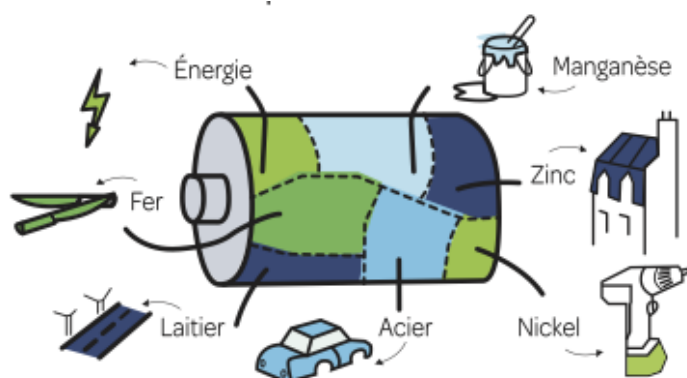


OLYMPIADES REGIONALES DE CHIMIE

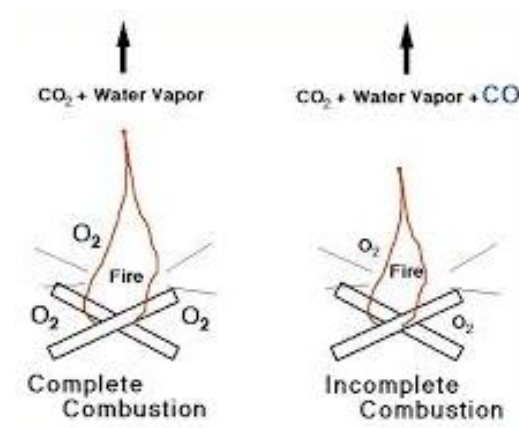
ACADEMIE DE CLERMONT-FERRAND

CHIMIE ET ENERGIE

Durée : 1,5 heure



D'après Corepile



c. D. G. Penney, 1997

L'usage des calculatrices est autorisé.

Ce sujet, volontairement long, comporte **2 PARTIES** indépendantes l'une de l'autre sur **6 PAGES**. Les candidats doivent traiter les parties I et II sur le document réponse.

PARTIE I - PILES SALINES ET ALCALINES : FONCTIONNEMENT ET RECYCLAGE

PARTIE II - COMBUSTION, ENERGIE ET CO₂

PARTIE I - PILES SALINES ET ALCALINES : FONCTIONNEMENT ET RECYCLAGE

De nombreuses questions de cette partie sont indépendantes les unes des autres.

A l'aide de vos connaissances et des documents, vous devez étudier :

- Le principe de fonctionnement des piles salines et alcalines ;
- Un procédé de recyclage **simplifié** du zinc de ces piles.

Document 1 : Piles salines et alcalines

	Pile saline	Pile alcaline
anode	récipient de zinc	réducteur : poudre de zinc collecteur : tige métallique
cathode	oxydant : MnO_2 + poudre de carbone collecteur : graphite	oxydant : MnO_2 + poudre de carbone collecteur : récipient en acier.
électrolyte	chlorure d'ammonium et de zinc gélifiés	solution aqueuse d'hydroxyde de potassium
Equation de fonctionnement de la pile	$\text{Zn(s)} + 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{MnO}(\text{OH})(\text{s})$	$\text{Zn(s)} + 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{MnO}(\text{OH})(\text{s})$

Document 2 : Quantité d'électricité

- La quantité d'électricité $|Q|$ fournie par une pile pendant la durée Δt est donnée par la relation : **$|Q| = I \times \Delta t$** avec Q la charge transportée dans le circuit en coulombs (C), I l'intensité du courant débité par la pile en ampères (A) et Δt la durée en secondes (s).
- Cette quantité d'électricité correspond au déplacement dans les parties métalliques des électrons dont la quantité de matière $n(e^-)$ est telle que : **$n(e^-) = |Q| / F$** avec Q la charge transportée dans le circuit en coulombs (C) et F le faraday, quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons ($1F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

1. Citer un des éléments principaux constituant le laiton des piles salines et l'élément principal constituant l'acier des piles alcalines.

2. Justifier l'appellation de pile « alcaline ».

3. Quel est le rôle de l'électrolyte ?

4. Ecrire pour chaque type de pile les demi-équations électroniques des **espèces mises en jeu** au cours du fonctionnement de la pile.

5. Le zinc a-t-il été oxydé ou réduit ? Justifier la réponse.

On considère une pile alcaline constituée de 6,0 g de zinc en poudre et 8,0 g de dioxyde de manganèse. On supposera que le dioxyde de manganèse a été totalement consommé lorsque la pile est utilisée.

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{MnO}_2 = 86,9$; $\text{Zn} = 65,4$

Intensité moyenne du courant débité par la pile : $I = 200 \text{ mA}$.

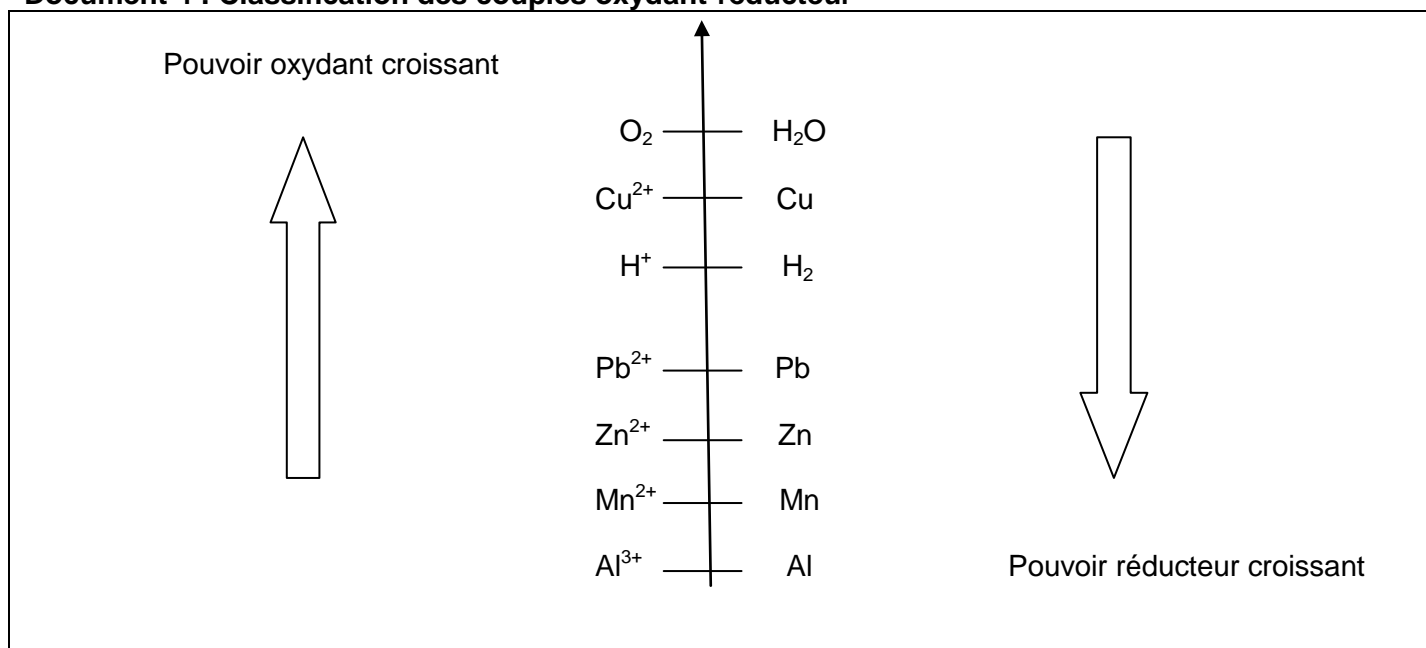
6. Quelle est la durée Δt maximale de fonctionnement de la pile ?

Document 3 : Principe du recyclage des piles

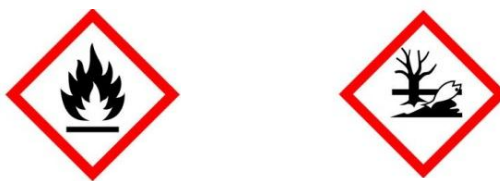


Source : <http://www.consoglobe.com/recycler-piles-4310-cq>

Document 4 : Classification des couples oxydant-réducteur



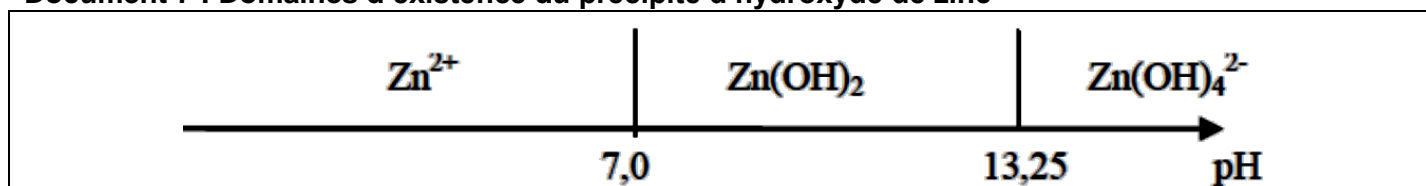
Document 5 : Le zinc



Document 6 : pH de début de précipitation de divers hydroxydes $M(OH)_n$

Hydroxydes	pH	Hydroxydes	pH	Hydroxydes	pH
Fe (III)	2	Cu (II)	5,2	Ni (II)	7
Al (III)	4,0	Zn (II)	7,0	Mn (II)	8,6

Document 7 : Domaines d'existence du précipité d'hydroxyde de zinc



Dans les documents 6 et 7, les valeurs de pH sont données pour des concentrations initiales en ions métalliques bien précises.

Il existe différentes techniques de recyclage en fonction des types de piles ou batteries à traiter. On récupère en moyenne 60% de la matière première issue des batteries et 50% issue des piles. Le recyclage fait appel à différents types de procédés, selon les catégories de piles à recycler, par exemple, l'hydrométallurgie pour les piles salines et alcalines.

Après un premier tri, les piles alcalines et salines sont broyées. Puis le broyat est soumis à différents fractionnements à la suite desquels :

- Les « ferreux » sont valorisés vers la métallurgie ;
- Les plastiques sont lavés dans un mélange d'acides puis rincés à l'eau et égouttés avant d'être valorisés ;
- De la « masse noire », poudre riche en fines particules de zinc et dioxyde de manganèse, sont éliminés les ions chlorure, ammonium et potassium.

7. Par quel procédé peut-on extraire le fer des autres métaux ?

8. Quelle pourrait être la valorisation autre qu'énergétique des fragments de plastique récupérés ?

La « masse noire » est ensuite traitée, afin de mettre en solution les ions Zn^{2+} et Mn^{2+} par :

- Lixiviation acide du zinc en le traitant avec l'acide sulfurique ($2H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$) ;
- Action du peroxyde d'hydrogène sur le dioxyde de manganèse résiduel. Couples mis en jeu : $MnO_2(s)/Mn^{2+}(aq)$ et $O_2(g)/H_2O_2(aq)$.

Après une série de traitements, le zinc obtenu sera utilisé pour la fabrication de composants électroniques destinés, par exemple, aux écrans d'ordinateurs.

9. Ecrire les équations équilibrées des deux réactions produisant les ions Zn^{2+} et Mn^{2+} .

10. Quel risque présente le gaz qui se dégage lors de la lixiviation acide du zinc ?

11. Comment séparer la solution ionique contenant notamment les ions Zn^{2+} et Mn^{2+} de la poudre restante ?

La solution ionique obtenue contient aussi des ions manganèse Mn^{2+} qu'il faut éliminer. Cette séparation se fait par précipitation sélective d'hydroxydes métalliques.

12. Lors de l'ajout d'ions hydroxyde HO^- dans une solution contenant des cations métalliques M^{n+} , de quel paramètre dépend la précipitation ou la non précipitation de l'ion métallique en hydroxyde métallique $\text{M}(\text{OH})_n$?

13. A l'aide de vos connaissances et des documents, indiquer succinctement les 3 étapes nécessaires pour obtenir une solution ne contenant que des ions Zn^{2+} et sulfate. Ecrire la (ou les) équation(s) de (ou des) réaction(s) ayant lieu.

On obtient le métal zinc à partir de la solution acidifiée de sulfate de zinc par électrolyse (cathode d'aluminium, anode de plomb).

14. La transformation est-elle spontanée ou forcée ? Justifier la réponse.

15. Quelles sont les espèces chimiques présentes en solution avant l'électrolyse ?

16. Faire le schéma du montage à réaliser en précisant le sens de déplacement du courant et celui des porteurs de charge (électrons, ions), l'anode et la cathode.

17. Ecrire les réactions ayant effectivement lieu aux électrodes sachant que le solvant est oxydé en dioxygène.

18. Pourquoi doit-on recycler le zinc ?

19. Sous quelle forme le zinc existe-t-il à l'état naturel ?

20. Donner un exemple d'utilisation du zinc.

PARTIE II : COMBUSTIONS, ENERGIE ET CO_2

A l'aide de vos connaissances et des données, vous devez répondre aux deux questions posées. Pour chaque question, les étapes seront explicitées clairement et les calculs indiqués.

Les deux questions sont indépendantes l'une de l'autre.

1. MALUS ?

Document 1 : Définitions et barèmes au 1^{er} janvier 2015

Le système bonus-malus vise à récompenser, via un bonus, les acquéreurs de voitures neuves émettant le moins de CO_2 , et à pénaliser, via un malus, ceux qui optent pour les modèles les plus polluants.

Emission de CO_2	Bonus	Malus
0 à 20g/km (électriques)	-27% du prix TTC (maxi: 6.300€)	
21 à 60g/km (hybrides rechargeables)	-20% du prix TTC (maxi: 4.000€)	
61 à 110g/km (hybrides)	- 5% du prix TTC (mini: 1000€ et maxi : 2000€)	
61 à de 130g/km	0€	0€
131 à 135g/km		150€
136 à 140g/km		250€
141 à 145g/km		500€
146 à 150g/km		900€
151 à 155g/km		1600€
156 à 175g/km		2200€

Emission de CO ₂	Bonus	Malus
176 à 180g/km		3000€
181 à 185g/km		3600€
186 à 190g/km		4000€
191 à 200g/km		6500€
A partir de 201g/km		8000€

Document 2 : Consommation d'un véhicule à essence donnée par le constructeur

Réservoir :	60 L
Consommation mixte :	5,3 L / 100 km
CO ₂ :	?

Document 3 : Données

- L'essence sera considérée comme un mélange d'isomères de l'octane (C₈H₁₈), de densité égale à 0,76.
- La combustion est supposée être complète.
- Masses molaires : C = 12,0 g.mol⁻¹ ; H = 1,0 g.mol⁻¹, O = 16,0 g.mol⁻¹.

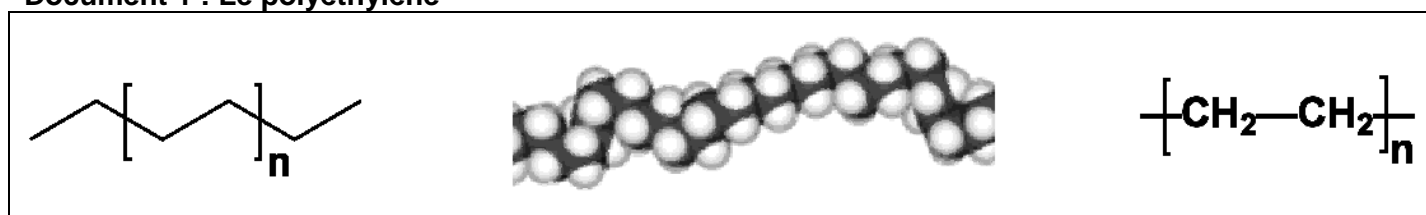
A l'aide de vos connaissances et des documents, vous devez trouver si l'acquéreur du véhicule dont la consommation en essence est donnée dans le document 2 aura un malus et le cas échéant son montant.

2. POUVOIR CALORIFIQUE DU POLYETHYLENE

Certains plastiques, comme le polyéthylène, facilitent la combustion des déchets auxquels ils sont mélangés, ce qui diminue la quantité de combustibles nécessaires au fonctionnement des usines d'incinération.

A l'aide de vos connaissances et des données, vous devez évaluer le pouvoir calorifique inférieur du polyéthylène (en MJ / kg).

Document 1 : Le polyéthylène



Document 2 : Définitions et données

- Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) correspond à l'énergie thermique dégagée par la combustion d'une unité de masse du combustible avec production d'eau sous forme de vapeur.
- La combustion du polyéthylène est supposée être complète.

- Valeurs d'énergies moyennes de liaison (en kJ.mol⁻¹) :

C – H	C – C	C = O	O – H	O = O
410	350	800	460	500

- Masses molaires : C = 12,0 g.mol⁻¹ ; H = 1,0 g.mol⁻¹.

Le corrigé sera mis après l'épreuve sur le site de l'UdPPC Auvergne (<http://www.udppc.asso.fr/auvergne/>).