



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2009¹
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
Deuxième épreuve (Problèmes)

A.C.Lg

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

83 élèves ont pris part à l'épreuve et les moyennes obtenues ont été les suivantes :

N° problème	1	2	3	4	TOTAL
Matière	pH	Stœchiométrie, redox	Précipitation	Chimie organique	
Maximum	25	25	25	25	100
Moyenne	8,89	8,10	3,69	13,22	33,89
Pourcentage	35,57	32,39	14,75	52,87	33,9

La moyenne générale obtenue par les élèves a été de 33,9 %, proche des résultats précédents (35,1 % en 2008, 34,5% en 2007 et 34 % en 2006). Contrairement aux années précédentes où la chimie organique était habituellement mal réussie, le résultat le plus catastrophique apparaît cette année pour le problème de précipitation. Il faut croire que les notions de solubilité et de produit de solubilité n'avaient pas été vues en mars. Ce type de problème n'avait pas non plus été abordé lors des précédentes épreuves.

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, ayant obtenu 50 % ou plus, sont les suivants :

1. GROUY	Thibaut	Inst. Ste Famille	Brigitte HARVENGT
2. SOETENS	Mathieu	AR Arlon	Michelle BAUDOUX
3. DHAINAUT	CLEMENT	Ath J. Bara	Christelle LEMOINE
4. WACQUIER	BENJAMIN	Ath J. Bara	Christelle LEMOINE
5. HERBEUVAL	Patrick	AR Izel	Annick DENIS
6. BOULANGER	Marvin	AP Warocqué	Elodie CLAIS
7. DELCOURT	Martin	AR P. Delvaux	Elisabeth PREUTENS
8. VERHAVEN	Alexandra	AR Eupen	Brigitte LEYH-NIHANT
9. BOULANGER	Dimitri	AP Warocqué	Merina Di FULVIO
10. DAMAS	François	St Servais	Danièle GUILLAUME
11. VOORSLUIJS	Valérie	A Bockstael	Claude de BAKKER
12. SOUMOY	Alexandre	CES St Joseph	Cristina ORFANU
13. BRICHARD	Martin	Collège St Michel, Bxl	Annick SCHELKENS
14. MOULIN	Rémy	Col ND Tournai	David MORELLE

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

L'Olympiade internationale de chimie

La préparation à l'Olympiade internationale s'est déroulée comme suit :

Outre les connaissances, nous avons voulu tester les qualités de courage, de persévérance et de motivation des étudiants qui participeront 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. Huit d'entre eux ont poursuivi.

La sélection finale a tenu compte des résultats obtenus à :

- 1- Une épreuve de laboratoire
- 2- Une interrogation théorique finale sur la matière vue lors du stage de Pâques.

Ce sont Valérie VOORSLUIJS et Thibaut GROUY, les deux élèves francophones qui représenteront la Belgique lors de la 41^{ème} Olympiade Internationale de Chimie qui se déroulera cette année à Cambridge (Grande Bretagne) du 18 au 27 juillet 2009. Pour ces deux étudiants, une préparation particulière a encore été programmée en juin-juillet.

Félicitations à tous les participants et, en particulier, à nos représentants à Cambridge, 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 41^{ème} Olympiade internationale de chimie:

<http://www.aclg.ulg.ac.be/Olympiades.htm> ; <http://www.olympiades.be> ;
<http://www.icho2009.co.uk>

PROBLEMES

PROBLÈME 1 (25 points) - pH

Le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ dont le pK_a vaut 7,2 à 37°C est l'un des systèmes tampons du sang. A 37°C, un litre de sang normal contient 0,174 mol de H_2PO_4^- et 0,276 mol de HPO_4^{2-}

- a) En déduire le pH du sang normal.
- b) Lors d'une réaction enzymatique, $5 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions H_3O^+ sont libérés par litre de sang.
Ecrire la réaction qui se produit ensuite dans le sang.
Déduire les nouvelles concentrations en ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} ainsi que le pH en fin de réaction.
- c) Quelle est la variation de pH ?
- d) Si la réaction enzymatique s'était produite dans l'eau pure, quel aurait été le pH de la solution finale ? Quelle serait la variation de pH ?
- e) Que peut-on en conclure ?

PROBLÈME 2 (25 points) – STÉCHIOMÉTRIE – REDOX

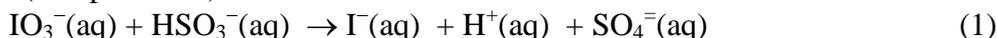
Salpêtre du Chili comme source d'iode²

Le salpêtre du Chili est une source naturelle de nitrate de sodium. Il contient aussi de l'iodate de sodium, NaIO_3 , qui peut être utilisé pour obtenir du diiode employé dans la fabrication des colorants, comme catalyseur industriel, et comme antiseptique et germicide.

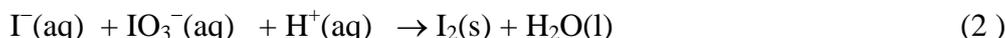
L'obtention du diiode se fait comme suit :

² R.H. Petrucci, General Chemistry (5th Edition, 1989) p.153

1) Les eaux mères obtenues après cristallisation du nitrate de sodium sont traitées par une solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium, ce que l'on peut représenter par l'équation chimique (non pondérée) :



2) Ensuite, on ajoute, en milieu acide, la quantité nécessaire de la solution d'iodate initiale pour produire la réaction 2 :



- Pondérer (équilibrer) les deux équations ci-dessus en donnant les demi-réactions ioniques ainsi que les deux réactions ioniques globales auxquelles elles aboutissent.
- Indiquer en-dessous de chaque espèce iodée, son rôle en tant qu'oxydant ou de réducteur.
- On traite 1 L d'une solution initiale contenant 5,8 g/L de NaIO_3 par l'hydrogénosulfite de sodium. Quelle est la masse minimale (en g) de NaHSO_3 solide nécessaire pour réaliser stœchiométriquement la réaction (1) ?
- Quel volume supplémentaire de la solution initiale de NaIO_3 faut-il ajouter pour réaliser stœchiométriquement la réaction (2) ?

Détailler les calculs.

PROBLÈME 3 (25 points) – PRECIPITATION

Le produit de solubilité du fluorure de calcium est de $3,4 \times 10^{-11}$.

En négligeant à pH neutre et basique l'association des ions fluorure avec les ions hydronium, quelle masse en mg de fluorure de calcium pourra-t-on dissoudre dans

- 100 mL d'eau
- 250 mL de solution de fluorure de potassium (sel très soluble) à $1,5 \times 10^{-3}$ mol/L.
- 150 mL d'une solution contenant 1,2 g /L de chlorure de calcium (sel très soluble).

On néglige les variations de volume.

Détailler les calculs.

PROBLÈME 4 (25 points) - CHIMIE ORGANIQUE

A.

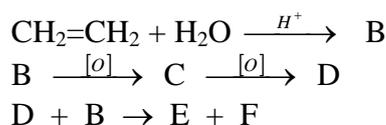
Un ester A saturé ($M = 102$ g/mol) contient 31,4% d'oxygène.

- Quelle est sa formule moléculaire ?
- Sachant qu'il n'est pas un méthanoate, donner les formules semi-développées et les noms des isomères possibles de l'ester A.
- L'hydrolyse de l'ester A produit un composé B et du propan-1-ol. Quelle est la formule semi-développée de l'ester A et du composé B ? Quels sont les noms de l'ester A et du composé B ?
- Équilibrer l'équation de l'hydrolyse de l'ester.

Détailler les calculs.

B.

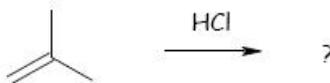
Soit la chaîne de réaction suivante :



Donner les formules semi-développées, les noms et les fonctions des composés B, C, D et E. Quelle est la formule du composé F ?

C.

Compléter la réaction ci-dessous en indiquant les noms de chaque composé.



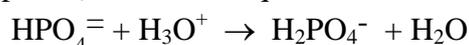
REPONSES AUX PROBLEMES

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

PROBLÈME 1 (25 points) - pH

a) (4 points) Le pH du sang normal vaut : $\text{pH} = 7,2 + \log(0,276/0,174) = 7,2 + 0,2 = 7,4$

b) (12 points) La réaction qui survient suite à la libération de $5 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions H_3O^+ s'écrit :



Les nouvelles concentrations en ions H_2PO_4^- et $\text{HPO}_4^{=}$ sont :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,174 + 0,05 = 0,224 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HPO}_4^{=}] = 0,276 - 0,05 = 0,226 \text{ mol/L}$$

Le pH atteint vaut : $\text{pH} = 7,2 + \log(0,226/0,224) = 7,2 + 0,004 \approx 7,2$

c) (2 points) La diminution de pH est de 0,2 unité.

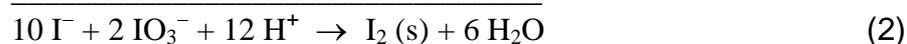
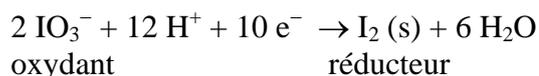
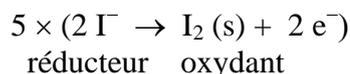
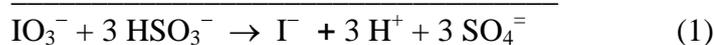
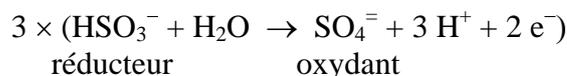
d) (5 points) Pour $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \times 10^{-2}$, le pH vaut : $\text{pH} = -\log 5 \times 10^{-2} = 1,3$

Le pH de l'eau étant égal à 7, la diminution de pH est donc de $7 - 1,3 = 5,7$ unités.

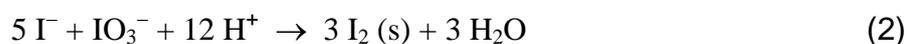
e) (2 points) Le tampon $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ est efficace (NB/ ce n'est pas le seul tampon du sang ; il n'intervient que pour 20 % dans l'effet tampon final.

PROBLÈME 2 (25 points) - STœCHIO MÉTRIE- REDOX

a) (10 points) $\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$
oxydant réducteur



ou



b) (5 points) voir ci-dessus

c) (5 points) masses molaires des différents composés : $M(\text{NaIO}_3) = 197,89 \text{ g/mol}$; $M(\text{NaHSO}_3) = 104,07 \text{ g/mol}$; $M(\text{NaI}) = 149,89 \text{ g/mol}$

5,8 g de NaIO_3 réagissent avec $3 \times 104,07 \times 5,8 / 197,89 = 9,15 \text{ g}$ de NaHSO_3
pour donner $149,89 \times 5,8 / 197,89 = 4,39 \text{ g}$ de NaI

4,39 g de NaI réagissent avec $197,89 \times 4,39 / (5 \times 149,89) = 1,16 \text{ g}$ de NaIO_3

La masse minimale (en g) de NaHSO_3 solide nécessaire pour réaliser stœchiométriquement la réaction (1) est 1,16 g.

d) (5 points) La solution initiale contenant 5,8 g/L de NaIO_3 , il en faudra donc $1 \times 1,16 / 5,8 = 0,20 \text{ L}$.

PROBLÈME 3 (25 points) – PRECIPITATION

1) (8 points) Le produit de solubilité du fluorure de calcium CaF_2 :

$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = S (2S)^2 = 4 S^3 = 3,4 \times 10^{-11}$ (les concentrations étant exprimées en mol/L) S désigne la solubilité (en mol/L) du CaF_2 ; CaF_2 lorsqu'il se dissout fournit un ion Ca^{2+} ($[\text{Ca}^{2+}] = S$) et deux ions F^- ($[\text{F}^-] = 2 S$). Le nombre de mole de CaF_2 que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau vaut donc : $S = (3,4 \times 10^{-11}/4)^{1/3} = 2,04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, soit $2,04 \times 10^{-5} \text{ mol}$ dans 100 mL ou $78,08 \text{ g/mol} \times 2,04 \times 10^{-5} \text{ mol} = 1,59 \times 10^{-3} \text{ g} = 1,59 \text{ mg}$.

2) (8 points) En présence de fluorure de potassium KF (sel très soluble), la relation de K_{ps} s'écrit :

$$S (S + [\text{F}^-])^2 = 3,4 \times 10^{-11}$$

L'ion fluorure commun, déplace l'équilibre vers la précipitation de CaF_2 dont la solubilité diminue ; S sera donc plus petit que $2,04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ et pourra être négligé devant $[\text{F}^-] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

D'où $S = 3,4 \times 10^{-11} / (1,5 \times 10^{-3})^2 = 3,4 \times 10^{-11} / 2,25 \times 10^{-6} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ou $(1,51 \times 10^{-5} \text{ mol/L}) \times 78,08 \text{ g/mol} = 1,18 \times 10^{-3} \text{ g}$ ou $(1,18 \times 10^{-3} \text{ g}/4) = 2,95 \times 10^{-4} \text{ g}$ ou 0,295 mg dans 250 mL.

3) (9 points) En présence de chlorure de calcium CaCl_2 (sel très soluble), la relation de K_{ps} s'écrit :

$$([\text{Ca}^{2+}] + S) (2S)^2 = 3,4 \times 10^{-11}$$

La solution de CaCl_2 contient 1,2 g/L soit $[\text{Ca}^{2+}] = 1,2 \text{ g/L} / 110,98 \text{ g/mol} = 1,08 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. En négligeant S devant cette concentration, on obtient $4 S^2 = 3,4 \times 10^{-11} / 1,08 \times 10^{-2} = 3,15 \times 10^{-9}$, soit $S = 2,805 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$. La masse de CaF_2 dissoute vaut donc : $2,805 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 78,08 \text{ g/mol} \times 150 / 1000 = 3,28 \times 10^{-4} \text{ g}$ ou 0,328 mg dans 150 mL.

PROBLÈME 4 (25 points) - CHIMIE ORGANIQUE

A.

a) (2 points) La formule moléculaire de A est du type $\text{R-COOR}'$ (ester) avec R différent de H puisque ce n'est pas un méthanoate. Pour atteindre une masse molaire de 102 g/mol, la molécule doit contenir 5 atomes de carbone, soit $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. On peut vérifier que cette formule fournit bien un contenu en oxygène de 31,4 % mais cette donnée était superflue.

b) (5 points) Il existe 5 esters isomères de formule $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$:

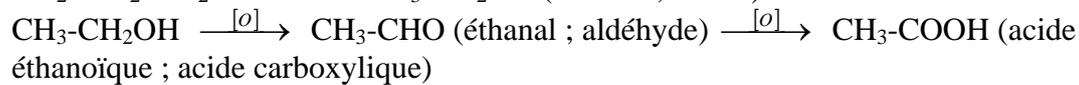
l'éthanoate de 1-propyle : $\text{CH}_3\text{-COOC}_3\text{H}_7$; l'éthanoate d'isopropyle (de 2-propyle ou de 2-méthyléthyle) : $\text{CH}_3\text{-COOCH}(\text{CH}_3)_2$; le propanoate d'éthyle : $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOC}_2\text{H}_5$; le butanoate de méthyle : $\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOCH}_3$; le 2-méthylpropanoate de méthyle : $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOCH}_3$.

c) et d) (5 points) La réaction d'hydrolyse de A (où A est donc l'éthanoate de 1-propyle) s'écrit :



Le composé B est l'acide éthanoïque (ou acide acétique) de formule $\text{CH}_3\text{-COOH}$.

B. (8 points)



C. (5 points)

HCl = chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique)

