

ACADÉMIE DE POITIERS  
XXXIIIÈMES OLYMPIADES REGIONALES DE LA CHIMIE

*Épreuve écrite du concours académique du Mercredi 18 Janvier 2017  
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 A chimie organique. Etude d'un biocarburant : le diester*

*Partie B chimie minérale. Une approche des ions métalliques*

*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 15 février 2017. Les 6 premiers passeront ensuite une **épreuve d'entretien** à l'IUT le 8 ou 15 mars 2017 de 14h à 17h. (convocation par mail). Le lauréat académique ira représenter notre région au concours national à Paris les 29, 30 et 31 mars 2017.*

## Partie A : étude 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 glycérile 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 site Web : [www.hespul.org/biocarburant.html](http://www.hespul.org/biocarburant.html)

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

RAISON SOCIALE  
Adresse  
Téléphone

### METHANOL

(Alcool méthylique)

**Danger**

H 225 - 301 - 311 - 311 - 370 - P 210 - 280 - 301/310 - 302/352 - 304/340 - 307/311 - 405 - 273

Liquide et vapeurs très inflammables. Toxique en cas d'ingestion. Toxique par contact cutané. Toxique par inhalation. Risque avéré d'effets graves pour les organes par inhalation, par contact cutané et par ingestion.

Tenir à l'écart de la chaleur (des étincelles/des flammes chaudes/surfaces chaudes). — Ne pas fumer. Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

EN CAS D'INGESTION: appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: laver abondamment à l'eau et au savon.

EN CAS DE RESPIRATION: transférer le victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.

EN CAS D'ÉPILATION: appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

Garder sous clé.

Éviter le rejet dans l'environnement.

Index: 603-001-00-X

Raison sociale  
Adresse  
Téléphone

### ÉTHANOL

(Alcool éthylique)

NOM N° 603-001-00-6 - CAS N° 64-17-5 - EC N° 203-678-6

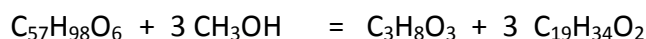
**DANGER**

NOM - 6041 - F076 - F080

Liquide et vapeurs très inflammables. Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques. Utiliser de la mousse, du dioxyde de carbone, de la poudre sèche ou de l'eau pulvérisée pour l'extinction. Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

## A.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 :



trilinoléate de glycéryle + 3 méthanol = glycérol + 3 Diester

**A.1.1.** Entourer et nommer **sur la feuille réponse** les fonctions caractéristiques de la molécule de trilinoléate de glycéryle.

**A.1.2.** 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.

**A.1.2.1.** Que signifie l'expression « proportions stœchiométriques » ?

**A.1.2.2.** 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.

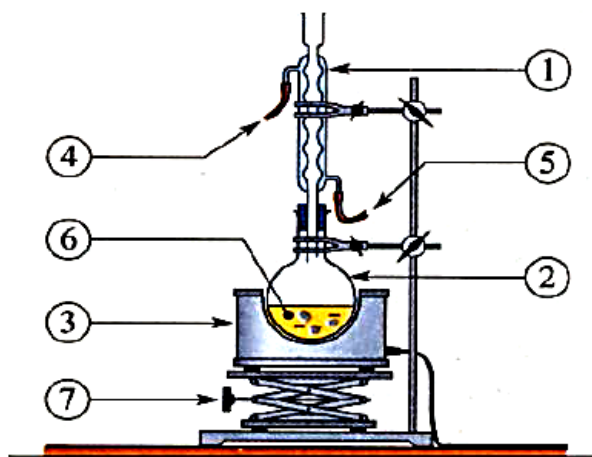
**A.1.2.3.** Compléter le tableau de l'avancement de la transformation chimique **sur la feuille réponse**.

**A.1.2.4.** En déduire dans les proportions stœchiométriques : la quantité de matière de méthanol à utiliser, puis le volume de méthanol à utiliser et enfin la masse de Diester obtenue.

**A.1.3.** Lors de cette synthèse, on préfère utiliser l'éthanol en lieu et place du méthanol. Pourquoi ?

## A.2. Synthèse du diester : technique de laboratoire

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



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

**A.2.3.** Faire le schéma légendé d'une distillation fractionnée. Préciser le sens de circulation de l'eau.

**A.2.4.** A quoi sert un tel montage ? Quelle est la caractéristique de l'espèce chimique qu'on va récupérer en premier ?

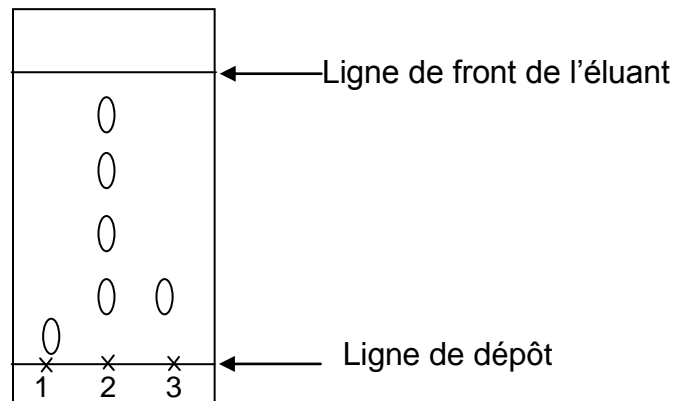
**A.2.5.** Lors de la synthèse du diester, on obtient le glycérol comme sous-produit. Donner deux domaines où est le glycérol est utilisé.

## A.3. Étude d'un gazole

### A.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

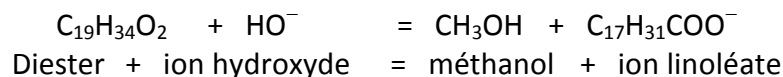


**A.3.1.1.** Quelles conclusions peut-on tirer de ce chromatogramme ?

**A.3.1.2.** Trouver la valeur du rapport frontal  $R_f$  de la tache n°3.

### A.3.2. Détermination de la teneur en Diester du gazole.

Pour déterminer la teneur en Diester du gazole, on réalise dans un premier temps la saponification du Diester d'équation :



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 ( $\text{K}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration molaire  $c_b = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans ces proportions, l'hydroxyde de potassium est 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.

**A.3.2.1.** Quelles sont les caractéristiques de cette réaction de saponification ?

**A.3.2.2.** Calculer la quantité initiale, notée  $n(\text{HO}^-)_i$ , en ions hydroxyde introduite.

Dans un deuxième temps, on dose les ions hydroxyde présents dans le ballon à la fin du chauffage par de l'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $c_a = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 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.

**A.3.2.3.** Donner l'équation de la réaction support du titrage.

**A.3.2.4.** Définir l'équivalence d'un titrage.

**A.3.2.5.** Justifier l'utilisation du BBT lors de ce titrage colorimétrique.

Nom	Teinte acide (de HIn)	Zone de virage	Teinte basique (de In <sup>-</sup> )
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
phénolphtaléine	incoloré	8,2 – 10,0	rose-violet

**A.3.2.6.** Déterminer la quantité de matière, notée  $n(\text{HO}^-)_r$ , d'ions hydroxyde restants dans le ballon à la fin du chauffage et dosée par l'acide chlorhydrique. (On pourra ou non s'aider d'un tableau d'avancement).

**A.3.2.7.** La quantité notée  $n(\text{HO}^-)_c$ , en ions hydroxyde consommés par la réaction de saponification est donnée par la relation :  $n(\text{HO}^-)_c = n(\text{HO}^-)_i - n(\text{HO}^-)_r$ . Calculer  $n(\text{HO}^-)_c$

**A.3.2.8.** En raisonnant à partir de l'équation de saponification proposée en 3.2, déterminer alors la quantité de matière de Diester présente dans le prélèvement de gazole.

**A.3.2.9.** Trouver la masse de Diester contenue dans le prélèvement.

**A.3.2.10.** La teneur (ou pourcentage massique) en Diester de ce gazole est de 30%. Retrouver cette valeur.

**A.3.2.11.** Citer 2 avantages et 2 inconvénients de ce biocarburant à partir du texte provenant du livre scolaire NATHAN.

## Partie B : une approche des ions métalliques

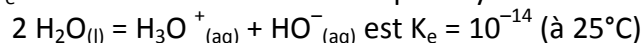
### B.1. Séparation d'ions métalliques présents dans une solution

Un lycée dispose d'une solution contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  et des ions  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ , ces derniers étant présents en très faible quantité. Cette solution doit être utilisée pour préparer du cuivre métallique par électrolyse des ions  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ , il est donc nécessaire d'éliminer les ions  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ .

Nous allons étudier une méthode séparative : par précipitation sélective (nous allons faire précipiter les ions  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$  sans faire précipiter les ions  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ ).

#### Données :

- La constante de réaction  $K_e$  associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau :



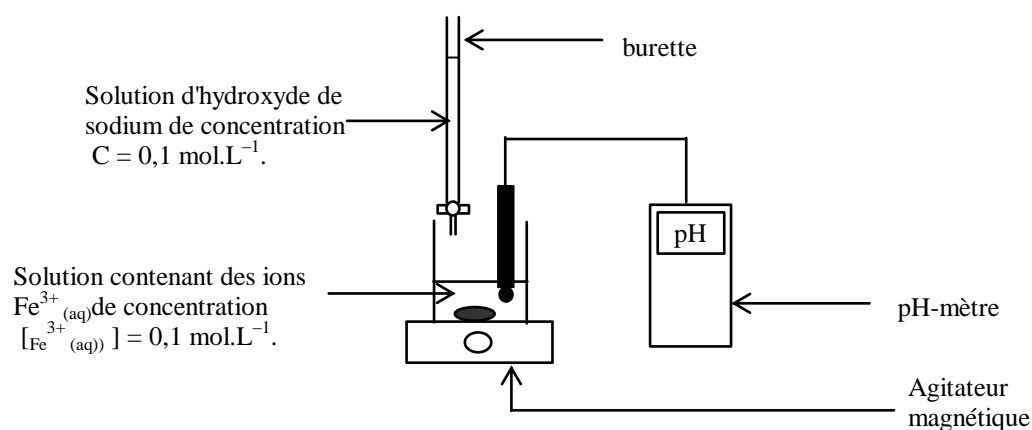
- $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
- Masses molaires atomiques:  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  
 $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

#### B.1.1. Étude portant sur les ions $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$

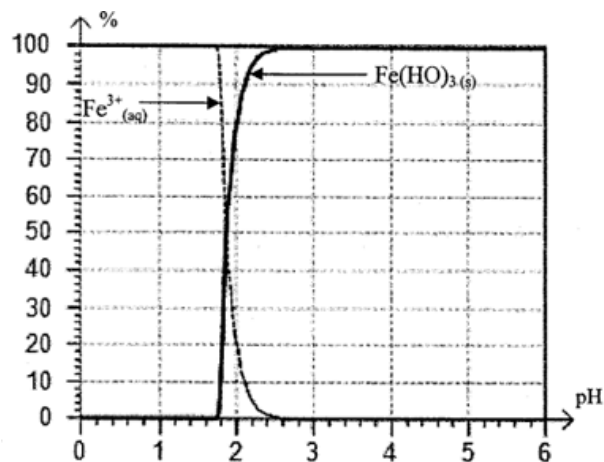
L'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ ), dans une solution contenant des ions  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ , donne naissance à un précipité de couleur rouille  $\text{Fe}(\text{OH})_3_{(s)}$ .

La formation du précipité dépend du pH de la solution.

On réalise l'expérience suivante :



La courbe donnant les pourcentages respectifs des espèces  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  et  $\text{Fe}(\text{HO})_3(\text{s})$  présentes dans la solution en fonction du pH de cette dernière est donnée ci-contre :

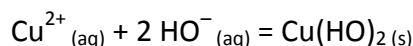


**B.1.1.1.** À l'aide des courbes, donner la valeur du pH pour laquelle le précipité  $\text{Fe}(\text{HO})_3(\text{s})$  apparaît.

**B.1.1.2.** La solution contient-elle des ions  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  en quantité significative pour un pH supérieur à 3,5 ? Justifier.

### **B.1.2. Étude portant sur les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$**

L'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ) dans une solution contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  donne naissance à un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre  $\text{Cu}(\text{HO})_2(\text{s})$ . Cette transformation est modélisée par :



La constante de réaction  $K_1$  associée à cette transformation est  $K_1 = 4,0 \cdot 10^{18}$  (à 25°C).

La formation du précipité  $\text{Cu}(\text{HO})_2(\text{s})$  dépend du pH de la solution. Expérimentalement, il apparaît pour  $\text{pH} = 5,2$ .

#### **B.1.2.1. Sens d'évolution de la réaction.**

**B.1.2.1.1.** Donner l'expression de  $K_1$ .

**B.1.2.1.2.** Pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté, on peut définir le quotient de réaction noté  $Q_r$ . Exprimer  $Q_r$  littéralement.

**B.1.2.1.3.** Dans quel sens évolue la réaction si  $Q_r < K_1$  ?

#### **B.1.2.2. On étudie maintenant l'apparition du précipité.**

**B.1.2.2.1.** On a alors  $Q_r = K_1$  et la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  à l'équilibre, notée  $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]_{\text{éq}}$ , vaut toujours  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Montrer que la valeur de la concentration en ions hydroxyde notée  $[\text{HO}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}$  vaut  $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**B.1.2.2.2.** En déduire la valeur du pH de la solution. Comparer alors la valeur théorique trouvée à la valeur expérimentale.

### B.1.3. Séparation des ions

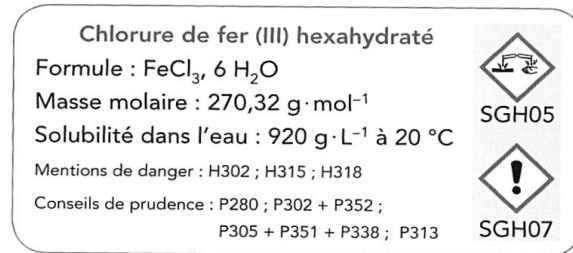
On reprend le montage de la question B.1.1. en plaçant dans le bécher une solution constituée de :

- 10 mL de solution de chlorure de fer (III)
- 10 mL de solution de sulfate de cuivre (II)

Dans cette solution:  $[Cu^{2+}_{(aq)}] = [Fe^{3+}_{(aq)}] = 0,1 \text{ mol}\cdot L^{-1}$ .

#### **B.1.3.1. Préparation de la solution de chlorure de fer (III)**

Le flacon contenant le chlorure de fer (III) hexahydraté solide présente l'étiquette ci-dessous :



**B.1.3.1.1.** Observer et expliquer l'étiquette de ce flacon, en particulier donner la signification du terme « hexahydraté », ainsi que celles des 2 pictogrammes.

**B.1.3.1.2.** Ecrire l'équation de dissolution dans l'eau de ce solide.

**B.1.3.2. Le pH du mélange initial est faible.** Un élève veut séparer les ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$  des ions  $Fe^{3+}_{(aq)}$ . Il ajoute alors la solution d'hydroxyde de sodium pour que le pH du mélange atteigne la valeur 4,0. Il filtre ensuite le mélange obtenu dans le bécher ; la solution obtenue (filtrat) est appelée  $S_1$ .

**B.1.3.2.1.** Sous quelle forme est obtenue l'espèce extraite de la solution initiale ? Que fera le lycéen pour l'éliminer ?

**B.1.3.2.2.** Quelle est l'espèce chimique présente dans la solution  $S_1$  ?

## B.2. Autour de l'étain

### B.2.1. Questions de base sur l'étain

Document 1 : l'étain est un métal. Ce métal est dit pauvre par les métallurgistes. Il est relativement rare aussi. L'étain fut capital dans l'histoire, car nécessaire pour faire du bronze. De numéro atomique 50, son symbole est Sn. Il existe dix isotopes stables de l'étain, principalement ceux de nombre de masse 120, 118 et 116. L'étain existe aux états d'oxydation 0, +II et +IV. A température ambiante, le corps simple étain est un solide métallique. Il est à la base de nombreux alliages et sert principalement à la fabrication d'objets. La plupart des réserves mondiales d'étain se situent en Malaisie, mais on trouve aussi des mines en France, en Europe, en Chine et au Brésil.



**B.2.1.1.** Donner la constitution d'un atome d'étain de nombre de masse 120.

**B.2.1.2.** Indiquer les symboles des ions correspondant à l'étain, ions précisés dans le texte du document 1.

### B.2.2. Réaction entre l'acide chlorhydrique et le métal étain

L'acide chlorhydrique attaque l'étain métal Sn en produisant un dégagement de dihydrogène.

**B.2.2.1.** Décrire l'équation bilan de la réaction en précisant les couples rédox mis en jeu.

**B.2.2.2.** Quelle est la masse d'étain oxydée par 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ?

**B.2.2.3.** Quel est le volume de dihydrogène dégagé dans les conditions normales? ( $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ )

**B.2.2.4.** Calculer la concentration en ions étain  $\text{Sn}^{2+}$  dans la solution lorsque la réaction est terminée.

### B.2.3. Étamage d'une casserole

L'étamage est une opération de traitement de surface qui consiste à appliquer une fine couche d'étain sur une pièce métallique (ici une casserole) par un procédé électrolytique utilisant une électrode d'étain.

**B.2.3.1.** Indiquer sur le schéma du montage de la feuille-réponse le sens du courant électrique dans le circuit ainsi que le sens de circulation des porteurs de charge dans les conducteurs métalliques et dans la solution qui contient des ions étain  $\text{Sn}^{2+}$  et des ions chlorure  $\text{Cl}^-$ .

**B.2.3.2.** L'électrolyse est-elle une transformation spontanée ? Justifier la réponse.

On étudie les réactions aux électrodes en considérant que le solvant n'intervient pas.

**B.2.3.3.** La réaction se produisant à l'électrode (A) reliée à la borne négative du générateur est-elle une oxydation ou une réduction ? Justifier. En déduire le nom de chaque électrode.

**B.2.3.4.** Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'électrode (A). Le récipient à recouvrir doit-il constituer cette électrode ? Justifier.

**B.2.3.5.** Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'autre électrode (B).

**B.2.3.6.** En déduire l'équation de la réaction globale de cette électrolyse.

**B.2.3.7.** Comment évolue la concentration en ions étain  $\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$  dans la solution au cours de la réaction ?

**FIN DE L'ÉPREUVE**