



ACLg

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2008¹
NIVEAU 2 (élèves de 6^{ème}) - deuxième épreuve : PROBLEMES

par

Cl. HOUSSIER, R. CAHAY, S. DELFOSSE, R. FRANCOIS, J. FURNEMONT, R. HULS,
M. HUSQUINET-PETIT, C. MALHERBE, R. MOUTON-LEJEUNE

Les élèves devaient répondre à 4 problèmes portant sur la **stœchiométrie, les acides et les bases, le pH, l'oxydoréduction, la précipitation et la chimie organique**. Ils avaient deux heures pour répondre et avaient à leur disposition un tableau périodique, les valeurs de quelques constantes physico-chimiques et les formules simplifiées de pH. Pour que les élèves ne perdent pas leur temps à faire des calculs fastidieux, les masses molaires des composés étaient fournies. 87 élèves ont pris part à l'épreuve et les résultats obtenus ont été :

N° problème	1	2	3	4	TOTAL
Matière	Acides, bases, pH, stœchiométrie	Stœchiométrie, équilibre	Redox, stœchiométrie	Chimie organique	
Maximum	20	20	20	20	80
Moyenne	10,86	8,06	6,30	2,87	28,09
Pourcentage	54,3	40,3	31,5	14,4	35,1

La moyenne générale obtenue par les élèves a été de 35,1 %, proche des résultats de 2007 (34,5%) et de 2006 (34 %). Sans le résultat catastrophique en chimie organique, la moyenne aurait évidemment été plus élevée.

Rappelons qu'il ne faut pas s'étonner des résultats obtenus car le but des problèmes est de sélectionner une dizaine d'élèves qui participent à un stage pendant les vacances de Pâques et parmi lesquels sont choisis 2 élèves qui représentent la Communauté française de Belgique à l'Olympiade internationale. Les problèmes sont donc sélectifs et, contrairement à la première épreuve, les problèmes font aussi intervenir des notions de pH, des équations d'oxydoréduction, alors qu'à la mi-mars, ces matières ont encore été peu développées dans les cours de chimie.

Les lauréats nationaux de 6^e année sont :

1. Marion ROLOT, AR Izel (sur-Semois), Professeur : Annick Denis
2. Pierre HAENEN, Institut Notre Dame, Heusy, Professeur : Christiane Legras
3. Blandine CAMBRON, CES Saint Joseph, Chimay, Professeur : Cristina Orfanu
4. Bertrand VAN HOUTTE, AR St Vith, Professeur : J.M. Monville
5. Jérôme DOHET-ERALY, AR Nivelles, Professeur : Isabelle Simal
6. Jean LECLERCQZ, Institut Sainte Famille, Mons, Professeur : Brigitte Harvengt
7. Béatrice HEUSSCHEN, AR Pepinster, Professeur : Christine De Mulders
8. Laurent GILLARD, Coll. Ste Marie, Mouscron, Professeur : Dominique Ysenbaert

L'Olympiade internationale de chimie

La préparation à l'Olympiade internationale s'est déroulée comme en 2007 ; outre les connaissances, nous avons voulu tester les qualités de courage, de persévérance et de motivation des étudiants qui participent à cette Olympiade. A l'issue de la deuxième épreuve, les lauréats ont été invités à participer à une épreuve de sélection pour la grande aventure de l'Olympiade internationale. Cinq d'entre eux ont poursuivi.

La sélection finale a tenu compte des résultats obtenus à :

- 1- La 2^e épreuve de l'olympiade nationale.
- 2- Une interrogation sur des notions de Chimie organique (document d'auto-apprentissage fourni aux 5 élèves qui poursuivent les épreuves).
- 3- Une épreuve de laboratoire.
- 4- Une interrogation théorique finale sur la matière vue lors du stage de Pâques.

¹ La liste de nos sponsors a été donnée avec l'analyse des résultats à la 1^{ère} épreuve.

A l'issue de cette sélection, ce sont Blandine CAMBRON et Jérôme DOHET-ERALY qui représenteront la Belgique lors de la 40^{ème} Olympiade Internationale de Chimie qui se déroulera cette année à Budapest en Hongrie du 12 au 21 juillet 2008. Pour ces deux étudiants, une préparation particulière a encore été programmée en mai-juin-juillet.

Félicitations à tous les participants et, en particulier, à nos représentants à Budapest, ainsi qu'à l'ensemble des professeurs de l'Enseignement secondaire qui ont su motiver et révéler les aptitudes d'un public jeune pour notre discipline. Si vous voulez en savoir plus sur les olympiades de chimie, consultez les sites de l'ACLG, des olympiades nationales et de la 40^{ème} Olympiade internationale de chimie :

<http://www.aclg.ulg.ac.be/Olympiades.htm> ; <http://www.olympiades.be> ; <http://www.icho.hu/pages/Home.aspx>

Questions

Litre (L) et dm³ représentent la même unité de volume. Toutes les valeurs sont été exprimées en L.

Problème 1 (20 points) - pH² - Dosage de l'acide lactique dans le lait

En cas de mauvaise conservation du lait, il se forme de l'acide lactique.

Pour que le lait soit consommable, il ne doit pas contenir plus de $2,40 \cdot 10^{-2}$ mol/L d'acide lactique par litre. Au delà de 5,00 g/L, le lait caille.

1. L'acide lactique a pour formule CH₃-CHOH-COOH

- Quels sont les groupes fonctionnels présents dans cette molécule?
- Ecrire l'équation-bilan du dosage de l'acide lactique par l'hydroxyde de sodium.

2. On dose un échantillon de 20,0 mL de lait par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de $5,00 \times 10^{-2}$ mol/L.

La courbe des variations du pH en fonction du volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé est donnée ci-contre³.

- Faire un schéma **annoté** du montage réalisé pour effectuer le dosage.
- Définir le point d'équivalence. Déterminer les coordonnées de ce point (pH et volume de titrant).
- Déterminer graphiquement la valeur du pK_a du couple acide lactique/ion lactate.
- Calculer la concentration massique de l'acide lactique dans le lait étudié.

e) Est-ce que le lait est consommable ? Est-il caillé ?

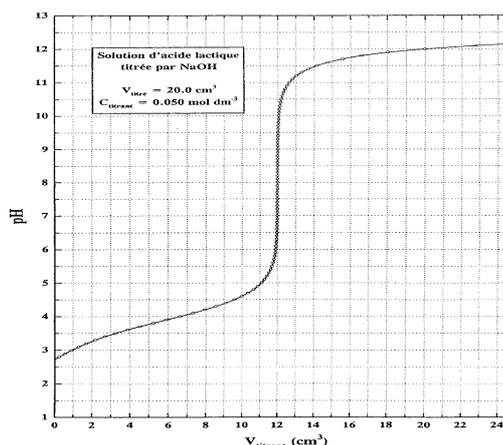
3. On recommence le dosage après dilution, avec de l'eau distillée, de 20,0 mL d'un échantillon de lait jusqu'à l'obtention d'un volume final de 200 mL de solution. On détermine l'équivalence en utilisant un indicateur coloré. La solution aqueuse d'hydroxyde de sodium a la même concentration que précédemment.

a) Parmi les indicateurs mentionnés ci-après, quel est celui qui convient le mieux pour effectuer ce dosage?

Indicateurs	Couleur de l'indicateur	
Hélianthine	rouge ≤ 3,1	jaune-orange ≥ 4,0
Vert de bromocrésol	jaune ≤ 3,8	bleu ≥ 5,4
Rouge de méthyle	rose ≤ 4,2	jaune ≥ 6,2
Bleu de bromothymol	jaune ≤ 6,0	bleu ≥ 7,6
Naphtolphtaléine	rose pâle ≤ 7,5	bleu-vert ≥ 8,6
Phénolphtaléine	incolore ≤ 8,2	rouge amarante ≥ 10,0

b) Indiquer les couleurs de l'indicateur

- quand on l'introduit dans la solution de départ
- quand l'indicateur a viré.



² J.G. VILLAR, A. OULAND, J. CAUWET, J. MENNY, J.C. PAUL et A. RIVIERE, Chimie Terminale S, Bordas, Collection Galileo, Programme 1995, p.156, 1998

³ E. MERCINY, professeur honoraire de chimie analytique à l'Université de Liège

Problème 2 (20 points) - Stœchiométrie - Equilibre

1. Le dichlore est produit industriellement par électrolyse de la saumure, une solution concentrée de sel naturel, lequel contient essentiellement du chlorure de sodium. La réaction chimique globale peut être représentée par l'équation :



Les deux autres produits qui apparaissent dans cette électrolyse, à savoir l'hydroxyde de sodium et le dihydrogène sont aussi des substances d'une grande importance industrielle.

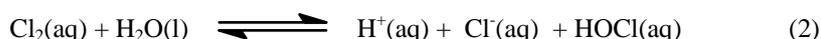
a) Ecrire les équations ioniques correspondant aux réactions qui ont lieu lors de l'électrolyse

- à la borne **positive** :

- à la borne **négative** :

b) Quelle masse de dichlore peut-on obtenir par électrolyse de 1,00 kg de sel naturel contenant 95 % en masse de chlorure de sodium si la réaction est quantitative (complète).

2. Le dichlore est un des composés chimiques habituellement utilisés pour désinfecter l'eau potable. Une certaine quantité du dichlore dissous réagit avec l'eau suivant la réaction limitée à un équilibre chimique :



La concentration en ions à l'équilibre à 25 °C est de $3,16 \times 10^{-2}$ mol/L.

a) Ecrire l'expression de la constante d'équilibre relative à la réaction (2) :

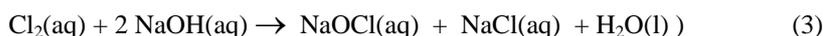
b) Sachant que la solubilité du dichlore dans l'eau à 25 °C est de $9,00 \times 10^{-2}$ mol/L, calculer :

- les concentrations de toutes les espèces en solution

- la valeur de la constante d'équilibre à 25 °C.

N.B. Considérer que la dissociation de l'eau est négligeable.

3. Par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à une solution de dichlore, on obtient, notamment, de l'hypochlorite de sodium, suivant la réaction :



Le mélange obtenu d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium est connu sous le nom d'eau de Javel, utilisée comme produit de blanchiment et de désinfection.

A 1,00 litre d'une solution saturée en dichlore dans l'eau, on ajoute 10,00 g d'hydroxyde de sodium solide (sans changement significatif du volume)

a) Calculer la concentration en NaOCl obtenue en considérant la réaction (3) comme quantitative (complète).

b) Calculer la concentration en ions OH⁻ dans la solution d'hypochlorite une fois la réaction terminée.

Problème 3 (20 points) - Stœchiométrie

Le sulfure d'hydrogène, H₂S (g), est un gaz à odeur nauséabonde et très dangereux à respirer. Sa concentration dans l'air peut être déterminée selon la méthode suivante.

Un échantillon d'air est amené à barboter dans une solution contenant des ions Cd²⁺ (aq), de sorte qu'il se forme un précipité de sulfure de cadmium, CdS (s). Ce précipité est ensuite traité par un excès de diiode I₂ (aq), ce qui a pour effet d'oxyder le sulfure en soufre élémentaire. La quantité de I₂ (aq) excédentaire est déterminée par titrage à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium, Na₂S₂O₃ (aq), qui est oxydé en tétrathionate, Na₂S₄O₆ (aq).

Supposons que l'on fasse barboter un échantillon de 10,8 g d'air dans une solution contenant des ions Cd²⁺ (aq).

On ajoute ensuite à la suspension de CdS (s) 30,0 mL d'une solution de I₂ (aq) de concentration égale à $1,15 \times 10^{-2}$ mol/L. Le diiode qui n'a pas réagi nécessite ensuite 7,65 mL de solution de Na₂S₂O₃ (aq) à $7,50 \times 10^{-2}$ mol/L pour être réduit en I⁻ (aq).

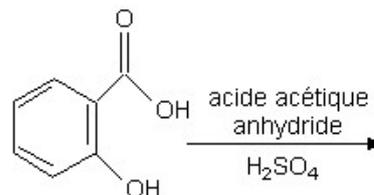
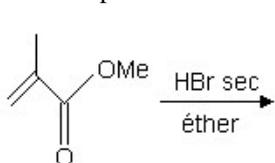
1) Equilibrer (pondérer) toutes les demi-équations des réactions ioniques et formuler les équations bilan moléculaires correspondantes.

2) a) Calculer le pourcentage massique de H₂S (g) et la quantité en ppm (1 ppm=une part par million=1 mg/1000 g) dans l'échantillon d'air.

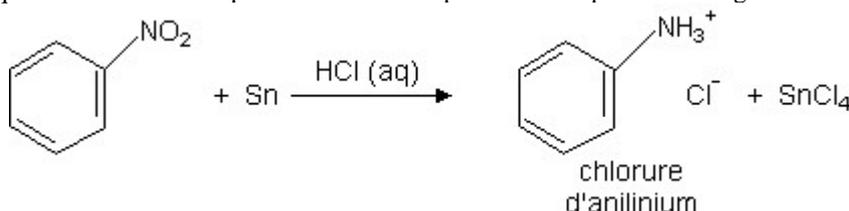
b) Situer le résultat par rapport aux données de toxicité de cette substance : seuil de détection humaine vers 0,0047 ppm ; lésions aux yeux à 50-100 ppm ; œdème pulmonaire à 320-530 ppm ; dose létale, 800 ppm.

Problème 4 (20 points) – Chimie Organique

A. Représentez les produits des 2 réactions ci-dessous.



B. La réduction du nitrobenzène en chlorure d'anilinium peut se réaliser en présence d'étain, en milieu aqueux acide selon l'équation ci-dessous. Équilibrez les demi-équations et l'équation-bilan globale de cette réduction.



C. Le composé non cyclique de formule moléculaire (brute) C₄H₁₀O existe sous forme de 7 isomères appartenant à deux familles distinctes de fonctions organiques : 4 isomères dans la première, 3 isomères dans la seconde. On peut distinguer les composés A, B et C de la **première famille** de composés par leur oxydation au moyen de dichromate de potassium, K₂Cr₂O₇ (aq).

- A. L'oxydation vive de A fournit un composé de formule moléculaire C₄H₈O₂ qui manifeste des propriétés acides.
- B. L'oxydation ménagée de B donne un composé de formule moléculaire C₄H₈O ; une oxydation plus vive entraîne la rupture de la molécule.
- 1) Ecrire les demi-équations ioniques des réactions d'oxydation de A et de B.
- C. L'isomère C ne peut être oxydé sans rupture de la chaîne hydrocarbonée.
- 2) Donner les formules semi-développées et les noms des isomères A, B et C, ainsi que des produits de l'oxydation vive de A et de l'oxydation ménagée de B.
- 3) De quel type d'isomérisation s'agit-il ?
- 4) L'isomère D de la **première famille** de composés peut subir une oxydation douce au moyen de dichromate de potassium.

Ecrire la formule semi-développée de D

Ecrire la demi-équation de la réaction d'oxydation douce de D

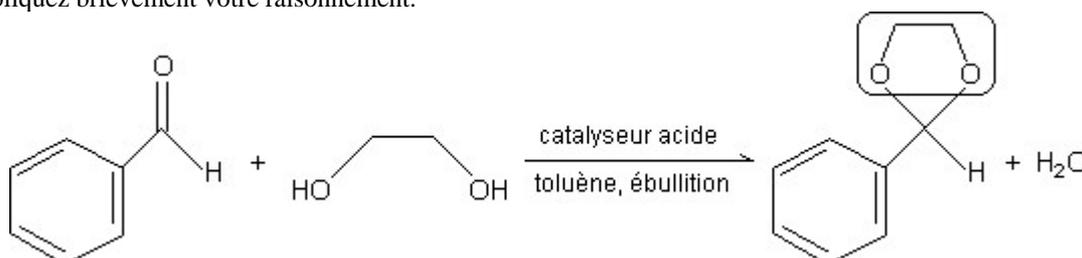
Quel groupe fonctionnel contient le produit de cette réaction ?

- 5) Donner les formules semi-développées et les noms des 3 isomères de la **deuxième famille**.

D. La réaction ci-dessous est très couramment employée pour protéger des aldéhydes (ou des cétones). Cette protection appelée acétal (fonction encadrée dans le schéma ci-dessous) est sensible à la présence de solutions aqueuses acides à reflux. Dans ces conditions, l'acétal s'hydrolyse et l'aldéhyde de départ est régénéré.

La réaction permettant de générer l'acétal est, comme beaucoup d'autres, limitée à un équilibre.

- a) Proposez deux méthodes permettant de déplacer l'équilibre de cette réaction vers la droite. Expliquez brièvement.
- b) Donnez les noms des deux réactifs employés pour réaliser cette synthèse.
- c) Parmi les deux catalyseurs acides proposés (H₂SO₄ anhydre et HCl aqueux dilué), lequel conviendra le mieux. Expliquez brièvement votre raisonnement.



NB : le toluène est le solvant de la réaction et n'intervient pas dans le processus réactionnel.

Solutions

Réponse Problème 1 (20 points)

1.

- a) L'acide lactique contient une fonction carboxylique et une fonction alcool.
b) $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-COOH} + \text{H}_2\text{O}$

2.

- a) schéma titration
b) Coordonnées du point d'équivalence (nombre de moles de titrant égal au nombre de moles d'acide lactique présentes) : $V_{\text{NaOH}} = 12,0 \text{ mL}$; $\text{pH} = 8$
c) $\text{pK}_a = \text{pH}$ à demi-neutralisation = 3,9.
d) Concentration de l'acide lactique : $c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) / V(\text{acide lactique}) = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 12,0 \times 10^{-3} \text{ L} / 20,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Concentration massique de l'acide lactique = $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 90,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
e) Le lait n'est donc pas consommable mais il n'est pas caillé.

3.

- a) L'indicateur coloré qui convient le mieux est la naphtholphtaléine
b) Il passe du rose pâle au bleu-vert. En effet, le pH au point d'équivalence est 8 quand le lait n'a pas été préalablement dilué ; la dilution va entraîner une baisse de ce pH.

Réponse Problème 2 (20 points)

1a) borne + : $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$

borne - : $2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

1b) $0,95 \times 1000\text{g} = 950 \text{ g}$ de NaCl

$950/58,5 = 16,24 \text{ mol}$ de NaCl

chaque mole de NaCl fournit $\frac{1}{2}$ mole de Cl_2 soit 35,5 g

on obtiendra donc : $16,24 \times 35,5 = 576,5 \text{ g}$ de dichlore

2a) $K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]}$

2b) $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 3,16 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$[\text{Cl}_2] = 9 \times 10^{-2} - 3,16 \times 10^{-2} = 5,84 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$[\text{HOCl}] = 3,16 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$K = (3,16 \times 10^{-2})^2 \times 3,16 \times 10^{-2} / 5,84 \times 10^{-2} = 5,4 \times 10^{-4} (\text{mol/L})^2$

3) $[\text{Cl}_2] = 9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{NaOH}] = 10 / 40 = 0,25 \text{ mol/L}$

$[\text{NaOCl}] = 0,09 \text{ mol/L}$

NaOH utilisé $[\text{NaOH}] = 0,18 \text{ mol/L}$;

NaOH en excès $[\text{NaOH}] = 0,25 - 0,18 = 0,07 \text{ mol/L}$

$[\text{OH}^-] = 7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{H}^+] = 10^{-14} / 7 \times 10^{-2} = 0,143 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$

Réponse Problème 3 (20 points)

1) $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} + 2 \text{H}^+$

$\text{CdS} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + \text{CdI}_2$

$\text{I}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{NaI}$

2) nombre de moles de I_2 introduites : $30 \times 10^{-3} \text{ L} \times 1,15 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 3,45 \times 10^{-4} \text{ mol}$

nombre de moles de I_2 en excès :

$n \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 7,65 \times 10^{-3} \times 7,5 \times 10^{-2} = 5,74 \times 10^{-4}$

$n \text{I}_2 (\text{excès}) = 2,87 \times 10^{-4}$

nombre de moles de I_2 utilisées :

$n \text{I}_2 (\text{utilisées}) = (3,45 - 2,87) \times 10^{-4} = 0,58 \times 10^{-4}$

$n \text{I}_2 = n \text{CdS} = n \text{H}_2\text{S} = 0,58 \times 10^{-4}$

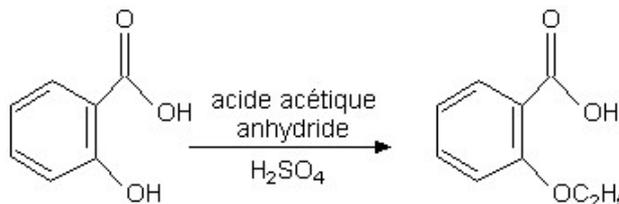
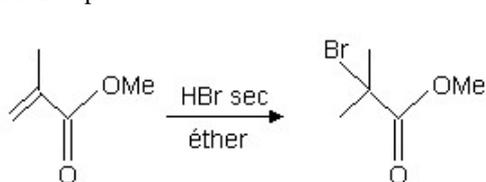
$M(\text{H}_2\text{S}) = 34 \text{ g/mol}$ d'où $m(\text{H}_2\text{S}) = 19,72 \times 10^{-4} \text{ g}$

% en masse de $\text{H}_2\text{S} = 19,72 \times 10^{-4} \times 100 / 10,75 = 0,01838 \%$ (ou 184 ppm)

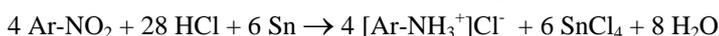
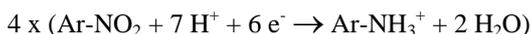
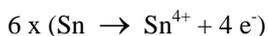
3) On se trouve un peu en-dessous du seuil où un œdème pulmonaire peut apparaître. Des dommages aux yeux pourront survenir.

Réponse Problème 4 (25 points)

A. Les produits de ces réactions sont :



B. Les demi-réactions et l'équation bilan globale correspondant à la réduction du nitrobenzène en chlorure d'anilinium s'écrivent :

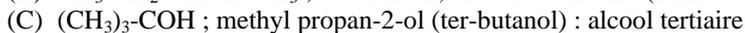
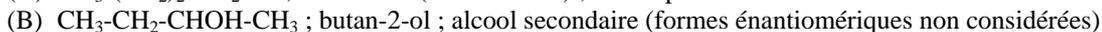
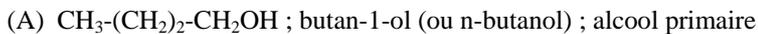


C.

1) Isomères de la première famille (alcools)



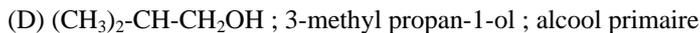
2)



A donne l'acide butanoïque par oxydation vive et B donne la butanone par oxydation ménagée.

3) A, B et C sont des isomères de position, de constitution

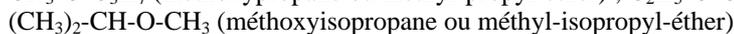
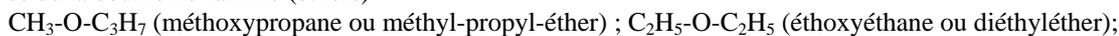
4)



Par oxydation douce, le composé D fournira un aldéhyde de formule $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CHO}$ (3-methyl propan-1-al)



5) Isomères de la deuxième famille (éthers)



D.

a) Eliminer l'eau formée à l'aide d'un déséchant ou ajouter un excès d'éthylène glycol

b) Benzaldéhyde ; éthylène glycol

c) H_2SO_4 anhydre conviendra le mieux car c'est un déshydratant puissant ; HCl aqueux dilué contient déjà une quantité très importante d'eau ce qui sera défavorable au déplacement de l'équilibre vers la droite.