

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2011¹1^{ère} épreuve -NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

R. CAHAY, R. FRANCOIS, J. FURNEMONT, C. HOUSIER, R. HULS,
M. HUSQUINET-PETIT, G. KAISIN, C. MALHERBE, R. MOUTON-LEJEUNE

410 élèves de sixième année se sont inscrits au niveau 2 pour présenter la première épreuve dans leur école, les copies étant corrigées par leur professeur. C'est une septantaine d'élèves inscrits en moins qu'en 2010 et il n'y a que 323 élèves qui ont réellement participé à l'épreuve. Il y a évidemment quelques explications à ces désistements : panne d'électricité à l'école, élèves malades ou en excursion mais cela n'explique pas tout !

L'épreuve était cotée sur 100 points et les élèves devaient répondre en 1h40 à 15 questions n'abordant ni l'oxydoréduction ni le pH. Les élèves pouvaient utiliser une machine à calculer non programmable et avaient à leur disposition les valeurs de quelques constantes ainsi qu'un tableau périodique.

La moyenne obtenue a été de 50,8 % soit une moyenne comparable à celle obtenue en 2010 (50,2 %) et 2009 (52,47%). Cela reste encore trop faible avec un nombre de questions limité à 15.

Les moyennes obtenues aux différentes questions ont été les suivantes :

n°Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
Maximum	5	5	6	7	6	6	6	9	8	6	10	7	6	6	7	100
Moyenne	3,71	4,67	1,76	4,09	2,28	3,17	3,76	5,64	5,00	1,65	4,51	3,64	1,13	3,51	2,28	50,78
%	74,2	93,4	29,3	58,4	38,0	52,8	62,6	62,7	62,5	27,5	45,0	52,0	18,8	58,5	32,6	50,8

99 élèves ayant obtenu plus de 60 % plus les 14 lauréats de 5^{ème} en 2010 ont été invités à présenter la deuxième épreuve ; 81 élèves se sont présentés.

L'examen des résultats à la première épreuve appelle les commentaires suivants.

Seules les deux questions Q2 / 93,4 % (synthèse du carbonate de sodium) et Q1 / 74,2 % (états d'agrégation) ont été bien réussies. Trois questions Q7 / 62,6 % (dissociation dans l'eau), Q9 / 62,5 % (équilibres) et Q8 / 62,5 % (déplacement d'équilibre) ont obtenu plus de 60 %. Quatre questions Q4 / 58,4 % (préparation d'une solution analytique), Q14 / 58,5 % (fonctions organiques et dissociation), Q6 / 52,8 % (cinétique) et Q12 / 52,0 % (économie d'atomes et chimie verte) ont obtenu un peu plus de la moitié de points. Les autres questions ont obtenu un « mauvais » score : Q11 / 45,0% (géométrie et polarité des molécules), Q5 / 38,0 % (thermochimie, cycle de Hess, combustion), Q15 / 32,6 % (températures d'ébullition de composés organiques), Q3 / 30,0 % (connaissances générales : masse molaire, formes acide/base conjugués, loi des gaz), Q10 / 27,5 % (titrage acide-base). Une question Q13 / 18,8 % (réactions organiques ; polymérisation) a obtenu un très mauvais score.

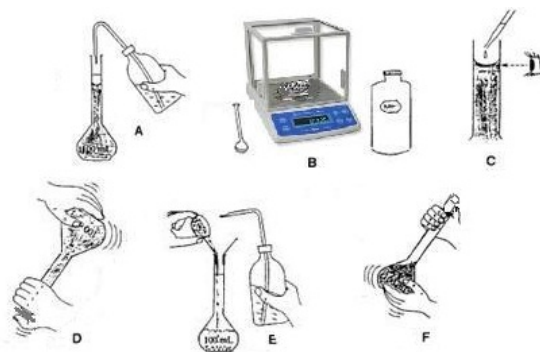
Parmi les enseignements à tirer de l'analyse des réponses, on peut citer la difficulté à tirer des informations à partir d'un texte assez long qui fournit une partie de la réponse ; certaines matières ne semblent pas vues dans une partie des établissements : cycle de Hess, polymérisation.

Nous remercions sincèrement les professeurs qui ont corrigé cette épreuve dans leur école et contribué au succès de cette Olympiade.

¹ Organisée par l'Association des Chimistes de l'Université de Liège (ACLg) avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Région Bruxelloise ; la Communauté Germanophone de Belgique ; les Universités francophones ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon S.A. ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; essencia Wallonie ; essencia Bruxelles ; le Fonds de Formation des Employés de l'Industrie chimique ; Belgochlor ; la Société Royale de Chimie ; l'Association des Scientifiques sortis de l'Université libre de Bruxelles (AScBr) ; l'Association des Chimistes sortis de l'Université catholique de Louvain (ACL) et le Centre de Didactique des Sciences de l'Université de Mons-Hainaut.

QUESTION IV (7 points) Manipulation de chimie analytique

On doit préparer 100 mL d'une solution aqueuse de dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$, à la concentration de 0,1 mol/L.



a) Noter dans le tableau ci-dessous les lettres correspondant aux illustrations ci-dessus dans l'ordre chronologique des 6 opérations à accomplir pour préparer la solution par dissolution de dichromate de potassium solide :

1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 :

b) Déterminer la masse de dichromate de potassium nécessaire pour préparer la solution demandée :

c) Le ballon jaugé doit-il avoir été séché après rinçage à l'eau distillée, lorsqu'on commence la préparation ? OUI/NON (*Entourer la bonne réponse*)

d) Le ballon jaugé peut-il être remplacé par une éprouvette graduée ? OUI/NON
(*Entourer la bonne réponse*)

QUESTION V (6 points) Thermochimie³

La chaleur de formation du propane gazeux à partir du carbone (graphite) et du dihydrogène ne peut être déterminée expérimentalement. Il est possible de la calculer à partir des chaleurs de combustion complète du propane gazeux (- 2220 kJ/mol), du dihydrogène gazeux (- 286 kJ/mol) et du carbone graphite (- 393,5 kJ/mol). Ecrire les équations pondérées des 4 réactions concernées et calculer la valeur de la chaleur de formation du propane.

- Combustion du propane :
- Combustion du dihydrogène :
- Combustion du C_{graphite} :
- Formation du propane :
- Chaleur de formation du propane :

QUESTION VI (6 points) Cinétique

Les données du tableau ci-dessous montrent l'évolution, au cours du temps, de la concentration en peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) lors de sa décomposition en eau et dioxygène, en présence d'un catalyseur.

Temps (min)	$[H_2O_2]$ (mol/L)	Vitesse de décomposition (avec unité)
0	$2,00 \times 10^{-2}$	
200	$1,62 \times 10^{-2}$	
400	$1,31 \times 10^{-2}$	
600	$1,06 \times 10^{-2}$	

Indiquer dans le tableau les valeurs de la vitesse de décomposition pour les intervalles de temps (en min) 0-200, 200-400, 400-600.

Comment évolue cette vitesse avec le temps ?

elle augmente ; elle diminue ; elle ne varie pas. (*Entourez la bonne réponse*)

³ R.H. Petrucci et al., General Chemistry, 2002, p.242.

QUESTION VII (6 points) Dissociation ionique dans l'eau

Parmi les substances suivantes, quelles sont celles qui se dissocient **totalem**ent en ions lors de leur dissolution dans l'eau ?

(Entourer les bonnes réponses et écrire les équations des processus de dissociation totale)

Méthanol CH₃OH :

Cu(NO₃)₂ :

CH₃-NH₂ :

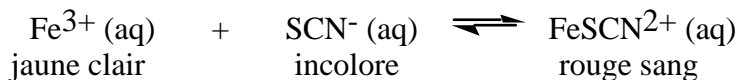
Al₂(SO₄)₃ :

Acide éthanóique (ou acétique) : CH₃-COOH :

HCl :

QUESTION VIII (9 points) Equilibres

Le système chimique suivant est utilisé pour étudier les déplacements d'équilibre :



Dans une série d'expériences, on modifie les **concentrations** de certaines espèces chimiques, de manière à déplacer l'équilibre. Compléter la colonne "sens du déplacement" dans le tableau ci-dessous en respectant les conventions suivantes :

- 0 si l'équilibre n'est pas modifié
- si l'équilibre est déplacé vers la droite
- ← si l'équilibre est déplacé vers la gauche
- ? si vous ne pouvez prévoir le sens du déplacement

[Fe ³⁺ (aq)]	[SCN ⁻ (aq)]	[FeSCN ²⁺ (aq)]	sens du déplacement
augmentation			
	diminution	diminution	
diminution	augmentation		
	diminution		
	diminution	augmentation	
		diminution	

QUESTION IX (8 points) Equilibres

Un des procédés de préparation du dihydrogène consiste à faire réagir de la vapeur d'eau sur du charbon porté au rouge, selon l'équation :



Cette réaction limitée à un équilibre fournit un mélange appelé "gaz à l'eau".

a) En fonction des modifications imposées, indiquer au moyen d'une croix dans le tableau ci-dessous si le rendement en dihydrogène sera augmenté, diminué ou ne sera pas modifié.

Modification imposée	rendement en H ₂ augmenté	rendement en H ₂ diminué	rendement en H ₂ non modifié
augmentation de la pression en H ₂ O			
augmentation de la pression en CO			
addition d'un catalyseur			
augmentation de la pression totale			
augmentation de la quantité de charbon			

b) Sachant que le rendement en H₂ (g) obtenu par la réaction (1) augmente lorsqu'on élève la température, on peut en conclure que la formation du dihydrogène est

 endothermique exothermique athermique
(Entourer la bonne réponse)

QUESTION X (6 points) Titration acide/base

On prépare 100 mL d'une solution contenant 1,26 g d'acide oxalique, (H₂C₂O₄)• 2H₂O.

- Quelle est la concentration en mol/L de cette solution ?
- Ecrire l'équation de la réaction de neutralisation de l'acide oxalique en solution aqueuse par une solution d'hydroxyde de sodium, NaOH (aq) :
- Quel volume, en mL, d'une solution à 0,10 mol/L d'hydroxyde de sodium faudra-t-il pour neutraliser totalement 10,0 mL de la solution d'acide oxalique ?

QUESTION XI (10 points) Relation structure – propriétés

Représenter la structure et indiquer la polarité des molécules dont les formules moléculaires sont données dans le tableau ci-dessous.

	Structures spatiales (dessin + forme géométrique)	Polarité (oui/non)
NH ₃		
CCl ₄		
CO ₂		

Pour les molécules organiques ci-dessous, indiquer les **isomères** possibles et si la molécule de l'isomère considéré est **polaire ou non**.

	Formules développées – Type d'isomérisation	Polarité (oui/non)
C ₃ H ₆ O		
ClHC=CHCl		

QUESTION XII (7 points) La chimie verte⁴

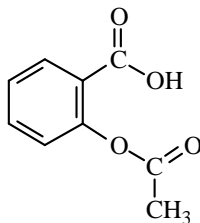
Dans le cadre de la chimie verte, un exemple typique de procédé alternatif de synthèse évitant l'utilisation de substances toxiques est la production de diisocyanates (O=C=N-R-N=C=O) sans faire appel au phosgène⁵ ou dichlorure de méthanoyle (COCl₂), substance excessivement toxique.

⁴ adapté de http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article-Chimie_Verte_Demirdjian.html

⁵ Le phosgène est un gaz suffocant obtenu à partir de deux autres gaz : Cl₂ et CO

QUESTION XIV (6 points) Fonctions organiques

L'aspirine est le nom commercial d'une substance dont la formule est :



1) Parmi les 5 groupes fonctionnels suivants, entourer celui (ceux) présent(s) dans la molécule d'aspirine :

- a) alcool b) acide c) aldéhyde d) ester e) cétone

Si l'on représente cette substance par HA, sa dissociation partielle en solution aqueuse suit la réaction limitée à un équilibre :



2) Sur la formule de l'aspirine, entourer le proton transféré de HA vers l'eau lors de ce processus de dissociation (1).

3) On peut dire de cette substance que

- A) c'est un électrolyte faible B) c'est un électrolyte fort C) ce n'est pas un électrolyte.

Entourer la ou les bonne(s) réponse(s)

4) Dans l'estomac, l'aspirine rencontre le suc gastrique, riche en ions oxonium (hydronium) H_3O^+ .

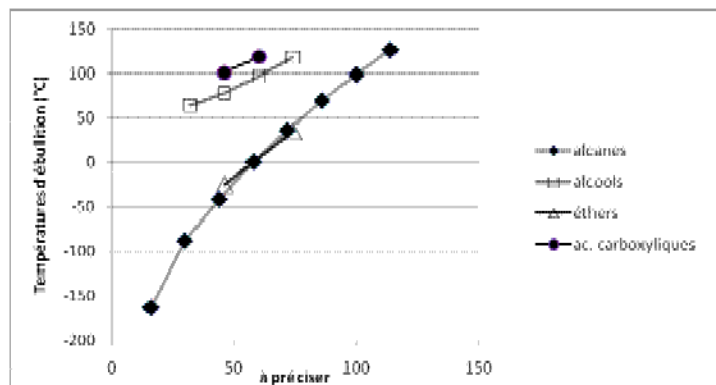
L'équilibre (1) sera donc :

- A) déplacé sur la droite B) déplacé vers la gauche C) ne sera pas modifié

Entourer la ou les bonne(s) réponse(s)

QUESTION XV (7 points) Chimie Organique - Températures d'ébullition

Le graphique ci-dessous représente l'évolution des températures d'ébullition de séries homologues de composés organiques.



- 1) Quelle grandeur figure sur l'axe des abscisses ?
- 2) Quelle est l'unité de l'échelle des abscisses ?
- 3) Quelle est la cause de l'augmentation des températures d'ébullition pour les alcanes à chaîne linéaire du graphique ?
- 4) Estimer la température d'ébullition du n-octane :
- 5) Pourquoi les températures d'ébullition des alcools et des acides carboxyliques se situent-elles nettement au-dessus de celles des autres composés représentés ?
- 6) Estimer la température d'ébullition du n-pentanol (ou pentan-1-ol) :
- 7) Pourquoi les températures d'ébullition des éthers (éther-oxydes) sont-elles proches de celles des alcanes ?

REPONSES

QUESTION I (5 points) Etats d'agrégation

méthane : gaz ; argon : gaz ; hydroxyde de sodium : solide ; mercure, octane : liquides

QUESTION II (5 points) Synthèse du carbonate de sodium par le procédé Solvay

[A] = CaO ; [B] = CO₂ ; [C] = NaHCO₃ ; [D] = NH₄Cl ; [E] = Ca(OH)₂

QUESTION III (6 points) Loi des gaz parfaits ; connaissances générales

1) Masse molaire de X (*calcul détaillé*) :

Masse molaire X / Masse molaire N₂ = masse volumique X / masse volumique N₂ = 1,57

Masse molaire X = 28 x 1,57 = 44 g/mol

2) Forme acide conjugué : H₂CO₃ ou (H₂O, CO₂)

Forme base conjuguée : HCO₃⁻

(forme acide conjugué : HCO₃⁻ ; base conjuguée : CO₃⁼)

Accepter aussi : HCO₃⁻ forme ampholyte (ou amphiprotique ou amphotère)

3) 6 CO₂ + 6 H₂O → C₆H₁₂O₆ + 6 O₂

4) C₆H₁₂O₆ + 6 O₂ → 6 CO₂ + 6 H₂O

QUESTION IV (7 points) Manipulation de chimie analytique

a) Ordre chronologique des 6 opérations à accomplir pour préparer la solution par dissolution de dichromate de potassium solide :

1 : B	2 : E	3 : F	4 : A	5 : C	6 : D
-------	-------	-------	-------	-------	-------

b) Masse de dichromate de potassium nécessaire pour préparer la solution demandée :

Masse molaire K₂Cr₂O₇ : 294,2 g/mol

1,00 × 10⁻¹ mol = 29,42 g/L soit 2,942 g dans 100 mL

c) Le ballon jaugé doit-il avoir été séché après rinçage à l'eau distillée, lorsqu'on commence la préparation ? NON

d) Le ballon jaugé peut-il être remplacé par une éprouvette graduée ? NON

QUESTION V (6 points) Thermochimie

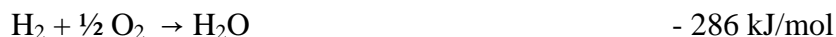
Equations pondérées des 4 réactions et valeur de la chaleur de formation du propane.

L'indication de l'état d'agrégation des substances n'est pas exigée.

a) Combustion du propane :



b) Combustion du dihydrogène :



c) Combustion du C_{graphite} :



d) Formation du propane :



e) Chaleur de formation du propane :

$$3 \times (\text{c}) + 4 \times (\text{b}) - (\text{a}) = - 3 \times 393,5 - 4 \times 286 - (- 2220) = - 104,5 \text{ kJ/mol.}$$

QUESTION VI (6 points) Cinétique

Vitesse de décomposition (avec unité) du peroxyde d'hydrogène :

entre 0 et 200 min : $(2,00-1,62) \times 10^{-2}/200 = 1,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

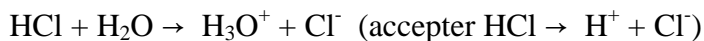
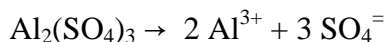
entre 200 et 400 min : $(1,62-1,31) \times 10^{-2}/200 = 1,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

entre 400 et 600 min : $(1,31-1,06) \times 10^{-2}/200 = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

La vitesse de la réaction diminue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction

QUESTION VII (6 points) Dissociation dans l'eau

Les substances suivantes se dissocient **totalem**ent dans l'eau suivant les équations :



QUESTION VIII (9 points) Equilibres

augmentation de $[\text{Fe}^{3+}]$: déplacement dans le sens \rightarrow

diminution simultanée de $[\text{SCN}^-]$ et $[\text{FeSCN}^{2+}]$: effet non prévisible

diminution de $[\text{Fe}^{3+}]$ et augmentation simultanée de $[\text{SCN}^-]$: effet non prévisible

diminution de $[\text{SCN}^-]$: déplacement dans le sens \leftarrow

diminution de $[\text{SCN}^-]$ et augmentation simultanée de $[\text{FeSCN}^{2+}]$: déplacement dans le sens \leftarrow

diminution de $[\text{FeSCN}^{2+}]$: déplacement dans le sens \rightarrow

QUESTION IX (8 points) Equilibres

a) Les modifications indiquées ont les influences suivantes :

augmentation de la pression en H_2O : rendement en H_2 augmenté ;

augmentation de la pression en CO : rendement en H_2 diminué ;

addition d'un catalyseur : pas d'effet sur le rendement en H_2 ;

augmentation de la pression totale : rendement en H_2 diminué ;

augmentation de la quantité de charbon : pas d'effet sur le rendement en H_2 .

b) la formation du dihydrogène est endothermique.

QUESTION X (6 points) Titrage acide/base

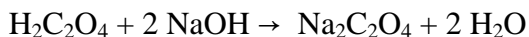
Pour une solution contenant 1,26 g d'acide oxalique, $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pour 100 mL :

a) la concentration en mol/L de cette solution est :

masse molaire $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $90 + 2 \times 18 = 126 \text{ g/mol}$

$1,26 \text{ g}/100 \text{ mL} = 12,6 \text{ g/L}$; solution à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

b) l'équation de la réaction de neutralisation (totale, complète) est :



c) le nombre de mL de solution à 0,1 mol/L de NaOH nécessaires pour neutraliser totalement 10 mL de la solution d'acide oxalique vaut :

10,0 mL de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 0,10 mol/L = $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de H^+ . Il faut

$2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de NaOH soit $1000 \text{ mL} \times 2,00 \times 10^{-3} / 0,10 = 20,0 \text{ mL}$

NB : attribuer 3 pts au c), si le calcul fournit 28,0 mL de NaOH 0,1 M, avec une concentration erronée de $1,4 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ pour la solution d'acide oxalique obtenue sans tenir compte des 2 molécules d'eau d'hydratation.

QUESTION XI (10 points) Relation structure - propriétés

NH₃ : pyramidale, polaire ; CCl₄ : tétraédrique, non polaire ; CO₂ : linéaire, non polaire
C₃H₆O : isomérisation de fonction (ou fonctionnelle) ; aldéhyde ou cétone ; polaires
ClHC=CHCl : isomérisation cis/trans ; isomère cis : polaire ; isomère trans : non polaire

QUESTION XII (7 points) La chimie verte

- Valeurs de U.A. en considérant que R = CH₂
pour le procédé avec phosgène : $100 \times [98 / (98 + (4 \times 36,5))] = 40 \%$
pour le procédé sans phosgène : $100 \times [98 / (98 + (2 \times 18))] = 73 \%$
- Le procédé sans phosgène met en œuvre des substances moins nocives VRAI
- Si oui, laquelle, lesquelles ? CO₂ (et H₂O)
- Le procédé sans phosgène répond à tous les principes de la Chimie Verte : FAUX
- Valeur limite supérieure idéale de U.A. pour toute réaction en général : 100 %

QUESTION XIII (6 points) Réactions organiques - Polymères

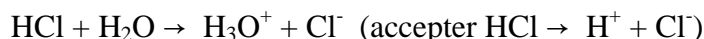
- Addition de dichlore sur l'éthylène :



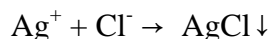
- Transformation de X en chlorure de vinyle (monochloroéthène) :



- Équation de la dissolution de Y dans l'eau :

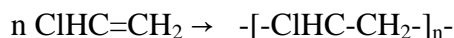


- Formation du précipité blanc :



ion mis en évidence : Cl⁻

- Equation de la réaction de polyaddition du chlorure de vinyle :



nom du polymère obtenu : polychlorure de vinyle (PVC)

QUESTION XIV (6 points) Fonctions organiques

- L'aspirine contient les fonctions suivantes :

b) acide et d) ester

- Le proton transféré de HA vers l'eau est celui de la fonction COOH

- On peut dire que HA est un électrolyte faible (réponse A)

- Dans l'estomac, l'équilibre (1) sera déplacé vers la gauche (réponse B)

QUESTION XV (7 points) Chimie Organique - Températures d'ébullition

- La grandeur figurant sur l'axe des abscisses est la masse molaire (ou la masse moléculaire relative)
- L'unité de l'échelle des abscisses est g/mol (ou sans unité si masse moléculaire relative)
- C'est l'augmentation de la masse molaire (ou du nombre de carbone) qui est la cause de l'augmentation des températures d'ébullition pour les alcanes à chaîne linéaire du graphique ?
- La température d'ébullition du n-octane est d'environ 125°C
- Les températures d'ébullition des alcools et des acides carboxyliques se situent nettement au-dessus de celles des autres composés représentés à cause de leur capacité à former des liaisons hydrogène
- La température d'ébullition du n-pentanol (ou pentan-1-ol) obtenue par extrapolation graphique vaut environ 135 ± 10°C
- Les températures d'ébullition des éthers sont proches de celles des alcanes car les molécules des éthers, tout comme celles des alcanes ne peuvent pas former de liaisons hydrogène entre elles.