# XXIIIèmes Olympiades Nationales de la Chimie 2007

Thème : "chimie, transport et développement durable"

# EPREUVE PRATIQUE MODE OPERATOIRE

Durée de l'épreuve : 3 h 30

Le document comporte **9** feuilles

**Notes importantes**

- ***Les candidats sont totalement responsables de la gestion du temps, de l'organisation de leur travail et de l'utilisation des données fournies.***
- ***Une « feuille de marche » est fournie. Elle sera remplie au fur et à mesure de l'avancée du travail et comportera toutes les réponses relatives à la partie expérimentale.***
- ***L'évaluation portera sur la qualité des gestes expérimentaux, la précision du travail, la compréhension des principes et phénomènes, le rendement de la synthèse et la qualité du produit obtenu (analyse par chromatographie en phase gaz), la précision du dosage.***

**TOUT MANQUEMENT AUX REGLES DE SECURITE SERA SEVEREMENT SANCTIONNE.**

# Introduction

NOTE : La lecture de cette partie n'est pas indispensable à la réalisation de l'épreuve. Elle en constitue cependant une introduction socio-culturelle.

À l'aube du XXIe siècle, les dépenses énergétiques de la planète sont un enjeu majeur tant sur le plan économique que sur le plan écologique. Les chocs pétroliers successifs, le renchérissement du prix des hydrocarbures, les mises en garde répétées au sujet de l'épuisement des ressources naturelles et la prise de conscience de l'augmentation de l'effet de serre ont fait prendre progressivement conscience de la nécessité impérieuse de trouver des solutions de remplacement au pétrole et à ses dérivés, notamment en tant que source d'énergie directe ou indirecte.

Plusieurs voies sont actuellement à l'étude ou en cours de développement. Une première repose sur l'utilisation des biocarburants, une deuxième s'appuie sur la mise au point de production d'électricité à partir de dihydrogène, composé *a priori* inépuisable puisqu'issu de l'eau.

## Les biocarburants[1]

La genèse des biocarburants nous ramène à l'aube de l'automobile. Dès la fin du XIXe siècle, on expérimentait l'alcool de betterave dans les premiers moteurs à combustion interne. Après une apogée dans les années 1930, les biocarburants furent supplantés par les produits pétroliers, moins coûteux. Mais, moins polluants, plus performants et renouvelables, ils reviennent dans notre quotidien. On distingue deux filières : l'EMHV et la filière éthanol.

L'**EMHV** (ester méthylique d'huile végétale) est tiré de plantes oléagineuses (colza, tournesol, entre autres) et il est utilisé pur ou mélangé au gazole (en France, 5% dans le gazole). La France produit 30% du biodiesel européen, soit 350 000 tonnes en 2002 (tournesol et colza). Le projet actuel vise à augmenter considérablement la proportion de ce biocarburant dans le gazole.

La filière **éthanol** comporte plusieurs voies. L'éthanol est produit à partir de betterave, canne à sucre, manioc, blé, maïs, orge, etc. Ainsi, après le choc pétrolier de 1973, un très important projet de carburant vert à base d'éthanol a été développé au Brésil (projet *Proalcool*, initié en 1975), dans le but d'assurer une indépendance énergétique. Aujourd'hui, les biocarburants représentent 22% de la consommation de carburant de ce pays. Le biocarburant brésilien est principalement tiré de la culture de la canne à sucre et du manioc.

Cependant, cette pratique entraîne un défrichement massif de la forêt amazonienne. L'agriculture nomade sur brûlis, due à la culture de l'« or vert », est une aberration dont les retombées écologiques, économiques et sociales sont une menace de portée planétaire.

L'**ETBE** (éthyl-*tert*-butyléther) est un additif introduit dans l'essence afin d'augmenter les performances du moteur. Remplaçant du tétraéthylplomb dont l'utilisation est désormais interdite, il permet d'augmenter l'indice d'octane du carburant. Par rapport à l'éthanol, dont il est partiellement issu, il présente les avantages suivants : pas de problème de volatilité, gain important d'indice d'octane, parfaite tolérance à l'eau (l'incorporation d'éthanol entraîne des problèmes insolubles de démixtion du carburant).

En Europe, la production annuelle d'ETBE est d'environ 568 000 tonnes, principalement issue d'éthanol de betterave (70%) et de blé (30%).

Il faut néanmoins envisager un bilan écologique global. Très gourmandes en eau, les cultures conduisant à la préparation de l'éthanol nécessitent une irrigation importante dont le coût doit être pris en compte.

## La filière hydrogène

Celle-ci repose en grande partie sur l'utilisation des piles à combustible. Au sein de celles-ci se développe l'oxydation directe du dihydrogène par le dioxygène présent dans l'air. La cellule électrochimique produit ainsi de l'électricité « à la demande ».

La première voiture ayant pour source d'énergie une pile à combustible a vu le jour aux USA en 1994. Il s'agissait de la NECAR, produite par DAIMLER-CHRYSLER.

[1] D'après LHOMME J.C., ***Les énergies renouvelables***, Édition Delachaux et Niestlé, 2nde édition, **2005**, 173-174

DOCUMENT TUPY

Les enjeux majeurs de ces dispositifs sont le stockage et/ou la production de dihydrogène, gaz très peu dense et inflammable. L'un des dispositifs les plus prometteurs repose sur l'utilisation de **tétrahydroborate de sodium** (de formule $NaBH_4$, plus communément appelé borohydrure de sodium) dont l'hydrolyse contrôlée fournit le dihydrogène. Un autre projet utilise l'oxydation directe de ce solide par le dioxygène pour produire de l'énergie.

L'intérêt du borohydrure de sodium comme source de dihydrogène repose sur le fait que ce solide fournit, par rapport à sa masse molaire, une très grande quantité de ce gaz. De plus, il est relativement stable et le sous-produit de sa transformation, le borate de sodium, est non toxique et facilement recyclable.

Un tel projet existe aux USA : un *concept-car*, le *Town and Country Natrium*, a été produit par DAIMLER-CHRYSLER, utilisant cette technologie. D'autres projets sont à l'étude dont un *concept-car* français, mis au point par le groupe PEUGEOT-CITROËN, dont une photo est présentée ci-après.

Les difficultés essentielles pour le passage à une production en série sont liées aux coûts prohibitifs des membranes qui permettent, au sein de la pile à combustible proprement dite, de réaliser l'oxydation du dihydrogène en eau sous l'action de l'air.

Des informations complémentaires peuvent être trouvées sur le site http://en.wikipedia.org/wiki/Direct_borohydride_fuel_cell et sur Internet, à l'aide de tout moteur de recherche.

## Principe de la manipulation

L'épreuve consiste en deux parties indépendantes :

- **la préparation** de l'ETBE ou 2-éthoxy-2-méthylpropane (éthyl-*tert*-butyléther) ;
- **le dosage** des ions tétrahydroborate (désignés dans toute la suite sous le nom usuel de borohydrure) dans un échantillon commercial de borohydrure de sodium.

Les références bibliographiques pour ces expériences sont respectivement :

C. J. DONAHUE, T. D'AMICO, and J. A. EXLINE, *Journal of Chemical Education*, **2002**, p 724-726

J.P. BAYLE, 400 manipulations commentées de chimie organique, éd. Ellipses

*Le groupe Manipulation des Olympiades Nationales tient ici à remercier chaleureusement la société **Sanofi-Aventis** et, plus particulièrement, Monsieur Pascal DESMAZEAU pour la fourniture des produits chimiques utilisés dans la manipulation. Il remercie aussi l'ENCPB pour l'utilisation de l'appareil de GC-MS ainsi que Mlle Bazot qui a effectué les analyses chromatographiques.*

DOCUMENT JURY

## Données numériques caractéristiques des réactifs et produits

NOTE : la notation de GUGGENHEIM *grandeur* / unité désigne la valeur numérique de la grandeur dans l'unité correspondante. Ainsi, $M / \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ désigne la valeur de la masse molaire $M$ exprimée en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$. La température d'ébullition est donnée sous la pression ambiante ($p \approx 1$ bar).

| | Formule brute | Masse volumique $\rho$ / $\mathrm{kg \cdot L^{-1}}$ | Masse molaire $M$ / $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ | Température d'ébullition $\theta_{éb}$ / °C |
|---|---|---|---|---|
| éthanol | $C_2H_6O$ | 0,789 | 46,1 | 78 |
| 2-méthylpropan-2-ol (ou *tert*-butanol) | $C_4H_{10}O$ | 0,775 | 74,1 | 83 |
| 2-éthoxy-2-méthylpropane (ou ETBE) | $C_6H_{14}O$ | 0,742 | 102 | 72 – 73 |
| méthylpropène | $C_4H_8$ | | 56,1 | – 7 |
| acide sulfurique | $H_2SO_4$ | | 98,1 | |
| borohydrure de sodium ou tétrahydroborate de sodium | $NaBH_4$ | | 37,8 | |
| iodate de potassium | $KIO_3$ | | 214 | |
| iodure de potassium | KI | | 166 | |

L'acide sulfurique est considéré, en solution aqueuse, comme un diacide totalement dissocié.

L'ETBE peut être « entraîné par la vapeur d'eau » à l'état vapeur, à une température inférieure à sa température d'ébullition.

## Données de solubilité (à température ambiante) des composés utilisés

| Composé | Solubilité dans l'eau | Solubilité dans l'eau salée | Solubilité dans l'ETBE |
|---|---|---|---|
| éthanol | Très grande | Très grande | Très grande |
| 2-méthylpropan-2-ol (*tert*-butanol) | Très grande | Très grande | Grande |
| 2-éthoxy-2-méthylpropane (ETBE) | Faible | Très faible | |
| méthylpropène | Très faible | Très faible | Grande |
| eau | | | Très faible |

DOCUMENT JURY

# Données relatives aux risques et à la sécurité

**Le port des lunettes de sécurité est obligatoire pendant toute l'épreuve.**

**Ne jeter aucun produit organique à l'évier. Recueillir les résidus dans les bidons de récupération prévus à cet effet.**

| | |
|---|---|
| éthanol | **R 11** : Facilement inflammable<br>**R 36/37/38** : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau<br>**S 16** : Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle ; ne pas fumer<br>**S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste<br>**S 36** : Porter un vêtement de protection approprié |
| 2-méthylpropan-2-ol | **R 11** : Facilement inflammable<br>**R 20** : Nocif par inhalation<br>**S 16** : Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle ; ne pas fumer<br>**S 9** : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé |
| 2-éthoxy-2-méthylpropane (ETBE) | **R 11** : Facilement inflammable<br>**R 36/37/38** : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau<br>**S 16** : Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle ; ne pas fumer<br>**S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste<br>**S 36** : Irritant pour les yeux |
| solution d'acide sulfurique | **R 36/38** : Irritant pour les yeux et la peau<br>**S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste<br>**S 45** : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin |
| sulfate de magnésium anhydre | **S 22**: Ne pas respirer les poussières<br>**S 24/25** : Éviter le contact avec la peau et les yeux |

DOCUMENT JURY

| | |
|---|---|
| tétrahydroborate de sodium<br>(borohydrure de sodium) | **R 14 / 15** : Réagit violemment au contact de l'eau en dégageant des gaz extrêmement inflammables<br>**R 34** : Provoque des brûlures<br>**S 7 / 8 :** Conserver le récipient bien fermé et à l'abri de l'humidité<br>**S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste<br>**S 36 / 37 / 39** : Porter un vêtement de protection approprié, des gants et des lunettes<br>**S 43 :** En cas d'incendie utiliser un extincteur approprié<br>**S 45** : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin |
| solution aqueuse de diiode | Non toxique en usage normal |
| solution aqueuse<br>d'hydroxyde de sodium | **R 41** : Risque de lésions oculaires graves<br>**S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste<br>**S 45** : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin<br>**S 36 / 37 / 39** : Porter un vêtement de protection approprié, des gants et des lunettes |
| iodure de potassium | **R 36 / 38** : Irritant pour les yeux et la peau<br>**R 42 / 43** : Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau<br>**R 61** : Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant<br>**S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste<br>**S 36 / 37 / 39** : Porter un vêtement de protection approprié, des gants et des lunettes<br>**S 45** : En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin |
| solution aqueuse d'iodate de potassium | **R 8** : Favorise l'inflammation des matières combustibles<br>**R 22** : Nocif en cas d'ingestion<br>**S 17** : tenir à l'écart des matières combustibles<br>**S 36** : Porter un vêtement de protection approprié |
| solution aqueuse<br>de thiosulfate de sodium | **R 36 / 38** : Irritant pour les yeux et la peau<br>**S 26** : En cas de contact avec les yeux laver immédiatement et abondamment et consulter un spécialiste<br>**S 39** : Porter des lunettes |

DOCUMENT JURY

# Mode opératoire

## PARTIE 1

### *Préparation du 2-éthoxy-2-méthylpropane (ETBE)*

La manipulation consiste à faire réagir, en présence d'acide sulfurique en solution aqueuse (catalyseur de la transformation), de l'éthanol avec du 2-méthylpropan-2-ol.

Au fur et à mesure de sa formation, l'ETBE est distillé, accompagné d'un peu d'éthanol, d'un peu d'eau et de traces d'un produit parasite, le méthylpropène.

**1.** Un bain-marie d'eau bouillante a été préalablement préparé sur une plaque chauffante.

**2.** Il a été adapté sur un ballon tricol (ou bicol) rodé de 250 mL : une ampoule de coulée, une « tête de distillation », un thermomètre, un réfrigérant droit et une allonge de sortie (voir photo du montage **figure** 1, **en annexe de la feuille de marche**). Un barreau aimanté forme olive y a été introduit.

**3.** Dans le ballon, introduire successivement :

- un volume $V_1 = 60$ mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration molaire $c = 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- un volume $V_2 = 35$ mL d'« éthanol à 95 ».

**4.** À l'aide de 5 mL d'« éthanol à 95 », transvaser quantitativement dans l'ampoule de coulée un volume $V_3 = 30$ mL de 2-méthylpropan-2-ol.

**5.** À l'aide du bain-marie d'eau bouillante précédemment préparé, porter le contenu du ballon à une température telle qu'un ***léger*** reflux soit observable sur les parois du ballon. Noter la valeur de la température en tête de colonne (**feuille de marche)**.

**6.** Dès l'apparition de ce reflux, ajouter au contenu du tricol, **en une fois**, environ 1/4 du contenu de l'ampoule de coulée.

Puis ajouter le reste du contenu de l'ampoule, ***goutte à goutte***, sur une durée d'environ 20 minutes, c'est-à-dire avec un débit d'***environ une goutte toutes les trois secondes***.

**7.** Observer, peu après le début de l'addition, le commencement de la distillation. Sur une durée d'environ 40 minutes, recueillir le distillat dans un erlenmeyer plongé dans un bain de glace. Relever (**feuille de marche**) les valeurs de la température en tête de colonne pendant cette durée, toutes les 5 minutes environ. Observer l'apparence du distillat et consigner les observations **sur la feuille de marche**.

***ATTENTION !*** il faut impérativement éviter que la température en tête de colonne dépasse 70 °C. Si cela se produit, baisser la plaque chauffante pour diminuer la température.

**8.** À l'aide d'une éprouvette graduée, mesurer le volume de distillat obtenu. Puis, à l'aide d'un volume d'environ 10 mL de solution aqueuse de chlorure de sodium (de concentration massique voisine de $100\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), transvaser quantitativement le distillat dans une ampoule à décanter. Agiter en dégazant fréquemment puis séparer les phases en recueillant la phase aqueuse dans l'erlenmeyer précédent. Laisser la phase organique dans l'ampoule.

**9.** Ajouter dans l'ampoule un volume d'environ 10 mL de la solution aqueuse de chlorure de sodium. Agiter, décanter puis recueillir la phase aqueuse dans l'erlenmeyer précédent. Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer **sec** (au pire, il vaut mieux perdre une goutte de phase organique que de laisser passer une goutte d'eau dans l'erlenmeyer sec). Observer l'aspect du liquide et consigner l'observation à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**.

DOCUMENT JURY

**10.** La phase organique est ensuite mise en contact avec du sulfate de magnésium anhydre. Pour cela :

- dans l'erlenmeyer, ajouter une pointe de spatule de sulfate de magnésium anhydre. Boucher l'erlenmeyer et agiter manuellement. Observer l'aspect du solide au fond du récipient et celui du liquide ;
- si le solide est aggloméré, ajouter un peu de sulfate de magnésium anhydre. Boucher l'erlenmeyer et agiter manuellement. Observer l'aspect du solide au fond du récipient ;
- lorsqu'il reste du solide en poudre fine au fond du récipient, laisser reposer en agitant de temps en temps pendant au moins 5 minutes.

**11.** Filtrer sur un ***petit morceau*** de coton de verre surmonté d'un peu de sulfate de magnésium anhydre et recueillir la phase organique dans le récipient étiqueté, préalablement taré puis bouché. Observer l'aspect du liquide et consigner l'observation à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**. Mesurer la masse de l'ensemble {récipient + liquide}. Noter les valeurs aux emplacements prévus sur la **feuille de marche**, ainsi que la masse du produit récupéré. Laisser le récipient sur la paillasse.

Le produit obtenu sera ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse. Le chromatogramme correspondant vous sera donné pendant la cérémonie de remise des prix.

# PARTIE 2

## *Dosage des ions borohydrure dans un produit commercial*

Le principe de la manipulation est le suivant : dans un bécher, une masse connue de borohydrure de sodium est mise en réaction avec une quantité connue de solution aqueuse d'iodate de potassium, en milieu basique. La solution obtenue est diluée dans une fiole jaugée pour donner la solution à titrer, notée (S). Ensuite, à une prise d'essai de la solution (S) est ajoutée, après dilution dans l'eau, de l'iodure de potassium puis de l'acide sulfurique. Le contenu du bécher est enfin dosé par une solution étalonnée de thiosulfate de sodium.

### *Préparation de la solution (S) à titrer*

**12.** Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire un barreau aimanté.

**13.** Ajouter un volume $V_5 = 25,0$ mL de solution aqueuse d'iodate de potassium, de concentration molaire $c_5 = 0,300\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, titre exactement connu.

**14.** Ajouter un volume $V_6 \approx 20$ mL de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (étiquetée « soude ») de concentration molaire $c_6 = 0,70\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Homogénéiser sous agitation magnétique modérée.

**15.** Sur une durée de 5 minutes environ, transvaser quantitativement dans l'erlenmeyer précédent, par petites fractions, une masse $m_7$ voisine de 0,15 g de **borohydrure de sodium** (étiqueté $\mathbf{NaBH_4}$, quantité prépesée), **exactement connue** et notée sur le flacon, dont la valeur sera reportée à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**. On pourra s'aider d'au maximum 5 mL de la solution d'hydroxyde de sodium.

**16.** Laisser sous agitation magnétique pendant 10 minutes.

DOCUMENT JURY

**17.** Cette durée écoulée, transvaser quantitativement le contenu de l'erlenmeyer dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution obtenue est appelée solution (S).

## *Réalisation du titrage*

On procède désormais au titrage d'une prise d'essai de la solution (S). Il faut réaliser un essai rapide et, **de préférence**, deux essais concordants.

### Essai « rapide » (encore appelé grossier)

Le but de l'essai rapide est de visualiser les phénomènes se déroulant pendant le titrage et d'obtenir rapidement un encadrement du volume de fin de titrage. Pour ce faire, la solution de réactif titrant est versée par **portions de 2 mL** jusqu'à observation de la décoloration de la solution.

**18.** Dans un bécher de 250 mL, contenant un barreau aimanté et une masse d'iodure de potassium solide (KI) voisine de 1 g, introduire un volume de prise d'essai $V_0 = 10,0$ mL de solution (S). Ajouter environ 40 mL d'eau distillée. Noter la couleur du contenu du bécher (**feuille de marche**).

**19.** Avec précaution, à l'aide d'une pipette jetable, ajouter goutte à goutte, dans le bécher, environ 2 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration molaire voisine de $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Agiter manuellement, observer et noter la coloration du contenu du bécher (**feuille de marche**). Laisser reposer pendant environ 5 minutes.

**20.** Ajouter à la solution obtenue la solution étalonnée de thiosulfate de sodium, de concentration molaire $c_T = 0,100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, **par fractions de 2 mL**. Lorsque la solution contenue dans le bécher est devenue jaune, ajouter du thiodène jusqu'à observer un **net** changement de couleur. Noter cette couleur à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**.

**21.** Poursuivre l'ajout de la solution titrante jusqu'à décoloration complète de la solution, **toujours par fractions de 2 mL**. En déduire un encadrement de la valeur du volume de fin de titrage, reporté à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**.

### Essais précis

**22.** Recommencer la procédure précédente (points **18** et **19**).

**23.** Titrer la solution obtenue par la solution étalonnée de thiosulfate de sodium. Lorsque la solution contenue dans le bécher est **jaune clair**, ajouter du thiodène jusqu'à observer un net changement de couleur.

**24.** Achever le dosage jusqu'à décoloration complète de la solution. Noter (**feuille de marche**) la valeur correspondante du volume $V_{e1}$ de fin de titrage.

**25.** **Si le temps le permet**, refaire un titrage précis en reproduisant les 4 points précédents (**18**, **19**, **23** et **24**) de la procédure. Noter la valeur du volume $V_{e2}$ de fin de titrage à l'emplacement prévu sur la **feuille de marche**.

* * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *

DOCUMENT JURY