Exercice: Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes

La chitine, polymère extrait des carapaces des crustacés et animaux à coquilles, a été découverte en 1811, mais ce n'est qu'à partir des années 1970 qu'elle a suscité un réel intérêt. En effet, après divers traitements, notamment avec de la soude, elle est transformée en chitosane, espèce chimique qui a de nombreuses applications aux niveaux pharmaceutique, biomédical, agricole et environnemental. L'utilisation de la chitine est par conséquent une façon de valoriser les déchets des conserveries de crustacés.

D'après le *BUP* n° 904 - *Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes ?*

Partie 1 : Du chitosane pour dépolluer

Le chitosane est utilisé comme un agent de dépollution de solutions aqueuses contenant des ions métalliques comme, par exemple, les ions $Cu^{2+}(aq)$. Le chitosane peut établir des liaisons avec les ions Cu^{2+} pour former une espèce chimique appelée complexe et notée $[Cu(chitosane)]^{2+}$ dans la suite de l'exercice.

$[Cu(chitosane)]^{2+}$ forme un précipité avec les ions sulfate et peut être ainsi séparée du reste de la solution, ce qui permet l'élimination des ions Cu^{2+} (aq) liés au chitosane.
La transformation chimique, appelée complexation, peut être modélisée par la réaction d'équation suivante : $Cu^{2+}(aq)$ + chitosane → $[Cu(chitosane)]^{2+}$.
La détermination du taux d'avancement final de cette transformation permet d'évaluer l'efficacité de la dépollution.
L'objectif de cet exercice est d'obtenir une estimation de l'efficacité dans le cas où la solution à dépolluer est une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) ($Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$).

Le protocole de traitement des ions cuivre (II) est le suivant :

- introduire 1,5 g de chitosane solide dans un bécher contenant 40 mL d'une solution aqueuse S_0 de sulfate de cuivre(II) ($Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}$ (aq)) de concentration $C_0 = 0{,}10$ mol.L^{-1}. Dans ces conditions, le chitosane est en excès ;
- agiter 30 minutes ;
- filtrer ;
- mesurer l'absorbance du filtrat.

La concentration finale *Cf* des ions $Cu^{2+}(aq)$ dans le filtrat est déterminée grâce à un dosage par étalonnage.

Préparation de la gamme de solutions étalons

Les solutions filles, notées F1, F2, F3, F4, F5 et F6, sont obtenues par dilution d'une solution mère S de sulfate de cuivre (II) ($Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}$ (aq)) de concentration $C_S = 0{,}50$ mol.L^{-1}. L'absorbance *A* des six solutions est mesurée à une longueur d'onde de 790 nm. Parmi les espèces chimiques présentes dans les solutions, $Cu^{2+}(aq)$ est la seule espèce qui absorbe à cette longueur d'onde.

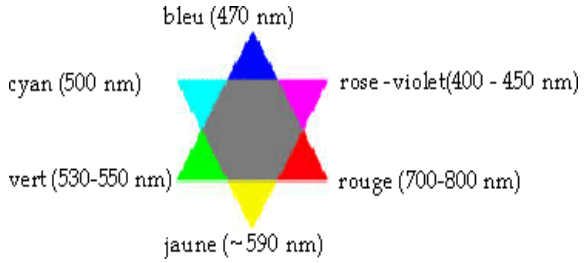
Résultats expérimentaux

Solution	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Filtrat
Concentration en Cu^{2+} en mol.L^{-1}	0,10	0,050	0,040	0,030	0,020	0,010	*Cf*
A	1,13	0,58	0,44	0,34	0,23	0,11	0,30

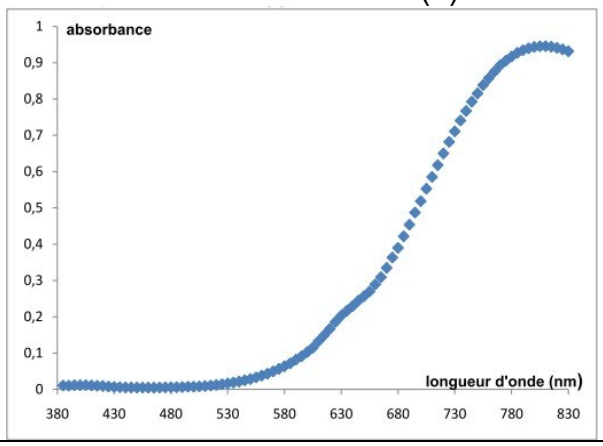
Données

- Masse molaire atomique en g.mol^{-1} : *M*(H) = 1,0 ; *M*(O) = 16,0.
- Masse molaire moléculaire du chitosane : 159 g.mol^{-1}.

➢ Cercle chromatique



➢ Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre(II)



1.1. Indiquer la couleur d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II). Justifier.

1.2. Décrire un protocole de dilution permettant d'obtenir 10,0 mL de la solution F1 à partir de la solution S.

1.3. Montrer que le pourcentage d'ions $Cu^{2+}(aq)$ qui ont été complexés par le chitosane est égal à 73%. Conclure sur l'efficacité de ce protocole de dépollution par le chitosane et proposer, le cas échéant, une méthode pour améliorer cette efficacité.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti. La démarche suivie est évaluée et nécessite d'être clairement présentée.

Partie 2. Étude cinétique de la complexation des ions $Cu^{2+}(aq)$ par le chitosane.

On souhaite modéliser l'évolution de la concentration des ions Cu^{2+} (aq) au cours du temps lors de leur complexation par le chitosane. Pour cela, à la date t = 0 min, on introduit un film de chitosane dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) ($Cu^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$). La concentration C des ions $Cu^{2+}(aq)$ dans le milieu est déterminée à différentes dates.

2.1. Définir la vitesse volumique de consommation des ions $Cu^{2+}(aq)$.

L'évolution temporelle de la concentration C des ions $Cu^{2+}(aq)$ est représentée sur la figure 2 de l'**ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

2.2. Estimer la valeur de la vitesse volumique de consommation des ions $Cu^{2+}(aq)$ à la date t = 10 min par une construction graphique sur la figure 2 de l'**ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**.

2.3. Décrire l'évolution de la vitesse volumique de consommation des ions Cu^{2+} (aq) au cours du temps. Proposer un facteur cinétique à l'origine de cette évolution. Justifier.

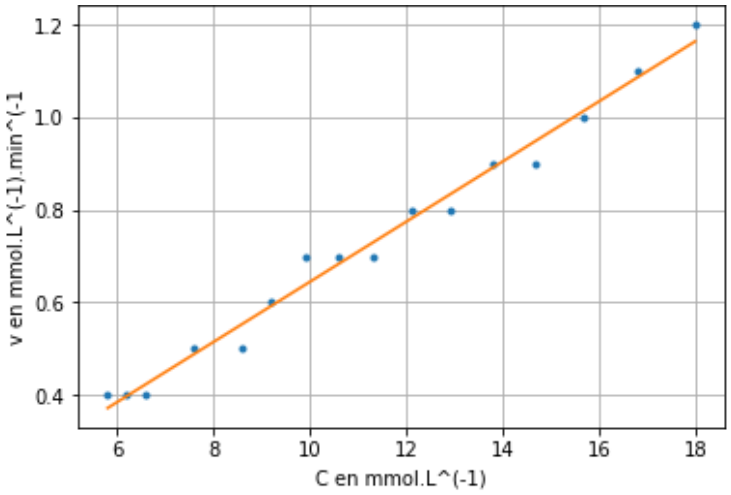
On souhaite savoir si l'évolution de la vitesse volumique de consommation des ions Cu^{2+} (aq) peut être modélisée par une loi d'ordre 1. Pour cela, on rédige un programme en langage python qui permet de calculer les vitesses volumiques de consommation des ions Cu^{2+} (aq) aux différentes dates, puis de représenter l'évolution de cette vitesse en fonction de la concentration en ions $Cu^{2+}(aq)$.

```
# Listes des valeurs expérimentales temps en min et concentration C en ions Cu2+(aq) en mmolL-1
t=[0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,13,15,16,17,18]
C=[18.0,16.8,15.7,14.7,13.8,12.9,12.1,11.3,10.6,9.9,9.2,8.6,7.6,6.6,6.2,5.8,5.4]

v=[]
t2=[]
i=0
while i<len(t)-1 :
    t2.append(t[i])
    v.append(-(C[i+1]-C[i])/(t[i+1]-t[i]))
    i=i+1
```

Figure 4 : Extrait du programme rédigé en langage python.

Une partie du programme non reproduite ci-dessus permet de modéliser les résultats obtenus par une fonction affine.




```
l'équation de la droite affine modélisant le nuage de points est :
v = 0.065 C -0.005
```

Figure 5. Évolution de la vitesse volumique de consommation des ions Cu^{2+} (aq) en fonction de la concentration C en Cu^{2+}(aq) et sa modélisation par une fonction affine.

2.4. Expliquer, en s'appuyant sur l'extrait de programme proposé, pourquoi le calcul des vitesses volumiques de consommation des ions Cu^{2+} (aq) aux différentes dates, réalisé par ce programme, est une valeur approchée.

2.5. Indiquer si la complexation des ions Cu^{2+}(aq) peut être modélisée par une loi d'ordre 1. Justifier.

Partie 3 : Titrage des ions cuivre (II)

On souhaite maintenant déterminer la concentration en ions cuivre (II) Cu^{2+}(aq) d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre notée S à l'aide d'un dosage par titrage.

3.1. *À propos des dosages*.

3.1.1. Que signifie "doser une espèce chimique" ?

3.1.2. Quelle est la différence entre un dosage par titrage et un dosage par étalonnage ?

La solution S, très peu concentrée en ions Cu^{2+}(aq), est pratiquement incolore. Pour déterminer la concentration des ions Cu^{2+}(aq), on décide de réaliser un titrage.

3.2. Principe du titrage.

On fait réagir les ions cuivre (II) de la solution à titrer avec des ions iodure introduits en très large excès.

Il se forme du diiode et des ions complexes diiodocuprate $\mathbf{CuI_2^-}$ **(aq)**.

L'équation de la réaction modélisant cette transformation supposée totale s'écrit :

$$\mathbf{2Cu^{2+}(aq) + 6\ I^-(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2\ CuI_2^-(aq)} \qquad \textbf{(réaction 1)}$$

Le diiode formé est titré à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration bien déterminée.

L'équation de la réaction modélisant cette transformation, également supposée totale, s'écrit :

$$I_2(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}\ (aq) \longrightarrow 2\ I^-\ (aq) + S_4O_6^{2-}\ (aq) \qquad \textbf{(réaction 2)}$$

3.2.1. Le titrage des ions $Cu^{2+}(aq)$ réalisé est-il un titrage direct ou indirect ? Justifier.

3.2.2. Pourquoi les deux transformations doivent-elles être totales ?

3.2.3. Quelle autre caractéristique doit posséder la transformation 2 pour servir de support au titrage ?

3.2.4. Indiquer les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction 2 en précisant pour chaque couple l'oxydant et le réducteur.

3.3. Protocole.

Verser 20,0 mL de solution S dans un bécher. Mettre un barreau aimanté (turbulent) puis placer le bécher sur l'agitateur magnétique. Ajouter à la spatule de l'iodure de potassium KI(s) tout en agitant doucement. La solution se teinte en brun et se trouble. Le trouble provient de la formation d'un précipité d'iodure de cuivre CuI(s). Continuer à ajouter lentement l'iodure de potassium jusqu'à disparition totale du précipité. La solution brune est alors limpide et prête à être titrée. On admet que l'ajout d'iodure de potassium se fait sans variation du volume de la solution.

Réaliser le titrage de la solution S' obtenue par une solution de thiosulfate de sodium. Lorsque la solution S' devient jaune pâle, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (ou de thiodène) puis poursuivre le titrage goutte à goutte jusqu'à disparition complète de la coloration bleue.

3.3.1. Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever les 20,0 mL de solution S ? Justifier le choix.

3.3.2. Quelle est l'espèce chimique présente dans le bécher, responsable de la coloration brune de la solution ? Justifier.

3.3.3. Quel est le rôle de l'empois d'amidon (ou du thiodène) ?

3.4. Calcul de la concentration en ions cuivre $Cu^{2+}(aq)$ de la solution S.

3.4.1. Rappeler la définition du terme "équivalence" utilisé lors d'un titrage.

3.4.2 Montrer qu'à l'équivalence du titrage, la quantité $n(I_2)$ de diiode initialement présente dans la solution S' est liée à la quantité n_T de thiosulfate de potassium versée par la relation

$$n(I_2) = \frac{n_T}{2}$$

On pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique relatif à la transformation 2.

3.4.3. Application numérique : calculer la quantité de diiode initialement présente dans la solution S'.

Données *: concentration en ions thiosulfate de la solution titrante :* $\left[S_2O_{3\ aq}^{2-}\right] = 1{,}00 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

Volume de thiosulfate de potassium versé à l'équivalence : $V_e = 12{,}0\ mL$

3.4.4. Quelle relation lie la quantité de diiode $n(I_2)$ calculée à la question précédente et la quantité n_0 d'ions $Cu^{2+}(aq)$ présente dans les 20,0 mL de solution S ? Calculer n_0.

On pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique relatif à la réaction 1.

3.4.5. En déduire la concentration en ions $Cu^{2+}(aq)$ de la solution S.

ANNEXE À RENDRE avec la copie de l'exercice 1 :
Dépolluer une eau avec des carapaces de crevettes

Annexe de la question 2.2. :

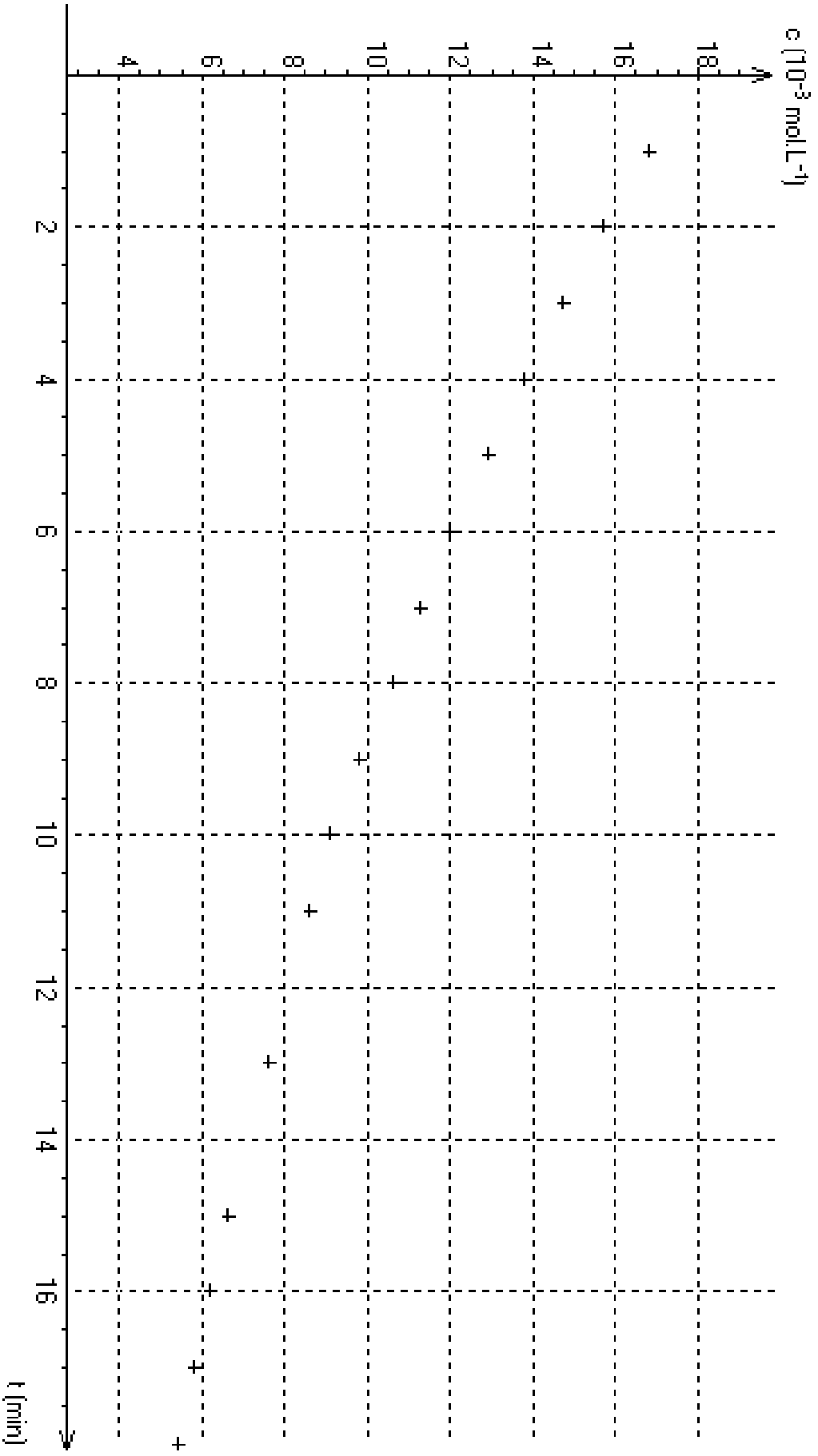


Figure 1. Évolution de la concentration C en ions $Cu^{2+}(aq)$ au cours du temps.