

Académie de Poitiers XXXIVèmes Olympiades Académiques « Chimie dans la Ville »

Mercredi 17 janvier 2018 – Durée 2h : 14h-16h

Toutes les réponses doivent être reportées sur les feuilles-réponse jointes sur lesquelles vous aurez reporté votre numéro d'anonymat.

CALENDRIER :

Les 20 premiers à l'issue de l'épreuve écrite passeront une épreuve pratique. Vous serez averti par votre professeur de sciences physiques de votre participation éventuelle à cette **épreuve de TP** qui aura lieu à l'IUT de Chimie de Poitiers le **7 février 2018** de 14h à 17h. Les 6 premiers passeront ensuite une **épreuve d'entretien** à l'IUT en **mars 2018** de 14h à 17h. (convocation par mail). Le lauréat académique ira représenter notre région au concours national à Paris les 4, 5 et 6 avril 2018.

Dans ce sujet, nous allons nous intéresser à la commercialisation d'une eau de Javel parfumée à la lavande.

Dans une première partie, nous devons vérifier la teneur en chlore actif de l'eau de Javel à commercialiser.

Dans une seconde partie, nous réfléchissons à son conditionnement : consignes d'utilisation et de conservation à observer, choix de la matière plastique.

Dans une troisième partie, nous étudierons enfin la synthèse de l'arôme.

Document 1 : L'eau de Javel

C'est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium et de chlorure de potassium ou de sodium, utilisée comme détersif, décolorant et antiseptique.

L'eau de Javel tient son nom d'un ancien village d'Ile-de-France, aujourd'hui un quartier de Paris, où se trouvait une usine de produits chimiques.

L'eau de Javel résulte de la dissolution de dichlore gazeux dans une solution d'hydroxyde de sodium ; en milieu basique se produit la réaction suivante : $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Partie A : Dosage d'une eau de Javel du commerce

Document 2 : Le bidon d'eau de Javel

Dans le commerce, on trouve des bidons de 2,0 L d'eau de Javel parfumée, sur lesquels sont portées les indications suivantes :

COMPOSITION : Désinfectants et produits algicides non destinés à l'application directe sur des êtres humains ou sur des animaux (TP2). Solution aqueuse d'hypochlorite de sodium à 2,6% de chlore actif. Contient entre autres ingrédients : parfums, hypochlorite de sodium (n°CAS 7681-59-2) à 2,6% (m/m)

Document 3 : Le pourcentage de chlore actif (%ca)

Le %ca correspond à la masse de dichlore nécessaire pour préparer 100 g d'eau de Javel selon la réaction :



Données :

La densité de l'eau de Javel est $d = 1,04$.

La masse volumique de l'eau est $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$

Masses molaires (g/mol) : O : 16,0 Cl : 35,5

On souhaite vérifier le pourcentage en chlore actif de l'eau de Javel d'un bidon entreposé dans le laboratoire d'un lycée. Pour cela on va doser les ions hypochlorites par la méthode de Bunsen qui comporte deux étapes.

A.1. Première étape

Dans un erlenmeyer, on verse :

- ✓ 10,0 mL de solution commerciale diluée 20 fois.
- ✓ 10 mL de solution d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ✓ 10 mL d'acide sulfurique 1,0 mol/L.
- ✓ une pointe de spatule de thiodène.

A.1.1. Indiquer la verrerie à utiliser pour préparer 100 mL de solution commerciale diluée 20 fois. Justifier votre réponse.

Dans cette première étape du dosage, on fait réagir les ions hypochlorites $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ avec des ions iodures en excès en présence d'ions $\text{H}^+(\text{aq})$ en excès, il se forme alors du diiode.

A.1.2. Ecrire l'équation de cette réaction sachant que les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont : $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$.

A.1.3. Compléter littéralement le tableau d'avancement de cette réaction. (**Sur la feuille réponse**).

La quantité de matière initiale d'ions hypochlorite sera notée $n_i(\text{ClO}^-)$ et celle de diiode formé sera notée $n_f(\text{I}_2)$.

Equation de la réaction			→		
Etat initial					
Au cours de la réaction					
Etat final					

A.1.4. Déduire du tableau d'avancement la relation entre la quantité de matière initiale d'ions hypochlorites $n_i(\text{ClO}^-)$ introduite et la quantité de matière de diiode formée $n_f(\text{I}_2)$.

A.2. Deuxième étape.

On dose par titrage le diiode formé lors de la première étape avec une solution de thiosulfate de sodium à la concentration $C_{\text{thio}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_E = 18,9 \text{ mL}$ de solution de thiosulfate de sodium versé.

A.2.1. Qu'appelle-t-on équivalence du dosage ?

A.2.2. Comment l'équivalence est-elle repérée ?

A.2.3. Ecrire l'équation de la réaction de titrage sachant que les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont :



A.2.4. Compléter le tableau d'avancement de la réaction à l'équivalence:

Equation de la réaction			→		
Etat initial					
Au cours de la réaction					
Etat final					

A.2.5. En déduire l'expression de la quantité de matière de diiode $n_f(\text{I}_2)$ formé en fonction de C_{thio} et V_E .

A.2.6. Déterminer la concentration C en ions hypochlorite de la solution diluée puis celle de la solution commerciale qu'on notera C_0 .

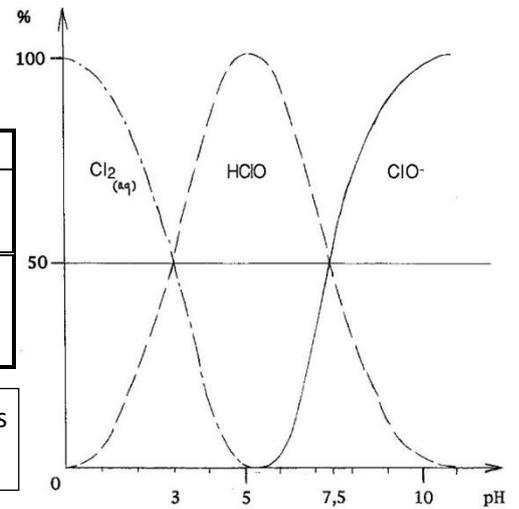
A.2.7. En déduire le pourcentage de chlore actif de cette solution commerciale et comparer aux données de l'étiquette.

Partie B : Etude du conditionnement

B-1 – L'ion hypochlorite, une base faible

	Dioxygène	Dichlore
Solubilité dans l'eau à 20 °C	8,3 mg.L ⁻¹	7,3 g.L ⁻¹
Propriétés	Gaz classé « extrêmement inflammable ».	Gaz jaune-vert. Il a une odeur suffocante très désagréable et est extrêmement toxique.

Document 4 : Rôle du pH sur la nature et la concentration des espèces chimiques présentes dans une eau de Javel.



B-1-1 Donner le couple acide-base auquel appartient l'ion hypochlorite ClO⁻.

B-1-2 Quel est le pKa de ce couple ? Justifier.

Le dioxyde de carbone présent dans l'air peut se dissoudre dans l'eau, se comportant comme un acide faible, (CO₂, H₂O) ou H₂CO₃. Il peut alors se dissocier en ion hydrogénocarbonate (pKa₁ = 6,35), qui lui-même peut se dissocier en ion carbonate (pKa₂ = 10,3).

B-1-3 Ecrire les 2 demi-équations acido-basiques correspondantes.

B-1-4 Tracer le diagramme de prédominance correspondant.

B-1-5 On ajoute de l'hydroxyde de sodium NaOH à l'eau de Javel, pour que les ions OH⁻ soient en excès et que le pH de l'eau de Javel reste basique : de 11,5 à 12,5. Justifier.

B-1-6 Certains produits ménagers comme les détartrants contiennent des espèces acides (acide chlorhydrique, éthanoïque ...) et ont un pH < 5.

B-1-6-1 Peut-on envisager leur mélange avec l'eau de Javel ? Justifier.

B-1-6-2 Calculer le volume de dichlore gazeux que peut libérer 1L d'eau de Javel à 2,6 % en chlore actif.

Données :

Le volume d'un gaz peut se calculer en utilisant la formule : $V = n \times V_m$

$d = 1,04$

$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

V : volume en litres ;
N : quantité de matière en moles ;
V_m : Volume molaire des gaz
A p_{atm} et 20°C : V_m = 24,0 L.mol⁻¹

B-2 L'ion hypochlorite, un oxydant puissant

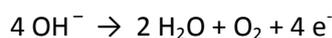
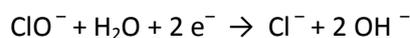
Donnée : Couples d'oxydo-réduction ClO⁻ / Cl⁻ et ClO₃⁻ / ClO⁻

B-2-1 Au-dessus de 40°C, se produit la dismutation du chlore des ions hypochlorites ClO⁻ en ions chlorures Cl⁻ et chlorates ClO₃⁻.

Ecrire la réaction de dismutation.

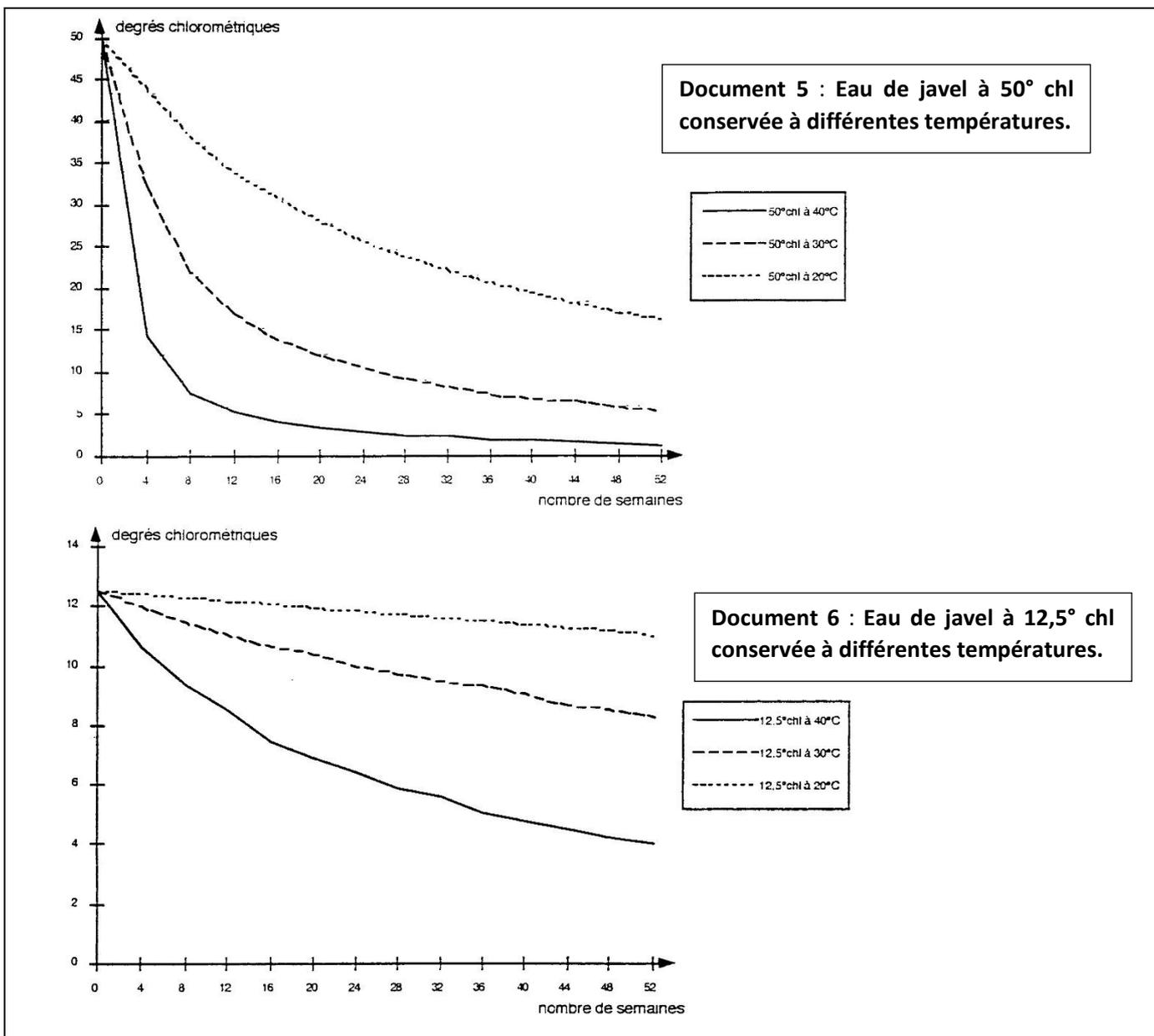
B-2-2 L'ion hypochlorite contenu dans l'eau de Javel est fortement oxydant et, en particulier, il est susceptible d'oxyder l'eau.

Les demi-équations électroniques mises en jeu, en milieu basique, sont les suivantes :



En déduire la réaction de réduction de l'ion hypochlorite par l'eau.

B-2-3 On s'intéresse maintenant à la cinétique de cette réaction. En vous appuyant sur les documents suivants :



B-2-3-1 Indiquer s'il s'agit d'une réaction lente ou rapide.

B-2-3-2 Citer 2 facteurs cinétiques et indiquer leur influence.

B-2-3-3 Si l'on estime qu'une eau de Javel est éventée lorsque son degré chlorométrique noté °chl a diminué de plus de 5%, estimer la durée de conservation de l'eau de Javel à 50° chl à 20°C.

B-2-3-4 L'oxydation de l'eau par l'ion hypochlorite peut être accélérée par la lumière (surtout les rayonnements UV) et par divers catalyseurs : les ions métalliques (du fer, cuivre, cobalt, nickel, plomb...).

Donner la définition d'un catalyseur.

B-3 Consignes d'utilisation et de conservation

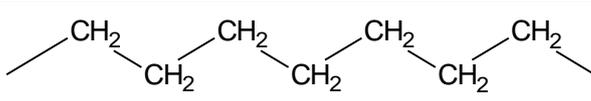
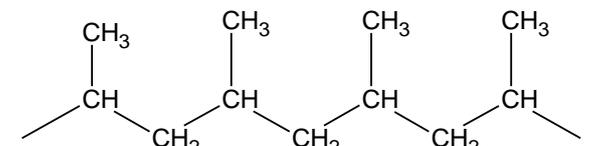
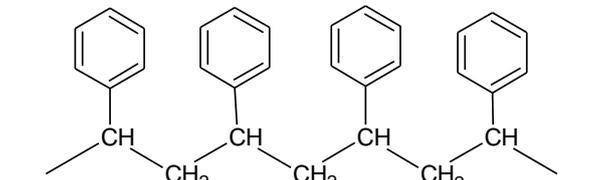
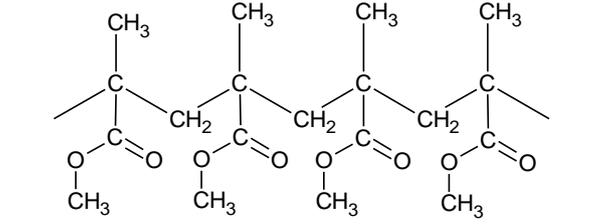
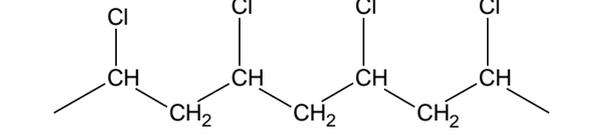
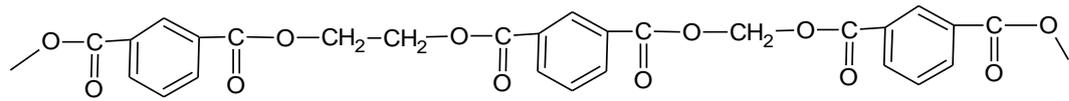
En vous appuyant sur les réponses aux questions précédentes, rédiger pour la future étiquette les rubriques :

B-3-1 Conservation et précaution d'emploi.

B-3-2 Comment utiliser l'eau de Javel.

B-4 Quelle matière plastique pour le flacon ?

Document 7 : Les différentes qualités des plastiques (d'après <http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/labospc/spip.php?article67>)

Matière plastique	Propriétés	Molécule
PE Polyéthylène	Souple et transparent (PEBD) ou rigide et opaque (PEHD). Très bonne résistance aux produits chimiques à température ambiante. Recyclable.	
PP Polypropylène	Résistance chimique identique à celle du plastique PE, mais il est plus sensible aux agents oxydants. Opaque. Peu recyclable.	
PS Polystyrène	Résistance chimique moyenne. Non recyclable.	
PMMA Polyméthacrylate de méthyle	Rigide et transparent. Bonne résistance aux acides inorganiques et aux bases, mais sensible à la plupart des solvants organiques. Recyclable.	
PVC Polychlorure de vinyle	Bonne inertie chimique, sauf aux solvants. Non recyclable.	
PET Polytéréphtalate d'éthylène	Transparent, bonne inertie chimique. Recyclable.	

B-4-1 Dans le cadre d'une démarche durable, quelle matière plastique est la plus adaptée pour réaliser les flacons qui contiendront l'eau de Javel ? Justifier.

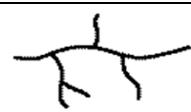
B-4-2 Donner la définition d'un polymère.

B-4-3 Entourer le motif sur le PET.

B-4-4 La majorité de ces polymères ont été obtenus par polyaddition, c'est à dire par réaction de monomères insaturés entre eux. Quel monomère est à l'origine du polyéthylène ? Donner sa formule semi-développée et le nommer.

B-4-5 Le PET a été obtenu par un autre type de réaction de polymérisation. La nommer.

Le tableau ci-dessous rassemble quelques informations sur le PEBD et le PEHD.

	PE-HD (Haute densité)	PE-BD (Basse Densité)
Structure Microscopique		
Propriétés mécaniques	Rigide – Très résistant	Souple - Déchirable
Masse molaire	M = 40 kg/mol,	M = 4 à 10 kg/mol,
Degré de polymérisation *	DP _n = 1 400	DP _n = 140 à 360

* degré de polymérisation, DP_n : valeur moyenne du nombre de motifs par chaîne.

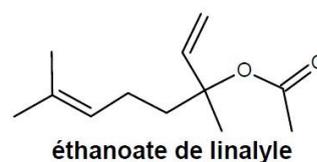
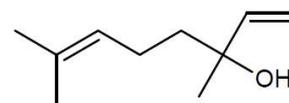
B-4-6 Quelle différence existe-t-il au niveau de la structure microscopique des 2 polymères ?

Partie C : Synthèse du linalol.

Le linalol et l'éthanoate de linalyle sont des composés odorants principalement utilisés pour les parfums, cosmétiques, savons, ...

Principales espèces chimiques présentes dans la lavande fine (*lavandula officinalis*) et du lavandin (*lavandula hybrida*), elles peuvent être extraites de ces fleurs par hydrodistillation.

Elles peuvent aussi être synthétisées. Le linalol est obtenu à partir de la propanone et l'éthanoate de linalyle est obtenu à partir du linalol.



C-1 Les molécules d'éthanoate de linalyle et de linalol

C-1-1 Sur les formules topologiques des molécule de linalol et d'éthanoate de linalyle, entourer le(s) groupe(s) caractéristique(s) et nommer la (ou les) famille(s) chimique(s) correspondante(s).

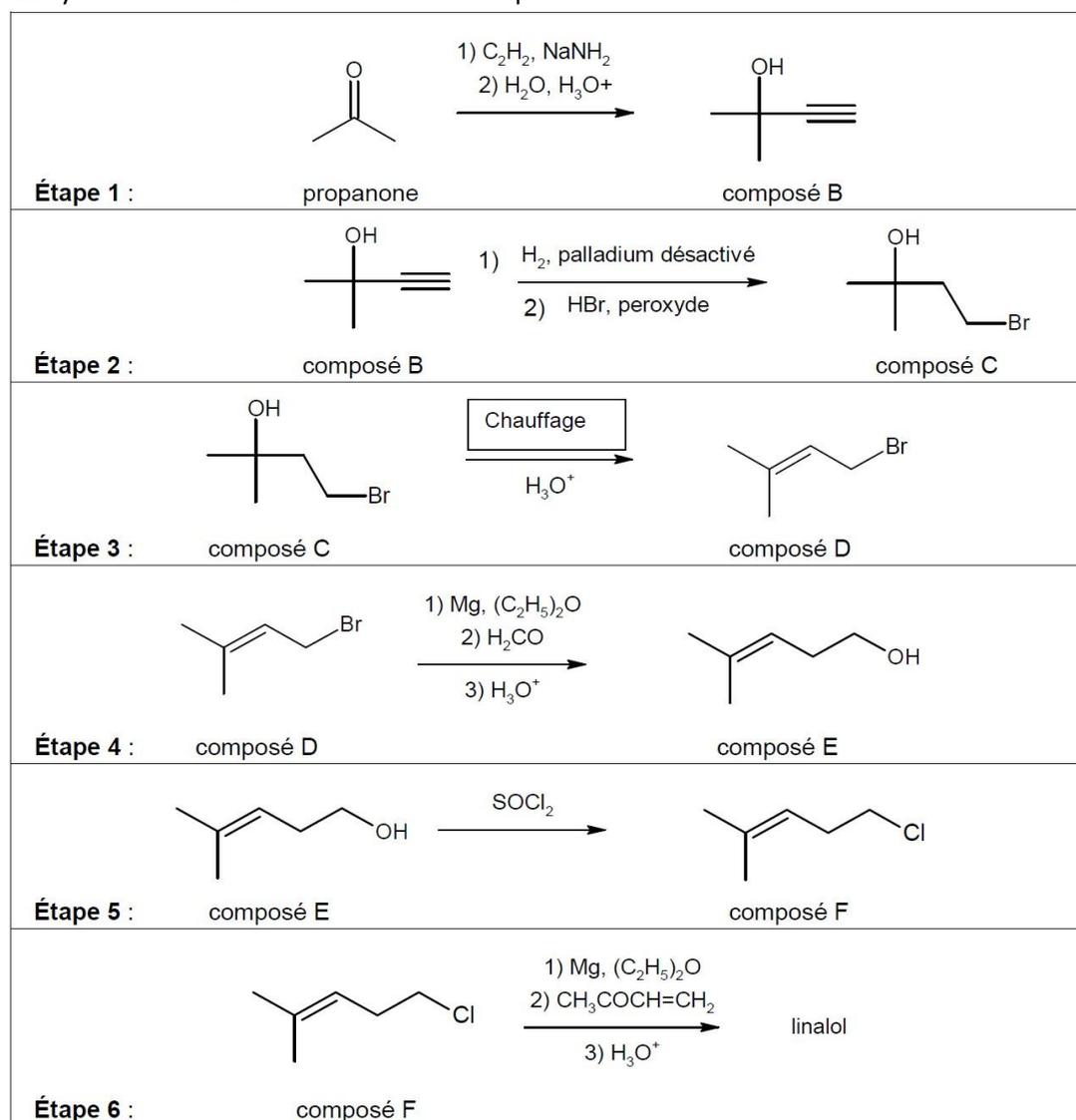
C-1-2 La molécule de linalol possède-t-elle des atomes de carbone asymétriques ? Justifier et les indiquer, à l'aide d'un astérisque, sur la formule topologique.

C-1-3 Comment nomme-t-on une telle molécule ? Quel type de stéréoisomérisie possède-t-elle ? Représenter les stéréo-isomères à l'aide d'une représentation de Cram.

C-1-4 La réaction de synthèse du linalol conduit à un mélange racémique. Expliquer le terme.

C-2 Synthèse du linalol

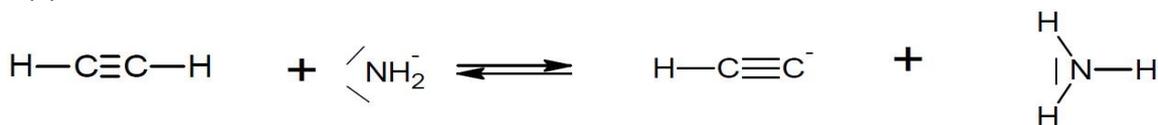
La synthèse du linalol s'effectue en six étapes décrites ci-dessous.



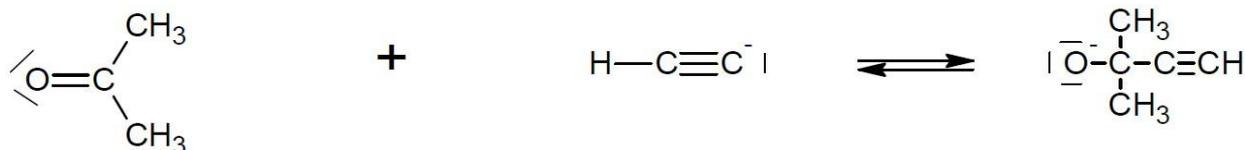
C-2-1 Associer aux étapes 3 et 5 de la synthèse une catégorie de réaction. Justifier.

C-2-2 Une partie du mécanisme réactionnel de l'étape 1 est donné ci-dessous. Compléter le mécanisme des sous-étapes (a) et (b) avec les flèches courbes et les doublets non liants.

Sous-étape (a) :



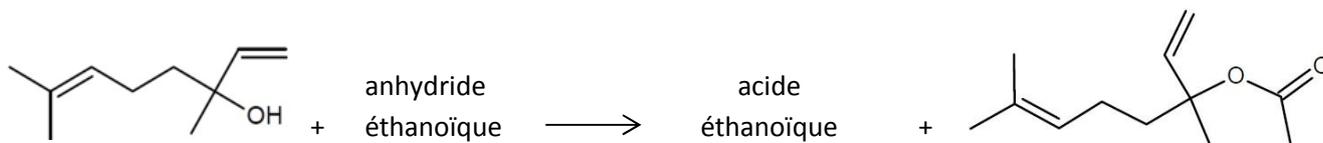
Sous-étape (b) :



C-3 Synthèse de l'éthanoate de linalyle

On se propose de synthétiser l'éthanoate de linalol à partir de linalol et d'anhydride éthanoïque.

La réaction de synthèse est la suivante :



Protocole :

- Dans un ballon de 250 mL bien sec, introduire 5,0 mL de linalol.
- Sous la hotte, ajouter 10 mL d'anhydride éthanoïque mesurés à l'éprouvette bien sèche. Ajouter également 3 grains de pierre ponce.
- Réaliser le montage à reflux.
- Chauffer à reflux pendant 40 minutes environ.

Après hydrolyse de l'excès d'anhydride éthanoïque et extraction, on recueille 4,75 mL d'éthanoate de linalyle.

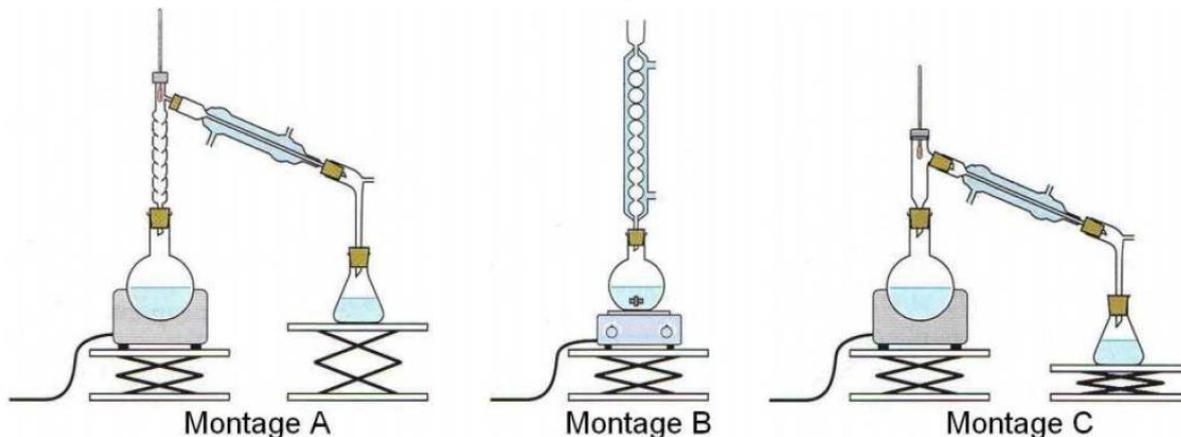
Données : Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Nom de l'espèce chimique	Éthanoate de linalyle	Linalol	Acide éthanoïque	Anhydride éthanoïque
Densité	0,89	0,87	1,05	1,08
Température d'ébullition (°C) sous pression atmosphérique	220	199	118	139
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	196	154	60	102
Pictogrammes de sécurité				

C-3-1 Indiquer les précautions à prendre lors de cette synthèse. Justifier.

C-3-2 Quel est le rôle d'un chauffage à reflux ?

C-3-3 Identifier le montage à reflux parmi les 3 montages proposés.

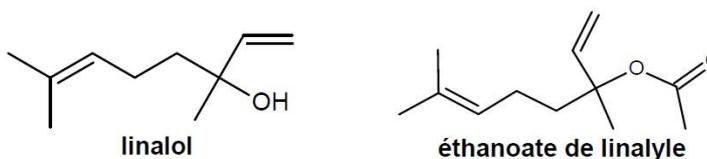


C-3-4 Montrer que le linalol est en défaut. Vous pouvez vous aider d'un tableau d'avancement.

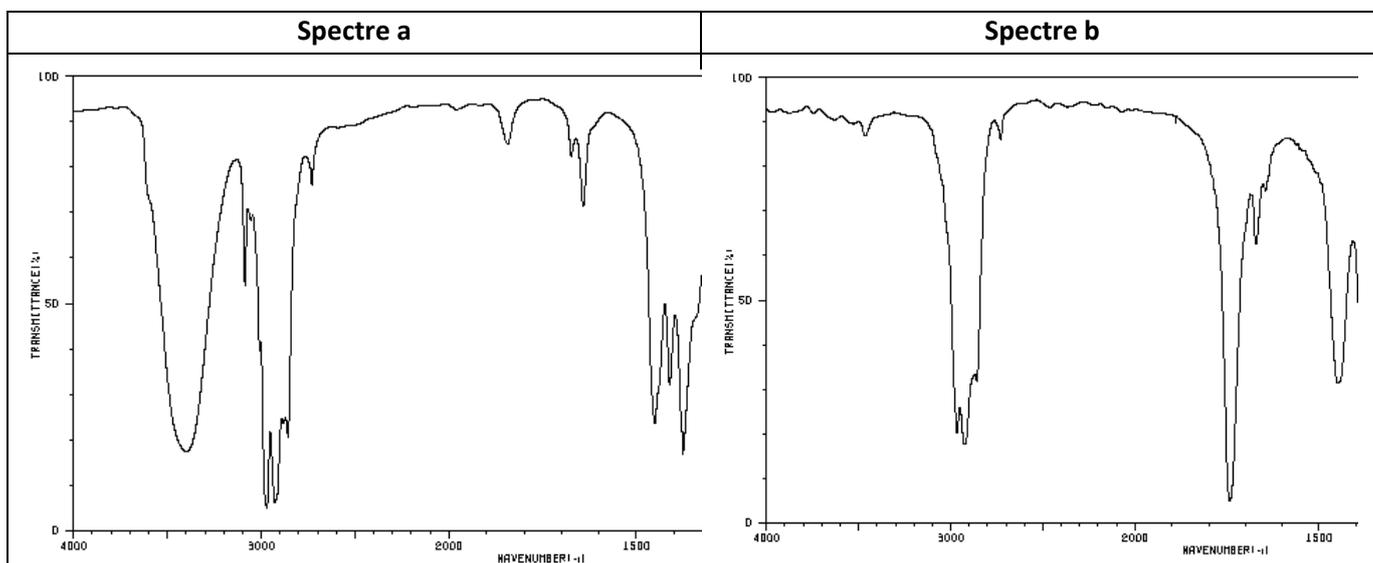
C-3-5 Quel est l'intérêt de prendre un excès d'anhydride éthanoïque ?

C-3-6 Déterminer le rendement de cette synthèse.

En fin de synthèse, on réalise les spectre IR et R.M.N. du proton du produit obtenu afin de s'assurer qu'il s'agit bien de l'éthanoate de linalyle.



C-3-7 Identifier, en vous justifiant, le spectre IR du linalol et celui du produit obtenu.



Extrait d'une table de données de spectroscopie I.R.

Liaison	O-H	N-H	C-H	C=O	C=C
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	3200 -3500	3100-3300	2900-3100	1700-1750	1620-1680

C-3-8 Quel(s) changement(s) (nombre et multiplicité des signaux, courbe d'intégration) va-t-on observer sur le spectre du produit obtenu par rapport à celui du linalol ?

FIN DE L'ÉPREUVE