



# OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE

34<sup>ème</sup> EDITION

Thème : « La chimie dans la ville »

Nom et prénom du candidat : .....

Lycée : .....

Classe : .....

## EPREUVE DE SELECTION REGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : 31 Janvier 2018

Durée de l'épreuve : 2h00



### Note à l'attention des candidats :

- Le sujet comporte 17 pages
- Il est demandé aux candidats de faire des réponses courtes en justifiant si nécessaire par des calculs, des expressions littérales ou explications succinctes.
- Les 6 parties sont indépendantes les unes des autres.

## Document 1 : Les gaz à l'origine de la destruction de l'ozone atmosphérique

**La couche d'ozone est essentielle à la vie sur terre** car elle absorbe partiellement les UV<sub>B</sub> qui sont des rayonnements ultraviolets très énergétiques et destructeurs de l'ADN.

L'ozone (O<sub>3</sub>) est une forme chimique particulière de l'oxygène, très instable et réactive.

Les substances à l'origine de la perte d'ozone stratosphérique sont d'une part :

- **des halocarbures.**

Il s'agit de composés halogénés synthétiques, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas produits par la nature (chlore, brome, iode et fluor).

Ils regroupent toutes les Substances Appauvrissant la couche d'Ozone (SAO), soit par exemple les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), le méthylchloroforme (1,1,1-trichloroéthane), le tétrachlorométhane (CCl<sub>4</sub>), le bromure de méthyle (CH<sub>3</sub>Br), ....

et d'autre part :

- **le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O)** puissant gaz à effet de serre, qui est maintenant le premier gaz responsable de la destruction de la couche d'ozone.

### Première partie (7,5 points)

L'élément oxygène compte 3 isotopes stables notés :  $^{16}_8\text{O}$ ,  $^{17}_8\text{O}$  et  $^{18}_8\text{O}$ .

1. Définir le terme « isotope ».

2. Donner la composition du noyau de l'isotope  $^{17}_8\text{O}$ .

3. Etablir la structure électronique de l'atome d'oxygène dans son état fondamental.

4. Représenter la formule de Lewis de la molécule d'ozone.

5. Justifier le fait que géométriquement la molécule d'ozone soit une molécule coudée. Cette molécule est-elle polaire ?

Les températures d'ébullition de  $O_2$  et  $O_3$  sont très différentes.

6. Lors d'une ébullition, quels sont les états physiques en jeu ?

7. Justifier cette différence.

8. Les valeurs expérimentales des températures d'ébullition pour ces deux molécules sont 90 et 161 K. Attribuer aux deux composés  $O_2$  et  $O_3$  leur température d'ébullition .

### Deuxième partie (7 points)

9. A quelle famille appartiennent l'élément chlore, brome, iode et fluor ?

10. Par analogie avec le méthane  $CH_4$ , quelle est la géométrie du tétrachlorométhane  $CCl_4$ .

11. Donnez sa représentation de CRAM.

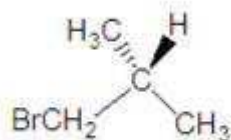
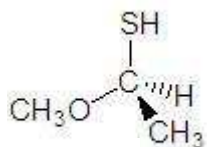
12. Cette molécule est-elle chirale ou achirale ? Justifier.

13. Ecrire les formules semi développée et topologique du 1,1,1-trichloroéthane.

14. Dessiner les 2 conformères (éclipsé, décalé) de cette molécule en représentation de Cram..

15. Préciser lequel des deux conformères précédents est le plus stable.

16. Donner la configuration absolue R ou S du carbone des molécules suivantes, en laissant visible la méthode pour parvenir à la réponse (numéro atomique C :6 O :8 S :16 Br : 35).



### Troisième partie (7 points)

#### Document 2 : les oxydes d'azote dans l'atmosphère

Les oxydes d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ...) sont émis dans l'atmosphère par les installations de chauffage, les automobiles, les centrales thermiques, les volcans ou les orages

À température élevée, le pentaoxyde de diazote, de formule  $\text{N}_2\text{O}_5$  se décompose selon la réaction lente suivante :



On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction lente et totale.

→ Protocole expérimental

On place du pentaoxyde de diazote dans une enceinte fermée de volume  $V = 0,50 \text{ L}$  à température constante  $T = 318 \text{ K}$ .

Un baromètre mesure l'évolution de la pression  $P$  de l'enceinte en fonction du temps.

A  $t = 0$ , on mesure une pression  $P_0 = 463,8 \text{ hPa} = 4,638 \times 10^4 \text{ Pa}$ .

Les mesures du rapport  $P/P_0$  en fonction du temps sont reportées dans le tableau ci-après.

Dates t en s	0	10	20	40	60	80	100
$\frac{P}{P_0}$	1,000	1,435	1,703	2,047	2,250	2,358	2,422

Tableau : mesure du rapport  $P/P_0$  en fonction du temps.

À partir de ces mesures, il est possible de déterminer l'avancement  $x$  de la réaction en fonction du temps et de représenter le graphique de l'avancement  $x$  en fonction du temps .

### Document 3 : vitesse volumique d'une réaction chimique

On appelle vitesse volumique de réaction  $v$  la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction par unité de volume de solution. On note  $x$  l'avancement,  $t$  le temps,  $V$  le volume de

$$\text{solution : } v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

La vitesse volumique est alors en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

### Données :

Constante des gaz parfaits  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Équation d'état des gaz parfaits :  $PV = n_{\text{G}}RT$ ,  $n_{\text{G}}$  correspondant à la quantité de matière totale de gaz du système chimique.

On rappelle que dans cette expression  $P$  est en Pascal (Pa),  $V$  en mètres cubes ( $\text{m}^3$ ),  $n_{\text{G}}$  en nombre de moles (mol) et  $T$  en Kelvin (K).

On considère que tous les gaz se comportent, au cours de l'expérience, comme des gaz parfaits.

17. Montrer que  $n_0$ , la quantité de matière initiale du pentaoxyde de diazote, est  $n_0 = 8,8.10^{-3} \text{ mol}$ .

18. Compléter littéralement le tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée.

Équation de la réaction		$2 \text{ N}_2\text{O}_{5(g)} \longrightarrow 4 \text{ NO}_{2(g)} + \text{ O}_{2(g)}$		
État	Avancement	$n(\text{N}_2\text{O}_5)$	$n(\text{NO}_2)$	$n(\text{O}_2)$
Initial	0			
Intermédiaire	$x$			

19. Calculer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction.

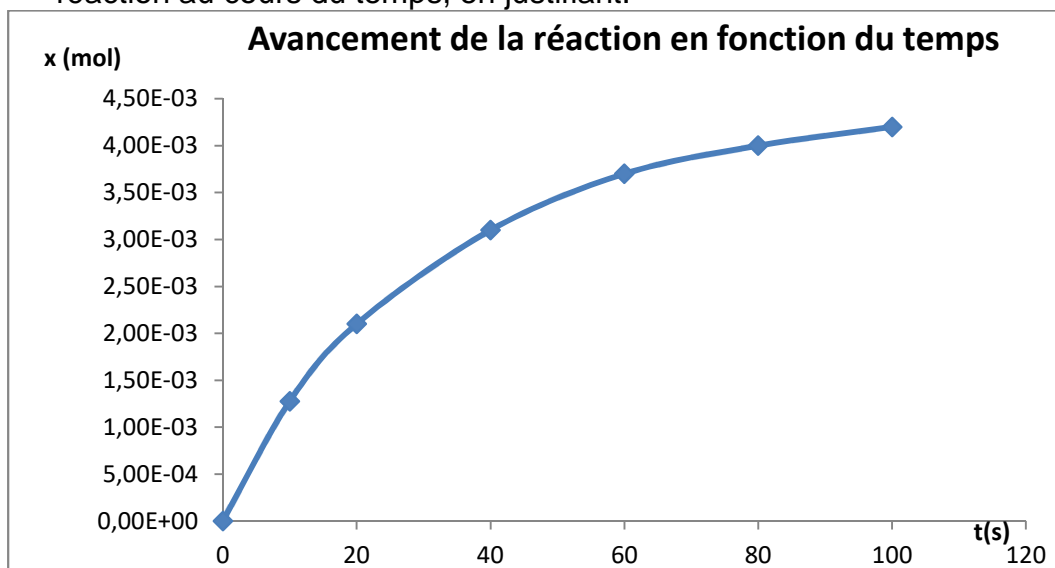
Pour réaliser ce suivi temporel de la réaction, il a fallu trouver la relation entre  $\frac{P}{P_0}$  et  $x$ .

20. En utilisant le tableau d'avancement, exprimer la quantité de matière totale de gaz  $n_G$  en fonction de  $n_0$  et de  $x$  avancement de la réaction.

21. En déduire, en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits, la relation suivante :

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$$

22. Utiliser la courbe ci-dessous pour indiquer comment évolue la vitesse volumique de la réaction au cours du temps, en justifiant.



23. Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et déterminer sa valeur à l'aide du graphe.

## Quatrième partie (16 points)

### Document 4 : les rejets industriels et les pluies acides

Le pH d'un lac situé à proximité d'une centrale thermique a été mesuré : **pH = 4,8**.

On soupçonne les pluies acides d'être responsables de cette valeur.

Les effluents gazeux produits par la centrale sont quasiment exempts d'oxydes de soufre car les combustibles utilisés ont été préalablement désulfurés.

Par contre, il peut y avoir fréquemment production d'oxydes d'azote gazeux.

Si ces oxydes sont rejetés dans l'atmosphère, il y a un risque de transformations en acide nitrique qui, par dissolution dans l'eau atmosphérique, provoque une forte acidification.

Les pluies constituées d'une eau ainsi acidifiée peuvent être néfastes sur la faune et la flore, mais aussi sur les bâtiments et édifices élaborés par les hommes.

Les eaux de pluies sont donc régulièrement collectées et testées afin d'estimer la quantité de rejets toxiques et d'éventuellement procéder à des ajustements dans le dispositif d'expulsion des effluents gazeux.

**Pour information, les normes de qualité de l'atmosphère concernant NO<sub>2</sub> (concentrations mesurées en ppm) : 0,22 ppm sur 1 heure ; 0,11 ppm sur 24 heures et 0,05 ppm sur 1 année.**

### A. Formation d'acide nitrique dans l'atmosphère

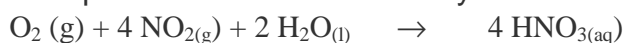
24. Ecrire les demi-équations d'oxydation ou de réduction suivantes :

- Oxydation du monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>

- Oxydation du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> en acide nitrique HNO<sub>3</sub>.

- Réduction du dioxygène en eau

25. Montrer que l'équation de la réaction d'oxydation du dioxyde d'azote par le dioxygène est :



26. Suite à une forte expulsion de gaz de combustion, la concentration en NO<sub>2</sub> est mesurée à 10 ppm encore une heure après l'émission gazeuse.

Considérant que tout le NO<sub>2</sub> produit va réagir avec le dioxygène atmosphérique (représentant, on le rappelle, environ 20 % de l'atmosphère terrestre), peut-on négliger la fraction de dioxygène consommé ou, au contraire, doit-on s'attendre à une forte baisse de la concentration en dioxygène dans l'atmosphère à proximité de la centrale ?

**Donnée** : 1 ppm = 1 partie par (pour un) million (si  $\text{NO}_2$  est présent à la concentration  $x$  ppm, cela veut dire que  $x$  molécules de  $\text{NO}_2$  sont présentes parmi un million de molécules dans l'air) (la réponse pourra être justifiée sans calculs).

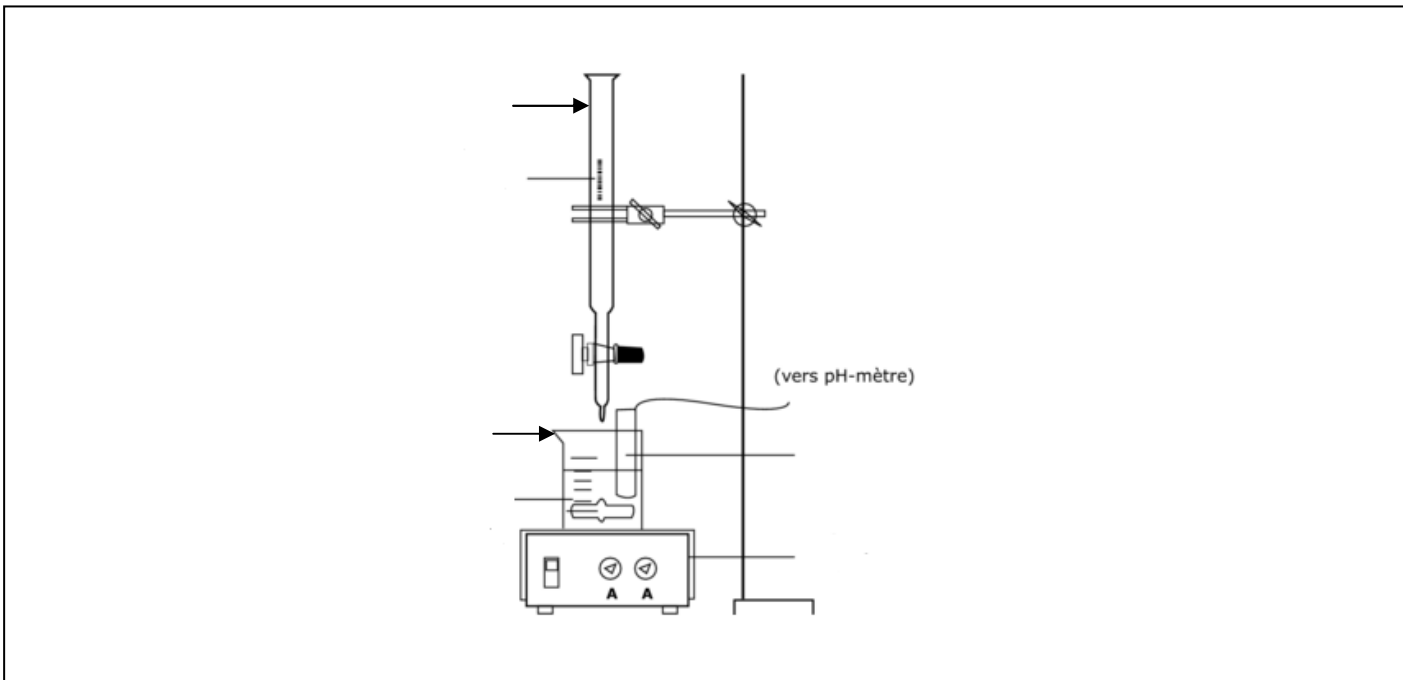
### B. La solution aqueuse d'acide nitrique

27. Ecrire l'équation de la réaction acido-basique de l'acide nitrique avec l'eau.

28. Le pH d'une solution A d'acide nitrique de concentration  $C_A = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et vaut  $\text{pH} = 2,7$ . Justifier que l'acide nitrique est un acide fort.

On dose 20,0 mL de la solution A par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

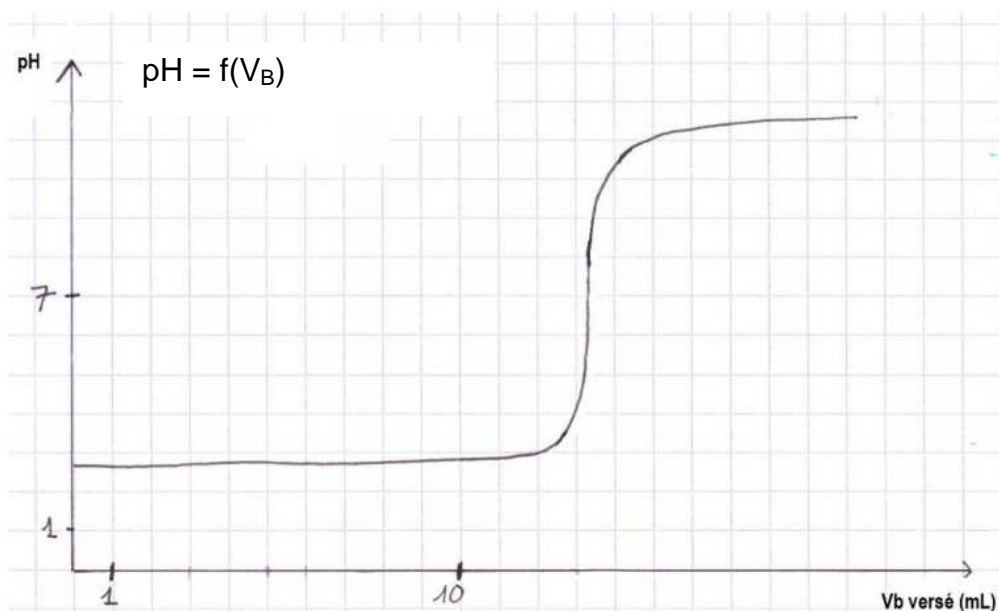
29. Légender le schéma ci-dessous.





30. Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever 20,0 mL de la solution A

La courbe  $\text{pH} = f(V_{\text{Bversé}})$  obtenue est représentée ci-dessous.



31. Ecrire l'équation de la réaction de dosage d'une solution d'acide nitrique par la solution de soude.

32. Indiquer les caractéristiques d'une réaction support d'un titrage.

33. Définir l'équivalence d'une réaction de dosage.

34. Prévoir le pH à l'équivalence sans utiliser le graphe.

35. En exploitant la courbe précédente, déterminer la concentration de l'acide nitrique dans la solution A.

36. Comparer votre résultat à la valeur théorique  $C_A = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### C. Etude de l'eau de pluie

#### Données :

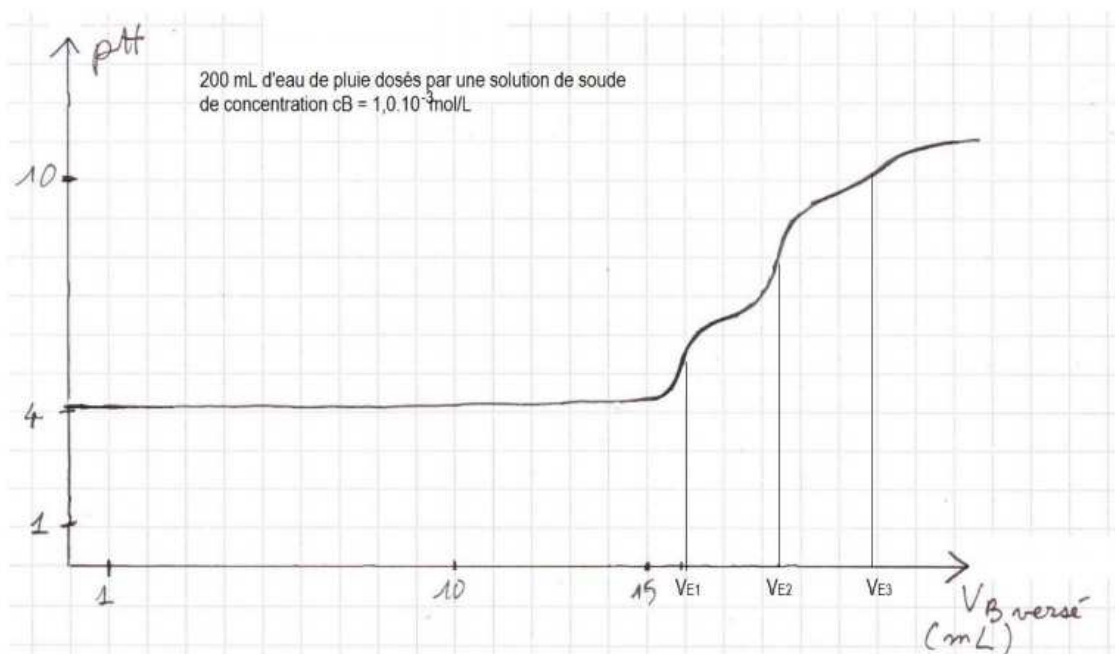
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$   $\text{p}K_{A1} = 6,4$ .

$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$   $\text{p}K_{A2} = 10,3$

**Le pH de l'eau de pluie étudié est estimé à l'aide de papier pH et vaut environ 4.**

On procède à un protocole de type dosage sur un échantillon d'eau de pluie selon le mode opératoire suivant :

- Prélèvement de 200,0 mL d'eau de pluie
  - Dosage par réaction avec une solution de soude de concentration  $C_B = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - On suit l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction de  $V_B$ , volume de soude versé.
- La courbe correspondante est représentée ci-dessous.



- Sur cette courbe sont détectés trois sauts de pH aux volumes versés :  
 $V_{E1} = 16 \text{ mL}$  ,  $V_{E2} = 18,4 \text{ mL}$  ,  $V_{E3} = 20,8 \text{ mL}$

37. Peut-on soupçonner l'eau de pluie testée de ne contenir que de l'acide nitrique ?

L'acidité d'une eau de pluie dite « propre » est due pour l'essentiel au dioxyde de carbone dissous.

Son pH est compris entre 5,0 et 5,6.

38. Justifier l'allure de la courbe obtenue précédemment.

### Cinquième partie (12,5 points)

#### Document 5 : désinfection de l'eau du robinet distribuée par les villes

Les stations de traitement des eaux des villes ont à assurer la potabilité de l'eau du robinet distribuée.

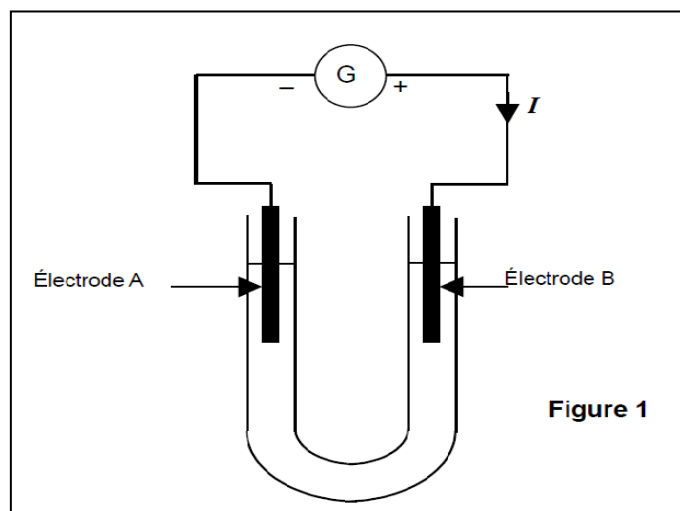
Pour cela, elles utilisent l'eau de javel. En effet, l'eau de Javel est un bon désinfectant.

L'eau de javel est une solution aqueuse constituée entre autres d'ions chlorure  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  et d'ions hypochlorite  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ .

Le chlore a des propriétés rémanentes, ce qui signifie que son action désinfectante est valable sur tout le long du réseau de distribution d'eau.

Industriellement, l'eau de Javel est obtenue en dissolvant du dichlore gazeux provenant d'une électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

On place dans un électrolyseur à membrane une solution de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ ) en milieu basique. On observe sur les électrodes une réaction d'oxydoréduction conduisant à la formation de gaz à chaque électrode. Le couple mis en jeu à l'anode est  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  et à la cathode le couple  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ .



39. Ecrire les demi-équations bilans intervenant à chaque électrode. *Attention, équilibrer les réactions en milieu basique.*

40. Quel rôle (oxydant ou réducteur) joue la molécule d'eau dans cette réaction ?

41. Ecrire l'équation bilan de la transformation totale ayant lieu dans l'électrolyseur.

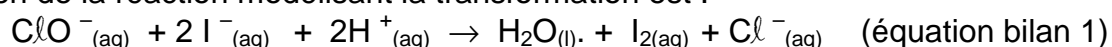
42. En vous aidant des demi-équations bilans et de la circulation des électrons dans un circuit électrique, associer à chaque électrode (A ou B) le gaz formé.

43. Du dihydrogène est libéré lors de cette transformation. Comment identifier le dihydrogène produit ?

### Dosage d'une eau de Javel

Pour vérifier l'indication portée sur une bouteille commerciale d'eau de Javel, on réalise un titrage. Le principe de manipulation est le suivant :

- On ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu de solution d'eau de Javel.
- Les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  oxydent en milieu acide les ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ .
- L'équation de la réaction modélisant la transformation est :



- On considérera cette réaction comme totale.
- Le diiode formé appartenant au couple  $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$  est titré par les ions thiosulfate, réducteurs du couple  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ . On en déduit alors la quantité d'ions hypochlorite, puis le degré chlorométrique.

## Mode opératoire

44. L'eau de Javel commerciale étant trop concentrée, il faut d'abord effectuer une dilution au dixième pour obtenir 250,0 mL de solution diluée S. Décrire une méthode qui permet d'effectuer cette dilution. On précisera la verrerie nécessaire (noms et volumes).

45. Dans un erlenmeyer, on introduit dans cet ordre :  
 $V = 10,0$  mL de solution S;  
 $V' = 20$  mL de la solution d'iodure de potassium ( $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ )  
Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever le volume  $V'$  ?

## Titrage

À l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de formule ( $2 Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ ) de concentration molaire apportée  $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , on titre le diode formé.  
Le volume équivalent est  $V_{1E} = 5,0$  mL.

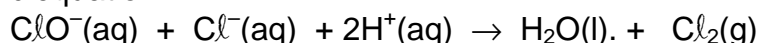
46. Écrire l'équation de la réaction de titrage, qui sera notée (2), entre le diode et les ions thiosulfate.

47. Dédurre des résultats du titrage la quantité de matière de diode présente dans le mélange réactionnel. Cette quantité de matière correspond aussi à la quantité produite lors de la réaction (1).

48. Calculer la quantité de matière d'ions hypochlorite initialement présents dans le prélèvement de volume V.

49. Déterminer la concentration en ions hypochlorite de la solution S, puis de la solution commerciale.

En milieu acide, l'eau de Javel subit une transformation totale représentée par la réaction d'équation :



Cette transformation permet de définir le degré chlorométrique. Celui-ci est égal au volume, exprimé en litres, de dichlore produit par un litre d'eau de Javel. Ce volume est mesuré à une température de 0°C sous une pression de 1,013 bar.

50. En utilisant l'équation donnée, calculer la quantité de matière de dichlore produite par un litre d'eau de Javel.

51. Le volume molaire d'un gaz parfait, dans les conditions de température et de pression citées dans le texte, vaut 22,4 L.mol<sup>-1</sup>.

En déduire le degré chlorométrique de l'eau de Javel commerciale utilisée.

52. La bouteille d'eau de javel indique 12° chl (12 degrés chlorométriques). Commenter en effectuant éventuellement un calcul d'erreur relative.

## Sixième partie (9 points)

### Document 6 : l'arôme de vanille utilisé dans les cantines collectives

Les collectivités locales doivent assurer un service de cantine collective, dans lesquelles on utilise des additifs alimentaires comme l'arôme de vanille, c'est-à-dire la vanilline.

Depuis plus d'un siècle, la vanilline est essentiellement produite artificiellement. La première étape de sa synthèse consiste à extraire l'eugénol du clou de girofle. Le clou de girofle est un bouton floral séché qui contient une grande quantité d'huile essentielle très riche en eugénol et en acétyleugénol.

#### Données :

Nom	Formule	Solubilité			Réaction acido basique avec l'ion hydroxyde
		Dans l'eau	Dans l'eau salée	Dans l'éther	
Eugénol	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ noté R-OH	Peu soluble	Insoluble	Très soluble	Oui
Ion eugénate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{O}^-)$ noté R-O <sup>-</sup>	Très soluble	Très soluble	insoluble	Non
Acétyleugénol	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OCOCH}_3)$	Peu soluble	Insoluble	Très soluble	Non
Chlorure de sodium	NaCl	Très soluble	-----	insoluble	Non

Densité de l'eau :  $d_{\text{eau}} = 1$

Éther : solvant organique non miscible à l'eau de densité  $d_E = 0,71$

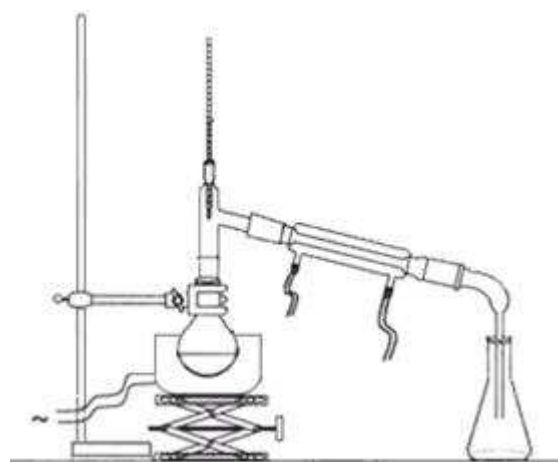
Couple acide / base : R-OH / R-O<sup>-</sup>

L'extraction de l'eugénol du clou de girofle nécessite plusieurs étapes.

#### **Première étape**

De la poudre de clou de girofle est introduite dans un ballon, avec 250 mL d'eau distillée et quelques grains de pierre ponce. Le ballon est ensuite placé dans le montage suivant :

53. Quel nom porte ce montage ?



54. Sur le schéma ci-dessus, indiquer par des flèches les entrée et sortie de l'eau dans le réfrigérant.

## Deuxième étape : le relargage

Le distillat obtenu est une émulsion d'huile essentielle du clou de girofle et d'eau. On y ajoute du chlorure de sodium solide. On agite jusqu'à dissolution complète du sel. On laisse décant.

55. Expliquer le principe de cette opération de relargage.

## Troisième étape : extraction liquide – liquide

Le mélange précédent est introduit dans une ampoule à décanter avec 30 mL d'éther. On agite et on laisse décanter.

56. Représenter l'ampoule à décanter ; indiquer les phases organique et aqueuse ; justifier la position des deux phases.

## Quatrième étape : séparation de l'eugénol et de l'acétylégénol

La phase organique récupérée à l'étape précédente contient un mélange d'eugénol et d'acétylégénol dans l'éther. Cette solution organique est à nouveau mise dans une ampoule à décanter, avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . On agite, on laisse décanter et on récupère la phase aqueuse.

La phase organique restante est lavée encore deux fois par la solution d'hydroxyde de sodium. Les phases aqueuses sont rassemblées dans un bécher propre.

57. En considérant les données physico-chimiques de l'acétylégénol, indiquer si l'acétylégénol se trouve dans la phase aqueuse ou la phase organique. Justifier.

58. Écrire l'équation chimique modélisant la transformation de l'eugénol  $\text{R-OH}$  en ion eugénate  $\text{R-O}^-$ .



Dans la phase aqueuse recueillie, on introduit une solution concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir un pH = 1.

59. Écrire les deux équations chimiques modélisant les transformations qui ont lieu dans le bécher.

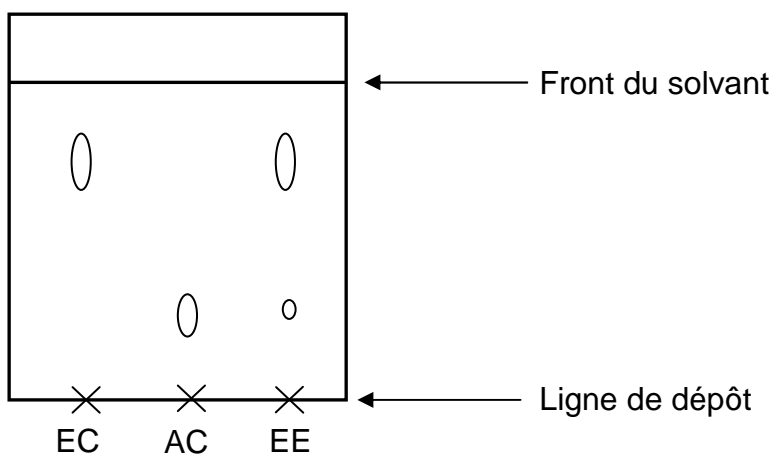
60. Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ?

61. Une nouvelle extraction liquide-liquide est réalisée avec l'éther, dans une ampoule à décanter. Quelle phase doit-on récupérer ? Pourquoi ?

### Identification de l'eugénol

Une analyse qualitative de l'eugénol extrait est réalisée par chromatographie sur couche mince.

On dépose, sur une plaque, une goutte d'eugénol commercial (EC), une goutte d'acétyleugénol commercial (AC) et une goutte d'eugénol extrait (EE). On observe, après élution et révélation, le chromatogramme ci-contre.



62. Interpréter en justifiant le chromatogramme obtenu.