



A.C.Lg

N° d'inscription :

Détachez cette feuille et conservez-la

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2010¹
PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

Chères étudiantes, chers étudiants,

Nous vous félicitons pour votre participation à l'Olympiade de chimie et nous vous souhaitons plein succès dans cette épreuve ainsi que dans vos études et dans toutes vos entreprises futures. Nous vous félicitons aussi d'avoir réussi la première épreuve, ce qui vous permet, aujourd'hui, d'aborder l'épreuve "**Problèmes**".

Vous trouverez ci-joint **5 questions**. **Les matières sur lesquelles portent ces questions sont : la chimie générale, la stœchiométrie, le pH, l'oxydoréduction et la chimie organique.**

Vous disposez de deux heures pour répondre. Vous pouvez utiliser une machine à calculer non programmable, mais vous ne devez être en possession d'aucun document personnel.

Répondez à chacun des problèmes sur la feuille (recto et verso, si nécessaire) où figure l'énoncé. **Indiquez clairement votre raisonnement et vos calculs.** La dernière feuille est une feuille de brouillon qui ne sera pas prise en considération pour l'évaluation. Détachez les deux premières feuilles et conservez-les. Indiquez clairement le numéro d'inscription personnel qui vous a été communiqué sur chacune des feuilles de questions et de réponses.

A l'issue de cette deuxième épreuve d'aujourd'hui, les LAUREATS DE L'OLYMPIADE NATIONALE seront connus.

C'est après que commence, parmi ces lauréats, la sélection pour la grande aventure de l'Olympiade internationale.

Cette sélection comporte différentes étapes :

- 1. Vous passerez une semaine de formation à l'Université de Liège, du 12 au 16 avril 2010 (2^{ème} semaine des vacances de Pâques)*
- 2. Vous passerez, à l'Université de Liège :*
 - a. un examen pratique, à l'issue de la semaine de stage le jeudi 15 et le vendredi 16 avril après-midi.*
 - b. un examen théorique, le mercredi 5 mai de 14 à 17 H*

Les résultats à ces deux épreuves constitueront le critère de sélection des étudiants qui représenteront la Belgique francophone lors de l'Olympiades internationale. En effet, à l'issue de cette sélection, les DEUX ELEVES FRANCOPHONES QUI PARTICIPERONT A LA 42^{ème} OLYMPIADE INTERNATIONALE DE CHIMIE seront connus. Cette épreuve se déroule cette année à Tokyo (Japon) du 19 au 28 juillet 2010. Pour ces deux étudiants, une préparation particulière est programmée à la fin du mois de juin et début du mois de juillet.

Ces deux étudiants devront s'engager formellement à participer à l'ensemble de la formation et au séjour au Japon.

Nous espérons bien sûr vous revoir à Liège et à Tokyo.

Les organisateurs de l'Olympiade Francophone de Chimie.

Détachez cette feuille et conservez-la

¹ Avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; Essenscia Wallonie ; Essenscia Bruxelles ; le Fonds de Formation Employés de l'Industrie chimique ; Belgochlor ; Belgian Shell ; 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.



A.C.Lg



Groupe Transition 1998 TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 I a																18 VIII a		
masse atomique relative A_r																		
nombre atomique Z																		
											13 III a		14 IV a	15 V a	16 VI a	17 VII a	2	
1,01											10,81	12,01	14,01	16,00	19,00	4,00		
H											B	C	N	O	F	He		
1											5	6	7	8	9	10		
6,94	9,01											26,98	28,09	30,97	32,07	35,45	39,95	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
3	4											13	14	15	16	17	18	
22,99	24,31											69,72	72,61	74,92	78,96	79,90	83,80	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
11	12	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII b			I b	II b	13	14	15	16	17	18	
39,10	40,08	44,96	47,88	50,94	52,00	54,94	55,85	58,93	58,69	63,55	65,39	69,72	72,61	74,92	78,96	79,90	83,80	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
85,47	87,62	88,91	91,22	92,91	95,94	*	101,07	102,91	106,42	107,87	112,41	114,82	118,71	121,75	127,60	126,90	131,29	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
132,91	137,33	(1)	174,97	178,49	180,95	183,9	186,21	190,21	192,22	195,08	196,97	200,59	204,38	207,21	208,98	*	*	*
Cs	Ba	57-70	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
55	56	71	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
*	*	(2)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Fr	Ra	89-102	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
87	88	103	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						

* Eléments n'ayant pas de nucléide (isotope) de durée suffisamment longue et n'ayant donc pas une composition terrestre caractéristique.

(1) éléments de la famille des lanthanides ; (2) éléments de la famille des actinides

Constantes

$$R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R = 8,21 \times 10^{-2} \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Volume d'un gaz idéal à 273 K et 101 325 Pa : $22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (L mol^{-1})

$$1 F = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Formules simplifiées de pH :

Acide fort	Acide faible	Base forte	Base faible
$\text{pH} = -\log c_{\text{acide}}$	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{acide}}$	$\text{pH} = 14 + \log c_{\text{base}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_{\text{base}}$

Mélange tampon : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{base}}}{c_{\text{acide}}}$

A 25 °C : $K_w = K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$



Litre (L) et dm^3 représentent la même unité de volume. Toutes les valeurs ont été exprimées en L.

Barème	PROBLÈME 1 (25 points) - pH
	Soit une solution aqueuse de carbonate de sodium dont la concentration est de 10,6 g/L. On prélève 10,0 mL de cette solution auquel on ajoute à la burette, progressivement, une solution aqueuse d'acide sulfurique (9,81 g/L). Par mesure de simplification, on considérera cet acide comme un acide fort pour ses deux dissociations.
3x2	1. Après ajout de 2,5 mL, 5 mL et 7,5 mL de solution d'acide sulfurique :
3x2	a. Quelles espèces carbonatées trouve-t-on en solution après chaque ajout ?
3x2	b. Quelles sont les concentrations de chaque espèce présente ?
	c. Quel sera le pH de la solution après chaque ajout ?
4	2. Après ajout de 15,0 mL d'acide sulfurique (9,81 g/L) :
3	a. Quelles sont les espèces présentes en solution ?
	b. Quelle espèce déterminera le pH ?
	$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,40$; $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,4$

Barème	PROBLÈME 2 (25 points) Stœchiométrie – Oxydo-réduction
	La sphalérite est un minéral principalement composé de sulfure de zinc ZnS. Le grillage (l'oxydation du minerai en présence d'oxygène) de la sphalérite peut être mis à profit pour produire du dioxyde de soufre, qui sera lui même employé dans la production de l'acide sulfurique H_2SO_4 .
4	1. (a) Ecrire une équation pondérée permettant de décrire le grillage de la sphalérite.
5	(b) Quelle masse de dioxyde de soufre sera produite à partir de 2 g de sphalérite ? Considérer que la sphalérite utilisée est composée à 98% de sulfure de zinc et 2% d'oxyde de zinc.
	A l'heure actuelle, le grillage des minerais sulfurés n'est plus guère utilisé pour la synthèse de l'acide sulfurique. D'un point de vue économique, il est en effet plus intéressant d'oxyder directement le soufre. Celui-ci est un sous-produit de l'industrie du pétrole qu'il faut éliminer.
4	2. (a) Sachant que le soufre élémentaire s'organise en cycle de 8 atomes, écrire l'équation d'oxydation conduisant à la formation de dioxyde de soufre.
4	(b) Quelle masse de dioxyde de soufre sera produite à partir de 2 g de soufre ?
4	3. (a) Ecrire et pondérer l'équation de la réaction à laquelle il faudra soumettre le dioxyde de soufre avant de pouvoir le transformer en acide sulfurique.
4	(b) Ecrire et pondérer la réaction finale conduisant à l'acide sulfurique



Barème	PROBLÈME 5 (15 points) - Gaz
	<p>Dans un réacteur de 5,00 litres se trouve un mélange de méthane et d'éthylène sous une pression totale de 15,0 atm ($15 \times 101\,325 \text{ Pa} = 1,52 \times 10^6 \text{ Pa}$), à 20,0°C.</p> <p>On y introduit du dihydrogène jusqu'à atteindre une pression de 30,0 atm ($3,04 \times 10^6 \text{ Pa}$), tout en maintenant la température à 20,0°C.</p> <p>On ajoute alors un catalyseur solide ce qui provoque l'hydrogénation complète de l'éthylène en éthane. On observe que la pression baisse et se stabilise à 20,0 atm ($2,03 \times 10^6 \text{ Pa}$), mesurée à 20,0°C.</p>
3	a) Ecrire et pondérer l'équation de la réaction d'hydrogénation de l'éthène (éthylène).
8	b) Quelle était la composition (en pourcentages molaire et massique) du mélange gazeux avant l'addition du dihydrogène ?
4	c) Quelle est la composition (en pourcentages molaire) du mélange après l'achèvement de la réaction ?

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2010
SOLUTIONS PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

(Litre (L) et dm³ représentent la même unité de volume. Toutes les unités ont été données en L)

Barème	Réponse PROBLÈME 1 (25 points) - pH
	<p>Solution de départ : $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $M = 106 \text{ g/mol}$; concentration $c = 10,6/106 = 0,10 \text{ mol/L}$</p> <p>Solution d'acide sulfurique : $M = 98,1 \text{ g/mol}$; concentration $c = 9,81/98,1 = 0,10 \text{ mol/L}$</p> <p>Réaction de neutralisation :</p> <p style="margin-left: 40px;">$\text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{HCO}_3^- (\text{aq})$ $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) + \text{CO}_2 (\text{g})$</p> <p>Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction, il faudra 10 mL de solution d'acide sulfurique à 0,10 mol/L pour neutraliser les 10 mL de solution de carbonate de sodium à 0,10 mol/L.</p>
3x2	<p>1. Après ajout de (i) 2,5 mL, (ii) 5 mL et (iii) 7,5 mL de solution d'acide sulfurique</p> <p style="margin-left: 40px;">a. les espèces carbonatées présentes sont : (i) CO_3^{2-} et HCO_3^- ; (ii) HCO_3^- ; (iii) HCO_3^- et $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (H_2CO_3)</p>
3x2	<p style="margin-left: 40px;">b. (i) CO_3^{2-} et HCO_3^- sont à la même concentration (1^{ère} zone tampon) ; si l'on ne tient pas compte de la dilution, leur concentration vaut 0,05 mol/L ; si l'on tient compte de la dilution, leur concentration vaut 0,04 mol/L ; (ii) HCO_3^- est la forme dominante (demi-neutralisation) ; si l'on ne tient pas compte de la dilution, sa concentration vaut 0,10 mol/L ; si l'on tient compte de la dilution, sa concentration vaut 0,0667 mol/L ; (iii) H_2CO_3 et HCO_3^- sont à la même concentration (2^{ème} zone tampon) ; si l'on ne tient pas compte de la dilution, leur concentration vaut 0,05 mol/L ; si l'on tient compte de la dilution, leur concentration vaut 0,0286 mol/L.</p>
3x1	<p style="margin-left: 40px;">c. (i) $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$; (ii) le pH est égal à la moyenne des deux pK soit $\text{pH} = (10,4 + 6,4)/2 = 8,4$; (iii) $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-) = 6,40$.</p>
5	<p>2. L'ajout de 15 mL de solution d'acide sulfurique à 0,10 mol/L correspond à un excès de 5 mL par rapport au terme de la neutralisation, donc</p>
5	<p style="margin-left: 40px;">a. les espèces présentes sont : H_2CO_3 (ou $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), H_3O^+ (ou H^+) ; SO_4^{2-}, Na^+ ;</p> <p style="margin-left: 40px;">b. l'espèce qui déterminera le pH est H_3O^+ (ou H^+) provenant de la dissociation de l'acide sulfurique en excès</p>

Barème	Réponse PROBLÈME 2 (25 points) - STÉCHIOMÉTRIE- REDOX
4	<p>1. Grillage de la spharélite (il y a 98 % de sulfure de zinc dans la spharélite) :</p> <p style="margin-left: 40px;">a. $\text{ZnS} (\text{s}) + 3/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{ZnO} (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g})$</p>
5	<p style="margin-left: 40px;">b. $M (\text{ZnS}) = 97,4 \text{ g/mol}$; $M (\text{SO}_2) = 64,1 \text{ g/mol}$; 2 g de spharélite fournira $(0,98 \times 2 / 97,4) \times 64,1 = 1,29 \text{ g}$ de SO_2.</p>
4	<p>2. Oxydation du soufre :</p> <p style="margin-left: 40px;">a. $\text{S}_8 (\text{s}) + 8 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 8 \text{SO}_2 (\text{g})$</p>
4	<p style="margin-left: 40px;">b. $M (\text{S}_8) = 256,48 \text{ g/mol}$; 2 g de soufre fourniront $(2/256,48) \times 8 \times 64,1 = 4 \text{ g}$.</p>
4	<p>3. Transformation en acide sulfurique :</p> <p style="margin-left: 40px;">a. $\text{SO}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3 (\text{g})$</p>
4	<p style="margin-left: 40px;">b. $\text{SO}_3 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$</p>

Barème	Réponse PROBLÈME 3 (25 points) – CHIMIE ORGANIQUE et pH
	<p>Le composé A est un acide carboxylique ; comme il n'y a qu'un seul saut de pH lors de la neutralisation par NaOH, il s'agit d'un acide monoprotique.</p> <p>Le titrage de la solution à 14,8 g/L de cet acide monoprotique indique que sa concentration est de 0,2 mol/L puisque le volume de solution de NaOH à 0,10 mol/L est double du volume de l'acide.</p>
4	1. On en déduit donc que :
3	a. la masse molaire vaut $M = 14,8 / 0,2 = 74$ g/mol ;
3	b. sa formule moléculaire avec $n_C = 48,65 \times 74 / (100 \times 12,01) = 3$; $n_H = 8,11 \times 74 / (100 \times 1,01) = 6$; $n_O = (100 - 48,65 - 8,11) \times 74 / (100 \times 16) = 2$, s'écrit $C_3H_6O_2$; la formule semi-développée est : CH_3-CH_2-COOH .
3	c. A partir de la formule simplifiée du pH d'une solution d'acide faible ($pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c_a)$) et de la valeur du pH de la solution à 0,2 mol/L de l'acide, on déduit la valeur du $pK_a = (2 \times 2,075) + \log 0,2 = 3,45$; ce sera la valeur du pH de demi-neutralisation.
3	d. La formule simplifiée du pH de neutralisation fournit : $pH = 7 + \frac{1}{2}(3,45 + \log 0,2) = 8,38$. Si l'on tient compte de la dilution, le pH obtenu est de 8,14.
3	2. Réaction avec le méthanol :
3	a. Le composé B porte la fonction ester
3x2	b. Il y a 4 isomères de cet ester.
	c. Leurs formules semi-développées et leurs noms sont : $C_2H_5-COOCH_3$ (propionate ou propanoate de méthyle) ; $CH_3-COOC_2H_5$ (acétate ou éthanoate d'éthyle) ; $H-COOC_3H_7$ (formiate ou méthanoate de propyle) ; $H-COOCH(CH_3)_2$ (formiate ou méthanoate d'isopropyle).

Barème	Réponses PROBLÈME 4 (10 points) - CHIMIE ORGANIQUE
2	a) Le triglycéride contient trois fonctions ester
2	b) Le savon obtenu est le palmitate de sodium ou hexadécanoate de sodium.
2	c) Le glycérol est un triol (trois fonction alcool)
2	d) La masse molaire de l'hydroxyde de sodium vaut : $M = 22,99 + 16 + 1,01 = 40,00$ g/mol ; la masse molaire du savon vaut : $M = 16 \times 12,01 + 31 \times 1,01 + 2 \times 16 + 22,99 = 278,48$ g/mol ; la masse molaire du glycérol vaut : $M = 3 \times 12,01 + 3 \times 16 + 8 \times 1,01 = 92,11$ g/mol ; pour obtenir 2,5 tonnes de savon il faudra $40,00 \times 2,5 / 278,48 = 0,360$ tonne de NaOH ; la masse de glycérol obtenue vaudra $92,11 \times 2,5 / (3 \times 278,48) = 0,276$ tonne.

Barème	Réponses PROBLÈME 5 (15 points) - GAZ
3	a) $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$
8	b) - Pression du mélange initial : $p_{\text{méthane}} + p_{\text{éthène}} = 15 \text{ atm}$ (1) - Pression après addition de l'hydrogène et avant réaction d'hydrogénation : $p_{\text{méthane}} + p_{\text{éthène}} + p_{\text{hydrogène}} = 30 \text{ atm}$ ou, avec δ l'excès de pression en hydrogène, $p_{\text{méthane}} + 2 p_{\text{éthène}} + \delta = 30 \text{ atm}$ (2) - Pression à la fin de la réaction : $p_{\text{méthane}} + p_{\text{éthane}} + \delta = 20 \text{ atm}$ mais la stoechiométrie indique que $p_{\text{éthane}} = p_{\text{éthène}}$ donc $p_{\text{méthane}} + p_{\text{éthène}} + \delta = 20 \text{ atm}$ (3) En soustrayant (1) de (2) on obtient : $p_{\text{éthène}} + \delta = 15 \text{ atm}$ (4) En soustrayant (4) de (3) on obtient : $p_{\text{méthane}} = 5 \text{ atm}$ d'où $p_{\text{éthène}} = 10 \text{ atm}$ (à partir de (1)) Le mélange initial contient donc : - en pourcentage molaire (en volume ou pression partielle) : 1/3 de méthane et 2/3 d'éthène. - en masse : $m_{\text{méthane}} = 5 \times 16 (V/RT)$; $m_{\text{éthène}} = 10 \times 28 (V/RT)$; $m_{\text{tot}} = m_{\text{méthane}} + m_{\text{éthène}} = 360 (V/RT)$, d'où le pourcentage massique de méthane, $m_{\text{méthane}} / m_{\text{tot}} = 80/360 = 22,2 \%$ et le pourcentage massique d'éthène = 77,8 %
4	c) Dans le mélange final après hydrogénation, la proportion de méthane vaut : $5/20 = 25 \%$, celle d'éthane vaut $10/20 = 50\%$ et celle de l'hydrogène en excès, $5/20 = 25 \%$.