

### DOC1/ Le cuivre dans tous ses états






- Le cuivre est un oligo-élément, essentiel à la vie en faible quantité en raison de son rôle de catalyseur lors de la synthèse de l'hémoglobine. Il est par contre toxique en quantité plus importante. Les ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) positivement chargés forment une liaison électrostatique avec les sites chargés négativement des organismes cellulaires. Ces liaisons électrostatiques sont suffisamment fortes pour déformer l'enveloppe cellulaire et sa perméabilité. Cette action, couplée avec la dégradation protéinique, conduit à la destruction de la cellule. Par exemple, 1 g de cuivre peut détruire 5 kg de micro-organismes.
- Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais.
- Les minerais de cuivre sont principalement constitués de sulfures, d'oxydes, de carbonates, de silicates et de sulfates de cuivre. Les minerais ne sont pas employés en tant que tels dans des applications courantes.
  - Ces minerais servent à élaborer le cuivre métal, les nombreux alliages (dont le nombre est estimé à plus de 400) et les composés du cuivre (chlorure ou oxyde cuivreux, sulfate de cuivre, etc).
- Les domaines d'applications du cuivre sont étendus comme par exemple: l'industrie électrique et électronique, le secteur de la construction mécanique, des transports et du bâtiment, l'industrie agro-alimentaire, chaudronnerie (casserole et marmite). Cela s'explique par les propriétés du cuivre sous forme de métal, d'alliage ou de composés : excellente conductibilité électrique et thermique, résistance à la corrosion, malléabilité et ductibilité, fongicides et bactéricides (\*).
- Les apports anthropiques de cuivre dans l'environnement sont liés à la production, à l'utilisation ou à l'élimination du cuivre. Ils ont principalement pour origine les activités industrielles (émission vers les eaux et les sols sous forme d'effluents constitués de cuivre en solutions aqueuses) ainsi que les activités agricoles (épandages des fumiers et lisiers de bovins, porcins et de volailles dont l'alimentation est complétée en cuivre ; traitements phytosanitaires des cultures des vignes et des arbres à base de sulfate de cuivre ; utilisation d'engrais minéraux). De façon générale, le recyclage du cuivre permet de réduire les rejets dans l'environnement et de diminuer l'énergie utilisée pour la production de cuivre. De plus en plus utilisé, son recyclage est très rentable
- Le recyclage du cuivre métal ou de ses alliages fait appel à des procédés plutôt physiques. Par contre le recyclage des composés du cuivre relève davantage de techniques de la chimie des solutions aqueuses.

### DOC2/ Règlementation

- L'arrêté du 2 février 1998, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toutes natures des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation individuelle, dans l'article 32, les seuils de rejets contenant du cuivre.  
Ainsi, les eaux résiduaires rejetées au milieu naturel doivent respecter, selon le flux journalier maximal autorisé, **les valeurs limites de concentration en cuivre de : 0,5 mg/L** si le rejet dépasse 5 g/j.

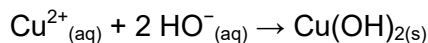
## DOC3/ Les substances chimiques

<p><b>Hydroxyde de sodium</b> <b>NaOH</b> (s)</p> 	<p><b>DANGER</b> H314 - provoque de graves brûlures et des lésions oculaires graves</p>	<p><math>M = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}</math> Solide corrosif et hygroscopique (qui a tendance à absorber l'humidité de l'air) Très soluble dans l'eau et soluble dans l'éthanol. La solution d'hydroxyde de sodium réagit avec le dioxyde de carbone de l'air et se carbonate</p>
<p><b>Sulfate de cuivre pentahydraté</b> <b>CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O</b> (s)</p> 	<p><b>ATTENTION</b> H302 – Nocif en cas d'ingestion H315 – Provoque une sévère irritation de la peau H319 – Provoque une irritation cutanée H410 – Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p>	<p><math>M (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,5 \text{ g.mol}^{-1}</math> Solide bleu Soluble dans l'eau Pratiquement insoluble dans l'éthanol Possibilité de le déshydrater par chauffage. Le sulfate de cuivre anhydre CuSO<sub>4</sub> se décompose en CuO à partir de 600°C</p>
<p><b>Ammoniaque</b> <b>&gt; 25%</b> <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (aq) + HO<sup>-</sup> (aq)</b></p> 	<p><b>DANGER</b> H314 - provoque de graves brûlures H410 – Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p>	<p>Ne pas rejeter directement à l'égout ou dans l'environnement aquatique mais neutraliser au préalable (ramener le pH à une valeur voisine de 7)</p>

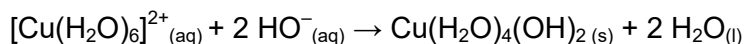
## DOC4/ Précipité et complexes de l'ion cuivre II

▪ L'ion cuivre II  $\text{Cu}^{2+}$  se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours. Le carbonate de cuivre(II) constitue le dépôt vert qui donne leur aspect spécifique aux toits ou coupoles recouverts de cuivre des bâtiments anciens.

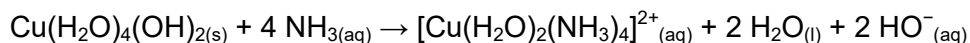
▪ La solution de sulfate de cuivre (II) doit sa couleur bleu au complexe de cuivre (II) 6-hydraté  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre(II), bleu, solide. L'équation simplifiée de la réaction est :



Écrite avec le complexe de cuivre (II) 6-hydraté :

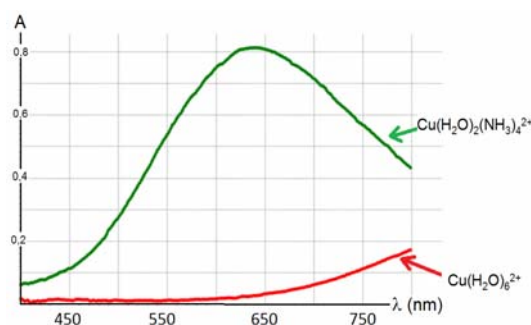


▪ L'ajout d'ammoniaque, solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$  ;  $\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$ ), provoque la formation du même précipité. Lorsqu'on ajoute un excès de cette solution, le précipité se redissout, formant un complexe bleu foncé, le cuivre (II) tétraamine:



**La teinte bleu foncé du complexe tétraamine étant plus marquée que celle du complexe hydraté, l'ajout d'ammoniaque permet de souligner la présence de l'ion cuivre II dans des solutions aqueuses de faible concentration en ion cuivre II.**

## DOC5/ Spectres d'absorptions des complexes de l'ion $\text{Cu}^{2+}$



## Analyse d'une solution modélisant un effluent industriel

▪ On dispose d'une solution de sulfate de cuivre notée ( $S_E$ ), modélisant un effluent industriel, solution rejetée par une entreprise de traitement de minerai.

↳ **On désire vérifier si cette solution rejetée par l'entreprise à une concentration en ions cuivre qui ne dépasse les normes admises.**

### ►► Démarche expérimentale

▪ Les solutions de sulfate de cuivre sont bleues. On peut donc utiliser la spectrophotométrie pour déterminer la concentration de cette solution.

Pour cela, il faut disposer d'une solution de sulfate de cuivre de concentration connue et préparer une série de solutions diluées. Il s'agit donc de préparer une échelle de teintes.

▪ Les solutions aqueuses de sulfate de cuivre très diluées absorbent peu. Il est préférable de rajouter alors dans chaque solution diluée un même volume d'ammoniac qui donne aux différentes solutions diluées une couleur bleutée plus marquée. Les solutions seront alors plus absorbantes.

▪ On dispose d'une solution ( $S_0$ ) de sulfate de cuivre de concentration  $C_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

▪ A l'aide de cette solution concentrée, on désire préparer une échelle de teinte comportant 5 solutions de concentrations :

solutions	S0	S1	S2	S3	S4
Concentrations $\text{mol.L}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$

→ Faire un tableau récapitulatif des facteurs de dilution et les volumes prélevés de la solution S0 pour préparer 50,0 mL des solutions diluées

→ Décrire la préparation de la solution S1

→ L'effluent industriel doit être dilué par 5 ; indiquer le protocole à effectuer puis le réaliser. On obtient alors une **solution diluée de l'effluent que l'on note ( $S_d$ )**

→ Pourquoi avoir dilué la solution SE ?

→ Préparer 7 tubes à essai contenant respectivement :

Identifiant de la cuve	Blanc	0	1	2	3	4	$S_d$
Volume d'ammoniacque (burette graduée)	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL
Volume de solution ajoutée (pipette jaugée)	10,0 mL d'eau distillée	10,0 mL de S0	10,0 mL de S1	10,0 mL de S2	10,0 mL de S3	10,0 mL de S4	10,0 mL de Sd

→ Mesurer les absorbances pour une longueur d'onde de 640 nm

→ Justifier le choix d'une valeur de  $\lambda = 640 \text{ nm}$  pour réaliser les mesures d'absorbance ?

→ Déterminer la concentration  $C_{S_d}$  de la solution diluée en sulfate de cuivre

→ Déterminer la concentration  $C_{S_E}$  de l'effluent en sulfate de cuivre

→ En déduire la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution rejetée par l'entreprise. L'entreprise respecte-t-elle la réglementation si elle rejette cet effluent directement ?  $M(\text{Cu}^{2+}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

## Traitement des déchets

▪ L'effluent a donc une concentration en ions cuivre qui dépasse les normes admises : il faut donc le traiter avant versement dans les canalisations.

▪ Afin d'éliminer les ions métalliques présents dans la solution, on fait réagir la solution  $S_E$  de sulfate de cuivre avec de l'hydroxyde de sodium.

- On obtient un précipité d'hydroxyde de cuivre  $Cu(OH)_2$  solide dans une solution de sulfate de sodium.

- On filtre ce mélange pour séparer la « boue de  $Cu(OH)_2$  » du filtrat. La « boue » contient les ions métalliques polluants  $Cu^{2+}$  qui seront traités par une entreprise spécialisée.

→ Ecrire la réaction de précipitation entre les ions cuivre et les ions hydroxyde

→ Déterminer la quantité d'ions hydroxyde nécessaire pour réagir avec la totalité des ions cuivre présents dans 100 mL de la solution  $S_E$

→ Déterminer la quantité de  $NaOH(s)$  puis la masse de  $NaOH(s)$  nécessaire à la précipitation de tous les ions  $Cu^{2+}$

→ Réaliser le protocole suivant :

Réalisation de la réaction de précipitation :

- Peser la masse  $m_S$  juste nécessaire d'hydroxyde de sodium

- Verser l'hydroxyde de sodium dans un erlenmeyer contenant les 100,0 mL de solution  $S_E$

- Agiter modérément puis laisser décanter deux minutes le mélange

Réalisation de la filtration simple :

- Filtrer le mélange

- Récupérer la « boue » et la mettre dans le bac de recyclage à destination de l'entreprise spécialisée

- Conserver le filtrat.

→ A l'aide du papier pH, estimer le pH du filtrat obtenu puis vérifier que cette estimation est compatible avec l'inventaire des ions en solutions.

→ Donner les concentrations molaires effectives des ions sulfate et sodium dans le filtrat.

→ En exploitant le document ci-dessous, déterminer si le filtrat peut être rejeté directement à l'évier et, s'il ne l'est pas, indiquer l'opération à effectuer avant rejet.

$M(SO_4^{2-}) = 96,1 \text{ g.mol}^{-1}$     $M(Na^+) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$

### Références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Paramètre	Référence de qualité	Unité	Note
pH	$\geq 6,5$ et $\leq 9$		Les eaux ne doivent pas être agressives
Sodium	200	mg/L	
Sulfates	250	mg/L	Les eaux ne doivent pas être corrosives.