



# OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE

34<sup>ème</sup> EDITION

Thème : « La chimie dans la ville »

## CORRECTION

**total de points : 59**

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 perdition 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, iodé 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 : <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O et <sup>18</sup>O.

1. Définir le terme « isotope ».

Deux isotopes ont le même nombre de protons mais pas le même nombre de neutrons. (1)

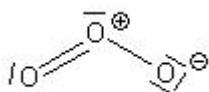
2. Donner la composition du noyau de l'isotope <sup>17</sup>O.

8 protons et 9 neutrons. (1) et 0 si les électrons sont donnés ?

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

8 protons donc 8 électrons car atome électriquement neutre : (K)<sup>2</sup> (L)<sup>6</sup> (1) juste pour (K)<sup>2</sup> (L)<sup>6</sup> sans justification, et 0,5 si écrit n'importe comment genre 2K6L, K2L6.....?

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



(1 même si linéaire car géométrie non exigée en Lewis)

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

Cette molécule est coudée puisque l'atome central d'oxygène, relié à deux autres atomes, porte un doublet non liant, ce qui repousse les doublets liants. (0,5)

Cette molécule porte des charges partielles et comme elle est coudée, le barycentre des charges positives n'est pas confondu avec celui des charges négatives, elle est donc polaire.. (0,5)

Les températures d'ébullition de O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> sont très différentes.

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

L'ébullition est le passage de l'état liquide à l'état gazeux. (1) même si juste dit liquide/gaz

7. Justifier cette différence.

La température d'ébullition est liée aux liaisons de Van der Waals qui sont plus importantes quand la molécule est plus grosse. Ici O<sub>3</sub> est plus gros que O<sub>2</sub>. Il va donc falloir chauffer à plus haute température O<sub>3</sub> pour pouvoir briser toutes ses liaisons de Van der Waals. (1)  
(Ou : O<sub>3</sub> est polaire alors que O<sub>2</sub> ne l'est pas. Dans le premier cas les interactions intermoléculaires de Wan der Vaals sont plus importantes la température d'ébullition est plus élevée pour rompre ces liaisons plus fortes. )

8. Les valeurs expérimentales des températures d'ébullition pour ces deux molécules sont 90 et 161 K.

O<sub>2</sub> : 90 K      et      O<sub>3</sub> 161 K (0,5)

## Deuxième partie (7 points)

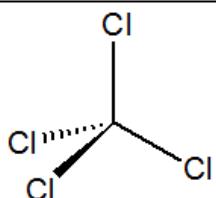
9. A quelle famille appartiennent l'élément chlore, brome, iodé et fluor ?

Famille des halogènes (0,5)

10. Par analogie avec le méthane CH<sub>4</sub>, quelle est la géométrie du tétrachlorométhane CCl<sub>4</sub>.

Cette molécule est tétraédrique. (1)

11. Donnez sa représentation de CRAM.

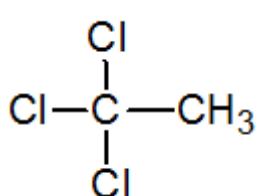


(1) mais 0 si pointillés et triangle pleins pas côté à côté ou 0,5 si angle 90 entre les 2 liaisons du plan

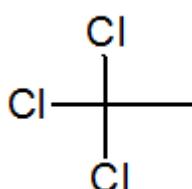
12. Cette molécule est-elle chirale ou achirale ? Justifier.

Cette molécule est achirale car elle est superposable à son image dans un miroir plan . (1)  
(Ou : Cette molécule est achirale car elle possède un plan de symétrie ou car le C est lié à 4 mêmes atomes)

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



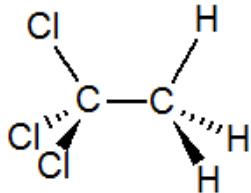
(0,5)



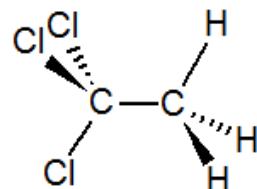
(0,5)

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

éclipsé (0,5)



décalé (0,5)

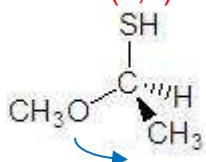


15. Préciser lequel des deux conformères précédents est le plus stable.

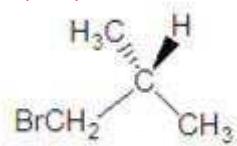
C'est la conformation décalée qui est la plus stable . (0,5)

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).

configuration S (0,5)



pas de configuration R ou S (0,5) molécule chirale



### 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.

À  $t = 0$ , 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 solution :  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$

La vitesse volumique est alors en mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

### Données :

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

Équation d'état des gaz parfaits :  $PV = n_G RT$ ,  $n_G$  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 (m<sup>3</sup>),  $n_G$  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  
 $n_0 = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

$$P_0 V_0 = n_0 \cdot R \cdot T$$

donc  $n_0 = \frac{P_0 V_0}{R \cdot T}$  (0,25 même sans les indices 0) donc

$$n_0 = (4,638 \cdot 10^4 \times 0,50 \cdot 10^{-3}) / (8,31 \times 318) \quad (0,25)$$

$$n_0 = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol CQFD} \quad (0,5 \text{ et -0,25 si unité oubliée})$$

18. Compléter littéralement le tableau d'avancement de la transformation chimique étudiée. (1 et seulement 0,5 si pas littéral car c'est demandé « littéralement »)

| 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          | $n_0$  | 0                     | 0               |                   |
| Intermédiaire           | $x$        | $n_0 - 2x$                                       | $4x$                  | $x$             |                   |

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

$\text{N}_2\text{O}_5$  étant le seul réactif, il est limitant,  
donc  $n_0 - 2x_{\max} = 0$  donc  $x_{\max} = n_0/2 = 8,8 \cdot 10^{-3} / 2 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  (1 et -0,25 si unité oubliée)

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.

Toutes les espèces sont gazeuses donc il faut additionner toutes les quantités de matière :

$$n_G = n(\text{NO}_2) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_5)$$

$$n_G = 4x + x + n_0 - 2x$$

$$n_G = 3x + n_0 \quad (1)$$

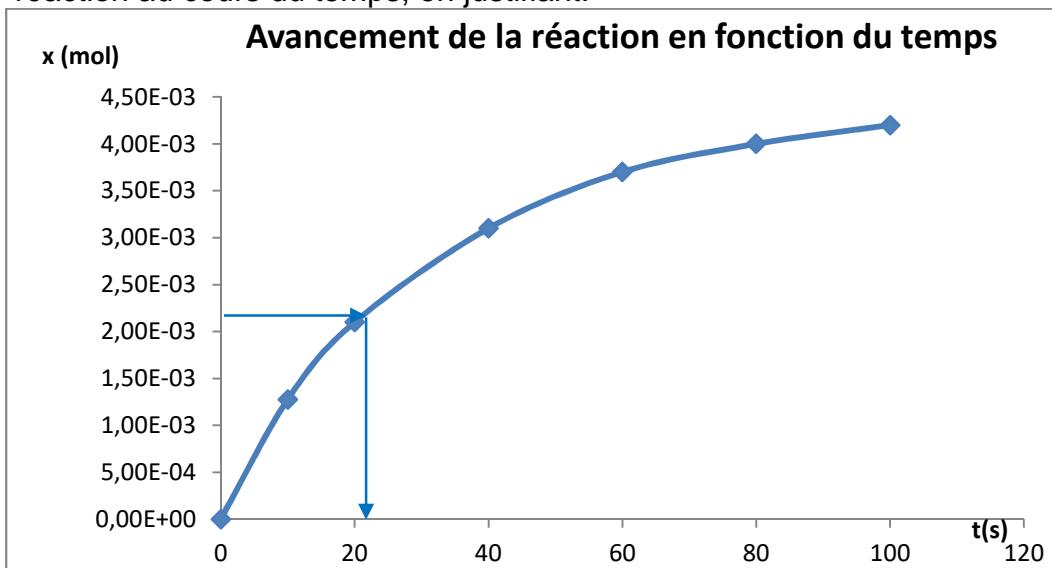
21. En déduire, en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits, la relation suivante :

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

$$P = \frac{n_G \cdot R \cdot T}{V} \text{ et } P_0 = \frac{n_0 \cdot R \cdot T}{V} \text{ donc } \frac{P}{P_0} = \frac{n_G \cdot R \cdot T}{V} \times \frac{V}{n_0 \cdot R \cdot T}$$

$$\frac{P}{P_0} = \frac{n_G}{n_0} = \frac{3x + n_0}{n_0} = 1 + \frac{3x}{n_0} \quad (1)$$

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



Comme la vitesse volumique de réaction  $v$  est la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction, c'est le coefficient directeur de la tangente à chaque instant de la courbe ci-dessus : on voit que les tangentes ont un coefficient directeur de + en + petit, donc la vitesse volumique diminue au cours du temps. (1)

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

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant a disparu (ou la durée au bout de laquelle on est à la moitié de l'avancement final). (0,25)

Ou : durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale (0,25)

$$x_{t_{1/2}} = \frac{x_{max}}{2} = 4,4 \cdot 10^{-3} / 2 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (0,25) \text{ et par lecture graphique (0,25 pour le tracé)}$$

$$t_{1/2} \sim 22 \text{ s} \quad (0,25 \text{ toute réponse cohérente avec tracé acceptée})$$

## 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.**

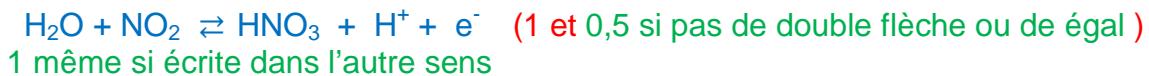
#### A. Formation d'acide nitrique dans l'atmosphère

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>



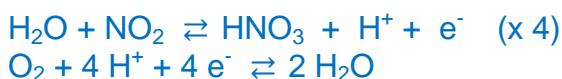
- Oxydation du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> en acide nitrique HNO<sub>3</sub>.



- 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).

On sait que  $\text{NO}_2$  mesuré est à 10 ppm, soit 10 molécules de  $\text{NO}_2$  parmi  $10^6$  molécules d'air. Comme il y a 20% d' $\text{O}_2$  dans l'air, on a 10 molécules  $\text{NO}_2$  dans  $0,2 \cdot 10^6$  molécules de  $\text{O}_2$ . (0,25)

La réaction  $4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4 \text{HNO}_3(\text{aq})$  donne  $\frac{n(\text{NO}_2)}{4} = n(\text{O}_2)$  (0,25) donc elle consomme  $10/4 = 2,5$  molécules d' $\text{O}_2$ . fraction d' $\text{O}_2$  consommée :  $\frac{\text{molécules O}_2 \text{ consommées}}{\text{molécules O}_2 \text{ totales}} = 2,5 / 0,2 \cdot 10^6 = 1,25 \cdot 10^{-5}$  (0,25) qui est une fraction négligeable donc pas de baisse de concentration en  $\text{O}_2$ . (0,25)

## B. La solution aqueuse d'acide nitrique

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



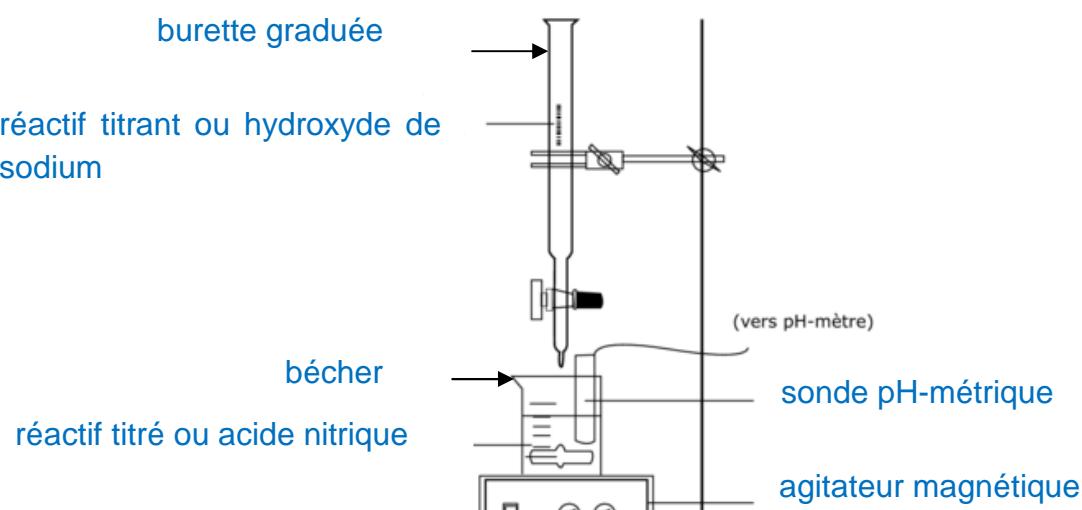
28. Le pH d'une solution A d'acide nitrique de concentration  $C_A = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et vaut  $\text{pH} = 2,7$ . Justifier que l'acide nitrique est un acide fort.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,7} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On remarque que  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_A$  donc tout l'acide a été dissocié, c'est une réaction totale, l'acide nitrique est un acide fort. (1) (0,25 pour dire acide fort si réaction totale avec eau)

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

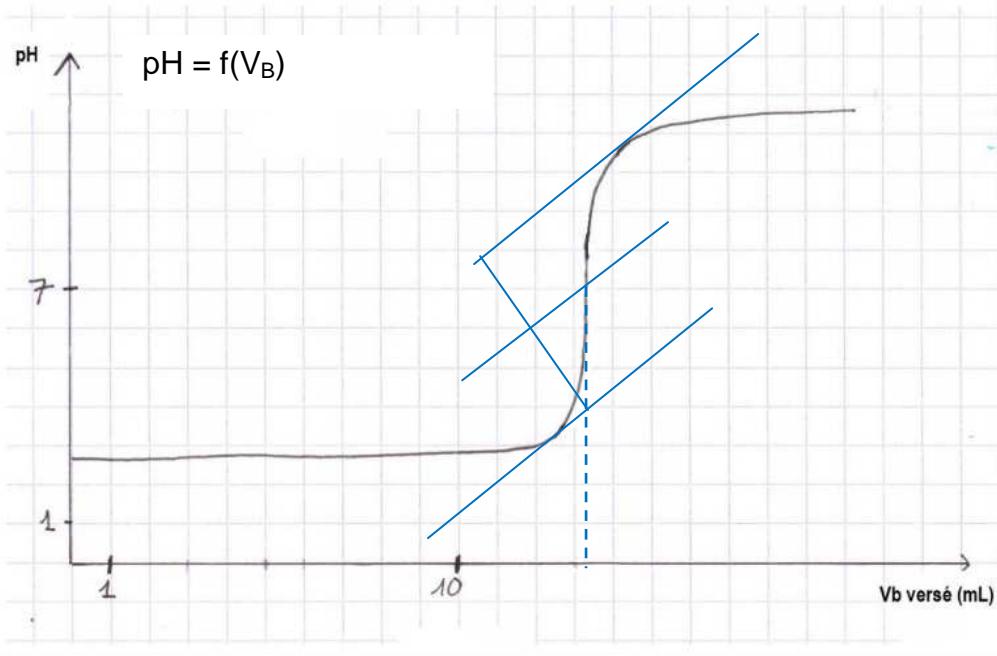
29. Légender le schéma ci-dessous. (1 et -0,25 par erreur ou manquant)



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

pipette jaugée de 20 mL (0,5 même si volume 20 mL non rappelé et même si graduée à la place de jaugée ?)

La courbe  $\text{pH} = f(V_B \text{ versé})$  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.

La réaction doit être rapide, unique et totale (1 et 0,5 si 2 caractéristiques sur 3, 0,25 si une seule)

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

À l'équivalence, les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stoechiométriques de l'équation de titrage (1)

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

Comme il s'agit du dosage d'un acide fort par une base forte, le pH à l'équivalence est 7.  
OU :Comme la réaction est totale et qu'elle produit de l'eau, le pH à l'équivalence est celui d'une solution d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  qui n'ont pas de caractère acide ou basique donc  $\text{pH} = 7$ . (1 et 0 si juste  $\text{pH}=7$  sans aucune justification, OK ?)

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

D'après le tracé des tangentes parallèles (0,25 pour tracé), on lit  $V_E \sim 13 \text{ mL}$  (0,25)

(avec une règle de trois  $10 \text{ mL} \rightarrow 5,1 \text{ cm}$  donc  $6,8 \text{ cm} \rightarrow 13,3 \text{ mL}$ )

D'après l'équation  $\text{H}_3\text{O}^{\text{(aq)}} + \text{HO}^{\text{(aq)}} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}^{\text{(l)}}$   $n_A = n_B$  (avec A l'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$  et B la base  $\text{HO}^-$ )

$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$  donc  $C_A = C_B \cdot V_E / V_A$  (0,25) =  $3,0 \cdot 10^{-3} \times 13 / 20,0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (0,25)

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

C'est le même résultat. (0,5)

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

**Données :**

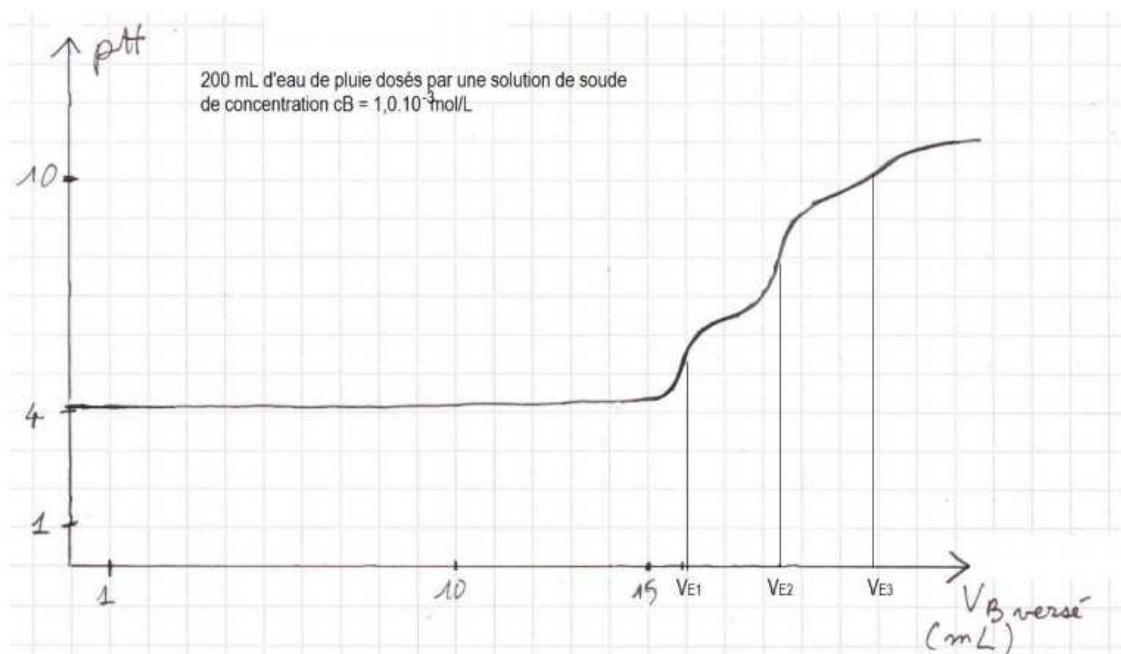
$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^- \quad pK_{A1} = 6,4$ .

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

**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 ?

Non car s'il n'y avait qu'un acide, il n'y aurait qu'un saut de pH. (1)

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.

Le pH de l'eau de pluie étant compris entre 5,0 et 5,6, c'est  $\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}$  l'espèce prédominante. (0,25)

Le titrage par la soude va donc titrer trois acides :  $\text{HNO}_3$  qui se transforme en  $\text{NO}_3^-$  sa base conjuguée ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  qui se transforme en sa base conjuguée  $\text{HCO}_3^-$ , puis  $\text{HCO}_3^-$  qui se comporte comme un acide et se transforme en sa base conjuguée  $\text{CO}_3^{2-}$ . (0,75 pour donner les 3 acides, même sans détails )

## 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  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ .

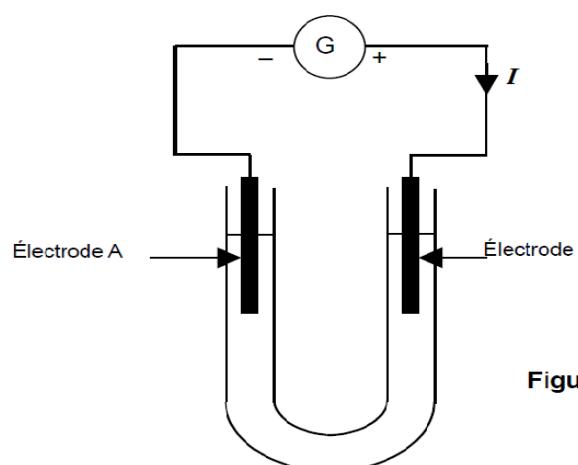


Figure 1

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

anode  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  : oxydation  $2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$  (0,25 même si écrite dans l'autre sens)

cathode  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{H}_{2(\text{g})}$  :  $2 \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (0,25)

donc en milieu basique  $2 \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HO}^-$

soit  $2 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$  (0,5 ou 0,75 si équation basique directement sans passer par celle en milieu acide)

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

$\text{H}_2\text{O}$  joue le rôle d'oxydant (0,5)

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



soit  $2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Cl}_2_{(\text{g})} + \text{H}_2_{(\text{g})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})}$  (1 - 0,25 si états manquants et - 0,25 si double flèche)

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.

électrode A reliée au pôle – du géné donc arrivée d' $\text{e}^-$  en A

donc c'est  $2 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$  qui se produit donc dégagement de  $\text{H}_2$

électrode B départ d' $\text{e}^-$  donc c'est la formation de  $\text{Cl}_2$  (1)

(Ou 0,5 point si raisonnement sans les électrons « L'anode est reliée à la borne + du générateur il s'y produit une oxydation donc production de  $\text{Cl}_2$ . C'est l'électrode B. A l'électrode A du  $\text{H}_2$  est produit. » )

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

$\text{H}_2$  détone en présence d'une flamme (0,5)

## 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).

On préleve 25,0 mL d'eau de javel avec une pipette jaugée de 25,0 mL.

On les met dans une fiole jaugée de 250 mL.

On ajoute de l'eau distillée jusqu'aux 2/3 (ou ¾). On bouche on agite.

On remplit d'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en finissant à la pipette simple.

On bouche on agite pour homogénéiser. (1 et 0,75 si oubli agitation aux 2/3)

45. Dans un erlenmeyer, on introduit dans cet ordre :

$V = 10,0 \text{ mL}$  de solution S;

$V' = 20 \text{ mL}$  de la solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})}$ )

Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever le volume  $V'$  ?

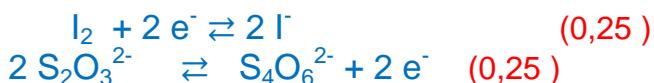
éprouvette graduée (0,5 et 0 si pipette proposée )

## Titrage

À l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de formule ( $2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire apportée  $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , on titre le diiode formé.

Le volume équivalent est  $V_{1E} = 5,0 \text{ mL}$ .

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



$\text{I}_2_{(\text{aq})} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{I}^-_{(\text{aq})} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}$  (0,5 même si états manquants mais -0,25 si double flèche car titrage donc totale) ou 1 point si équation écrite directement sans les ½ équations car non demandées dans l'énoncé , OK ?

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

D'après l'équation  $n(\text{I}_2) = \frac{n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} \quad (0,25)$

donc  $n(\text{I}_2) = \frac{C_1 \cdot V_{1E}}{2} \quad (0,25) = 0,20 \times 5,0 \cdot 10^{-3} / 2 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (0,5)$

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

D'après la réaction (1)  $\text{ClO}^-(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)} + \text{I}_2(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ,  
 $n(\text{I}_2) = n(\text{ClO}^-)$  et comme on sait que  $n(\text{I}_2) = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol,  
alors  $n(\text{ClO}^-) = 5,0 \cdot 10^{-4}$  mol (1 et 1 si réponse cohérente malgré calcul précédent faux)

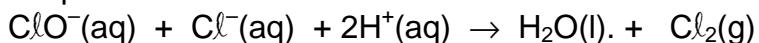
49. Déterminer la concentration en ions hypochlorite de la solution S, puis de la solution commerciale.

$$[\text{ClO}^-] = \frac{n(\text{ClO}^-)}{V_s} = 5,0 \cdot 10^{-4} / 10,0 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ pour la solution S (0,5)}$$

La solution S résultait d'une dilution au dixième donc

$$[\text{ClO}^-]_0 = 10 \times 5,0 \cdot 10^{-2} = 0,50 \text{ mol.L}^{-1} (0,5)$$

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.

D'après cette équation  $n(\text{Cl}_2) = n(\text{ClO}^-)$   
et comme  $[\text{ClO}^-]_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ , dans 1L de cette eau de javel, on a  $n(\text{ClO}^-) = 0,50 \text{ mol}$   
donc  $n(\text{Cl}_2) = 0,50 \text{ mol}$  (1)

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.

$$V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2) \times 22,4 = 0,50 \times 22,4 = 11,2 \text{ L} = 11 \text{ L}$$

Le degré chlorométrique est donc 11,2 °chl ou 11 °chl avec seulement 2 CS car 2 CS dans la quantité de matière (1)

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

écart relatif :  $(12-11)/12 = 0,083$  soit 8,3 % d'erreur inférieur à 10% donc mesure correcte  
ou  $(12 - 11,2)/12 = 0,067$  soit 6,7 % d'erreur même conclusion (1)

## 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            | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}-\text{CH}_3)-\text{OH}$<br>noté R-OH             | Peu soluble  | Insoluble        | Très soluble | Oui   |
| Ion eugénate       | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}-\text{CH}_3)\text{O}^-$<br>noté R-O <sup>-</sup> | Très soluble | Très soluble     | insoluble    | Non   |
| Acétyleugénol      | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}-\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$                      | 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>

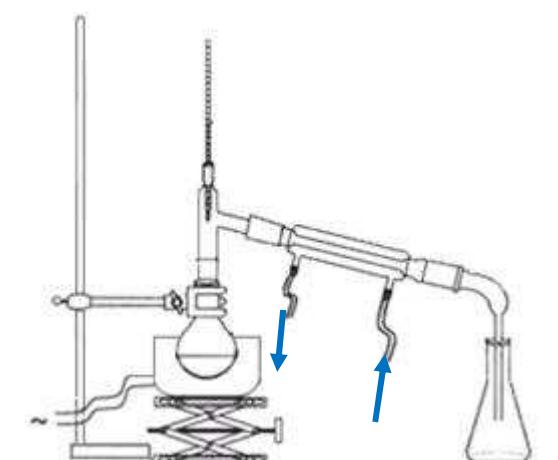
L'extraction de l'eugénol du clou de girofle nécessite plusieurs étapes.

### 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 ?

C'est un montage d'hydrodistillation. (0,5) et 0 pour distillation



54. Sur le schéma ci-dessus, indiquer par des flèches les entrée et sortie de l'eau dans le réfrigérant. (0,5)

## 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 décanter.

55. Expliquer le principe de cette opération de relargage.

L'eugénol et l'acétyleugénol, contenus dans l'huile essentielle du clou de girofle, sont peu solubles dans l'eau, ce qui explique la formation de l'émulsion. Cependant il peut en rester en faible quantité dans l'eau.

L'ajout de sel dans l'eau, diminue très fortement leur solubilité, on obtient alors deux phases bien distinctes permettant d'extraire totalement de la solution aqueuse l'huile essentielle.

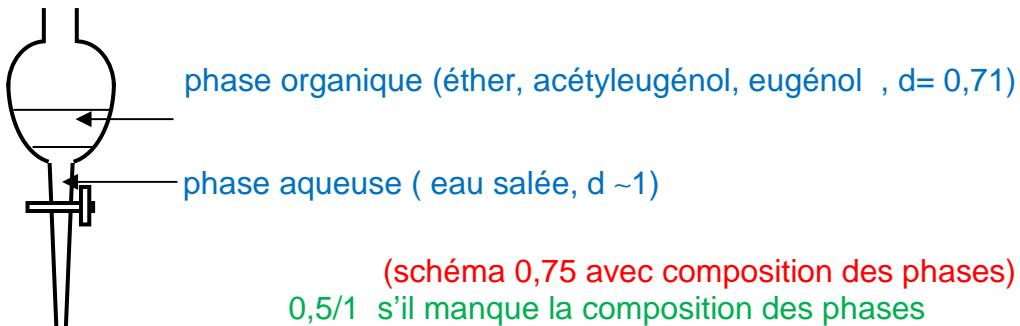
(1)

## 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.

La densité de l'eau salée est supérieure à celle de l'éther donc la phase aqueuse est en-dessous.  
(0,25 )



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

La phase organique récupérée à l'étape précédente contient un mélange d'eugénol et d'acétyleugénol 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 mol.L<sup>-1</sup>. 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 bêcher propre.

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

D'après les données, l'acétyleugénol n'a pas réagi avec les ions hydroxyde, est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'éther. Donc l'acétyleugénol se trouve dans la phase organique.

(1 et 0,75 s'il manque n'a pas réagi avec HO- et 0,25 si juste phase organique sans justification)

58. Écrire l'équation chimique modélisant la transformation de l'eugénol R-OH en ion eugénate R-O<sup>-</sup>.



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.

L'ion eugénate réagit avec les ions oxonium apportés par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, il se forme de l'eugénol :  $\text{R-O}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{R-OH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  (0,5)

L'excès d'ions hydroxyde réagit avec les ions oxonium apportés par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique :  $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$  (0,5)

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

L'acide chlorhydrique permet de transformer les ions eugénate contenus dans la phase aqueuse en eugénol (0,5)

Il permet également de consommer l'excès d'ions hydroxyde. (0,5)

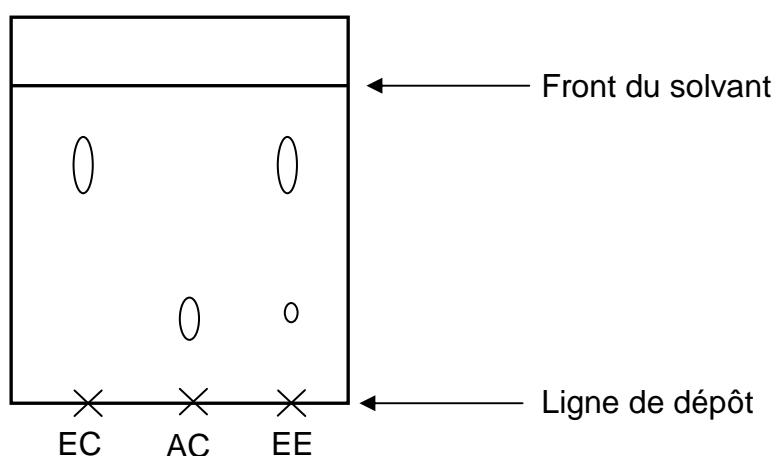
61. Une nouvelle extraction liquide-liquide est réalisée avec l'éther, dans une ampoule à décanter. Quelle phase doit-on récupérer ? Pourquoi ?

On veut récupérer de l'eugénol qui est très soluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau (0,5).  
On récupère donc la phase organique.. (0,5)

### 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.

On remarque que l'eugénol extrait (EE) présente deux tâches, il n'est pas pur :

- La plus large tache est située à la même hauteur que celle de l'eugénol commercial (EC).

On a bien extrait l'eugénol du clou de girofle.

- La plus petite tache est située à la même hauteur que celle de l'acétyleugénol commercial (AC) donc il contient aussi de l'acétyleugénol

La séparation de l'eugénol et de l'acétyleugénol n'a pas été totale. . (1 même si réponse simple comme « dans l'eugénol extrait il n'y a pas que de l'eugénol mais aussi de l'acétyleugénol »)