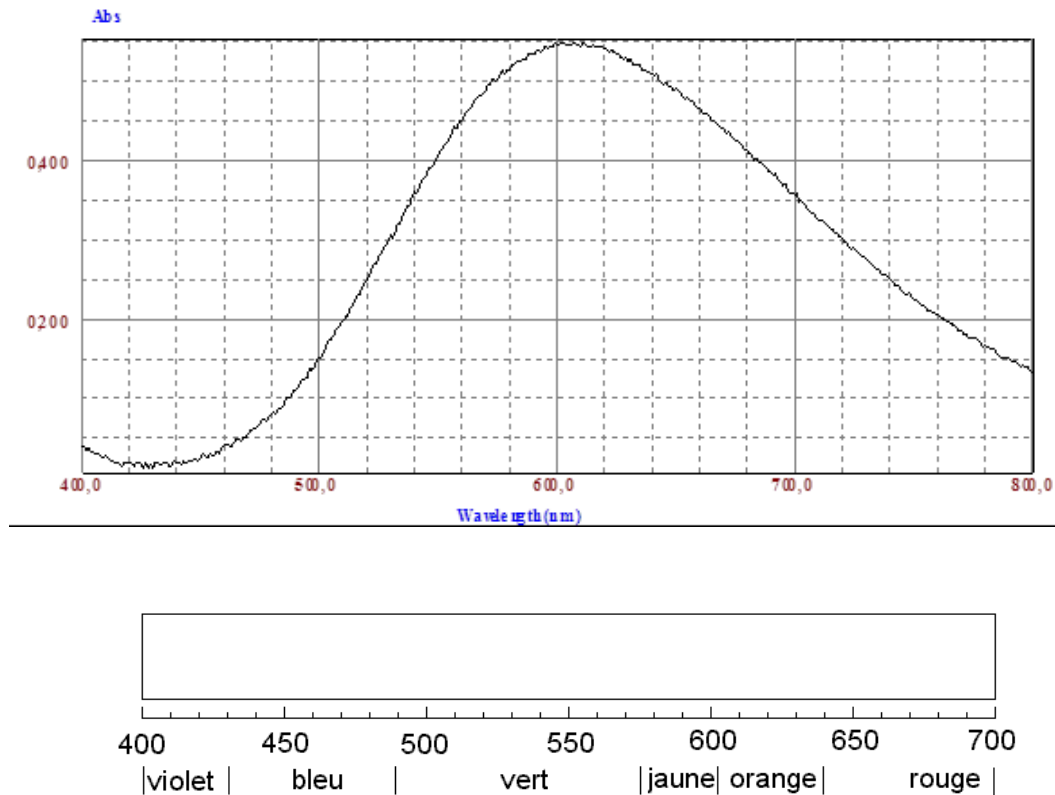
**Exigence sur la santé humaine dans l'eau potable:**  $c < 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ;

**Exigence pour les rejets industriels :**  $c < 0,5 \text{ mg}$  par litre d'eau déversée, si les rejets dépassent  $5 \text{ g}$  par jour.

## A. Détermination de la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}$ de la solution déchet de sulfate de cuivre : $C_{\text{déchets}}(\text{Cu}^{2+})$

On se propose de déterminer la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  de la solution déchet  $C_{\text{déchets}}(\text{Cu}^{2+})$  par un dosage spectrophotométrique.

- ❖ Les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  forment avec l'ammoniac un complexe coloré de couleur bleue,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- ❖ Le spectre d'absorbance de la solution entre 400 et 800 nm est donné ci-dessous :



### A.1. Préparation des solutions étalons à partir d'une solution mère de sulfate de cuivre : $C_{\text{mère}}(\text{Cu}^{2+}) = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

|   | Tube 1 | Tube 2 | Tube 3 | Tube 4 | Tube 5 | Tube 6 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $V_{\text{ammoniac}} \text{ (mL)}$              | 5      | 5      |        | 5      | 5      | 5      |
| $V_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (mL)}$           | 15     |        | 11     | 9      |        | 5      |
| $V_{\text{solution mère de sulfate de cuivre}}$ | 0      | 2      | 4      |        |        |        |
| <b>Facteur de dilution</b>                      |        | 10     |        | 3,33   | 2,5    |        |

**A.1.1.** Justifier que l'on puisse étudier la solution de sulfate de cuivre par spectrophotométrie.

**A.1.2.** Expliquer en quelques lignes le principe d'un dosage spectrophotométrique.

**A.1.3.** Compléter le tableau sur la feuille réponse.

**A.1.4.** On souhaite effectuer une dilution d'un facteur 10 de cette solution déchet. Indiquer comment procéder.

Soit **X** la solution diluée obtenue.

**A.2. Les mesures d'absorbance ont été effectuées pour la même longueur d'onde.**

|                                      | Cuve n°1 | Cuve n°2 | Cuve n°3 | Cuve n°4 | Cuve n°5 | Cuve n°6 | Cuve X |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| Absorbance A                         |          | 0,127    | 0,248    | 0,369    | 0,489    | 0,611    | 0,293  |
| $C_{Cu^{2+}}$ (mol.L <sup>-1</sup> ) |          |          |          |          |          |          |        |

**A.2.1.** Quelle longueur d'onde de travail allez vous plutôt choisir ? Justifier.

**A.2.2.** Quelle est l'absorbance de la cuve n° 1 ? Justifier.

**A.2.3.** Donner la formule littérale permettant de calculer la concentration en ions  $Cu^{2+}$   $C_{Cu^{2+}}$  de chacune des solutions filles.

**A.2.4.** Compléter la seconde ligne du tableau sur la feuille réponse.

**A.3. Courbe d'étalonnage**

**A.3.1.** Construire le graphe représentant les variations de l'absorbance A en fonction de la concentration  $C_{Cu^{2+}}$  :  $A = f(C_{Cu^{2+}})$ .

**A.3.2.** Indiquer l'allure de la courbe obtenue. Nommer et énoncer la loi mise en évidence.

**A.3.3.** Justifier qu'il ait fallu diluer la solution déchet de sulfate de cuivre pour pouvoir l'étudier.

**A.3.4.** Déterminer graphiquement la valeur de la concentration  $C_X(Cu^{2+})$  en ions  $Cu^{2+}$  de la solution X.

**A.3.5.** En déduire la valeur de la concentration molaire  $C_{déchets}(Cu^{2+})$  en ions  $Cu^{2+}$  de la solution déchet.

**A.3.6.** Conclure. Peut-on rejeter cette solution à l'évier ?

**Données : masses molaires**

| Élément                  | H   | O    | Na   | S    | Cu   |
|--------------------------|-----|------|------|------|------|
| M (g.mol <sup>-1</sup> ) | 1,0 | 16,0 | 23,0 | 32,1 | 63,5 |

## B. Elimination des ions métalliques $\text{Cu}^{2+}$

Différentes techniques permettent le **traitement ou la récupération du cuivre** présent dans les rejets industriels.

On peut ainsi distinguer :

- ❖ **L'osmose inverse** : filtration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable sous une pression élevée. Cette technique fonctionne sous des pressions élevées entraînant une demande énergétique importante.
- ❖ **L'électrolyse** : le chlorure et le sulfate de cuivre peuvent être recyclés par électrolyse. Le cuivre en solution migre vers la cathode. Le cuivre métal est ainsi récupéré. L'électrolyse engendre des coûts d'investissement et en personnel ainsi que des dépenses d'énergie étant donné le faible rendement du procédé.
- ❖ **La précipitation par augmentation du pH** : le sulfate de cuivre peut être précipité sous la forme d'hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$  dans une solution alcaline (hydroxyde de sodium par exemple), puis séparé par une filtration sur sable. Cette technique est applicable pour le traitement des effluents industriels.

Afin d'éliminer les ions métalliques présents dans la solution, on utilise le protocole suivant : on fait réagir la solution déchet de sulfate de cuivre avec de l'hydroxyde de sodium,  $\text{NaOH}(s)$ . On filtre alors le mélange pour séparer la « boue » de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  du filtrat. La « boue » sera traitée par une entreprise spécialisée.

**B.1.** Nommer la technique utilisée. Justifier l'utilisation de l'hydroxyde de sodium.

**B.2.** Le pictogramme suivant figure sur le flacon contenant les pastilles d'hydroxyde de sodium. Donner sa signification et indiquer les règles de sécurité à appliquer.



**B.3.** Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de l'hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}(s)$  dans l'eau.

**B.4.** Ecrire l'équation de la réaction de précipitation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$ .

**B.5.** On souhaite introduire la quantité d'hydroxyde de sodium juste nécessaire à la précipitation de tous les ions  $\text{Cu}^{2+}$  présents dans la solution déchet de volume  $V_{\text{déchet}}$ .

**B.5.1.** Etablir la relation entre la quantité d'hydroxyde de sodium  $n_s$  nécessaire et la quantité d'ions cuivre  $n_{\text{Cu}^{2+}}$  présents.

**B.5.2.** Donner la relation indiquant la masse  $m_s$  d'hydroxyde de sodium à peser en fonction de sa masse molaire  $M_s$ , de  $C_{\text{déchets}}$  et de  $V_{\text{déchet}}$ .

**B.5.3.** On souhaite traiter un bidon contenant 5,0 L de la solution déchet de sulfate de cuivre. Calculer la masse d'hydroxyde de sodium  $m_s$  nécessaire.

Quelle masse de "boue" peut-on espérer recueillir à l'issue de la filtration ?

## C. Traitement du filtrat

### **CONCENTRATIONS LIMITES EN IONS $\text{SO}_4^{2-}$**

**Exigence sur la santé humaine dans l'eau potable:  $c < 250 \text{ mg.L}^{-1}$  ;**

**Exigence pour les rejets industriels :  $c < 600 \text{ mg par litre d'eau déversée.}$**

### **CONCENTRATIONS LIMITES EN IONS $\text{Na}^+$**

**Exigence sur la santé humaine dans l'eau potable :  $c < 200 \text{ mg.L}^{-1}$**

- C.1.** Indiquer la composition du filtrat.
- C.2.** Calculer la concentration massique en chacun des ions présents.
- C.3.** Conclure sur la possibilité de rejeter le filtrat à l'évier.

## Partie 2 : Les biocarburants

Les carburants courants utilisés dans les moteurs automobiles sont constitués principalement d'hydrocarbures,  $C_xH_y$ . Pour diminuer la quantité rejetée de dioxyde de carbone (gaz responsable de l'effet de serre) produit par la combustion de ces carburants, on leur incorpore des composés oxygénés. Cet usage permet également de diminuer légèrement notre dépendance vis-à-vis du pétrole et des autres combustibles fossiles.

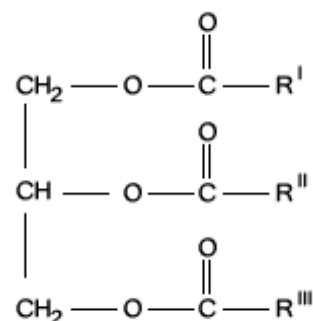
Depuis plusieurs années, on extrait ces composés oxygénés, entre autres, des huiles végétales – mélanges de triesters du propane-1,2,3-triol (nommés triglycérides). En outre, les plantes oléagineuses consomment le dioxyde de carbone rejeté. Cependant, le bilan global en dioxyde de carbone n'est pas nul : la culture très mécanisée des plantes induit elle-même une consommation de carburant et un rejet de  $CO_2$ . Il faut de plus résoudre un problème : la grande viscosité des huiles rend leur utilisation directe difficile.

Pour diminuer cette viscosité, on réalise une transestérification des triesters de l'huile afin d'obtenir des esters méthyliques ou éthyliques : on obtient ainsi un Diester (contraction des mots Diesel et ester), dont les caractéristiques 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.

La manipulation proposée ici consiste à former un diester à partir de l'huile de colza.

### D. Qu'est-ce qu'un ester méthylique de colza ?

❖ Les huiles végétales sont des mélanges de triesters du propane-1,2,3-triol et d'acides gras.



❖ La composition en triglycérides d'acides gras de l'huile de colza alimentaire est, en moyenne, la suivante :

| Acide            | %  | Formule  | Type d'acide gras |
|------------------|----|--|-------------------|
| Acide palmitique | 6  | $CH_3-[CH_2]_{13}-COOH$                        |                   |
| Acide oléique    | 60 | $CH_3-[CH_2]_7-CH=CH-[CH_2]_7-COOH$            |                   |
| Acide linoléique | 22 | $CH_3-[CH_2]_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-[CH_2]_7-COOH$ |                   |
| Acide linoléique | 10 | $CH_3-[CH_2-CH=CH]_3-[CH_2]_7-COOH$            |                   |

## ❖ Propriétés

- **Indice cétane** : il évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer.

Cette caractéristique est particulièrement importante pour le gazole où le carburant doit « s'auto-enflammer » sous l'effet de la compression de l'air enfermé dans le cylindre. Le zéro de l'échelle de cet indice est donné par la valeur du méthyl-naphtalène qui a une forte résistance à l'inflammation et la valeur 100 est donnée par le cétane qui s'enflamme facilement.

- **PCI massique** : énergie libérée lors de la combustion d'un kilogramme de carburant.
- **PCI volumique** : énergie libérée lors de la combustion d'un litre de carburant.

## ❖ Caractéristiques physico-chimiques


| Caractéristiques                           | Gazole    | Esters de colza | Huile de colza |
|--|-----------|-----------------|----------------|
| Indice cétane                              | 49 à 51,5 | 50 à 52,5       | 35             |
| PCI volumique à 20°C en $\text{kJ.L}^{-1}$ | 35350     | 33175           | 34300          |
| PCI massique à 20°C en $\text{kJ.kg}^{-1}$ | 42300     | 37700           | 36000          |
| Viscosité                                  | 3         | 4,5             | 30             |

La transformation des huiles en esters méthyliques et éthyliques permet de réduire la masse molaire moléculaire à un tiers de celle de l'huile, de réduire la viscosité, de réduire la densité et d'augmenter la volatilité.

- D.1.** Donner la définition d'un acide gras.
- D.2.** Compléter la dernière colonne du tableau sur la feuille réponse en classant les acides gras en saturé, monoinsaturé, polyinsaturé.
- D.3.** A l'aide des données ci-dessus, justifier que les esters de colza puissent être utilisés comme carburants.



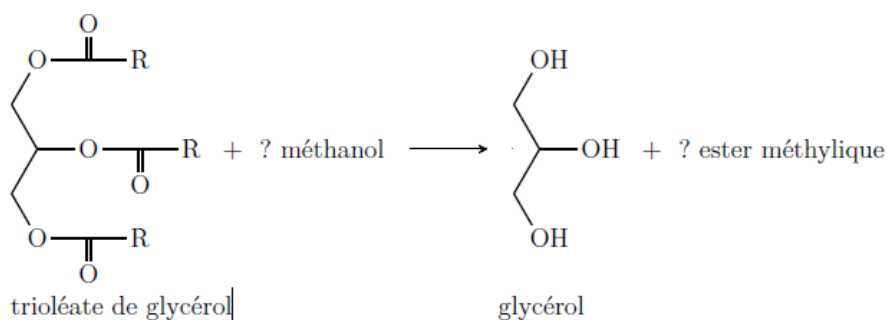
## E. Synthèse du biocarburant : réaction de transestérification

|  | M<br>(g.mol <sup>-1</sup> ) | d      | T <sub>éb</sub> (°C) | n (20°C) |   |
|--|-----------------------------|--------|----------------------|----------|---|
| huile de colza   | 884                         | ≈ 0,91 |                      | 1,467    | insoluble dans l'eau et dans le méthanol                              |
| glycérol   | 92                          | 1,25   | 290                  | 1,475    | soluble dans l'eau et dans le méthanol                                |
| Méthanol<br> | 32                          | 0,79   | 65                   | 1,3265   | soluble dans l'eau  |
| oléate de méthyle  | 310                         | 0,89   |                      |          | insoluble dans l'eau et dans le glycérol,<br>soluble dans le méthanol |

### E.1. Principe

La transestérification permet de transformer un alcool et un ester (ici « naturel », présent dans le colza) en un autre ester (ici le biocarburant) et un autre alcool (ici le glycérol).

Un acide ou une base est souvent utilisé comme catalyseur.

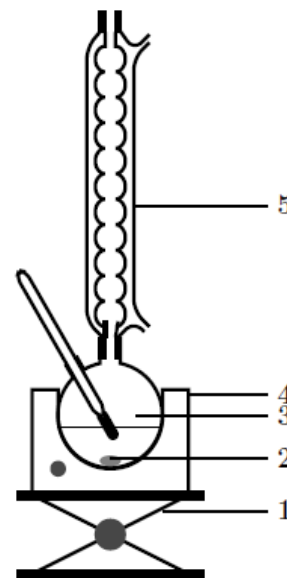


Pour tous les calculs, on considèrera que l'huile de colza est constituée uniquement de trioléate de glycéryle (triester formé à partir de glycérol et d'acide oléique).

- E.1.1. Donner la formule topologique de l'acide oléique (acide (Z) octadéc-9-énoïque, voir D).
- E.1.2. Donner la formule semi-développée du méthanol.
- E.1.3. Écrire la formule semi-développée du glycérol. Identifier ses fonctions et donner son nom en nomenclature officielle.
- E.1.4. Écrire la formule semi-développée de l'ester méthylique obtenu à partir du trioléate de glycéryle.
- E.1.5. Ajuster les coefficients stœchiométriques de l'équation de la réaction.

## E.2.Manipulation

- Dans un ballon bicol contenant une olive magnétique, introduire :
  - 45 mL d'huile de colza,
  - 0,4 g d'hydroxyde de sodium en paillettes,
  - 15 mL de méthanol à l'aide d'une pipette automatique.
- Adapter un réfrigérant à boules sur le ballon.
- Chauffer **doucement** au chauffe-ballon tout en agitant, pendant 1 heure 20 min, à une température comprise entre 55 et 65 °C. **La température ne doit pas dépasser 70 °C!**



Le schéma du montage est donné ci-contre.

**E.2.1.** Nommer ce montage.

**E.2.2.** Compléter la légende et préciser le rôle des éléments 1 et 5.

**E.2.3.** Préciser le sens de circulation de l'eau.

**E.2.4.** Expliquer l'intérêt d'un tel montage.

Le mélange réactionnel :

**E.2.5.** Expliquer pourquoi il est impératif d'agiter très énergiquement le milieu réactionnel.

**E.2.6.** Préciser le rôle de l'hydroxyde de sodium.

**E.2.7.** Justifier l'utilisation d'une pipette automatique pour introduire le méthanol.

**E.2.8.** Déterminer les quantités de matière des réactifs introduits.

**E.2.9.** Identifier le réactif limitant.

**E.2.10.** En déduire la masse maximale de diester qui peut être obtenue. Vous pourrez vous aider d'un tableau d'avancement.

**E.2.11.** Si jamais la température augmente trop, une réaction parasite peut avoir lieu entre l'hydroxyde de sodium et le triester. Nommer cette réaction.

## F. Extraction des esters méthyliques

### Manipulation

- Transférer le contenu du ballon dans une ampoule à décanter **SANS AGITER !**
- Après décantation, éliminer la phase inférieure. La conserver dans un flacon fermé.
- Transférer la phase supérieure dans une ampoule à décanter propre et sèche et la laver avec 40 mL d'eau salée.
- Après décantation, séparer les phases et recueillir la phase organique dans un erlenmeyer.
- Sécher la phase organique avec du sulfate de sodium anhydre.

### Interprétation

#### F.1. Première décantation

F.1.1. Quelle était la composition du mélange réactionnel à l'issue de la transestérification, si l'on suppose cette dernière totale ?

F.1.2. Donner la composition de chacune des phases.

#### F.2. Lavage de la phase organique :

F.2.1. Donner la composition de chacune des phases.

F.2.2. Justifier l'utilisation d'eau salée plutôt que d'eau pure lors des lavages.

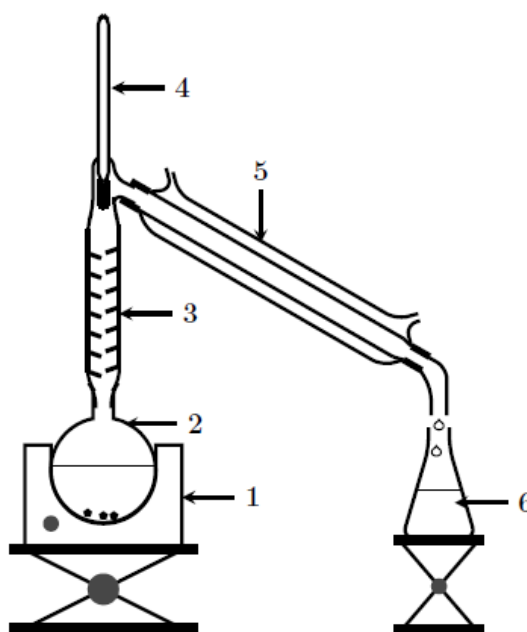
F.2.3. Quel est le rôle du sulfate de sodium anhydre ?

## G. Purification du glycérol par distillation de l'alcool

Dans l'industrie, le glycérol est extrait du milieu pour être valorisé. Le méthanol excédentaire est renvoyé pour un nouveau cycle réactionnel.

On introduit dans un ballon de 100 mL le contenu du flacon contenant la phase inférieure et quelques grains de pierre ponce.

On réalise le montage ci-contre en chauffant doucement dans un premier temps, puis en augmentant le chauffage si nécessaire.



- G.1.** Nommer ce montage.
- G.2.** Compléter la légende.
- G.3.** Préciser le sens de circulation de l'eau.
- G.4.** Expliquer ce que l'on va observer lorsque l'on va chauffer.

**FIN DE L'ÉPREUVE**