



**OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2011<sup>1</sup>**  
**2<sup>ème</sup> épreuve -NIVEAU 2 (élèves de sixième année)**

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

Les élèves devaient répondre à **4 questions** dont les matières portaient sur la chimie générale, la stœchiométrie, le pH, l'oxydoréduction, les équilibres de solubilité 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.

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

N° problème	1	2	3	4	TOTAL
Matière	Stœchiométrie pH, acide/base	Stœchiométrie oxydoréduction	Equilibres de solubilité	Chimie organique / triglycérides	
Maximum	25	25	25	25	100
Moyenne	13,85	5,28	6,35	8,12	31,99
Pourcentage	55,4	21,1	25,4	32,5	32,0

La moyenne générale obtenue par les élèves a été de 32,0 %, supérieure au résultat de 2010 (26,2 %) mais comparable aux résultats des années précédentes (33,9 % en 2009 et 35,1 % en 2008).

Il faut donc toujours s'interroger sur les faibles résultats obtenus. Dans le cas du deuxième problème, beaucoup d'élèves signalent qu'ils n'ont pas vu la matière alors qu'elle était bien reprise dans la matière des Olympiades. Dans le calcul de la masse molaire de l'acide oxalique (problème 2), les élèves ne prennent en compte qu'une seule molécule d'eau de cristallisation ou aucune. Les élèves lisent mal l'énoncé (problèmes 3 et 4) et, lorsqu'ils n'ont pas trouvé la valeur de la concentration, ils ne pensent pas à prendre en compte la valeur proposée dans l'énoncé.

Rappelons toutefois que le but des problèmes est de sélectionner les lauréats nationaux parmi lesquels 2 élèves, choisis à l'issue d'une formation complémentaire approfondie, représenteront 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. Pour mieux préparer les élèves à la deuxième épreuve, nous avons mis à disposition en ligne, des modules qui reprenaient les matières normalement couvertes par ces problèmes. Cela ne semble pas avoir porté ses fruits cette année.

**Les lauréats nationaux de 6<sup>e</sup> année, qui ont obtenu plus de 52 %, sont :**

1. VAN DER VORST	Thomas	AR Uccle I	Muriel MELOTTE
2. SCHUMACHER	David	AR Eupen	Brigitte NIHANT-LEYH
3. GASPART	Quentin	StBenoitStServais Liège	Danielle GUILLAUME
4. BARTH	Mike	AR Eupen	Brigitte NIHANT-LEYH
5. DEVOS	Chloe	StBenoitStServais Liège	Danièle GUILLAUME
6. SANCHEZ	François	IND Jupille	Jannick DEBIE

<sup>1</sup> 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 ; essenscia Wallonie ; essenscia 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.

7. LEYH	Catherine	AR Eupen	Brigitte NIHANT-LEYH
8. GERON	Baptiste	AR Eupen	Brigitte NIHANT-LEYH
9. PIERRE	Hervé	AR Visé	Isabelle LEMAIRE
10. VANDESMAL	Estelle	AR Bervoets Mons	Geneviève BASTIN
11. PRIEELS	Cédric	Coll Don Bosco Bxl	Philippe COCHEZ
12. MORMONT	Romain	AR Herstal	Christine CHARLIER

### **L'Olympiade internationale de chimie**

*La sélection pour la grande aventure de l'Olympiade international comporte différentes étapes :*

- 1. Assistance à cinq samedis de formation à l'Université de Liège, en avril-mai 2011*
- 2. Un examen théorique à l'Université de Liège, le mercredi 11 mai de 14 à 17 h, sur la matière des samedis de formation*

*Les résultats à cet examen constituent le critère de sélection des deux élèves qui représenteront la Belgique francophone lors de la 43<sup>ème</sup> Olympiade internationale de Chimie qui se déroule cette année à Ankara (Turquie) du 9 au 18 juillet 2011.*

Toutes nos félicitations à Catherine LEYH de l'AR Eupen et à Quentin GASPART du collège StBenoitStServais Liège qui ont été retenus sur base de cette dernière épreuve et des résultats aux interrogations des samedis de formation. Pour ces deux étudiants, une préparation particulière est programmée à la fin du mois de juin et début du mois de juillet.

Félicitations à tous les participants et, en particulier, à nos représentants, 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 43<sup>ème</sup> Olympiade internationale de chimie:

<http://www.aclg.ulg.ac.be/Olympiades.htm> ; <http://www.olympiades.be> ; <http://www.icho2011.org/top.html>

NB : litre (L) et  $\text{dm}^3$  représentent la même unité de volume. Toutes les valeurs ont été exprimées en L. Il en est de même pour mL utilisé comme équivalent à  $\text{cm}^3$ .

### PROBLÈME 1 (25 points) - pH

#### À propos de fourmis<sup>2</sup>

L'acide carboxylique le plus simple est l'acide méthanoïque ou formique  $\text{HCOOH}$ . Dans la nature, on le trouve dans les orties et dans le venin de plusieurs insectes comme les abeilles et les fourmis. Son nom d'acide formique vient du mot latin *formica* qui signifie fourmi. Il fut isolé en 1671 par le naturaliste anglais Jean Ray, par distillation d'un grand nombre de cadavres de fourmis.

Quand une fourmi pique, elle injecte environ  $6,0 \times 10^{-3}$  mL d'une solution contenant 50 % en volume d'acide méthanoïque, ce qui représente 80 % du volume total de la solution urticante disponible dans l'abdomen d'une "fourmi typique".

- 1) Quel est le volume total d'acide méthanoïque pur contenu dans une "fourmi typique" ?
- 2) L'hydrogénocarbonate de sodium (bicarbonate de sodium) est souvent utilisé pour traiter les piqûres de fourmis.
  - a) Ecrire l'équation correspondant à la réaction entre l'hydrogénocarbonate de sodium et l'acide méthanoïque en solution aqueuse.
  - b) Etant donné que la masse volumique de l'acide méthanoïque est de  $1,22 \text{ g mL}^{-1}$ , quelle quantité de matière (nombre de moles) d'acide méthanoïque une "fourmi typique" injecte-t-elle à chaque piqûre ?
  - c) Quelle masse d'hydrogénocarbonate de sodium faudrait-il pour neutraliser complètement (selon les proportions stœchiométriques) la piqûre de cette fourmi ?
- 3) Dès que la solution est injectée, elle se dilue dans l'eau du corps pour produire une solution aqueuse d'acide méthanoïque. En considérant qu'elle se dissout immédiatement dans 1,00 mL d'eau du corps, calculer la concentration de la solution aqueuse d'acide méthanoïque formée (On peut ignorer le volume d'acide méthanoïque lui-même dans le calcul).

(Si vous n'avez pas pu obtenir la concentration au point 3), continuez la résolution du problème en utilisant la valeur  $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ .)

- 4) Le pH d'une solution aqueuse est lié à la concentration en ions oxonium (ou hydrogénium). Si le pH de la solution d'acide méthanoïque réalisée en 3) ci-dessus était de 2,43 quelle serait la concentration ions oxonium de cette solution ?
- 5) L'acide méthanoïque est un acide faible partiellement ionisé en solution aqueuse :



Calculer le pourcentage de molécules d'acide méthanoïque ionisées dans la solution 3) ci-dessus.

- 6) La constante d'ionisation  $K_a$  est une mesure de l'importance de l'ionisation d'un acide faible. Pour l'acide méthanoïque, on peut définir cette constante au moyen de l'expression suivante, dans laquelle les concentrations sont celles qui prévalent à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-(\text{aq})][\text{H}^+(\text{aq})]}{[\text{HCOOH}(\text{aq})]}$$

Calculer la constante d'ionisation de l'acide méthanoïque.

<sup>2</sup> Inspiré de « Chemistry Olympiad Support Booklet », Royal Society of Chemistry, p.5, 2008  
voir aussi : [http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_méthanoïque](http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_méthanoïque)

### PROBLÈME 2 (25 points) Stœchiométrie – Oxydo-réduction

Il est possible de déterminer la teneur en fer de certains alliages en les attaquant par une solution aqueuse de sulfate d'hydrogène (acide sulfurique),  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ , de manière à transformer tout le fer en  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  et en titrant les ions  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  par une solution aqueuse de permanganate de potassium,  $\text{KMnO}_4(\text{aq})$ . Cette dernière substance très colorée en violet, se décolore lors de sa réduction en  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ , en milieu acide, ce qui permet de détecter aisément la fin du titrage par l'apparition de la coloration violette lorsqu'une goutte de solution de permanganate est ajoutée en excès. Il n'est pas possible de préparer une solution étalon de permanganate de potassium à partir d'une pesée directe de cette substance. Aussi faut-il au préalable la doser au moyen d'un réducteur, par exemple l'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$  que l'on peut obtenir en qualité "pour analyse". Lors de cette réaction, l'acide oxalique se transforme en dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

- 1) Pondérer (équilibrer) les demi-équations ioniques et l'équation ionique globale de la réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique.
- 2) S'il faut 15,0 mL d'une solution de permanganate pour oxyder totalement 2,36 g d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , quelle est la concentration molaire de la solution de permanganate?

Soit 5,00 g de l'alliage attaqués par l'acide sulfurique.

Pour atteindre le terme du titrage, il a fallu 25,0 mL de la solution de permanganate de potassium étalonnée en 2).

- 3) Pondérer (équilibrer) les demi-équations ioniques et l'équation ionique globale de la réaction entre les ions permanganate et les ions  $\text{Fe}^{2+}$ .
- 4) Quelle quantité de matière de fer (en mole) était présente dans l'alliage ? (Si vous n'avez pas pu déterminer la concentration de la solution de permanganate étalonnée en 2), prenez la valeur  $6,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  pour poursuivre la résolution du problème)
- 5) Quel est le pourcentage en masse de fer dans l'alliage ?

### PROBLÈME 3 (25 points) Equilibres de solubilité

En ajoutant 100 mL d'une solution aqueuse  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de sulfate de sodium,  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ , à 100 mL d'une solution aqueuse contenant  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrate d'argent,  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ , et  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrate de plomb (II),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ , on observe l'apparition d'un précipité.

- 1) Indiquer les concentrations des différentes espèces ioniques présentes dans la solution finale, avant précipitation :
- 2) Ecrire les équations des réactions de précipitation possibles :
- 3) Montrer par le calcul quel sera le composé qui précipitera. Donner sa formule chimique et son nom :
- 4) Quelle est la masse du précipité formé ?
- 5) Si l'on filtre le précipité obtenu, quel volume d'eau faut-il lui ajouter pour le redissoudre complètement ?

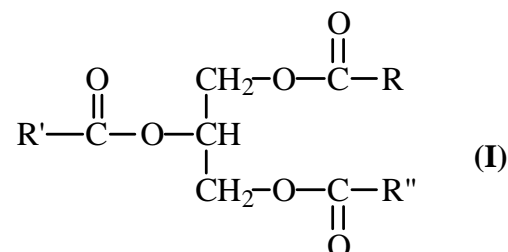
Données (dans le système des concentrations molaires) :

$$K_{ps}(\text{PbSO}_4) = 1,82 \times 10^{-8} ; K_{ps}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,20 \times 10^{-5}$$

#### PROBLÈME 4 (25 points) - Chimie Organique

On appelle saponification l'hydrolyse d'un ester par une base. Cette réaction donne lieu à la formation d'un alcool, et d'un sel de l'(des) acide(s) carboxylique(s) correspondant(s) ou savon.

Les huiles et les graisses alimentaires sont pour l'essentiel constituées de triglycérides. Il s'agit de molécules de structure générale:



où R, R' et R'' représentent de longues chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées.

Les triglycérides sont saponifiés par réaction avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH. Cette réaction est à la base de la mesure d'un des paramètres utilisés par l'industrie pour caractériser les triglycérides, l'*indice de saponification*. On le définit comme la masse d'hydroxyde de potassium KOH, exprimée en milligrammes, nécessaire à la saponification de 1,00 g de triglycéride.

Un autre paramètre chimique caractéristique des triglycérides est leur *indice d'iode*, qui correspond à la masse de diiode I<sub>2</sub>, exprimée en grammes, qui réagirait par addition avec 100 g du triglycéride concerné.

- Nommer la(les) fonction(s) chimique(s) présente(s) dans la formule générale (I)
- Écrire et pondérer (équilibrer) la réaction de saponification de (I) par KOH(aq).
- Identifier et nommer les fonctions chimiques autres que celles citées en a) présentes dans les composés organiques obtenus au terme de la réaction b).
- Alors que les triglycérides sont insolubles dans l'eau, leurs produits d'hydrolyse basique le sont. Justifier cette différence de solubilité par d'autres arguments que la différence entre les masses molaires du triglycéride et de ses produits d'hydrolyse.
- On compare les indices de saponification (définis ci-dessus) de deux triglycérides différents, A et B. Si celui du composé A est supérieur à celui du composé B, que peut-on en conclure quant aux masses molaires de A et de B ?
- De quelle caractéristique structurale un indice d'iode non nul indique-t-il la présence dans une molécule de triglycéride ?
- En utilisant des formules semi-développées, écrire l'équation-bilan de la réaction entre un dihalogène comme le diiode, le dichlore ou le dibrome (que nous désignerons de façon générale par X<sub>2</sub>) et une molécule simple (au choix) présentant cette caractéristique structurale.
- Calculer l'indice d'iode (défini ci-dessus) d'un triglycéride dont les radicaux des chaînes d'acides gras sont les suivants :
  - R est la chaîne hydrocarbonée de l'acide linoléique C<sub>17</sub>H<sub>31</sub> ;
  - R' ainsi que R'' correspondent à la chaîne hydrocarbonée de l'acide stéarique C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>

## REPONSES

### PROBLÈME 1 (25 points) - pH

#### À propos de fourmis

1) Le volume total (V(mL)) d'acide méthanoïque pur contenu dans une "fourmi typique" vaut :  
 $6,0 \times 10^{-3} = 0,8 \times V(\text{mL})$  ;  $V(\text{mL}) = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mL}$

50 %, correspondant à  $3,75 \times 10^{-3} \text{ mL}$  d'acide méthanoïque pur.

2)

a) L'équation correspondant à la réaction entre l'hydrogénocarbonate de sodium et l'acide méthanoïque s'écrit :



b) Le nombre de moles d'acide méthanoïque pur injecté par une "fourmi typique" vaut :

$6,0 \times 10^{-3} \text{ mL}$  injecté, soit  $3,0 \times 10^{-3} \text{ mL}$  d'acide méthanoïque pur.

1 mL de HCOOH équivaut à 1,2 g donc  $3,0 \times 10^{-3} \text{ mL}$  correspond à  $3,6 \times 10^{-3} \text{ g}$  ou  $3,6 \times 10^{-3} / 46 = 7,8 \times 10^{-5} \text{ mole}$ .

c) Compte tenu de la stœchiométrie de l'équation en 2a ci-dessus, il faudra  $7,8 \times 10^{-5} \text{ mole}$  d'hydrogénocarbonate de sodium pour neutraliser complètement (stœchiométriquement) la piquûre de cette fourmi soit :

$$7,8 \times 10^{-5} \times 84 = 6,6 \times 10^{-3} \text{ g}$$

3) En négligeant le volume d'acide méthanoïque lui-même dans le calcul, la dilution dans 1,0 mL d'eau du corps conduit à une concentration de la solution aqueuse d'acide méthanoïque formée de :

$$7,8 \times 10^{-5} \text{ mole dissoute dans } 10^{-3} \text{ L correspond à } c = 7,8 \times 10^{-5} / 10^{-3} = 7,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

4) Un pH de 2,43 correspond à une concentration en ions oxonium (hydronium) de :

$$10^{-2,43} \text{ ou } 3,7 \times 10^{-3}$$

5) Le pourcentage de molécules d'acide méthanoïque ionisées dans la solution 3) vaut :

$$[\text{HCOO}^-] / \{[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]\} = [\text{H}^+] / [\text{HCOOH}]_{\text{tot}} = 3,7 \times 10^{-3} / 7,8 \times 10^{-2}$$

$$= 0,474 \times 10^{-1} ; \text{ pourcentage} = 100 \times 0,474 \times 10^{-1} = 4,74 \%$$

(avec la concentration de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  donnée, on trouverait :

$$3,7 \times 10^{-3} / 5 \times 10^{-2} = 0,74 \times 10^{-1} ; \text{ pourcentage} = 100 \times 0,74 \times 10^{-1} = 7,4 \%)$$

6) La constante d'ionisation  $K_a$  vaut donc :

$$K_a = [\text{HCOO}^-(\text{aq})] [\text{H}^+(\text{aq})] / [\text{HCOOH}(\text{aq})] = [\text{H}^+]^2 / \{[\text{HCOOH}]_{\text{tot}} - [\text{H}^+]\} = (3,7)^2 \times 10^{-6} / \{7,8 \times 10^{-2} - 3,7 \times 10^{-3}\} = 1,84 \times 10^{-4} \text{ (soit } \text{p}K_a = 3,73)$$

(négliger  $3,7 \times 10^{-3}$  devant  $7,8 \times 10^{-2}$  fournit  $K_a = 1,755 \times 10^{-4}$ , soit  $\text{p}K_a = 3,756$ )

(avec la concentration de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  donnée, on trouverait :

$$(3,7)^2 \times 10^{-6} / 5 \times 10^{-2} = 2,74 \times 10^{-4})$$

Les calculs des points 4) à 6) peuvent aussi se faire à partir de la formule simplifiée du pH d'une solution d'un acide faible monoprotique, même si les conditions d'applicabilité de cette formule ne sont pas tout-à-fait remplies :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c_a)$$

$$\text{p}K_a = 2 \text{ pH} + \log c_a = 4,86 + \log 7,8 \times 10^{-2} = 4,86 - 1,1 = 3,75$$

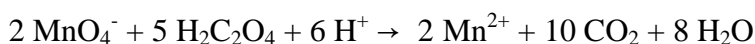
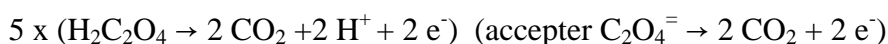
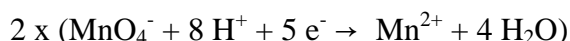
Le pourcentage de molécules ionisées se calcule par

$$[\text{HCOO}^-] / \{[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]\} = 1 / (10^{\text{p}K_a - \text{pH}} + 1) = 1 / (10^{3,75 - 2,43} + 1) =$$

$$1 / (10^{1,32} + 1) = 1 / 21,89 = 0,0479 ; \text{ pourcentage} = 100 \times 0,0479 \times 10^{-1} = 4,79 \%$$

### PROBLÈME 2 (25 points) Stœchiométrie – Oxydo-réduction

- 1) Demi-équations ioniques et équation ionique globale de la réaction entre le permanganate et l'acide oxalique :

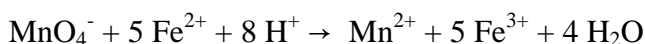
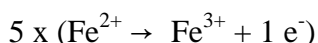
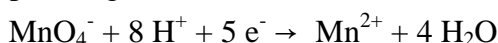


Accepter  $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

- 2) Concentration molaire de la solution de permanganate :

2,36 g d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  correspond à  $2,36/126 = 0,0187$  mole. La stœchiométrie de l'équation globale en 1) indique que 5 moles d'acide oxalique réagissent avec 2 moles de permanganate de potassium ; donc, pour 0,0187 mol d'acide oxalique il faudra  $0,0187 \times 2 / 5 = 0,00749$  mol de permanganate ; le nombre de mole présent dans les 15 mL de la solution correspond à une concentration de  $0,00749 \times 1000 / 15 = 0,50$  mol  $\text{L}^{-1}$

- 3) Demi-équations ioniques et équation ionique globale de la réaction entre le permanganate et les ions  $\text{Fe}^{2+}$ .



- 4) Quantité de matière de fer (en mole) présente dans l'alliage :

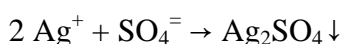
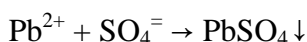
25 mL de la solution de permanganate à  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  correspondent à  $25 \times 0,50 / 1000 = 1,25 \times 10^{-2}$  mole de  $\text{KMnO}_4$ . La stœchiométrie de l'équation globale en 3) indique qu'il faut 1 mole de  $\text{KMnO}_4$  pour oxyder complètement 5 moles d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Il y a donc  $5 \times 1,25 \times 10^{-2} = 6,25 \times 10^{-2}$  mole de fer dans l'alliage.

(avec la valeur de  $0,60 \text{ mol/L}$  donnée pour la solution de permanganate, on trouverait :  $5 \times 1,5 \times 10^{-2} = 7,5 \times 10^{-2}$  mole de fer dans l'alliage)

- 5) La masse de fer dans l'alliage vaut :  $55,85 \times 6,25 \times 10^{-2} = 3,49 \text{ g}$  de Fe soit  $3,49/5,0 = 0,698$ . Le pourcentage en masse de fer dans l'alliage vaut :  $(3,49/5,0) \times 100 = 69,8 \%$  ou environ 70 %

### PROBLÈME 3 (25 points) Equilibres de solubilité

- 1) Les concentrations (en mol  $\text{L}^{-1}$ ) des différentes espèces ioniques présentes dans la solution finale, avant précipitation, sont :  $[\text{Na}^+] = 1,0 \times 10^{-2}$  ;  $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,5 \times 10^{-2}$  ;  $[\text{Pb}^{2+}] = 0,5 \times 10^{-2}$  ;  $[\text{Ag}^+] = 0,5 \times 10^{-3}$  ;  $[\text{NO}_3^-] = 1,05 \times 10^{-2}$
- 2) Les équations des deux réactions de précipitation possibles sont :



- 3) Nature du précipité :  $\text{PbSO}_4$

Le produit  $[\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = (5 \times 10^{-4})^2 \times 5 \times 10^{-3} = 1,25 \times 10^{-9}$  est inférieur au produit de solubilité  $K_{\text{ps}}$  ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) donc ce sel ne précipite pas, alors que le produit  $[\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-3} = 2,5 \times 10^{-5}$  est nettement supérieur au produit de solubilité  $K_{\text{ps}}$  ( $\text{PbSO}_4$ ) donc c'est ce sel qui a le plus faible produit de solubilité qui précipite.

4) Masse du précipité :

Les concentrations en  $\text{Pb}^{2+}$  et en  $\text{SO}_4^{2-}$  étant égales au départ, il restera en solution, après précipitation du sulfate de plomb, une concentration en  $\text{Pb}^{2+}$  égale à :

$[\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{1,82 \times 10^{-8}} = 1,349 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Il restera  $(1,349/5) \times 10^{-4} = 0,2698 \times 10^{-4}$  mol dans 200 mL. Le nombre de moles d'ion  $\text{Pb}^{2+}$  présents dans le précipité vaut donc :  $\{(0,5/5) \times 10^{-2} - 0,2698 \times 10^{-4}\} = 9,73 \times 10^{-4}$  mole. La masse du précipité est donc égale à  $303 \times 9,73 \times 10^{-4} = 0,295 \text{ g}$  de  $\text{PbSO}_4$ .

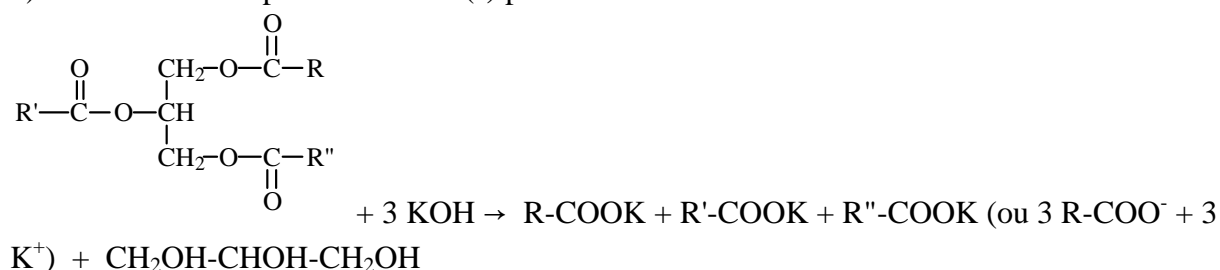
5) Pour redissoudre complètement les  $9,73 \times 10^{-4}$  mole de précipité, il faudra donc, pour que la concentration finale de  $\text{Pb}^{2+}$  en solution ne dépasse pas  $1,349 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , un volume d'eau donné par :  $9,73 \times 10^{-4} / V_L = 1,349 \times 10^{-4}$  d'où  $V_L = 9,73/1,349 = 7,21 \text{ L}$

#### PROBLÈME 4 (25 points) - Chimie Organique

a) Fonctions chimiques présentes dans la formule générale (I) :

3 fonctions ester

b) La réaction de saponification de (I) par KOH s'écrit :



c) Les fonctions chimiques autres que celles citées en a) présentes dans les composés organiques qui interviennent dans la réaction b sont :

base (KOH) ; sel d'acide carboxylique (R-COOK) ; triol (ou trois fonctions alcool, 2 alcools primaires et 1 alcool secondaire) dans le glycérol ( $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ )

d) La différence de solubilité entre les triglycérides (insolubles dans l'eau) et leurs produits d'hydrolyse basique (solubles) provient de :

- la possibilité de formation de liaisons hydrogène avec l'eau pour le glycérol et les sels d'acides carboxyliques ;

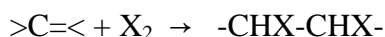
- la présence d'espèces ioniques ;

Facultatif : le caractère amphiphile des sels d'acides gras à longue chaîne hydrocarbonée (tête chargée  $\text{COO}^-$  hydrophile, longue queue hydrophobe R) conduit à la formation de micelles où les queues hydrophobes se placent à l'intérieur et les têtes polaires à l'extérieur en contact avec l'eau ; la formation de ces micelles facilite la dispersion dans l'eau.

e) L'indice de saponification du triglycéride A est supérieur à celui du B parce que la masse molaire de A est inférieure à celle de B. 1 g du triglycéride A correspond à un nombre de moles plus élevé donc à un nombre de mole supérieur de KOH nécessaire à sa saponification.

f) L'élément structural indiqué par un indice d'iode non nul est la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons :  $>\text{C}=\text{C}<$

g) La réaction entre un dihalogène  $\text{X}_2$  et l'élément structural indiqué en f) s'écrit :



h) Calcul de l'indice d'iode avec  $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{31}$  et  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$  :

La masse molaire de ce triglycéride vaut 886 g/mol.

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}$  contient deux doubles liaisons et peut donc fixer 2  $\text{I}_2$  soit  $4 \times 126,9 = 507,6 \text{ g}$

L'indice d'iode vaut donc  $100 \times 507,6 / 886 = 57,3 \%$