

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1986

par R. CAHAY et J. DIGHAYE.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS A CHOIX MULTIPLE

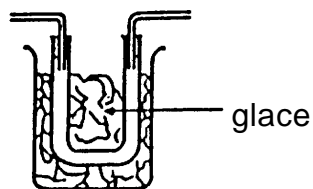
### 1. (5 points)

Une substance, soluble dans l'eau, a un point d'ébullition de 15 °C.

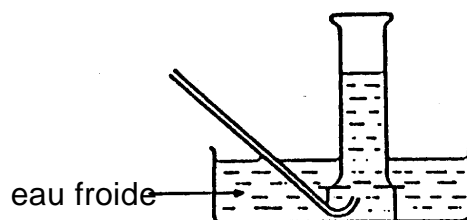
A l'état gazeux, elle est plus dense que l'air.

Lequel (lesquels) parmi les montages repris ci-après est (sont) approprié(s) pour recueillir un échantillon de cette substance à l'état liquide?

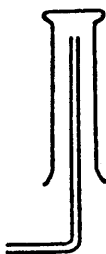
a)



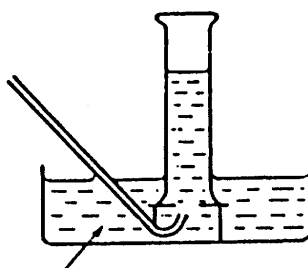
b)



c)



d)



e)

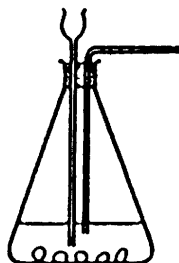


Entourez la (les) lettres(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

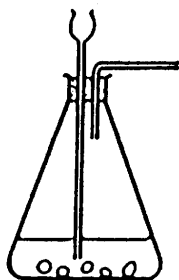
### 2. (4 points)

Lequel (lesquels) parmi les dispositifs repris ci-dessous convien(nen)t-il(s) pour recueillir de l'hydrogène par action d'acide sulfurique sur du zinc?

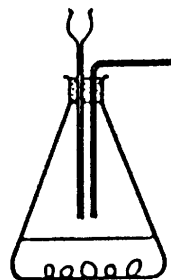
a)



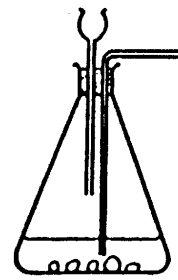
b)



c)



d)



Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

### 3. (5 points)

L'antimoine forme, notamment, un composé dans lequel 5,07 grammes d'antimoine sont combinés à 1 gramme d'oxygène.

La formule du composé chimique est:

- a)  $\text{SbO}_3$                       b)  $\text{Sb}_3\text{O}$                       c)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$                       d)  $\text{Sb}_3\text{O}_2$                       e)  $\text{Sb}_2\text{O}_5$

*Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse*

*La masse atomique relative de l'antimoine est égale à 121,75 et celle de l'oxygène égale à 16.*

---

### 4. (5 points)

La question 4 comprend 2 parties (4 a et 4 b) et est relative à un tableau périodique simplifié reprenant quelques éléments désignés par les lettres F à X.

Période	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	O
1								
2	F			N	P	Q	T	
3	G	K	L			R		U
4	H		M			S		V
5	I							W
6	J			O				X

4 a. Dans la 3<sup>ème</sup> période de la table, l'élément le plus métallique est:

- a) K                      b) R                      c) G                      d) L                      e) U

4 b. L'élément du groupe 1A, qui formerait le plus facilement un ion de charge +1 (lorsqu'il est à l'état gazeux) est :

- a) F                      b) G                      c) H                      d) I                      e) J

*Entourez les chiffres correspondant aux bonnes réponses*

---

### 5. (5 points)

On dispose d'une solution aqueuse contenant 0,02 mol de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Quelle quantité d'iodure de potassium (KI) cette solution est-elle capable d'oxyder en milieu acide? (La réaction donne lieu à la formation d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  et d'iode)

- a) 0,02 mol                      b) 0,04 mol                      c) 0,06 mol                      d) 0,08 mole) 0,12 mol

*Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse*

## 6. (5 points)

La sulfate d'aluminium forme avec le sulfate de potassium un sel double dont la formule peut être représentée par  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (qu'on appelle aussi "alun de potassium").

La concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans une solution obtenue en dissolvant 47,4 grammes de sulfate d'aluminium et de potassium hydraté dans 2 litres d'eau désionisée est environ de:

- a) 0,025 mol/dm<sup>3</sup>                      b) 0,05 mol/dm<sup>3</sup>                      c) 0,10 mol/dm<sup>3</sup>  
d) 0,2 mol/dm<sup>3</sup>                        e) 0,5 mol/dm<sup>3</sup>

Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

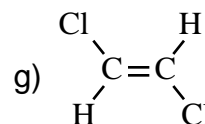
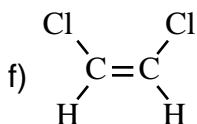
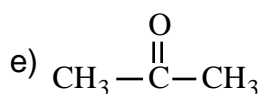
Les masses atomiques relatives sont:  $A_r(\text{Al}) = 27$ ;  $A_r(\text{S}) = 32$ ;  $A_r(\text{O}) = 16$ ;  $A_r(\text{K}) = 39$ ;  $A_r(\text{H}) = 1$ .

---

## 7. (7 points = 7 x 1 point)

Les molécules suivantes sont-elles polaires?

- a)  $\text{NH}_3$                                   b)  $\text{CCl}_4$                                   c)  $\text{CO}_2$                                   d)  $\text{BCl}_3$



Entourez les lettres correspondant aux bonnes réponses

---

## 8. (5 points)

44,8 litres de méthane,  $\text{CH}_4$ , mesurés dans les conditions normales de température et de pression ( $t = 0^\circ\text{C}$  et  $p = 1 \text{ atm}$  ou  $101\,325 \text{ Pa}$ ), correspondent à une masse de:

- a) 16 g                      b) 26 g                      c) 28,9 g                      d) 32 g                      e) 44,8 g

Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

---

## 9. (4 points)

Les composés  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , contiennent tous une même proportion de moles d'atomes de carbone et de moles d'atomes d'hydrogène (une mole d'atomes de carbone pour deux moles d'atomes d'hydrogène).

Quelle est la donnée qui permet de distinguer ces quatre composés?

- a) la masse atomique relative des éléments;  
b) la masse moléculaire relative du composé;  
c) la constante d'Avogadro;  
d) la masse de l'échantillon considéré.

Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

**10. (5 points)**

Quel est le volume d'eau qu'il faut ajouter à 500 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse contenant 0,1 mol/dm<sup>3</sup> d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour que la concentration de la solution obtenue soit de 0,02 mol/dm<sup>3</sup>?

- a) 200 cm<sup>3</sup>    b) 500 cm<sup>3</sup>    c) 1000 cm<sup>3</sup>    d) 1500 cm<sup>3</sup>    e) 2000 cm<sup>3</sup>

*Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse*

---

**11. (3 points)**

Sachant que les nombres d'oxydation (N.O.) du fer sont: 0 , + II, + III, on peut prévoir qu'il peut se passer une réaction entre les substances suivantes:

- a) Fe + FeCl<sub>2</sub>                      b) Fe + FeCl<sub>3</sub>                      c) FeCl<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub>

*Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse*

---

**12. (5 points)**

Parmi les équations chimiques suivantes laquelle (lesquelles) corresponde(nt) à des réactions d'oxydo-réduction?

- a) 2 Na (s) + 2 H<sub>2</sub>O (l)    2 NaOH (aq) + H<sub>2</sub> (g)  
b) NaCl (aq) + AgNO<sub>3</sub> (aq)    AgCl (s) + NaNO<sub>3</sub> (aq)  
c) MnO<sub>2</sub> (s) + 4 HCl (aq)    MnCl<sub>2</sub> (aq) + Cl<sub>2</sub> (g) + 2 H<sub>2</sub>O (l)  
d) Ca(OH)<sub>2</sub> (aq) + 2 HCl (aq)    CaCl<sub>2</sub> (aq) + 2 H<sub>2</sub>O (l)  
e) Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (s) + 6 H<sub>2</sub>O (l)    3 H<sub>2</sub>S (g) + 2 Al(OH)<sub>3</sub> (s)

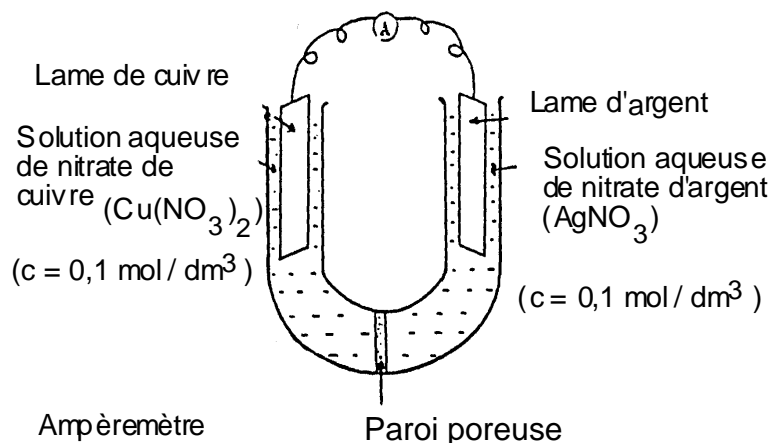
*Entourez la(es) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)*

---

**13. (4 points)**

Quand on plonge une lame de cuivre dans une solution aqueuse de nitrate d'argent, le cuivre se recouvre d'une couche d'argent métallique.

Avec des lames d'argent et de cuivre, on réalise une pile électrique en utilisant le montage ci-après.



Lorsque la pile débite,

- a) il y a oxydation de l'argent métallique
- b) la lame d'argent constitue la borne de la pile
- c) la réaction au contact du cuivre est :  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (\text{s})$
- d) Les électrons circulent dans le circuit électrique extérieur du cuivre vers l'argent.

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

#### 14. (4 points)

On dilue une solution et on constate que le pH de la solution diminue.

Le soluté est:

- a) HCl
- b)  $\text{NaNO}_3$
- c) NaOH
- d) NaCl

Entourez la(les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

#### 15. (4 points)

Lorsqu'on classe les acides suivants par ordre d'acidité croissante:

- |                            |                     |                                     |                      |
|----------------------------|---------------------|-------------------------------------|----------------------|
| <b>A</b> = $\text{HClO}_2$ | $\text{pK}_a = 2$   | <b>C</b> = $\text{CH}_3\text{COOH}$ | $\text{pK}_a = 4,75$ |
| <b>B</b> = HF              | $\text{pK}_a = 3,2$ | <b>D</b> = HIO                      | $\text{pK}_a = 12$   |

on a le classement suivant:

- a) **D < C < B < A**
- b) **A < B < C < D**
- c) **A < D < C < B**
- d) **B < C < D < A**

Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

### 16. (4 points)

On dispose de 3 solutions contenant respectivement:

- 0,1 mol/L de chlorure de sodium (NaCl),
- 0,1 mol/L de carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- 0,1 mol/L de chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl).

Le classement des solutions par ordre de pH croissant est:

- |   |  |
|---|--|
| a) NaCl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl | c) NH <sub>4</sub> Cl, NaCl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| b) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, NaCl | d) NaCl, NH <sub>4</sub> Cl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |

Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

---

### 17. (5 points)

Quels sont, parmi les produits repris ci-dessous, ceux qui sont acides ou forment une solution acide lorsqu'on les dissout dans l'eau:

- |                      |                                |
|----------------------|--------------------------------|
| a) Coca-Cola         | d) bicarbonate de soude        |
| b) détartrant W.C.   | (hydrogénocarbonate de sodium) |
| c) poudre à lessiver | e) débouche-évier liquide      |

Entourez la(les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

---

### 18. (4 points)

On dispose de deux solutions aqueuses de **concentration identique** (1 mol/dm<sup>3</sup>).

- L'une - **A** - contient de l'**acide acétique** (éthanoïque), dont la constante d'acidité vaut 10<sup>-4,76</sup> mol/dm<sup>3</sup>.
- L'autre - **B** - contient de l'**hydroxyde de sodium**.

On veut, en les mélangeant, obtenir un milieu dont le pH sera de 4,76.

Si on prélève **100 cm<sup>3</sup>** de la solution **A** (acide), le volume de solution **B** (hydroxyde) à y ajouter est de:

- |                       |                        |                        |                        |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| a) 50 cm <sup>3</sup> | b) 100 cm <sup>3</sup> | c) 150 cm <sup>3</sup> | d) 200 cm <sup>3</sup> |
|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|

Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

---

### 19. (4 points)

Dans les systèmes à l'équilibre repris ci-dessous, on augmente la pression totale du système. Quelle(s) est (sont) la (les) réaction(s) dont l'équilibre déplacé vers la droite, dans le sens correspondant à la formation des produits de la réaction ?

- a) 2 SO<sub>3</sub> (g)  $\rightleftharpoons$  2 SO<sub>2</sub> (g) + O<sub>2</sub> (g)
- b) CaCO<sub>3</sub> (s)  $\rightleftharpoons$  CaO (s) + CO<sub>2</sub> (g)
- c) N<sub>2</sub> (g) + 3 H<sub>2</sub> (g)  $\rightleftharpoons$  2 NH<sub>3</sub> (g)
- d) CO<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub> (g)  $\rightleftharpoons$  CO (g) + H<sub>2</sub>O (g)

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

---

## 20. (4 points)

Pour la réaction limitée à un équilibre  $2 \text{Ag}_2\text{O} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag} (\text{s}) + \text{O}_2 (\text{g})$ , on trouve, à différentes températures, les valeurs suivantes pour la pression d'oxygène à l'équilibre:

Températures (en K)	400	413	423
$P(\text{O}_2)$ en atm (1 atm = 101 325 Pa)	0,162	0,185	0,212

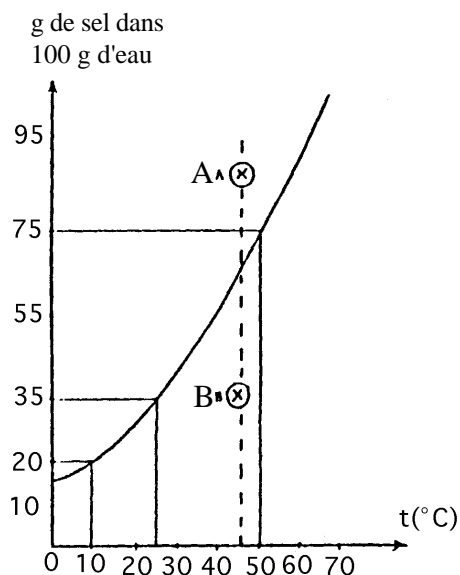
On peut déduire de ces valeurs:

- a) que la réaction vers la droite est exothermique
- b) que la réaction vers la droite est endothermique
- c) que la valeur de la constante d'équilibre augmente quand la température augmente
- d) que la valeur de la constante d'équilibre diminue quand la température diminue.

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

## 21. (5 points)

La solubilité d'un sel dans l'eau, en fonction de la température, se traduit graphiquement de la manière ci-contre:



Parmi les situations ci-après, quelle(s) est (sont) celle(s) qui correspond(ent) au point B du graphique?

- a) il manque à la solution 30 g de sel pour être saturée;
- b) la solution est exactement saturée;
- c) la solution est saturée, mais il y a, en plus, un dépôt de 15 g de sel;
- d) la solution est saturée, mais il y a, en plus, un dépôt de 30 g de sel;
- e) il manque à la solution 15 g de sel pour être saturée.

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

## 22. (4 points)

Le point d'ébullition de l'acétone est de 56 °C et celui de l'éthanol de 78 °C.

On peut en conclure que:

- a) les forces d'attraction intermoléculaires sont identiques dans les deux liquides;
- b) l'acétone et l'éthanol ont la même pression (tension) de vapeur;
- c) l'acétone s'évapore plus rapidement que l'éthanol à température ordinaire;
- d) l'éthanol est plus volatil que l'acétone.

*Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)*

---

## 23. (5 points)

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O peut être la formule moléculaire:

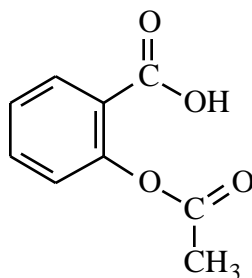
- a) d'un alcool
- b) d'un aldéhyde
- c) d'un étheroxyde
- d) d'un cétone
- e) d'un ester

*Entourez la( les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)*

---

## 24. (5 points)

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



L'aspirine contient les fonctions suivantes:

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

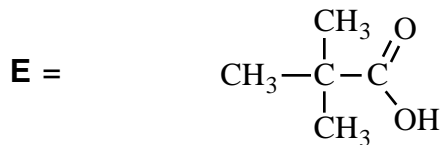
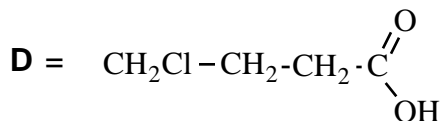
*Entourez la(les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)*

---



**25. (5 points)**

Vous avez à votre disposition les 5 acides organiques suivants:



Lorsqu'on classe ces acides par ordre d'acidité croissante (force croissante), on a la séquence:

- a) **A < B < C < D < E**
- b) **A < C < B < D < E**
- c) **E < D < A < B < C**
- d) **D < A < E < C < B**
- e) **E < A < D < B < C**

*Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse*

## DEUXIEME PARTIE: QUESTIONS OUVERTES

### Problèmes et équations chimiques à équilibrer

#### PROBLÈME 1

En détruisant par l'eau 15 grammes d'un alliage de sodium et de potassium, on obtient de 6,72 litres de dihydrogène gazeux (mesurés dans les conditions normales de température et de pression:  $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $p = 1\text{ atm}$  ou  $101\ 325\text{ Pa}$ ).

- a) Quelle est la composition massique de l'alliage?
- b) Quel volume d'une solution aqueuse contenant 147 grammes par litre d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) faut-il pour neutraliser la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et de potassium obtenue?

*Les masses atomiques relatives des éléments concernés sont:*

$$A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{H}) = 1 \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{K}) = 39.$$

---

#### PROBLÈME 2

Parmi les substances gazeuses dérivées du carbone, on en connaît:

- une **X**, contenant 42,8 % en masse de carbone, ainsi que de l'oxygène. La densité de ce composé X par rapport à l'air vaut 0,967;
- une **Y**, contenant 92,3 % en masse de carbone, ainsi que de l'hydrogène. La densité de ce composé Y par rapport à l'air vaut 0,898;
- une **Z**, contenant 81,8 % en masse de carbone, ainsi que de l'hydrogène. La densité de ce composé Z par rapport à l'air vaut 1,519.

- a) Quelles sont les masses moléculaires relatives des composés **X**, **Y** et **Z**?
- b) Quelles sont les masses d'un litre de chacun des composés gazeux **X**, **Y** et **Z** pris dans les conditions normales de température et de pression ( $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 1\text{ atm}$  ou  $101\ 325\text{ Pa}$ )?
- c) Donnez les formules moléculaires des 3 composés **X**, **Y** et **Z**.

*Les masses atomiques relatives des éléments concernés sont:*

$$A_r(\text{N}) = 14 \quad A_r(\text{O}) = 16 \quad A_r(\text{Ar}) = 40$$

*L'air contient environ 21 % de dioxygène, 78 % de diazote et 1 % d'argon (en volume).*

---

### PROBLÈME 3

Une solution aqueuse contient  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> d'ions Mg<sup>2+</sup>.

- Quel est le pH minimum pour que l'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)<sub>2</sub>) précipite?
- Dans une solution aqueuse dont le pH est 12, quelle est la concentration maximum d'ions Mg<sup>2+</sup> pouvant se trouver en solution?

Le produit de solubilité (L ou K<sub>ps</sub>) de l'hydroxyde de magnésium vaut  $10^{-11}$  (mol/dm<sup>3</sup>)<sup>3</sup>.

*Les masses atomiques relatives des éléments concernés sont:*

$$A_r(H) = 1; A_r(O) = 16; \quad A_r(Mg) = 24,3.$$

---

### PROBLÈME 4

L'acide acétique (éthanoïque) est un acide faible, constituant essentiel du vinaigre. La formule de l'acide acétique est CH<sub>3</sub>COOH et sa constante d'acidité K<sub>a</sub> vaut  $1,74 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>.

- Donnez les relations qui permettent de calculer les concentrations des espèces (ions et molécules neutres) participant à l'équilibre d'ionisation de l'acide acétique en solution aqueuse.
- Donnez les relations qui permettent de calculer le coefficient (degré) de dissociation lorsqu'on connaît la valeur de la constante d'acidité et la concentration analytique de l'acide acétique (c<sub>HA</sub>).

N.B : La concentration analytique est la concentration totale ou initiale d'une substance dissoute dans l'eau (généralement exprimée en mol/L ou mol/dm<sup>3</sup>).

---

### PROBLÈME 5

- Le principe de fonctionnement de l'alcootest repose sur l'oxydation de l'éthanol en acide acétique (éthanoïque) par les ions dichromate (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) en milieu acide. L'alcool contenu dans l'haleine passe sur du dichromate de potassium absorbé sur un support inerte et le fait virer au vert (couleur caractéristique des ions Cr<sup>3+</sup>).

Ecrivez l'équation chimique correspondant à la réaction.

- L'eau oxygénée a comme formule H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et est désignée dans la nomenclature officielle par peroxyde d'hydrogène.

L'eau oxygénée a de nombreuses applications; elle est notamment utilisée dans la fabrication des agents de blanchissement (perborate de sodium); elle est aussi vendue comme désinfectant en pharmacie.

On peut doser une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène par une solution aqueuse de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique.

Équilibrez l'équation correspondant à la réaction du permanganate de potassium avec l'eau oxygénée en milieu acide sulfurique.

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1986

## REPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE PARTIE - QUESTIONS A CHOIX MULTIPLE

- Total des points attribués : 115

Il faut répondre à chacun des distracteurs en notant vrai ou faux. Chaque réponse correcte est créditée d'un point (+1); chaque mauvaise réponse n'entraîne ni pénalisation ni crédit (0). La question 4 étant double, chaque réponse est créditée ou pénalisée de 2,5 points

	REPONSE(S) CORRECTE(S)	POINTS
1.	a	5
2.	b	4
3.	c	5
4 a.	c	5
4 b.	e	5
5.	e	5
6.	c	5
7.	a,e,f	7
8.	d	5
9.	b	4
10.	e	5
11.	b	3
12.	a, c	5
13.	b, d	4
14.	c	4
15.	a	4
16.	c	4
17.	a, b	5
18.	a	4
19.	c	4
20.	b, c	4
21.	a	5
22.	c	4
23.	a, c	5
24.	b, d	5
25.	e	5

## DEUXIÈME PARTIE : QUESTIONS OUVERTES (Problèmes)

- Total des points attribués : 85.

- Chaque problème ou question est coté sur 17 points.

### PROBLÈME 1 (17 points)

a)  $m_{\text{Na}} = 12,075 \text{ g}$  (ou 80,5 %);

$m_{\text{K}} = 2,925 \text{ g}$  (ou 19,5 %)

b)  $V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 200 \text{ mL}$ .

### PROBLÈME 2

Pour le composé X:  $M_r(X) = 28$ ; masse d'1 L: 1,25 g; CO

Pour le composé Y:  $M_r(Y) = 26$ ; masse d'1 L: 1,16 g; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Pour le composé Z:  $M_r(Z) = 44$ ; masse d'1 L: 1,96 g; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

### PROBLÈME 3

a) pH = 10

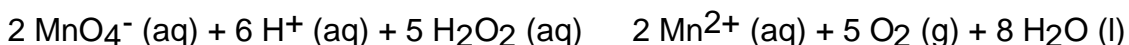
b)  $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$

### PROBLÈME 4

$$\text{a) } K_a = \frac{|\text{CH}_3\text{COO}^-| |\text{H}^+|}{|\text{CH}_3\text{COOH}|}; |\text{CH}_3\text{COO}^-| = |\text{H}^+|; c = |\text{CH}_3\text{COOH}| + |\text{CH}_3\text{COO}^-|$$

$$\text{b) } = \frac{|\text{CH}_3\text{COO}^-|}{|\text{CH}_3\text{COOH}| + |\text{CH}_3\text{COO}^-|} = \frac{|\text{CH}_3\text{COO}^-|}{c}; K_a = \frac{c}{1 - \quad}^2$$

### PROBLÈME 5



## RÉFÉRENCES

Les questions ont été rédigées, sélectionnées, adaptées en utilisant notamment les ouvrages suivants:

- DENIS B., HARDY J.L., LECLERCQ D., ... et une équipe de professeurs de chimie  
Module d'auto-évaluation (MAE 5) - Enseignement secondaire (2<sup>e</sup> degré) - Chimie.  
Manuel du professeur et objectifs. Masse relative des atomes et des molécules. Nombre d'Avogadro. Mole et volume molaire. Acides, bases, sels. Ecritures chimiques.  
Laboratoire de Pédagogie expérimentale, Université de Liège, 1982.
  - DIGHAYE J., MERCINY L. ET BEAUJEAN P.  
Evolution des notions d'acide et de base, théorie du pH et ses applications.  
Ministère de l'Education Nationale, Centre d'auto-formation et de formation continuée de l'Etat à Huy, 1985.
  - DIGHAYE J., MARBAISE Ch., MATHOT L. ET BEAUJEAN P.  
Chimie - Evaluation au second degré.  
Ministère de l'Education Nationale, Centre d'auto-formation et de formation continuée de l'Etat à Huy.
  - HULS R. Communication de différentes questions.
  - LAHAIE R., PAPILLON L. et VALIQUETTE P., Éléments de chimie expérimentale. Livre du maître. Éditions HRW L, Toronto, 1976.
  - REMY G., Communication de différents documents sur les Olympiades de chimie.
  - Cahiers relatifs à la participation belge à la recherche de l'Association pour l'Evaluation du Rendement Scolaire (I.E.A.) Sciences.
  - Collection of Competition Tasks from the International Chemical Olympiads, 2nd edition, Bratislava, Central House of Pioneers and Youth of K. Gottwald, 1985.
  - Evaluation dans l'Enseignement Secondaire Rénové - Chimie Document Pédagogique 310/6 du Ministère de l'Éducation Nationale et de la Culture Française. Organisation des Etudes.
-

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1987

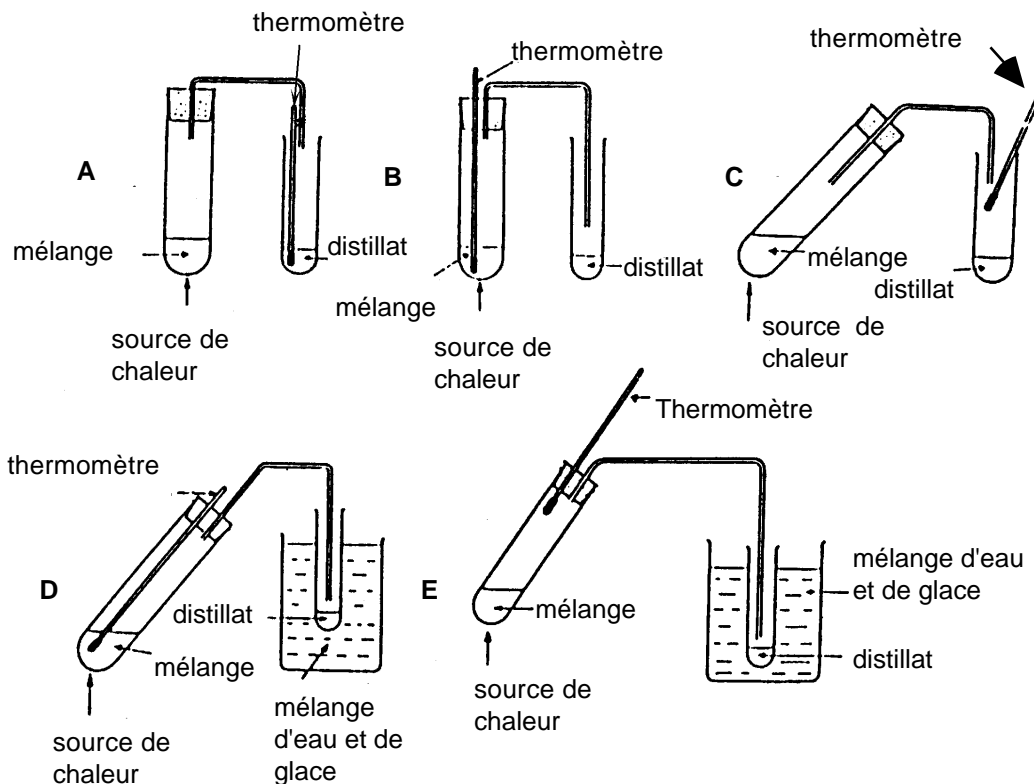
par R. CAHAY, J. DIGHAYE, R. MOUTON-LEJEUNE et D. RONCHETTI-SACRE

## PREMIÈRE PARTIE: QUESTIONS

### 1. (5 points)

Un élève reçoit  $10\text{ cm}^3$  d'un mélange de liquides ayant des points d'ébullition différents; il doit les séparer par distillation.

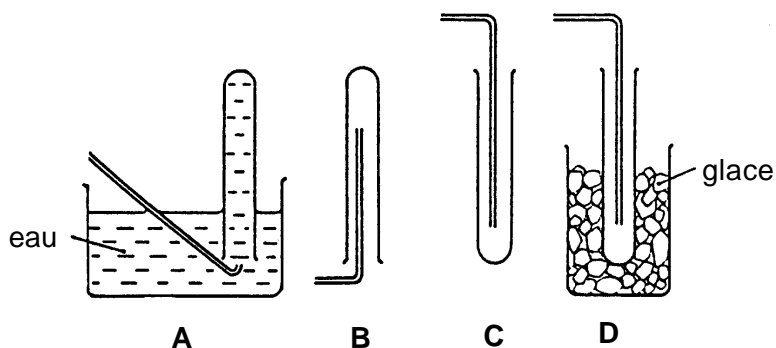
Lequel des dispositifs ci-après sera le mieux approprié si l'élève doit aussi noter le point d'ébullition de chacun des liquides?



Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

### 2. (4 points)

Parmi les dispositifs ci-dessous, quel est le plus approprié pour recueillir du dioxygène?



Entourez la(les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

### 3. (4 x 2 = 8 points)

Donnez la réponse aux exercices proposés ci-dessous:

- Combien y a-t-il de grammes de  $H_2S$  dans 0,5 mole de  $H_2S$ ?
- Combien y a-t-il de moles d'atomes de S dans 0,5 mole de  $H_2S$ ?
- Combien y a-t-il de molécules de  $H_2S$  dans 0,5 mole de  $H_2S$ ?
- Combien y a-t-il d'atomes d'H dans 0,5 mole de  $H_2S$ ?

Notez les réponses

N.B. Les masses atomiques relatives sont  $A_r(H) = 1,008$ ;  $A_r(S) = 32,06$

---

### 4. (5 points)

Parmi les composés suivants, choisissez celui (ceux) dans lequel (lesquels) le pourcentage en masse d'azote est maximum:

- |                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| A. nitrate de potassium | C. nitrate d'aluminium |
| B. nitrate de baryum    | D. nitrate de sodium   |

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

---

### 5. (5 points)

Soit  $y$  une masse de dioxyde de carbone égale à 38 grammes.

Soit  $x$  la masse en grammes d'un volume de 38 litres de dioxyde de soufre (volume mesuré à  $0\text{ }^\circ\text{C}$  et sous la pression d'une atmosphère = 101 325 Pa).

La (les) proposition(s) correcte(s) est (sont):

- A** :  $x = y$                       **B** :  $x > y$                       **C** :  $x < y$

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

---

### 6. (5 points)

Approximativement, quel volume (mesuré en litres à  $0\text{ }^\circ\text{C}$  et sous une pression d'une atmosphère = 101 325 Pa) de dioxyde de carbone obtiendra-t-on en faisant réagir 50 g d'hydrogénocarbonate de potassium avec deux litres d'une solution aqueuse de sulfate d'hydrogène (acide sulfurique) dont la concentration est de 0,56 mol/L?

- A** : 5,6 L                      **B** : 11,2 L                      **C** : 22,4 L                      **D** : 50 L

Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

---

### 7. (5 points)

Sur la base du tableau périodique, lequel (lesquels) des corps suivants peut (peuvent) être le mieux décrit (s) comme oxyde (s) **uniquement** basique (s)?

- A** :  $Al_2O_3$                       **B** :  $CO_2$                       **C** :  $P_4O_{10}$                       **D** :  $NO_2$                       **E** :  $CaO$

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)



## 8. (5 points)

Parmi les composés du tableau ci-dessous, désignez par une croix dans la(les) case(s) correspondant à votre choix :

- a) le(s) composé(s) liquide(s) à 25 °C et sous la pression atmosphérique (= 101 325 Pa)
- b) le(s) composé(s) ionique(s)
- c) le(s) composé(s) soluble(s) dans un solvant polaire

Composés	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	PH <sub>3</sub>	HCl
a) liquide(s)					
b) ionique(s)					
c) soluble(s) dans un solvant polaire					

## 9. (7 points = 2x 3,5 points)

L'étude de quelques métaux alcalins et alcalino-terreux fait apparaître une gradation, à la fois entre la réactivité de ces groupes, et entre celle des éléments choisis (K et Na d'une part, Ca et Mg d'autre part), rien qu'en comparant leur comportement vis-à-vis de l'eau:

- K décompose l'eau violemment à froid et l'hydrogène qui se dégage s'enflamme spontanément.
- Na réagit vivement mais en libérant une quantité de chaleur qui ne permet pas, en général, d'enflammer l'hydrogène.
- Ca réagit de manière plus paisible.
- Mg est oxydé très lentement, à moins de porter l'eau à ébullition.

Vous trouverez ci-dessous quelques données numériques relatives à ces éléments.

ÉLÉMENT	K	Na	Ca	Mg
Nombre atomique	19	11	20	12
Masse atomique relative	39	23	40	24
Chaleur de formation du chlorure (kJ/mol)	435	412	386	314
Rayon atomique (nm)	0,235	0,19	0,197	0,16
Rayon ionique (nm)	0,133	0,95	0,99	0,65

ÉLÉMENT	K	Na	Ca	Mg
Energie d'ionisation (1 <sup>er</sup> électron, kJ/mol)	418	493	589	736
Energie d'ionisation (2 <sup>e</sup> électron, kJ/mol)	3056	4535	1137	1442
Energie d'ionisation (3 <sup>e</sup> électron, kJ/mol)	4384	6872	4891	7683
Electronégativité	0,8	0,9	1,0	1,2

Sur la base de ce qui précède, on peut affirmer que le caractère **métallique** d'un élément est d'autant plus affirmé que:

**A**: son rayon atomique est grand

**B**: sa localisation dans la classification périodique le situe vers le coin inférieur gauche

**C**: ses électrons périphériques sont nombreux

**D**: ses électrons périphériques sont peu nombreux

**E**: sa masse atomique est grande

**F**: son rayon atomique est petit

**G**: sa masse atomique est petite.

*Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)*

### 10. (5 points)

Porté à température élevée, le sulfite de sodium subit une décomposition partielle à l'occasion de laquelle il apparaît, notamment, du sulfure de sodium.

Parmi les substances suivantes, quelle est celle qui l'accompagne **nécessairement**?

**A** : Na<sub>2</sub>O

**B** : S

**C** : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**D** : SO<sub>2</sub>

*Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse*

### 11. (5 points)

La vitesse de la réaction entre les substances **X** et **Y** est mesurée à température constante pour différentes concentrations de **X** et **Y**; les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

<b>Vitesse de réaction</b> (en millimole/litre.seconde)	12	36	24
<b>Concentration en X</b> (en mole/litre)	5	15	10
<b>Concentration en Y</b> (en mole/litre)	5	5	10

Du tableau, on peut déduire que la vitesse de réaction est:

**A:** proportionnelle à la concentration de **X**, mais indépendante de celle de **Y**

**B:** proportionnelle à la concentration de **X** et de **Y**

**C:** proportionnelle à la concentration de **Y**, mais indépendante de celle de **X**

**D:** dépendante à la fois des concentrations de **X** et de **Y** mais non exprimée de manière satisfaisante dans les propositions A, B ou C.

**E:** dépendante de plusieurs facteurs non spécifiés, autres que la concentration.

*Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)*

---

## 12. (5 points)

Où est l'erreur?

A 25 °C, 1 litre d'eau pure contient:

**A:**  $10^{-7}$  mole d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$

**C:**  $2 \cdot 10^{-7}$  mole d'ions

**B:**  $10^{-7}$  mole d'ions  $\text{OH}^-$

**D:**  $10^{-14}$  mole d'ions

*Entourez la lettre correspondant à l'erreur*

---

## 13. (5 points = 2 x 2,5 points)

On prépare l'oxyde de calcium (chaux vive) par décomposition thermique du carbonate de calcium. La réaction est limitée à un équilibre chimique



La réaction de décomposition du carbonate de calcium est endothermique.

Laquelle (lesquelles) des modifications suivantes déplace(nt) l'équilibre vers la formation de CaO lorsqu'on chauffe du carbonate de calcium dans une enceinte fermée?

**A:** élévation de la température

**B:** diminution de la pression totale

**C:** addition d'un catalyseur

**D:** augmentation de la pression de  $\text{CO}_2$

**E:** diminution de la quantité de  $\text{CaCO}_3$

*Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)*

---

**14. (8 points = 4x2 = points)**

Les valeurs des produits de solubilité de différents sels d'argent sont :

	<b>AgI</b>	<b>AgCl</b>	<b>Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>AgIO<sub>3</sub></b>
<b>Produit de solubilité</b> (L ou KPS)	10 <sup>-16,5</sup> (mol/L) <sup>2</sup>	10 <sup>-9,75</sup> (mol/L) <sup>2</sup>	10 <sup>-4,8</sup> (mol/L) <sup>3</sup>	10 <sup>-7,5</sup> (mol/L) <sup>2</sup>

En analysant les données du tableau, classez les différents composés par ordre de solubilité croissante:

sel le moins soluble sel le plus soluble  
 .....<.....<.....<.....

*Notez les formules des composés*

---

**15. (5 points)**

En hiver, pour éviter les ennuis dus au gel ou pour faire fondre la neige, on épand sur les routes:

- A:** du chlorure de calcium
- B:** du sel ou du calcium
- C:** du chlorure de sodium ou du chlorure de calcium
- D:** du sodium ou du calcium
- E:** aucune des ces substances.

*Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse*

---

**16. (8 points = 4x2 points)**

La formule d'un composé est C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br.

Dessinez 4 formules développées ou semi-développées des isomères correspondant à cette formule.


**17. (7 points = 7 x 1 points)**

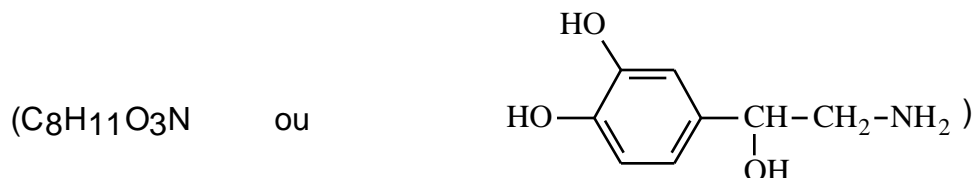
Complétez le tableau ci-dessous en indiquant la (ou les) fonction (s) caractérisant les produits

Formule	Fonction(s)
$\text{CH}_3\text{-CHOH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-OH}$	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	
$\text{CH}_3\text{-CHNH}_2\text{-COOH}$	
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	
$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	

## DEUXIÈME PARTIE: PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (15 points)

Lors d'un effort physique, la teneur en noradrénaline dans le sang augmente.



Les laboratoires d'analyse sont amenés à déterminer la quantité de noradrénaline dans le sérum sanguin. La noradrénaline est dosée par une technique particulière (chromatographie liquide avec détection électrochimique) qui nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage établie avec une série de solutions de concentrations connues.

En pratique, on réalise des solutions "stock" à partir desquelles on prépare une série de tubes à essais avec chacun 4 mL d'une solution de concentration connue.

Pour réaliser ces solutions, on dispose de ballons jaugés de 100 mL et d'une micropipette délivrant des volumes variables dont la valeur est réglable au microlitre près. Le volume minimum que la micropipette peut délivrer est de 20  $\mu$ L et le volume maximum de 1000  $\mu$ L.

Il faut aussi savoir que, dans le commerce, on ne trouve pas la noradrénaline mais bien le chlorhydrate de noradrénaline (noradrénaline.HCl).

Avec le matériel à votre disposition:

- Déterminez la masse de composé "noradrénaline.HCl" à peser pour obtenir dans un ballon jaugé de 100 mL une solution contenant environ 1 mg/mL de noradrénaline (**solution A**).
- Indiquer comment procéder pour obtenir au départ de cette **solution A**
  - 100 ml d'une **solution B** contenant environ 1  $\mu$ g/mL de noradrénaline
  - 100 ml d'une **solution C** contenant environ 10 ng/mL de noradrénaline.
- Indiquez comment procéder en utilisant une des **solutions B** ou **C** pour obtenir une solution correspondant à un point de la courbe d'étalonnage.  
Il s'agit de préparer, dans un tube à essai, 4 mL d'une solution contenant 100 pg/mL de noradrénaline.

N.B.: 1  $\mu$ g = 10<sup>-6</sup> g ; 1 ng = 10<sup>-9</sup> g ; 1 pg = 10<sup>-12</sup> g ;  
1 mL = 10<sup>-3</sup> l ; 1  $\mu$ L = 10<sup>-6</sup> L.

La masse moléculaire relative du composé commercial "noradrénaline.HCl" vaut 205,64.

---

## PROBLÈME 2 (15 points)

Les alliages de cuivre et de nickel (cupronickels) sont durs, inaltérables et présentent une résistance électrique élevée.

Un de ces alliages, le monel, est utilisé à cause de sa bonne résistance à la corrosion. Un chimiste, voulant déterminer la composition de cet alliage, a procédé comme suit:

Il a d'abord attaqué par l'acide nitrique un échantillon de 20 grammes de monel. La solution résultant de l'attaque a été évaporée, portée à sec et le mélange de nitrates a ensuite été chauffé vers 1000 °C.

Le mélange d'oxydes de cuivre (II) et de nickel (II) ainsi obtenus pesait 25,33 grammes. Calculez la composition de 100 grammes de monel.

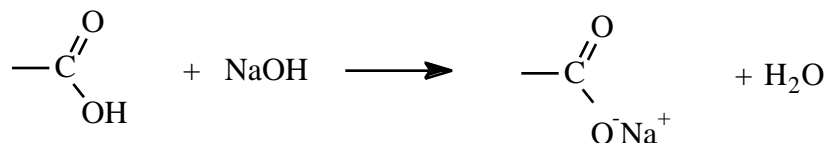
---

## PROBLÈME 3 (15 points)

Un acide carboxylique contient le groupe fonctionnel  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$

A partir des feuilles de rhubarbe, on peut extraire un acide carboxylique sous forme de cristaux blancs. 100 g de cet acide contiennent 4,8 g d'hydrogène, 19,05 g de carbone et 76,15 g d'oxygène.

D'autre part, pour neutraliser 2,80 g de cet acide dissous dans l'eau distillée, il faut 44,4 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration est égale à 1 mol/dm<sup>3</sup>



- Sachant qu'une mole de l'acide carboxylique extrait contient 2 moles d'eau d'hydratation, déterminez la formule de l'acide.
  - Dessinez une formule moléculaire développée de l'acide.
- 

## PROBLÈME 4 (15 points)

La méthode dite "des sulfures" est une méthode de précipitation et de séparation de différentes espèces de cations présents dans une solution aqueuse.

Dans l'exemple suivant, on a  $2 \cdot 10^{-4}$  mole d'ions manganèse (II) ( $\text{Mn}^{2+}$ ) et  $2 \cdot 10^{-4}$  mole d'ions cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ) dans un litre d'une solution aqueuse dont le pH est fixé et maintenu à 2,5.

On sature alors la solution en sulfure d'hydrogène.

Calculez s'il y a précipitation d'un sel (lequel ?), des 2 sels ou s'il ne se forme pas de précipité.

La solubilité du sulfure d'hydrogène dans l'eau vaut environ 0,1 mol/L et on admet que la présence des autres électrolytes n'affecte pas sensiblement sa solubilité. Les constantes d'acidité (de dissociation) du sulfure d'hydrogène sont:

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7} \text{ mol/L} \quad ; \quad K_{a2}(\text{HS}^-) = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$$

Les valeurs des produits de solubilité des sulfures sont:

$$L_{\text{MnS}} = K_{\text{PS}}(\text{MnS}) = 8 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2; \quad L_{\text{CuS}} = K_{\text{PS}}(\text{CuS}) = 9 \cdot 10^{-36} (\text{mol/L})^2.$$



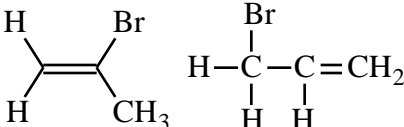
# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1987

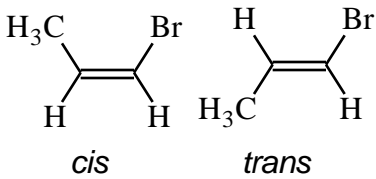
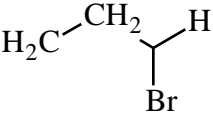
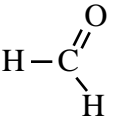
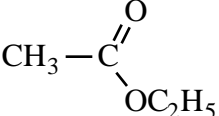
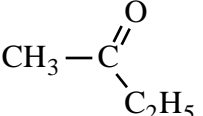
## RÉPONSES ET COTATION

### PREMIÈRE PARTIE : QUESTIONS

1. Total des points attribués: **100**.

2. Une mauvaise réponse entraîne une pénalité qui ne dépasse pas le nombre de points de la question.

QUESTION	REPONSE(S) CORRECTE(S)	POINTS	PENALITE					
1.	<b>E</b>	+5	-5					
2.	<b>A</b>	+4	-4					
3a.	17,038g	+2	-2					
3b.	0,5 mol	+2	-2					
3c.	$3,01 \cdot 10^{23}$ molécules	+2	-2					
3d.	$6,02 \cdot 10^{23}$ atomes	+2	-2					
4.	<b>C</b>	+5	-5					
5.	<b>B</b>	+5	-5					
6.	<b>B</b>	+5	-5					
7.	<b>E</b>	+5	-5					
	Composés	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	PH <sub>3</sub>	HCl	+8[4x(+2)]	
8.	a) liquide(s)			x				-2 par réponses fausses
	b) ionique(s)							
	c) soluble(s) dans un solvant polaire		x	x		x		
9.	<b>B</b>	+3,5	-3,5 par réponse fausse					
	<b>D</b>	+3,5						
10.	<b>C</b>	+5	-5					
11.	<b>A</b>	+5	-5					
12.	<b>D</b>	+5	-5					
13.	<b>A</b>	+2,5	-2,5 par réponse fausse					
	<b>B</b>	+2,5						
14.	$\text{AgI} < \text{AgCl} < \text{AgIO}_3 < \text{Ag}_2\text{SO}_4$	+8[4x(+2)]	-2 par réponse fausse					
15.	<b>C</b>	+5	-5					
16.		+8[4x(+2)]	-2 par réponse fausse					

QUESTION	REPONSE(S) CORRECTE(S)	POINTS	PENALITE	
	 <p style="text-align: center;"><i>cis</i>                      <i>trans</i></p>			
				
17.	<b>Formule</b>	<b>Fonction (s)</b>		
	$\text{CH}_3\text{-CHOH-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{\diagup} \\ \text{O-H} \end{matrix}$	alcoolacide	2x(+1)	-1
		aldéhyde	+1	-1
	CH <sub>3</sub> - CHNH <sub>2</sub> - COOH	amine acide ou acide aminé	2x(+1)	par réponse fausse
		ester	+1	-1
		cétone	+1	-1

## B. DEUXIÈME PARTIE : PROBLEMES

- Total des points attribués: **60**.
- Chaque problème était coté sur **15** points.

### PROBLÈME 1

- a) 121,6 mg
- b) (1) **Préparation de la solution B:**  
Prélever 100  $\mu\text{L}$  (0,1 mL) à l'aide de la micropipette et "amener" à 100 mL dans un ballon jaugé.
- (2) **Préparation de la solution C:**  
Prélever 1000  $\mu\text{L}$  (1 mL) à l'aide de la micropipette et "amener" à 100 mL dans un ballon jaugé.
- c) Prélever 40  $\mu\text{L}$  de la **solution C** et ajouter de l'eau désionisée pour obtenir un volume de 4 mL.
- 

### PROBLÈME 2

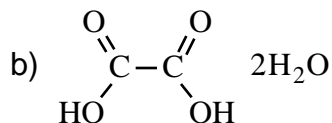
100 g de monel contiennent: 29 g de Cu  
71 g de Ni

---

### PROBLÈME 3

a) Formule empirique (brute):  $\text{CH}_3\text{O}_3$

Formule moléculaire (il y a 2 molécules d'eau d'hydratation):  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_6$



### PROBLÈME 4

$$|\text{S}^{2-}| = 1,2 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L}$$

de sorte que:

- MnS ne précipite pas ( $2 \cdot 10^{-4} \times 1,2 \cdot 10^{-18} < 8 \cdot 10^{-14} = K_{\text{PS}} (\text{MnS})$ )
  - CuS précipite ( $2 \cdot 10^{-4} \times 1,2 \cdot 10^{-18} > 9 \cdot 10^{-36} = K_{\text{PS}} (\text{CuS})$ )
-

## RÉFÉRENCES

Les questions ont été rédigées, sélectionnées, adaptées en utilisant notamment les ouvrages suivants:

- DENIS B., HARDY J.L., LECLERCQ D., ... et une équipe de professeurs de chimie.  
Module d'auto-évaluation (MAE 5) - Enseignement secondaire (2<sup>e</sup> degré) - Chimie.  
Manuel du professeur et objectifs. Masse relative des atomes et des molécules.  
Nombre d'Avogadro. Mole et volume molaire. Acides, bases, sels. Ecritures chimiques.  
Laboratoire de Pédagogie expérimentale, Université de Liège, 1982.
  - DIGHAYE J., MERCINY L. ET BEAUJEAN P.  
Evolution des notions d'acide et de base, théorie du pH et ses applications.  
Ministère de l'Education Nationale, Centre d'auto-formation et de formation continuée  
de l'Etat à Huy, 1985.
  - DIGHAYE J., MARBAISE Ch., MATHOT L. ET BEAUJEAN P.  
Chimie - Evaluation au second degré.  
Ministère de l'Education Nationale, Centre d'auto-formation et de formation continuée  
de l'Etat à Huy.
  - Cahiers relatifs à la participation belge à la recherche de l'Association pour  
l'Evaluation du Rendement Scolaire (I.E.A.) Sciences.
  - Collection of Competition Tasks from the International Chemical Olympiads, 2nd  
edition, Bratislava, Central House of Pioneers and Youth of K. Gottwald, 1985.
  - Evaluation dans l'Enseignement Secondaire Rénové - Chimie Document Pédagogique  
310/6 du Ministère de l'Education Nationale et de la Culture Française. Organisation  
des Etudes.
  - Le premier problème a été rédigé par J.Cl. DUPONT.
  - L'énoncé du 3<sup>e</sup> problème est une adaptation simplifiée du problème proposé par E.J.  
BROWNE, J. Chem. Educ. **62** 242 (1985).
-

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1988

par R.CAHAY, J.DIGHAYE, R.HULS et R.MOUTON-LEJEUNE

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

### 1. (5 points)

On fait réagir 100 grammes de dihydrogène et 100 grammes de dioxygène pour former de l'eau.

Quel est le nombre maximum de moles d'eau qui peuvent se former ?

*Réponse :*

---

### 2. (5 points)

Un ballon sonde est gonflé au sol alors que la température ambiante est de 20°C et la pression atmosphérique de 100.000 Pa. Son volume est alors de 2,5 m<sup>3</sup>. Lorsque le ballon atteint la haute atmosphère où la température est de -40°C et la pression de 60.000 Pa, son volume est alors de :

- A. 0,3 m<sup>3</sup>
- B. 1,98 m<sup>3</sup>
- C. 3,31 m<sup>3</sup>
- D. 4,15 m<sup>3</sup>
- E. 22,4 m<sup>3</sup>

*Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse*

---

### 3. (5 points)

L'élément qui possède le plus d'électrons dans la couche externe est celui dont le nombre atomique vaut :

- A. 2
- B. 7
- C. 8
- D. 11
- E. 17

*Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse*

---

### 4. (5 points)

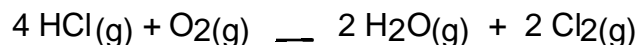
Parmi les composés suivants, pris à l'état gazeux, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, HBr, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ceux qui sont polaires sont :

*Réponse :*

---

### 5. (10 points)

Soit la réaction chimique limitée à un équilibre :



A une température de 400°C, on introduit dans un ballon de 10 litres :

- 0,02 mole de HCl
- 0,03 mole de O<sub>2</sub>
- 0,04 mole de Cl<sub>2</sub>
- 0,02 mole de H<sub>2</sub>O

Sachant qu'à l'équilibre, à la même température, il y a 0,03 mole de chlorure d'hydrogène gazeux dans le ballon, on peut dire qu'il y a aussi :

- A. .... mole de dioxygène
- B. .... mole de dichlore
- C. .... mole d'eau

*Noter les réponses*

---

### 6. (10 points)

Dans un volume de 10 litres, à 345 K, 0,2 mole de tétraoxyde de diazote (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) gazeux sont en équilibre avec 0,5 mole de dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) gazeux suivant la réaction représentée par l'équation chimique :



Par compression, on amène le volume total à 5 litres, la température du système restant la même.

Dans ces conditions,

A. La constante d'équilibre relative à cette réaction vaut :

$K_C = \dots\dots\dots$

( Donner la réponse (valeur numérique))

B. Le nombre de moles de NO<sub>2</sub> est : > 0,5 mole  
= 0,5 mole  
< 0,5 mole

et

la pression partielle de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : augmente  
ne varie pas  
diminue

*Entourer les bonnes réponses.*

## 7. (10 points)

Soit 5 tubes à essais contenant chacun une solution concentrée d'un des composés suivants:

CaCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, HCl, NaOH.

En faisant réagir 2 à 2 les solutions ci-dessus, on obtient les résultats repris dans le tableau.

- signifie la formation d'un précipité

- signifie qu'il ne se forme pas de précipité

	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4	Tube 5
Tube 1	-	bleu	-	blanc	-
Tube 2	bleu	-	-	blanc	rouille
Tube 3	-	-	-	-	-
Tube 4	blanc	blanc	-	-	-
Tube 5		rouille	-	-	-

Indiquer les réponses :

Le tube 1 contient : .....

Le tube 2 contient : .....

Le tube 3 contient : .....

Le tube 4 contient : .....

Le tube 5 contient : .....

---

## 8. (10 points)

### Informations :

Examinons la série des dérivés du chlore, classés par ordre de Nombre d'Oxydation décroissant :

Extrême	Intermédiaires				Extrême
VII (+7)	V (+5)	III (+3)	I (+1)	0(zéro)	-I (-1)
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ClO <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>

On constate :

a) que les extrêmes sont respectivement et exclusivement :

- soit oxydant ( $\text{ClO}_4^-$  , soit réducteur ( $\text{Cl}^-$  )

b) que les intermédiaires (de  $\text{ClO}_3^-$  à  $\text{Cl}_2$ ) peuvent, en fonction du caractère plus ou moins oxydant ou réducteur d'un partenaire éventuel :

[ 1 ] être oxydants                    ex:  $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$

[ 2 ] être réducteurs                ex:  $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

[ 3 ] subir une dismutation    ex:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{ClO}^-$

c) qu'aucune réaction d'oxydo-réduction n'est possible entre deux représentants immédiatement voisins dans cette série:  $\text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$

N.B. : Pour que deux représentants de la série puissent réagir, il faut qu'il y ait entre eux aux moins un intermédiaire :

ex:  $\text{ClO}^- + \text{Cl}^- (+ 2\text{H}^+) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

### Questions :

Soient les séries :

	III ( +3)	II (+2)	0 (zéro)
du fer :	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	Fe
	IV (+4)	II (+2)	0(zéro)
du carbone :	$\text{CO}_2$	CO	C

Sans nécessairement préciser les produits obtenus ni, a fortiori, équilibrer (pondérer), prévoir :

1. **Au sein de chacune de ces séries :**

A. Les réactions d'oxydo-réduction rigoureusement impossibles

B. Les réactions d'oxydo-réduction prévisibles

2. **Entre les divers représentants de ces séries :**

A. Les réactions d'oxydo-réduction à coup sûr impossibles

B. Les réactions d'oxydo-réduction à ne pas rejeter à priori (même si l'expérimentation ou des considérations physicochimiques sont seules à même de décider si elles sont effectivement réalisables).



Pour répondre, compléter le tableau suivant :

en indiquant par le signe + les réactions prévisibles  
par le signe 0 les réactions impossibles

	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe	CO <sub>2</sub>	CO	C
Fe <sup>3+</sup>						
Fe <sup>2+</sup>						
Fe						
CO <sub>2</sub>						
CO						
C						

### 9. (5 points)

Pour préparer le dichlore (Cl<sub>2</sub>), on fait réagir une solution concentrée de chlorure d'hydrogène (HCl) avec du permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>).

*Ecrire et équilibrer (pondérer) l'équation chimique correspondant à la réaction :*

### 10. (10 points)

En vue de préparer du dioxyde de soufre, on peut mettre en oeuvre du soufre, du sulfite de sodium ou de l'acide sulfurique concentré.

*Compléter et équilibrer (pondérer) les équations correspondant aux réactions mettant en oeuvre soufre, sulfite de sodium et acide sulfurique :*



### 11. (5 points)

Par dissolution du gaz ammoniac (NH<sub>3</sub>) dans l'eau, on constate la formation d'ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

En conséquence :

- A. La concentration en ions OH<sup>-</sup> diminue
- B. La concentration en ions OH<sup>-</sup> augmente

- C. Le produit des concentrations en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  diminue  
 D. Le produit des concentrations en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  augmente

Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse.

### 12. (5 points)

La formule moléculaire d'un composé est  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Ce composé réagit avec le dibrome pour donner le dérivé  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$ .

D'autre part, l'oxydation énergique du composé  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  par le permanganate de potassium en milieu acide à chaud conduit à la formation d'acide acétique (éthanoïque) et d'acide méthyl-2 propanoïque.

Écrire la formule développée et donner le nom du composé  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

### 13. (10 points)

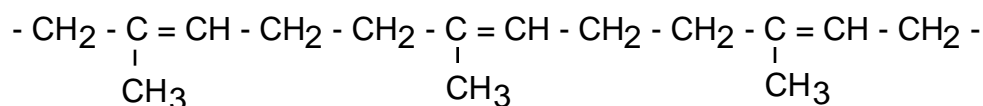
Écrire les formules semi-développées de **cinq** isomères non cycliques correspondant à la formule moléculaire  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Dans chaque cas, indiquer le nom de la fonction oxygénée.

Réponse :

	Formule	Fonction oxygénée
1)		
2)		
3)		
4)		
5)		

### 14. (5 points)

Une partie d'une macromolécule obtenue par la polymérisation a la formule suivante :



Donner le nom et la formule du monomère qui a donné naissance à ce polymère.

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

### PROBLÈME 1

Calculer la solubilité (en g / L) et le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium sachant qu'une solution aqueuse saturée de ce dernier, à 25 °C, a un pH de 12,44.

Détailler la démarche suivie.

Masses atomiques relatives :  $A_r(\text{Ca}) = 40$  ;  $A_r(\text{O}) = 16$  ;  $A_r(\text{H}) = 1$

---

### PROBLÈME 2

On prépare une solution aqueuse d'acide acétique (éthanoïque) que l'on veut titrer et utiliser pour préparer une solution de pH = 4,7.

Dans ce but, on réalise les opérations décrites ci-dessous (toutes les solutions sont à la température de 25 °C).

**Répondre aux différentes questions posées en utilisant les informations données.**

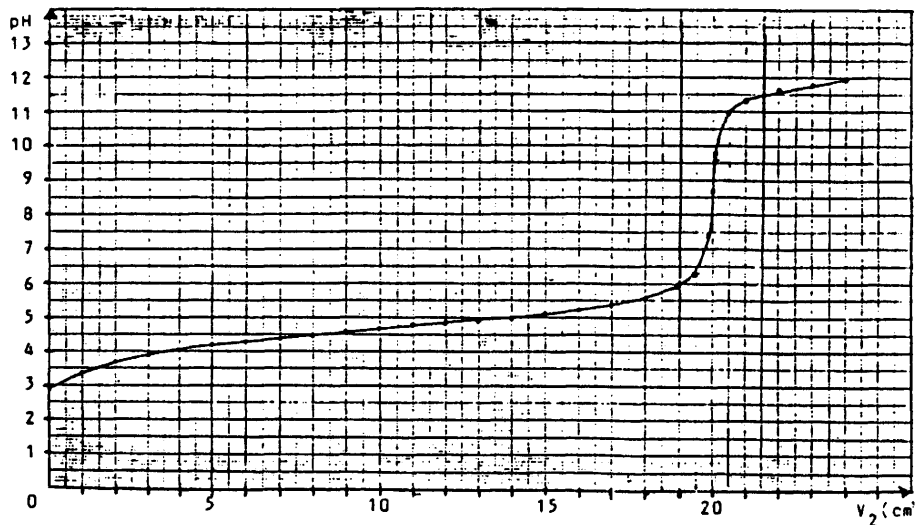
[ A ] On dissout n moles d'acide acétique (éthanoïque) dans l'eau, afin d'obtenir un volume

$V = 2000 \text{ cm}^3$  d'une solution  $S_1$  de concentration  $C_1$ .

Pour déterminer la concentration  $C_1$  on prélève un volume  $V_1 = 10,0 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_1$  et on réalise un titrage avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

de concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

On obtient le graphique ci-dessous donnant le pH de la solution titrée en fonction du volume  $V_2$  de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée.



- Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de ce titrage.
- Déterminer graphiquement le point d'équivalence et les coordonnées de ce point.
- Déterminer la concentration en C.
- En déduire le nombre n de moles d'acide acétique (éthanoïque) dissoutes dans l'eau.
- Déterminer, à partir du graphique, le  $pK_A$  de l'acide éthanoïque. Calculer  $K_A$ .
- Quelles sont les espèces chimiques présentes à l'équivalence ? Calculer leur concentration en mole / litre.
- Parmi les indicateurs suivants, lequel prendriez-vous pour réaliser ce titrage ?

	Zone de virage
Thymolphtaléine	9,3 - 10,5
Phénolphtaléine	8 - 9,8
Rouge de Bromothymol	6 - 7,6
Méthylorange	3,0 - 4,4
Bleu de Thymol	1,2 - 2,8

Réponse :

[ B ] On prélève un volume  $V_1 = 25 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_1$  et on y ajoute un volume  $V_3$  d'une solution aqueuse d'acétate (éthanoate) de sodium dont la concentration  $c_3 = 5,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On désire obtenir une solution dont le pH soit égal à 4,7.

- Comment appelle-t-on une telle solution ? Quelles propriétés présente-t-elle ? Quel est son intérêt ?
- En utilisant les approximations habituelles, déterminer la valeur du volume  $V_3$  de la solution d'acétate (éthanoate) de sodium qu'il faut ajouter pour obtenir le pH = 4,7 souhaité.

Masses atomiques relatives :  $A_r(H) = 1$  ;  $A_r(C) = 12$  ;  $A_r(O) = 16$  ;  $A_r(Na) = 23$ .

### PROBLÈME 3

Pour déterminer la composition d'un mélange de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium, on attaque ce mélange par un excès d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène et on mesure le volume de dioxyde de carbone dégagé.

En attaquant par un excès d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène 10,72 g d'un échantillon du mélange, on obtient un volume de 2,688 L de dioxyde de carbone (volume mesuré à 0 °C et 101.325 Pa = 1 atmosphère).

Calculer la composition du mélange (masses de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium par 100 g de mélange).

Masses atomiques relatives :  $A_r(C) = 12$  ;  $A_r(O) = 16$  ;  $A_r(Mg) = 24$  ;  $A_r(Ca) = 40$

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1988

## RÉPONSES ET COTATION

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points : 100

	REPONSE(S) CORRECTE(S)	POINTS
1.	6,25 mol	5
2.	C (3,31 m <sup>3</sup> )	5
3.	E (17)	5
4.	SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HBr, H <sub>2</sub> S	5
5.	A: 0,0325 mol B: 0,035 mol C: 0,015 mol	10
6.	A: 0,125 (mol /L)  B: le nombre de moles de NO <sub>2</sub> est < 0,5 mole <b>et</b> la pression partielle de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> augmente	5  5
7.	le tube 1 contient CuSO <sub>4</sub> le tube 2 contient NaOH le tube 3 contient HCl le tube 4 contient CaCl <sub>2</sub> le tube 5 contient FeCl <sub>3</sub>	10

8.		Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe	CO <sub>2</sub>	CO	C	10
	Fe <sup>3+</sup>		0	+	0	+	+	
	Fe <sup>2+</sup>			0	+	+	+	
	Fe				+	+	0	
	CO <sub>2</sub>					0	+	
	CO						0	
	C							
9.	2 KMnO <sub>4</sub> + 16 HCl      2 MnCl <sub>2</sub> + 5 Cl <sub>2</sub> + 2 KCl + 8 H <sub>2</sub> O						5	

10.	A: $S + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$	2
	B: $Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SO_2(g) + H_2O + Na_2SO_4$	4
	C: $2H_2SO_4 \text{ conc.} + S \rightarrow 3SO_2(g) + 2H_2O$ ou $2H_2SO_4 \text{ conc.} + Cu \rightarrow SO_2(g) + CuSO_4 + 2H_2O$	4

11.	B	5
-----	---	---

12.	$CH_3-CH-CH=CH-CH_3$   CH <sub>3</sub>	3
	4-méthylpent-2-ène (méthyl-4-pentène-2 et méthyl-2-pentène-3 sont admis)	2

13.	Exemples de réponses		10 maximum  2 par réponse complète et correcte
	$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2CH_3$	Cétone	
	$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	aldéhyde	
	$CH_3-CHOH-CH=CH_2$	alcool secondaire (+ alcène)	
	$CH_3-CH=CH-CH_2OH$	alcool primaire (+ alcène)	
	$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	aldéhyde	
	$CH_3-O-CH=CH-CH_3$	étheroxyde (+ alcène)	
	$CH_2=CH-O-CH_2-CH_3$	étheroxyde (+ alcène)	
	$CH_3-CH_2-CH=CHOH$	énol (alcool + alcène)	

14.	$CH_2=C-CH=CH_2$   CH <sub>3</sub>	3
	2-méthylbuta-1,3-diène (méthyl-2-butadiène-1,3 est admis)	2

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

- . Total des points attribués: 60.
- . Chaque problème est coté sur 20 points.

### PROBLÈME 1

POINTS



$$L = K_{PS} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad 2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12,44} \text{ mol/L} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-1,56} \text{ mol/L} \quad 2$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-1,56} / 2 \text{ mol/L} \quad 2$$

$$L = K_{PS} = \frac{10^{-1,56}}{2} (10^{-1,56})^2 = 1,04 \times 10^{-5} (\text{mol/L})^3 \quad 4$$

#### Solubilité

$$L = K_{PS} = 4 S^3 \quad 2$$

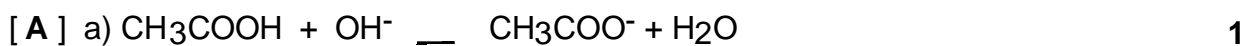
$$S = 1,377 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad 2$$

$$\text{Solubilité en g/L} : 1,377 \times 10^{-2} \times 74 = 1,019 \text{ g/L} \quad 4$$

#### Autre méthode de résolution

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{10^{-1,56}}{2} = 1,377 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \\ = 1,019 \text{ g/L} \quad 4$$

### PROBLÈME 2



b) Coordonnées du point d'équivalence  $\text{pH} = 8,7$   
 $V_2$  (volume de NaOH) =  $20,0 \text{ cm}^3$  2

c)  $c_1 = 2 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  1

d)  $n = 4 \times 10^{-1}$  mol 2

e)  $pK_a = 4,7$   
 $K_a = 2 \times 10^{-5}$  (mol/L) 2

f) espèces présentes :  $Na^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $CH_3COOH$

$[Na^+] = 6,66 \times 10^{-2}$  mol /L  
 $[H_3O^+] = 2 \times 10^{-9}$  mol /L  
 $[OH^-] = 5 \times 10^{-6}$  mol /L 5  
 $[CH_3COO^-] = 6,66 \times 10^{-2}$  mol /L  
 $[CH_3COOH] = 6,66 \times 10^{-6}$  mol /L

g) phénolphtaléine 1

[ B ] a) solution tampon

Propriétés : solution dont le pH varie peu par addition modérée d'un acide ou d'une base (diluée) ou par dilution. 1

Intérêt : - étalonnage d'un pHmètre  
- contrôle du pH d'un milieu (pH du sang; médicaments "tamponnés"). 1

b)  $V_3$  (volume de la solution d'acétate) =  $100 \text{ cm}^3$  3

### PROBLÈME 3

Soient  $x$  : la masse de  $CaCO_3$  (en g)

$y$  : la masse de  $MgCO_3$  (en g)

$x + y = 10,72$  g (1) 5

$\frac{x \cdot 22,4}{100} + \frac{y \cdot 22,4}{84} = 2,688$  (2) 5

( les masses molaires de  $CaCO_3$  et  $MgCO_3$  sont respectivement égales à 100 et 84 g /mol; le volume molaire du gaz parfait vaut 22,4 l/mol)

En résolvant les équations (1) et (2) , on trouve :

$x = 4,06$  g de  $CaCO_3$  4

$y = 6,66$  g de  $MgCO_3$  2

100 grammes de mélange contiennent :

37,87 g de  $CaCO_3$  2

62,13 g de  $MgCO_3$  2

N.B. : une erreur de 1% était admise sur les résultats des calculs numériques.



## RÉFÉRENCES

Les questions ont été rédigées, sélectionnées, adaptées en utilisant notamment les ouvrages suivants:

- DENIS B., HARDY J.L., LECLERCQ D., ... et une équipe de professeurs de chimie.  
Module d'auto-évaluation (MAE 5) - Enseignement secondaire (2<sup>e</sup> degré) - Chimie.  
Manuel du professeur et objectifs. Masse relative des atomes et des molécules.  
Nombre d'Avogadro. Mole et volume molaire. Acides, bases, sels. Ecritures chimiques.  
Laboratoire de Pédagogie expérimentale, Université de Liège, 1982.
  - DIGHAYE J., MERCINY L. ET BEAUJEAN P.  
Evolution des notions d'acide et de base, théorie du pH et ses applications.  
Ministère de l'Education Nationale, Centre d'auto-formation et de formation continuée  
de l'Etat à Huy, 1985.
  - Cahiers relatifs à la participation belge à la recherche de l'Association pour  
l'Evaluation du Rendement Scolaire (I.E.A.) Sciences.
  - Collection of Competition Tasks from the International Chemical Olympiads, 2nd  
edition, Bratislava, Central House of Pioneers and Youth of K. Gottwald, 1985.
  - Problèmes posés lors de Olympiades Néerlandophones.
  - Le second problème est une adaptation d'un problème figurant dans les "Corrigés du  
Bac 87, préparation au bac 88, Physique, Chimie CE", Paris, Hachette p.40, 1988.
-

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1989

par R. CAHAY, J. DIGHAYE, G.FOUMAKOYE, R. HULS, L.JONIUS, D.RONCHETTI-SACRÉ  
et A.TADINO.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

**Total des points : 100**

### 1. (5 points)

Associez à chacune des substances reprises dans le tableau ci-dessous l'état physique (gaz, liquide, solide) sous lequel elle se trouve à 25 °C sous la pression d'une atmosphère (101 325 Pa).

	GAZ	LIQUIDE	SOLIDE
Méthane			
Argon			
Hydroxyde de sodium			
Mercure			
Octane			

*Pour répondre, indiquez, dans le tableau, au moyen d'une croix, l'état physique des substances considérées.*

---

### 2. (5 points)

On dissout 2,52 g d'acide oxalique (éthanedioïque) solide à 2 molécules d'eau de cristallisation dans un ballon jaugé de 250 mL.

On amène le volume de solution au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Calculez la concentration en acide éthanedioïque (oxalique) (en mol/dm<sup>3</sup>) de la solution aqueuse.

*Réponse :*

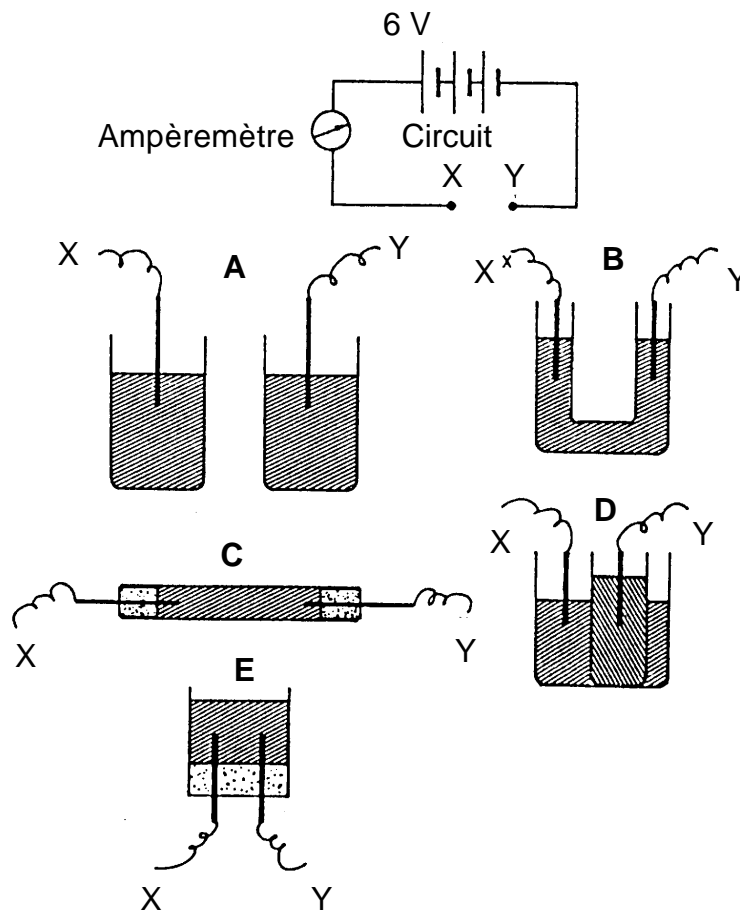
---

### 3. (10 points)

Diverses solutions aqueuses doivent être examinées en vue de découvrir si chacune d'elles pourrait conduire l'électricité, et, dans l'affirmative, quels produits seraient libérés.

En utilisant le circuit ci-dessous, lequel (lesquels) parmi les dispositifs **A, B, C, D, E** pourrai(en)t le mieux convenir pour être raccordé(s) entre les points X et Y, sachant qu'il peut se produire des dégagements gazeux ?

(Tous les vases et les tubes sont en verre, les électrodes en carbone et, dans les schémas, les solutions sont hachurées, les bouchons sont figurés par des pointillés.)



Entourez la (les) bonne(s) réponse(s).

#### 4. (5 points)

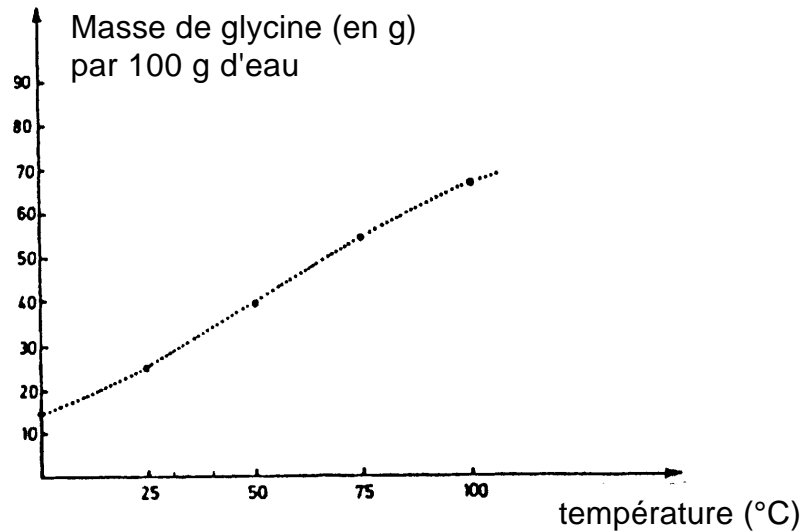
Sur la Lune, l'accélération de la pesanteur est approximativement 7 fois plus faible que sur la Terre. Si on considère que le système des masses atomiques relatives est conservé, sur la Lune, la masse volumique d'une solution :

- A) serait identique à ce qu'elle est sur Terre
- B) serait 7 fois plus grande que ce qu'elle est sur Terre
- C) serait 7 fois plus faible que ce qu'elle est sur Terre

Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse.

#### 5. (5 points)

Le graphique de la page suivante donne la variation de la solubilité dans l'eau d'un acide aminé, la glycine, ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) en fonction de la température. La solubilité de la glycine est exprimée en grammes par 100 grammes d'eau.



Si, à 40 °C, on réalise une solution de 33 g de glycine dans 100 grammes d'eau, on peut dire que l'on est en présence :

- A) d'un mélange hétérogène
- B) d'une solution non saturée
- C) d'une solution saturée
- D) d'une combinaison chimique
- E) d'une solution sursaturée

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

### 6. (5 points)

En récurant, une personne distraite se trouve incommodée dans sa salle de bain. Elle a dû mélanger, par mégarde, deux des produits repris ci-dessous. Lesquels?

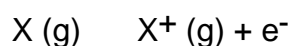
- A) déboucheur liquide pour canalisations (contenant NaOH)
- B) détartrant W.C. liquide (contenant HCl)
- C) eau de Javel (contenant NaOCl)
- D) cristaux de soude (contenant Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hydraté)

Entourez les lettres correspondant aux bonnes réponses et notez le nom du produit qui aurait pu incommoder la personne :

Nom du produit :

### 7. (5 points)

L'énergie de première ionisation est la quantité d'énergie nécessaire pour enlever le premier électron d'un atome isolé à l'état gazeux (dans son état fondamental) :



Dans chacune des paires d'éléments suivants, quel est l'élément qui a l'énergie de première ionisation la plus grande ?

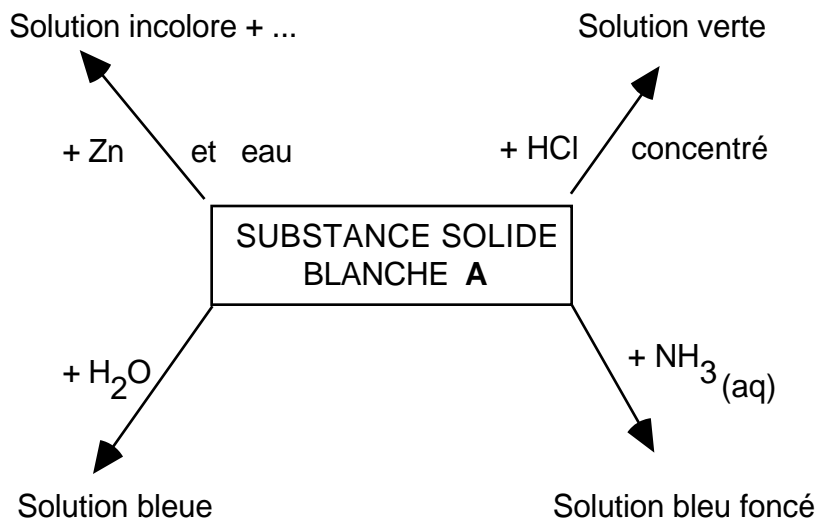
- A) Cl , I
- B) S , Cl
- C) Ca , Ba
- D) Sn , Te
- E) Ar, He

Entourez, dans chaque paire, l'élément qui a l'énergie de première ionisation la plus grande.

---

### 8. (5 points)

On fait réagir une petite quantité d'une substance solide blanche **A** avec différents milieux réactionnels. Sur la base du tableau résumant les résultats observés, déterminez le type de cations contenus dans la substance solide blanche **A**.



Réponse :

---

### 9. (5 points)

Un catalyseur :

- A) agit de la même manière sur les vitesses de réaction directe (de gauche à droite) et inverse (de droite à gauche) d'une réaction limitée à un équilibre
- B) se retrouve inaltéré à la fin de la réaction
- C) peut déplacer l'équilibre chimique (dans le cas d'une réaction limitée à un équilibre)
- D) peut orienter sélectivement une réaction.

Entourez la(les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

### 10. (5 points)

<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>		<b>[ e<sup>-</sup> ]</b>		<b>Fe</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe</b>
VI	IV	0	-II				0	II	III
(+6)	(+4)		(-2)					(+2)	(+3)

De part et d'autre de l'électron, susceptible d'être échangé à l'occasion de réactions d'oxydo-réduction, on trouve le soufre et le fer classés en fonction de leurs nombres d'oxydation (N.O.).

Sans préciser les produits obtenus ni, a fortiori, sans équilibrer (pondérer) les équations, prévoyez la(les) réaction(s) d'oxydo-réduction qui est(sont) a priori impossible(s) entre le fer et ses composés ET le soufre et ses composés.

*Pour répondre, utilisez le tableau suivant et notez, au moyen d'une croix, les réactions d'oxydo-réduction impossibles.*

	<b>S-II</b>	<b>S<sup>0</sup></b>	<b>SIV</b>	<b>SVI</b>
<b>Fe</b>				
<b>Fe<sup>II</sup></b>				
<b>Fe<sup>III</sup></b>				

### 11. (5 points)

A l'aide du tableau des indicateurs acide-base donné ci-dessous, déterminez le domaine dans lequel se situe le pH d'une solution qui fait virer au jaune.

- A) le bleu de thymol
- B) le bleu de bromothymol
- C) le méthylorange

Indicateurs	pKa	couleur de la forme acide	zone de virage (intervalle de pH)	couleur de la forme basique
Bleu de thymol (1)	1,7	rouge	1,2 - 2,8	jaune
Méthyljaune	3,3	rouge	2,9 - 4,0	jaune
Méthylorange	3,7	rouge	3,2 - 4,4	jaune
Méthylrouge	5,2	rouge	4,8 - 6,0	jaune
Tourne-sol	6,8	rouge	5 - 8	bleu
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	6,0 - 7,6	bleu
Bleu de thymol (2)	8,9	jaune	8,0 - 9,6	bleu
Phénolphtaléine	9,6	incolore	8,2 - 10,0	rose indien

Complétez

pH inférieur :

pH supérieur :

## 12. (5 points)

On introduit une certaine quantité de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) dans un récipient préalablement vidé de son air et porté à 800 K.

L'équilibre suivant s'établit :



et un peu de  $\text{CaCO}_3 (\text{s})$  reste présent à l'équilibre.

La pression d'équilibre en  $\text{CO}_2 (\text{g})$  est de 22 290 Pa.

Si, dans le récipient, sans modifier la température, on introduit une nouvelle quantité de carbonate de calcium solide :

- A) l'équilibre (1) est déplacé vers la droite
- B) l'équilibre (1) est déplacé vers la gauche
- C) l'équilibre (1) n'est pas modifié
- D) l'équilibre est atteint plus rapidement.

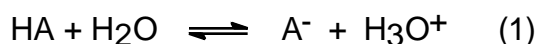
*Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).*

---

## 13. (10 points au total)

### 13a. (5 points)

L'acide acétylsalicylique (aspirine) que l'on représente ici par HA s'ionise partiellement en solution aqueuse suivant la réaction limitée à un équilibre :



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

Dans l'estomac, l'aspirine rencontre le suc gastrique, riche en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (le pH est voisin de 1).

L'équilibre (1) d'ionisation de l'acide acétylsalicylique sera donc :

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

*Entourez les lettres correspondant aux bonnes réponses.*

**13b. (5 points)**

Pour atténuer les maux d'estomac dont elle souffre, une personne absorbe un verre d'eau dans lequel elle a dissous 2,1 grammes d'hydrogénocarbonate de sodium (bicarbonate).

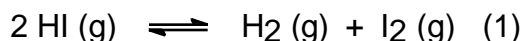
Quel est le volume maximum de dioxyde de carbone qui pourra être libéré à 37 °C, sous la pression d'une atmosphère (101 325 Pa) ?

Réponse :

---

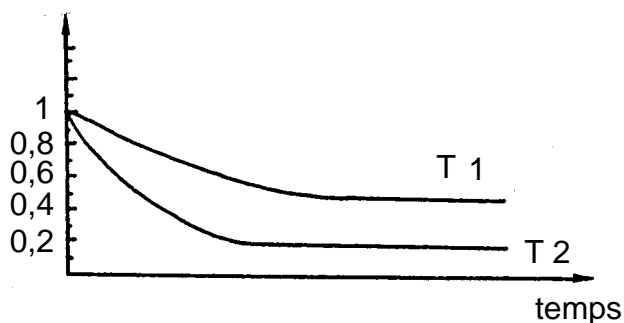
**14. (10 points)**

Soit la réaction chimique, limitée à un équilibre :



On introduit dans un récipient de volume  $V$ , 1 mole d'iodure d'hydrogène. Le graphique ci-dessous donne les variations du nombre de moles d'iodure d'hydrogène en fonction du temps, à deux températures différentes  $T_1$  et  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ )

Nombre de mole de HI



D'après ce graphique, on peut conclure que la réaction étudiée (1)

- A) est exothermique
- B) est endothermique
- C) ne dégage ni n'absorbe de chaleur (est athermique)
- D) on ne peut rien conclure

Entourez la (les) lettres correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

---

**15. (5 points)**

Parmi les 5 composés suivants :

- A)  $\text{CCl}_4$
- B)  $\text{CHCl}_3$
- C)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- D)  $\text{CH}_3\text{Cl}$
- E)  $\text{CH}_4$

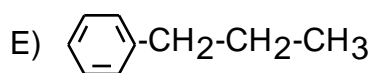
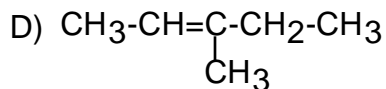
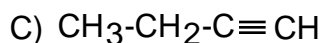
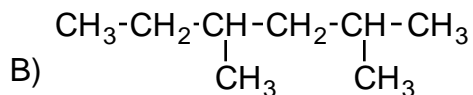
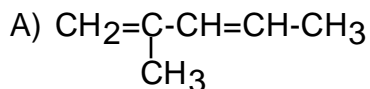
désignez celui (ceux) qui est (sont) polaire(s).

Entourez la (les) lettres correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).



**16. (5 points)**

Parmi les 5 hydrocarbures dont les formules moléculaires semi-développées sont reprises ci-dessous, notez celui(ceux) qui présente(nt) des isomères (E,Z) cis-trans.

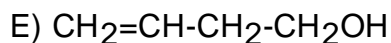
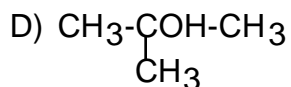
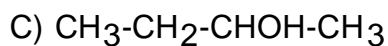
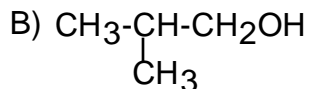
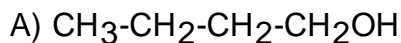


Entourez la (les) lettres correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

---

**17. (5 points)**

Parmi les composés suivants, désignez celui (ou ceux) qui, sous l'action du dichromate de potassium en milieu acide, subit (subissent) une rupture de la chaîne carbonée.



Entourez la (les) lettres correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

---

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

**Total des points : 60**

### PROBLÈME 1 (10 points)

10 litres d'une solution aqueuse contiennent 40 mg d'hydroxyde de sodium. Quelle concentration en ions  $Mg^{2+}$  faut-il réaliser pour amorcer la précipitation de  $Mg(OH)_2$

A) dans un litre de cette solution d'hydroxyde de sodium à 25 °C ?

B) dans 400 mL de cette solution d'hydroxyde de sodium à 25 °C ?

Le produit de solubilité (K<sub>PS</sub>) de l'hydroxyde de magnésium vaut  $5 \cdot 10^{-12}$  [ (mol/dm<sup>3</sup>)<sup>3</sup> ] à 25 °C

---

### PROBLÈME 2 (14 points)

Un composé organique contient du carbone, de l'hydrogène et, éventuellement, de l'oxygène.

Pour déterminer la formule moléculaire de ce composé, on a réalisé les deux expériences suivantes :

- a) la combustion complète de 0,74 g du composé a fourni 1,76 g de dioxyde de carbone et 0,9 g d'eau ;
- b) la vaporisation de 0,111 g de ce composé a fourni, à 21 °C, un volume de 35,6 mL sous une pression de 102 791 Pa (ou 1,014 atm).

- 1) Déterminez la composition centésimale<sup>(1)</sup> (g pour 100 g) de ce composé
- 2) Déterminez sa masse molaire
- 3) Recherchez sa formule moléculaire
- 4) Ecrivez les formules moléculaires semi-développées de 5 isomères non cycliques.

(1) Pourcentages en masse des éléments constitutifs.

---

### PROBLÈME 3 (15 points)

On dispose des deux solutions suivantes :

- a) 100 mL d'une solution aqueuse d'acétate (éthanoate) de sodium ( $c = 0,1$  mol/dm<sup>3</sup>)
- b) 75 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ( $c = 0,1$  mol/dm<sup>3</sup>)

Calculez le pH des deux solutions A et B ainsi que le pH de la solution C obtenue en mélangeant les deux solutions A et B.

Comment peut-on qualifier une solution telle que C ?

La constante de l'acide acétique (éthanoïque)  $K_a$  vaut  $1,8 \cdot 10^{-5}$  (mol/L) à 25 °C ( $pK_a$ , 25 °C = 4,74).

---

#### PROBLÈME 4 (21 points)

On fait réagir sur du zinc de l'acide sulfurique en excès. On observe un mélange gazeux qui provient des réactions suivantes :

- $Zn(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + SO_2(g) + \dots$
- $Zn(s) + H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$
- $Zn(s) + SO_2(aq) \rightarrow H_2S(g) + Zn^{2+}(aq) + \dots$

A) Équilibrez (pondérez) ces trois réactions.

Le mélange des trois gaz est envoyé dans une solution acidifiée ( $H_2SO_4$ ) de permanganate de potassium et tous les composés du soufre se retrouvent sous forme d'ions sulfate.

B) Écrivez et équilibrez (pondérez) les deux réactions d'oxydo-réduction.

Lors d'une expérience, on a fait réagir 0,1732 g de zinc avec un excès d'acide sulfurique.

Le mélange gazeux obtenu ( $H_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ) occupe un volume de 60,1 cm<sup>3</sup> sous une pression de 101 325 Pa (ou 1 atm) à 20 °C.

Le mélange gazeux est envoyé dans 50 cm<sup>3</sup> d'une solution acidifiée ( $H_2SO_4$ ) de permanganate de potassium dont la concentration est de 0,0185 mol/dm<sup>3</sup>. Comme il y a un excès de permanganate, on détermine celui-ci par titrage oxydo-réducteur avec une solution aqueuse contenant 0,1 mol/dm<sup>3</sup> d'ions  $Fe^{2+}$ .

Dans cette expérience, il a fallu 16,25 cm<sup>3</sup> de la solution  $Fe^{2+}$ .

C) Écrivez et équilibrez (pondérez) la réaction d'oxydo réduction entre les ions  $MnO_4^-$  et  $Fe^{2+}$ .

D) Calculez la composition centésimale <sup>(1)</sup> (en g/100g) du mélange gazeux.

(1) Pourcentages en masse des différents gaz.

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1989

## RÉPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points : 100

1.	REPONSE(S) CORRECTE(S)				POINTS	
		GAZ	LIQUIDE	SOLIDE		
	Méthane	x			5	
	Argon	x				
	Hydroxyde de sodium			x		
	Mercure		x			
	Octane		x			
2.	0,08 mol/dm <sup>3</sup>				5	
3.	B				10	
4.	A				5	
5.	C				5	
6.	B et C Chlore				5	
7.	A) Cl B) Cl C) Ca D) Te E) He				5	
8.	Cu <sup>2+</sup>				5	
9.	A, B et D				5	
10.	Les réactions impossibles sont marquées d'une croix				5	
		S-II	S <sup>0</sup>	SIV		S VI
	Fe	x				
	FeII					
	FeIII				x	

11.	pH inférieur : 4,4                      pH supérieur : 6 (Le pH est supérieur à 4,4 et inférieur à 6,6)	5
12.	C	5
13a	A) c'est un électrolyte faible B) l'équilibre est déplacé vers la gauche	5
13b	0,635 dm <sup>3</sup>	5
14.	B	10
15.	B, C et D	5
16.	A et D	5
17.	C, D et E	5

## DEUXIÈME ÉPREUVE: PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (10 points)

Réponses A et B :

$$|\text{Mg}^{2+}| = \frac{K_{\text{PS}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{|\text{OH}^-|^2} = \frac{5 \cdot 10^{-12}}{(10^{-4})^2} 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

⚠  $|\text{Mg}^{2+}| = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  que ce soit dans un litre ou 400 mL de la même solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

---

### PROBLÈME 2 (14 points)

**Masse molaire** (à partir de la vaporisation de 0,111g de composé)

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0,111 \times 8,31 \times 294}{102791 \times 35,6 \cdot 10^{-6}} = 74,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

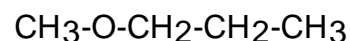
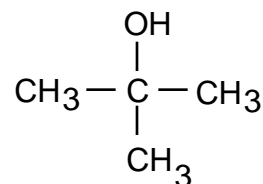
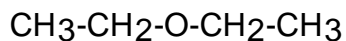
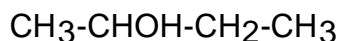
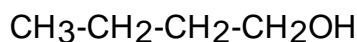
**Formule moléculaire** (à partir de la combustion complète)

C<sub>4</sub> H<sub>10</sub> O (masse molaire calculée : 74,12 g·mol<sup>-1</sup>)

### Composition centésimale (en g/100g)

$$\%C = \frac{4 \times 12,011}{74,12} \times 100 = 64,8\% \quad \%H = \frac{10 \times 1,008}{74,12} \times 100 = 13,6\% \quad \%O = \frac{1 \times 15,9994}{74,12} \times 100 = 21,6\%$$

### Formules moléculaires semi-développées



### PROBLÈME 3 (15 points)

A) pH = 8,87

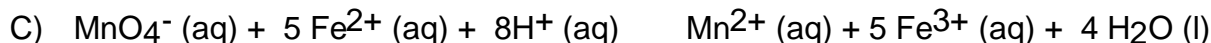
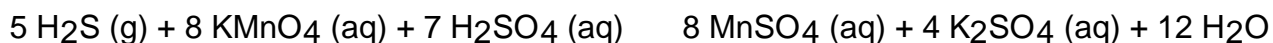
B) pH = 1

C) pH = 4,27

La solution C est une solution tampon

### PROBLÈME 4 (21 points)

#### Equations correspondant aux réactions d'oxydo-réduction



#### Quantité de matière de KMnO<sub>4</sub> ayant réagi

$$9,25 \cdot 10^{-4} - 3,25 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

#### Quantité de matière des différents gaz

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} ; n_{\text{SO}_2} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} ; n_{\text{H}_2} = 1,225 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

**Composition centésimale (g/100g)**

masse du mélange gazeux : 0,0818 g

$$\%H_2 = \frac{1,225 \cdot 10^{-3} \times 2,016}{0,0818} \times 100 = 3\%$$

$$\%H_2S = \frac{7,5 \cdot 10^{-5} \times 34,076}{0,0818} \times 100 = 3,1\%$$

$$\%SO_2 = \frac{1,2 \cdot 10^{-3} \times 64}{0,0818} \times 100 = 93,9\%$$

---

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1990

par R. CAHAY, J. DIGHAYE, R. HULS, S. GOFFART-MAISIER, R. MOUTON-LEJEUNE,  
G. REMY et A. TADINO.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

### 1. (5 points)

Un acier inoxydable contient 13 % en masse de chrome et 1% en masse de nickel et le reste de fer.

Laquelle (lesquelles) des opérations suivantes donnera (donneront) le rapport du nombre d'atomes de chrome sur celui d'atomes de fer de cet acier ?

a)  $\frac{13}{100} \times 52 : \frac{86}{100} \times 55,85$

b)  $\frac{13}{52} : \frac{86}{55,85}$

c)  $\frac{52}{13} : \frac{55,85}{86}$

d)  $\frac{52}{55,85} : \frac{13}{86}$

e) aucune de ces propositions

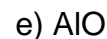
Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

---

### 2. (5 points)

On provoque, dans une atmosphère d'oxygène pur, la combustion complète de 2,7 grammes d'aluminium. On obtient ainsi l'oxyde qui correspond à l'état d'oxydation maximum de l'aluminium.

Il s'agit nécessairement de :



et on obtient une masse d'oxyde de :

a) 5,1 g

b) 7,5 g

c) 5,9 g

d) 6,7 g

e) 4,3 g

f) 10,2 g

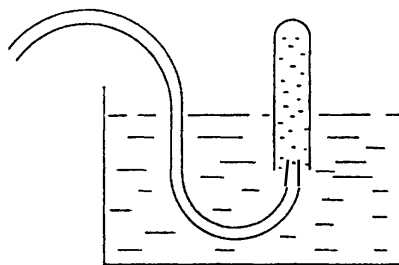
Entourez les lettres correspondant aux bonnes réponses.

---

### 3. (5 points)

On veut recueillir un gaz par déplacement de l'eau contenue dans un tube à essai ou une éprouvette.





Quels sont, parmi les gaz ci-dessous, ceux que l'on peut recueillir par cette méthode ?

- |                                  |                                  |                   |
|----------------------------------|----------------------------------|-------------------|
| a) N <sub>2</sub>                | d) NH <sub>3</sub>               | g) HCl            |
| b) H <sub>2</sub>                | e) Ar                            | h) O <sub>2</sub> |
| c) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | f) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> |                   |

*Entourez les lettres correspondant aux bonnes réponses*

#### 4. (5 points)

La combustion complète d'un volume V d'un alcane gazeux nécessite un volume 5V d'oxygène, les volumes étant mesurés dans les mêmes conditions de pression et de température.

Quelle est la formule de l'alcane ?

- |                                   |                                  |                                   |
|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| a) C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | b) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | c) C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |
| d) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | e) CH <sub>4</sub>               | f) aucune de ces formules         |

*Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse.*

#### 5. (5 points)

Complétez le tableau suivant en mettant une croix dans les cases correspondant à des propositions correctes.

Noms des Polymères	Polymères obtenus par polyaddition			Polymères obtenus par polycondensation		
	d'origine synthétique	d'origine animale	d'origine végétale	d'origine synthétique	d'origine animale	d'origine animale
polyéthylène						
cellulose						
nylon						
caoutchouc naturel						

## 6. (5 points)

Lors d'un titrage acide-base, la fiole conique (erlenmeyer) contenant la base à titrer doit être préalablement :

- a) rincée et nécessairement séchée
- b) rincée à l'eau distillée
- c) rincée avec la solution à titrer

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

---

## 7. (5 points)

Quel produit allez-vous dissoudre dans l'eau distillée en même temps que

- a)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- c)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

pour réaliser un mélange tampon?

Indiquez ci-dessous le produit à dissoudre dans chacun des cas.

- a)
  - b)
  - c)
- 

## 8. (10 points)

L'acide borique a pour formule  $\text{H}_3\text{BO}_3$

Sa base conjuguée est  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$

Le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{H}_2\text{BO}_3^-$  est 9,2

A un litre d'une solution aqueuse contenant 0,1 mol/L d'acide borique, on ajoute 2 g de pastilles d'hydroxyde de sodium.

- a) Ecrivez l'équation correspondant à la réaction chimique qui a lieu:
- b) Calculez les concentrations en  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$  dans cette solution :
- c) Calculez le pH de cette solution.

Quelle particularité possède cette solution ?

---

**9. (5 points)**

On mélange 1 litre d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de pH = 3 et 1 litre d'une solution d'hydroxyde de sodium de pH = 11.

Quel est le pH de la solution résultante ?

---

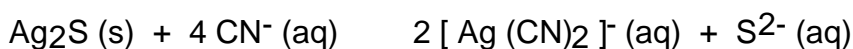
**10. (5 points)**

Dans laquelle (lesquelles) des réactions suivantes l'élément **cité** est-il oxydé ?

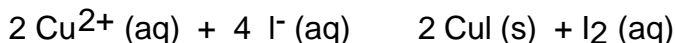
a) le **thallium** dans la réaction :



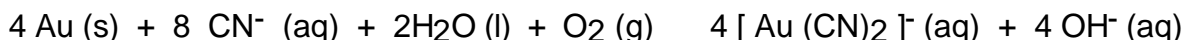
b) l'**argent** dans la réaction :



c) le **cuivre** dans la réaction :



d) l'**or** dans la réaction :

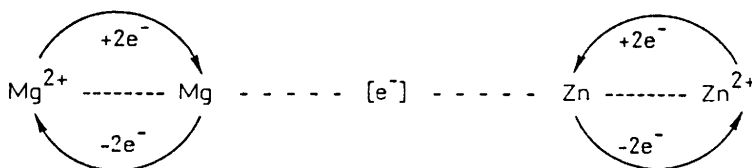


Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

---

**11. (5 points)**

Les métaux zinc et magnésium (ce dernier ayant le caractère réducteur - donneur d'électrons - le plus affirmé des deux) et les ions correspondants peuvent se classer, vis-à-vis de l'électron que ces entités peuvent s'échanger deux à deux à l'occasion de phénomènes d'oxydo-réduction, de la manière suivante :



Quatre réactions d'oxydo-réduction sont à envisager,

$\text{Mg}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$	<input type="checkbox"/>	_____
$\text{Mg}^{2+} + \text{Zn}$	<input type="checkbox"/>	_____
$\text{Mg} + \text{Zn}^{2+}$	<input type="checkbox"/>	_____
$\text{Mg} + \text{Zn}$	<input type="checkbox"/>	_____

Dans chaque case, indiquez :

- par un I celle(s) qui est (sont) totalement **impensable(s)**

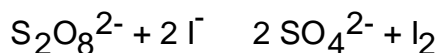
- par un P celle(s) qui est (sont) **prévisible(s)**

Pour cette (ces) dernière(s), complétez l'équation correspondant à la réaction chimique prévisible.

---

## 12. (5 points)

On étudie expérimentalement la cinétique d'oxydation des ions iodures  $I^-$  par les ions peroxydisulfates  $S_2O_8^{2-}$  :



Les courbes de la figure ci-après correspondent aux expériences suivantes :

1<sup>re</sup> expérience :  $[S_2O_8^{2-}]$  initiale =  $9 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>

$[I^-]$  initiale =  $4 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>

courbe (a)

t° : 17 °C

2<sup>ème</sup> expérience:  $[S_2O_8^{2-}]$  initiale =  $9 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>

$[I^-]$  initiale =  $4 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>

courbe (b)

t° : 29 °C

3<sup>ème</sup> expérience:  $[S_2O_8^{2-}]$  initiale =  $9 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>

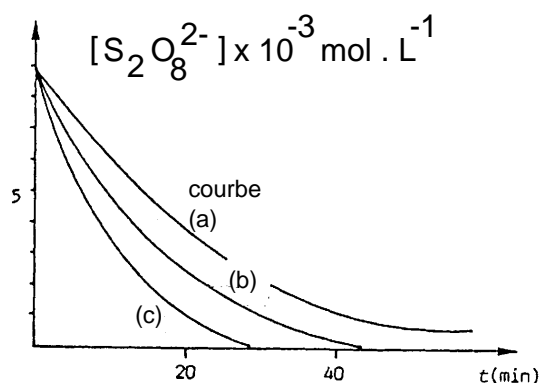
$[I^-]$  initiale =  $4 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>

courbe (c)

t° : 29 °C

Présence d'ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$

- En utilisant les 3 courbes, explicitez les facteurs cinétiques mis en évidence.
- Les mesures nécessaires à l'établissement de ces courbes ont été effectuées en plongeant les échantillons à doser dans de l'eau glacée. Justifiez-en la raison.



Réponses :

a) Facteurs cinétiques mis en évidence; explicitez en quelques mots vos propositions :

b) Pourquoi a-t-on plongé les échantillons dans de l'eau glacée ?

### 13. (5 points)

La réaction  $A+B \rightarrow C$  est très lente à température ordinaire. En utilisant un catalyseur D, la vitesse d'apparition de C augmente notablement.

Sachant que la réaction se déroule en deux étapes :



une augmentation de la concentration initiale en B:

- a) augmenterait notablement la vitesse de la réaction
- b) diminuerait la vitesse de réaction
- c) serait sans effet appréciable sur la vitesse de réaction.

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

### 14. (5 points)

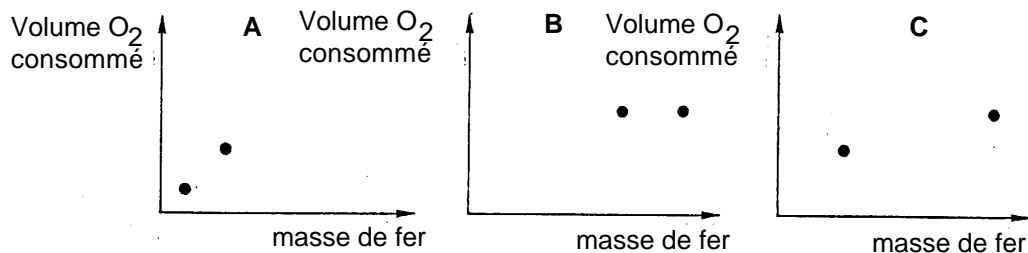
Pour déterminer la teneur en oxygène de l'air atmosphérique, on en soumet un volume constant à l'action de quantités variables de laine d'acier, préalablement dégraissée.

On dresse le graphique du volume de gaz absorbé, en fonction de la masse de fer utilisée.

Il va de soi qu'en l'absence de fer, le volume de gaz reste inchangé.

D'autre part, un excès de fer n'apporte aucune information nouvelle, à partir du moment où tout l'oxygène est consommé.

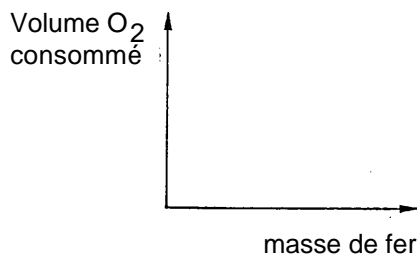
En faisant trois séries (A-B-C) de DEUX expériences "au hasard", on a obtenu les résultats suivants :



Quelle est la situation **A**, **B** ou **C** qui n'exigerait plus d'opération ultérieure pour connaître la quantité exacte de fer à partir de laquelle TOUT l'oxygène est exactement consommé ?

Notez votre réponse :

Justifiez votre réponse en complétant celui des graphiques que vous avez retenu

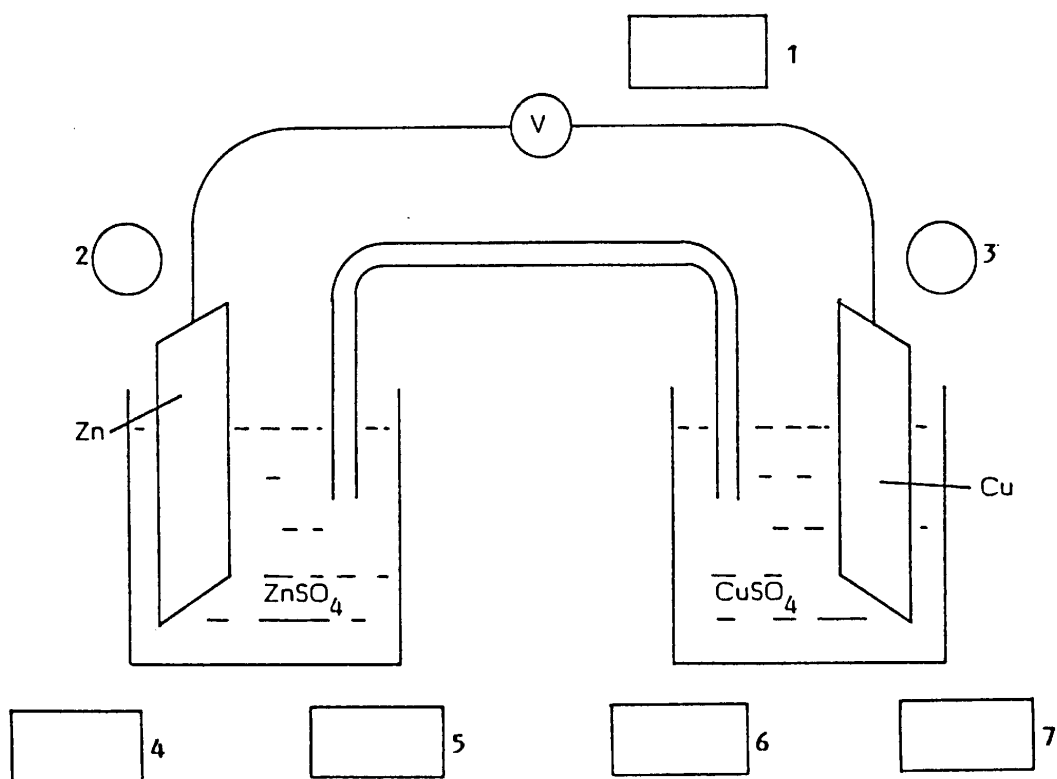


### 15. (5 points)

Lorsqu'on introduit une lame de zinc dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II), il se forme un dépôt de cuivre sur la lame de zinc.

Sur la pile "zinc-cuivre", réalisée à l'abri de l'air, schématisée ci-après, *indiquez dans les cases prévues à cet effet* :

- |  |                |
|--|----------------|
| - le sens de circulation des électrons         | (case 1)       |
| - le signe de chaque électrode                 | (cases 2 et 3) |
| - les réactions aux électrodes                 | (cases 4 et 6) |
| - le nom du phénomène : oxydation ou réduction | (cases 5 et 7) |



### 16 (5 points)

Pierre et Anne savent qu'en partant d'une mole d'acide acétique (éthanoïque) et d'une mole d'éthanol, on obtient  $\frac{2}{3}$  de mole d'acétate (éthanoate) d'éthyle et  $\frac{2}{3}$  de mole d'eau selon une réaction limitée à un équilibre chimique. Ils décident de préparer du propanoate d'éthyle le plus rapidement possible et avec le meilleur rendement possible.

Ils émettent quelques propositions. Lesquelles sont correctes ?

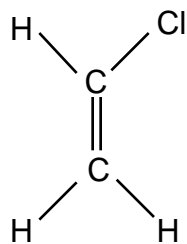
- a) Anne pense qu'il faut utiliser de l'acide propanoïque et de l'éthanol.
- b) Pierre propose d'utiliser de l'acide éthanoïque et du propan-1-ol
- c) Pierre propose de mélanger  $\frac{1}{2}$  mole d'alcool et 2 moles d'acide. Anne, qui se range à son avis, affirme : "nous obtiendrons  $\frac{4}{3}$  de mole d'ester"
- d) Tous deux pensent accélérer la réaction en chauffant le mélange.
- e) Pierre fait remarquer qu'en partent de  $\frac{1}{2}$  mole d'alcool et de  $\frac{1}{2}$  mole de chlorure d'acide

$\left( \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} \right)$  le rendement en ester devrait être meilleur qu'en partant de  $\frac{1}{2}$  mole d'alcool et  $\frac{1}{2}$  mole d'acide

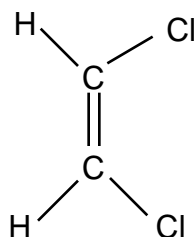
Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

### 17. (5 points)

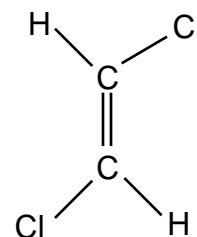
On connaît plusieurs dérivés chlorés de l'éthylène :



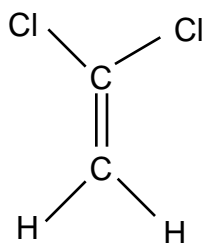
**A**  
chloréthylène



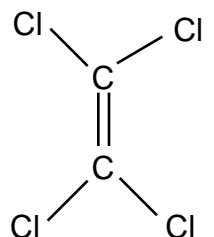
**B**  
cis-1,2-dichloroéthylène



**C**  
trans-1,2-dichloroéthylène



**D**  
1,1-dichloroéthylène



**E**  
tétrachloroéthylène

Entourez les lettres correspondant aux dérivés polaires.

---

### 18. (10 points)

On effectue successivement les 4 réactions chimiques suivantes au départ du composé **A**

- On fait réagir le composé **A** avec HCl ce qui permet d'isoler du milieu réactionnel un composé **B**;
- On fait réagir le composé **B** ainsi obtenu avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium; les produits de la réaction ainsi obtenus sont NaCl et un composé **C**
- Au moyen de permanganate de potassium en milieu acide, on oxyde une partie du composé **C** en un composé **D**
- Le reste du composé **C** et le composé **D** sont mélangés et chauffés en présence d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ce qui donne un composé **E** et de l'eau.

Si **A** est de l'éthène (éthylène), écrivez à côté de chaque lettre **A**, **B**, **C**, **D** et **E** les formules des composés.

Réponses :

**A** =

**B** =

**C** =

**D** =

**E** =



## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (12 points)

En brûlant complètement 112 mL d'un mélange de deux hydrocarbures gazeux, on obtient 201,6 mL de dioxyde de carbone. (Ces volumes sont mesurés dans les conditions "normales" à savoir sous une pression de 101.325 Pa et à une température de 0°C).

Des essais complémentaires (barbotage du mélange de gaz dans des solutions de chlorure de cuivre (I) en milieu ammoniacal, ou d'eau de brome) montrent que :

- un des constituants du mélange est de l'ACÉTYLENE
- l'acétylène entre pour 4/5 dans la constitution en volume du mélange.

Quel est l'autre constituant du mélange ?

---

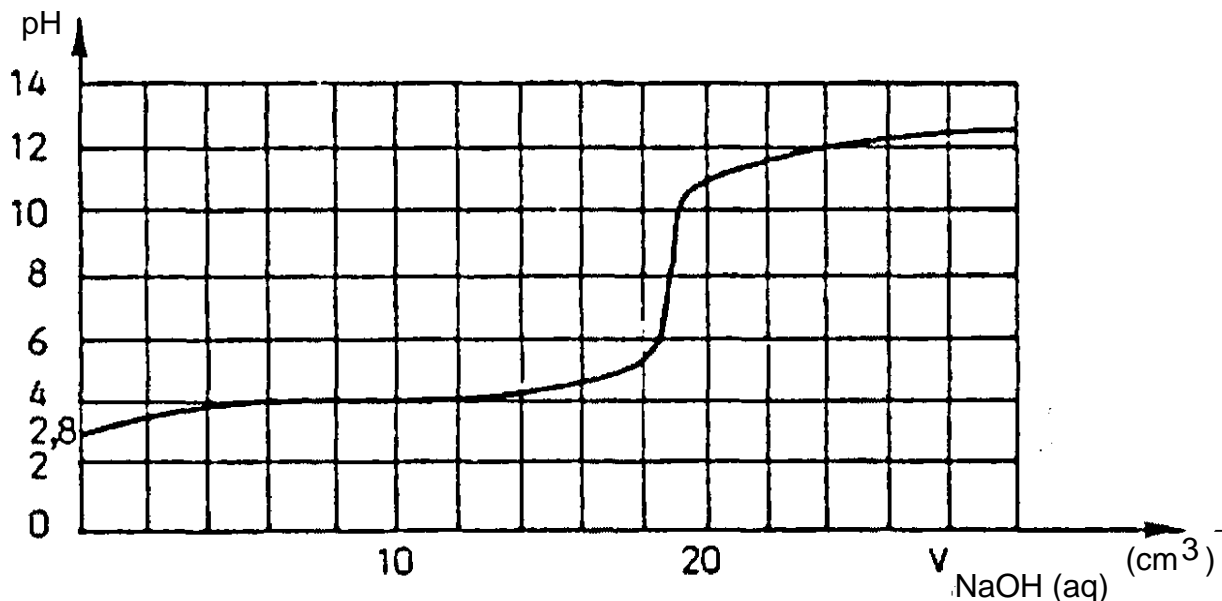
### PROBLÈME 2 (18 points)

La vitamine C est de l'acide ascorbique de formule  $C_6H_8O_6$  que l'on considérera comme un monoacide.

On dissout un comprimé contenant cette vitamine dans de l'eau distillée, de manière à obtenir  $100\text{ cm}^3$  de solution; on dose cette solution (A) par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $c_{\text{NaOH}} = 0,15\text{ mol/dm}^3$ ).

N.B. : Seules les réactions acide-base seront prises en compte

On obtient la courbe de titrage suivante :



1) L'acide ascorbique est-il un acide faible ou fort ?

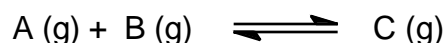
Justifiez

Ecrivez l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.

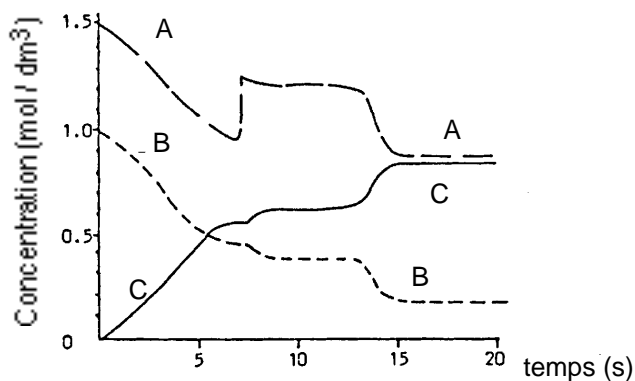
- 2) Déterminez, à l'aide de la courbe de titrage,
    - a) le  $pK_a$  du couple acide-base étudié
    - b) la concentration de l'acide dans la solution (A) et la masse d'acide ascorbique (en g) dissoute dans les  $100 \text{ cm}^3$  d'eau distillée.
  - 3)
    - a) Déterminez les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution (A)
    - b) Déduisez-en  $K_a$  et  $pK_a$
  - 4) Calculez le pourcentage d'ionisation de l'acide ascorbique dans la solution (A)
- 

### PROBLÈME 3 (12 points)

2 gaz A et B peuvent réagir pour former le composé C suivant la réaction limitée à un équilibre



Le graphique ci-dessous montre les concentrations des espèces A, B et C dans une série de conditions.



En analysant le graphique, répondez aux questions suivantes :

- a) Quelles modifications pourraient avoir été imposées au système :
    - i) après 7 s : .....
    - ii) après 13 s : .....
  - b) Calculez la (les) valeur(s) de la constante d'équilibre en considérant deux endroits du graphique.
  - c) Comment pouvez-vous rendre compte d'une différence éventuelle des valeurs calculées ?
  - d) Si on avait introduit un catalyseur, quelles différences aurait-on pu observer dans le graphique ?
-

#### PROBLÈME 4 (18 points)

- On réalise une solution aqueuse contenant 58 grammes de sulfate de cuivre (II) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dans  $500 \text{ cm}^3$  de solution.

- a) Quelle est la concentration en sulfate de cuivre (II) de la solution obtenue ?
- b) Quel est le nombre d'ions sulfate et d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  par  $\text{mm}^3$  de solution ?

- On ajoute de la limaille de fer à la solution bleue de sulfate de cuivre (II)

- c) Écrivez l'équation-bilan correspondant à la réaction qui a lieu.
- d) Quelle est la masse minimale de limaille de fer à ajouter dans un bécher contenant  $50 \text{ cm}^3$  de la solution de sulfate de cuivre (II) si on veut faire disparaître complètement la coloration bleue de la solution ?
- e) Quelle est la quantité de matière (nombre de mole) d'électrons échangée ?

Quelle est la quantité d'électricité correspondante ?

Pendant combien de temps faut-il faire circuler un courant de 1A pour mettre en jeu la même quantité d'électricité ?

---

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1990

## RÉPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE

Total des points : 100

	REPONSE(S) CORRECTE(S)	POINTS
1.	b) $\frac{13}{52} : \frac{86}{55,85}$	5
2.	d) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a) 5,1 g	5
3.	a) N <sub>2</sub> b) H <sub>2</sub> c) C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> e) Ar f) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> h) O <sub>2</sub>	5
4.	b) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5

5.	Noms des Polymères	Polymères obtenus par polyaddition			Polymères obtenus par polycondensation			5
		d'origine synthétique	d'origine animale	d'origine végétale	d'origine synthétique	d'origine animale	d'origine animale	
	polyéthylène	<b>x</b>						
	cellulose						<b>x</b>	
	nylon				<b>x</b>			
	caoutchouc naturel			<b>x</b>				

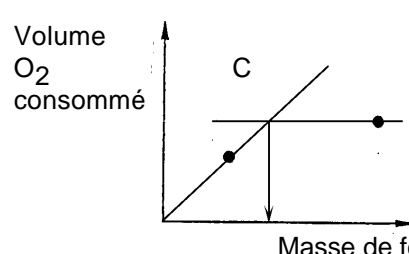
6.	b) rincée à l'eau distillée	5
7.	Pour réaliser un mélange tampon, il faut dissoudre en même temps que : a) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : NaHCO <sub>3</sub> ou une quantité déterminée de HCl, ... b) NH <sub>4</sub> Cl : NH <sub>3</sub> ou une quantité déterminée de NaOH, ... c) NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ou une quantité déterminée de NaOH, ... ou H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ou une quantité déterminée de HCl, ...	10

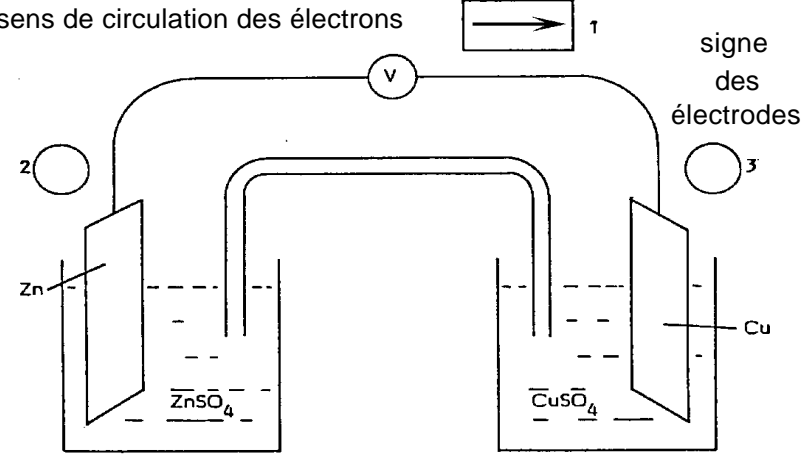
8.	<p>a) <math>\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}</math>  ou <math>\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>b) <math>^c\text{H}_2\text{BO}_3^- = 0,05 \text{ mol/L}</math>                      <math>^c\text{H}_3\text{BO}_3 = 0,05 \text{ mol/L}</math></p> <p>c) <math>\text{pH} = 9,2</math>  particularité de la solution : c'est une solution tampon.</p>	10
9.	$\text{pH} = 7$	5

10.	d) l'or est oxydé	5
11.	<p>Des 4 réactions d'oxydo-réduction à envisager</p> <p><math>\text{Mg}^{2+} + \text{Zn}^{2+}</math>                      réaction impensable</p> <p><math>\text{Mg}^{2+} + \text{Zn}</math>                      réaction impensable</p> <p><math>\text{Mg} + \text{Zn}^{2+}</math>                      <math>\text{Mg}^{2+} + \text{Zn}</math>, réaction prévisible</p> <p><math>\text{Mg} + \text{Zn}</math>                      réaction impensable</p>	5

12.	<p>a) les facteurs cinétiques mis en évidence sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- la température : en comparant les courbes a et b et les conditions des expériences 1 et 2, on voit qu'une augmentation de la température augmente la vitesse de la réaction</li> <li>- la catalyse par les ions <math>\text{Fe}^{2+}</math> et <math>\text{Fe}^{3+}</math>: en comparant les courbes b et c et les conditions des expériences 2 et 3, on voit que la présence d'ions <math>\text{Fe}^{2+}</math> et <math>\text{Fe}^{3+}</math> augmente la vitesse de la réaction</li> </ul> <p>b) on plonge les échantillons dans l'eau glacée pour ralentir autant que possible la réaction <math>\text{I}^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}</math> et pouvoir ainsi doser les ions <math>\text{S}_2\text{O}_8^{2-}</math> au temps t</p>	5
-----	--	---

13.	c) une augmentation de la concentration initiale B serait sans effet appréciable sur la vitesse de réaction	5
-----	---	---

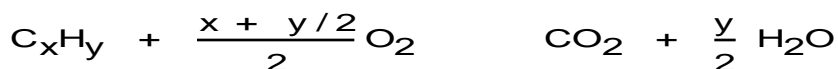
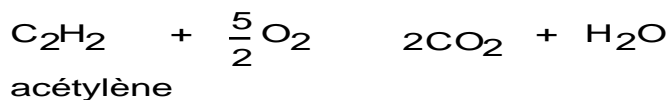
14.	<p>seul le graphique C permet de déterminer la masse de fer ayant consommé tout l'oxygène</p> <div style="text-align: center;">  <p>Volume <math>\text{O}_2</math> consommé</p> <p>Masse de fer</p> </div>	5
-----	---	---

15.	<p style="text-align: center;">sens de circulation des électrons <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">→</span> 1</p>  <p style="text-align: center;">réactions aux électrodes    Zn    Zn<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>    Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>    Cu</p> <p style="text-align: center;">nom du phénomène                    Oxydation                    Réduction</p>	5
16.	<p>a) acide propanoïque et éthanol  d) chauffer le mélange  e) utiliser 1/2 mole de chlorure d'acide au lieu d'acide</p>	5
17.	<p><b>A</b> = chloroéthylène  <b>B</b> = cis-1,2-dichloroéthylène  <b>D</b> = 1,1-dichloroéthylène</p>	5
18.	<p><b>A</b>: CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>                    <b>B</b>: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl                    <b>C</b>: CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH</p> <p><b>D</b>: CH<sub>3</sub>-C(=O)OH                    <b>E</b>: CH<sub>3</sub>-C(=O)O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></p>	10

## DEUXIÈME ÉPREUVE

Total des points : 60

### PROBLÈME 1 (12 points)



- quantité de matière de  $\text{C}_2\text{H}_2$  :  $\frac{89,6 \text{ mL}}{22.414 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- quantité de matière  $\text{C}_x\text{H}_y$  :  $\frac{112 \times 1 \text{ mL}}{5 \times 22.414 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}} = 10^{-3} \text{ mol}$

- quantité de matière de  $\text{CO}_2$  dégagé par la combustion des 2 gaz :

$$\frac{2016 \text{ mL}}{22.414 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- quantité de matière de  $\text{CO}_2$  dégagé par la combustion de  $\text{C}_2\text{H}_2$

$$2 \times 4 \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- quantité de matière de  $\text{CO}_2$  dégagé par la combustion de  $10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{C}_x\text{H}_y$  :

$$9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 10^{-3} \text{ mol}$$

donc à  $10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{C}_x\text{H}_y$  correspond  $10^{-3} \text{ mol CO}_2$   
1 mol de  $\text{C}_x\text{H}_y$  correspond 1 mol  $\text{CO}_2$

$x = 1$  ; l'hydrocarbure est  $\text{CH}_4$

---

### PROBLÈME 2 (18 points)

1) - L'acide ascorbique est un acide faible

car : - le pH à la fin du titrage est égal à 8

- le pH de la solution initiale est de 2,8 (pour un acide dont la concentration -calculée plus loin - est de  $2,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ )

- la courbe de titrage présente un point d'inflexion
- $pK_a = 4$

N.B. : une des justifications suffisait.

2) a) Le terme du titrage correspond à  $19\text{cm}^3$  de NaOH (aq)  
 $pK_a = pH$  pour un volume de NaOH (aq) =  $\frac{19}{2} = 9,5\text{ cm}^3$   
 $pK_a = 4$

b) - concentration de l'acide dans la solution (A)



au point équivalent :  $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{acide ascorbique}}$

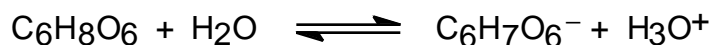
$$c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 0,15 \times 19 \cdot 10^{-3} = c_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} \times 100 \cdot 10^{-3}$$

$$c_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = 2,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$$

- masse d'acide ascorbique dissoute dans  $100\text{ cm}^3$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = 2,85 \cdot 10^{-3} \times M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = 2,85 \cdot 10^{-3} \times 176,124 = 0,502\text{g}$$

3) a) Dans la solution d'acide ascorbique, il faut prendre en considération les équilibres :



Les espèces présentes sont donc :  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$  (et  $\text{H}_2\text{O}$ )

Sur la base du graphique on a:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,8} \text{ mol/L} = 1,585 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{d'où } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2,8}} = 10^{-11,2} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,585 \cdot 10^{-3} = 2,69 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 2,85 \cdot 10^{-2} - 1,585 \cdot 10^{-3} = 2,69 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{b) } K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]} = 9,34 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$pK_a = -\log 9,34 \cdot 10^{-5} = 4,03$$



4) % d'ionisation de l'acide ascorbique

$$\% = \frac{|\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-| \times 100}{|\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6|} = \frac{1,585 \cdot 10^{-3} \times 100}{2,85 \cdot 10^{-2}} = 5,56 \%$$

---

### PROBLÈME 3 (12 points)

A) Les modifications pouvant avoir été imposées au système sont :

- a) après 7 s : addition du réactif A
- b) après 13 s : modification de la température

(ou augmentation de la pression; cette réponse a été admise bien que la valeur de la constante ait changé)

B) Pour calculer les valeurs de la constante d'équilibre, 3 endroits étaient possibles : à 7 s, entre 7,2 et 13,5 s, après 15 s.

$$K_C = \frac{[\text{C}]}{[\text{A}][\text{B}]} \quad - \text{à } 7 \text{ s} \quad : K_C = \frac{0,56}{0,94 \times 0,44} = 1,35 \text{ (mol /L)}$$

$$- \text{entre } 7,2 \text{ et } 13,5 \text{ s} : K_C = \frac{0,62}{1,21 \times 0,38} = 1,35 \text{ (mol /L)}$$

$$- \text{après } 15 \text{ s} \quad : K_C = \frac{0,82}{0,87 \times 0,18} = 5,2 \text{ (mol /L)}$$

C) Plusieurs réponses étaient admises en fonction des endroits où les valeurs étaient calculées.

Pour expliquer une différence entre les valeurs calculées, seule une modification de la température était justifiée.

N.B. : On pourrait utiliser ce graphique pour faire trouver que la réaction est endothermique dans le sens gauche droite car la valeur de la constante augmente quand la température augmente.

D) L'addition d'un catalyseur permet une réalisation plus rapide de l'équilibre final mais la composition du système à l'équilibre ne sera pas changée.

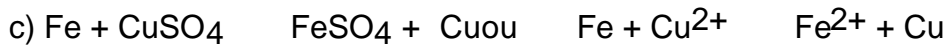
L'addition d'un catalyseur donnera un graphique comprimé suivant l'axe des abscisses.

---

**PROBLÈME 4 (18 points)**

$$a) c = \frac{58 \times 2}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{58 \times 2}{249,68} = 4,64 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$b) \text{ nombre d'ions } \text{SO}_4^{2-} \text{ et } \text{Cu}^{2+} \text{ par mm}^3 : \frac{4,64 \cdot 10^{-1}}{10^{-6}} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 2,793 \cdot 10^{17}$$



$$n_{\text{Cu}^{2+}} \text{ dans } 50 \text{ cm}^3 : \frac{4,64 \cdot 10^{-1} \times 50}{1000} = 2,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

d)

$$m_{\text{Fe}} = 2,32 \cdot 10^{-2} \times 55,847 = 1,2956 \text{ g}$$

$$e) n_{e^-} = 2 \times 2,32 \cdot 10^{-2} = 4,64 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$Q = 4,64 \cdot 10^{-2} \times 96.487 = 4477 \text{ C}$$

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{4447}{1} \text{ s} = 1 \text{ h } 14 \text{ min } 37 \text{ s}$$

---

## RÉFÉRENCES

Les questions ont été rédigées, adaptées en utilisant notamment les références :

- . R.T. ALLSOP et N.H. GEORGE, Educ. Chem. 1982, 57.
  - . E.R. TOON, C.L. ELLIS et J. BRODKIN, Foundations of Chemistry, New York, Holt, Rinehart and Winston, Inc., 1968.
  - . Cahiers relatifs à la participation belge à la recherche de l'Association pour l'Evaluation du Rendement Scolaire (I.E.A.) Sciences.
  - . Les corrigés, préparation au Bac Physique Chimie CE 88, Paris, Hachette, 1987.
  - . A. DURUPTY, O. DURUPTY et A. JAUBERT, Chimie Terminale D (Collection Eurin Gié), Paris, Hachette, 1989.
-

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1991

par R. CAHAY, J. DIGHAYE, R. HULS, G. KROONEN-JENNES, R. MOUTON-LEJEUNE, G. REMY, et D. RONCHETTI-SACRÉ.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

**1. (8 points) (1 point par substance si les 5 caractéristiques demandées sont correctes)**

Donnez l'état physique (gaz, liquide ou solide) à 25°C et sous la pression d'une atmosphère (101 325 Pa) des substances reprises dans le tableau ci-dessous. Notez aussi par une croix si la substance est un corps simple, est soluble dans l'eau, ne comporte que des liaisons simples, comporte une ou des liaison(s) multiple(s).

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	S <sub>8</sub>	NH <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
a) état physique à 25°C sous 1 atm (= 101 325 Pa)								
b) Corps simple								
c) Soluble dans l'eau								
d) Comporte uniquement une (ou des) liaison(s) simple(s)								
e) Comporte une (ou des) liaison(s) multiple(s)								

**2. (6 x 0,5 point = 3 points)**

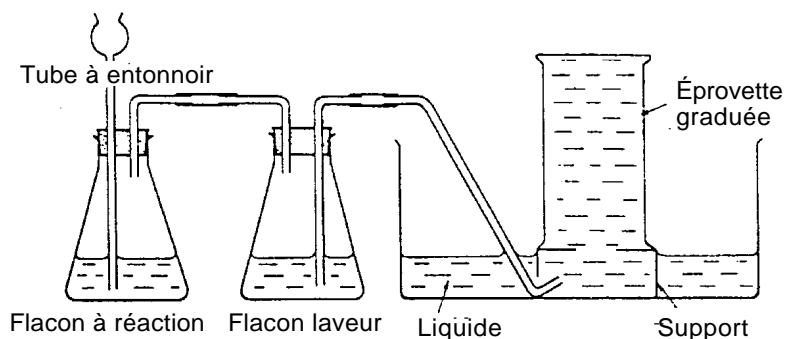
A côté des produits de la vie courante suivants, écrivez la formule **ou** le nom de la substance chimique active.

- a) eau de javel :
- b) aspirine :
- c) eau oxygénée à 3 % :
- d) eau pétillante :
- e) sel répandu sur les routes en hiver :
- f) vinaigre :

N.B. : L'eau ne peut être retenue comme réponse correcte.

**3. (5 x 1 point = 5 points)**

Le dispositif expérimental ci-après est destiné à préparer un gaz peu soluble dans le liquide où il est recueilli.



Chacune des parties de l'appareillage a fait l'objet de critiques.

Indiquez en regard de chacune d'entre elles si OUI ou NON la critique est fondée.

a) Flacon à réaction

- on devrait indiquer le niveau de liquide dans le tube à entonnoir
- le tube menant au flacon laveur devrait plonger dans le liquide.

OUI	NON
OUI	NON

b) Flacon laveur

- Il est connecté à l'envers
- Les 2 tubes devraient plonger dans le liquide

OUI	NON
OUI	NON

c) Dispositif récepteur du gaz

- le niveau du liquide devrait être le même dans la cuve et dans l'éprouvette où le gaz doit être recueilli

OUI	NON

#### 4. (5 points) (1 point par réponse correcte)

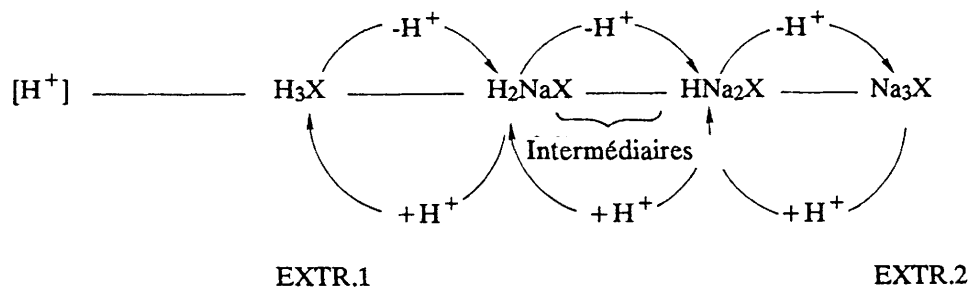
On peut schématiser comme suit une réaction de "double substitution" (qui, dans certains cas, sera, en plus, une neutralisation acide-base) :



Pour qu'une telle réaction ait des chances de se produire, il faut qu'AU MOINS une des substances formées s'échappe du milieu réactionnel parce qu'elle est :

- a) VOLATILE
- b) PEU SOLUBLE DANS L'EAU
- c) PEU IONISÉE

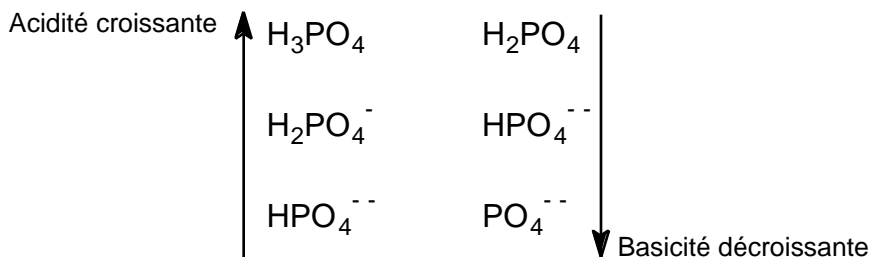




Si on prête surtout attention à l'ion  $H^+$ , on remarque aisément :

- que l'EXTRÊME 1 (EXTR.1) ne peut qu'en CÉDER (au profit de  $Na^+$ )
- que l'EXTRÊME 2 (EXTR.2) ne peut qu'en CAPTER (au détriment de  $Na^+$ )
- que les DEUX INTERMÉDIAIRES sont potentiellement capables, soit de CÉDER; soit de CAPTER  $H^+$  ... (représentez-vous bien ce qu'ils deviennent alors...!!). Il s'ensuit que, entre entités appartenant à cette série, il ne peut se concevoir de réaction qu'entre une entité susceptible de CÉDER un ion  $H^+$  à une autre qui le CAPTERAIT (mais ATTENTION à des réactions dont le BILAN demeurerait INCHANGÉ !!)

Au lieu de la série schématisée ci-dessus, on peut envisager le classement des couples "acide-base" :



Ceci posé, voyez si une réaction (**avec modification de bilan**) est prévisible ou non dans les cas concrets suivants, et dans l'affirmative écrivez et équilibrez (pondérez) les équations chimiques.

ATTENTION : dans UN SEUL des cas POSSIBLES, les PROPORTIONS de réactifs ont une incidence sur la NATURE du (ou des) produit(s) fermé(s). Il faut alors, non plus UNE, mais **TROIS** équations pour décrire le phénomène.

	<b>Possible (oui /non)</b>	<b>Equation(s)</b>
$H_3PO_4 + Na_2HPO_4$	_____	_____ _____ _____ _____ _____

	Possible (oui /non)	Equation(s)
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____

**7. (6 x 1 point = 6 points)**

Cochez une des cases (VRAI ou FAUX) pour chacune des propositions énoncées ci-dessous.

UN CATALYSEUR	VRAI	FAUX
a) n'intervient pas dans le bilan global de la réaction		
b) se retrouve en fin de réaction		
c) peut déplacer l'équilibre chimique dans le sens de la formation des produits		
d) modifie la vitesse de la réaction		
e) doit nécessairement avoir le même état d'agrégation que le réactif pour être efficace		
f) améliore le rendement de la réaction		



**8. (6 points)** (si toutes les réponses sont correctes)

Entourez les bonnes réponses.

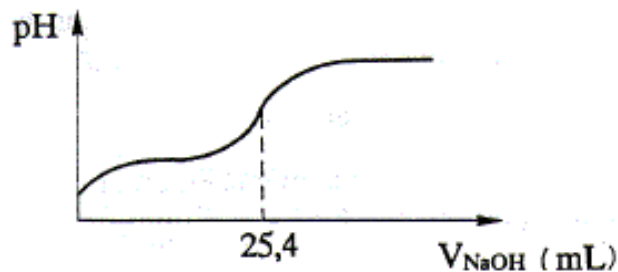
Lorsqu'on dilue 5 fois une solution d'acide éthanoïque (acétique) ( $pK_a = 4,8$ ) :

- A) le pH
- a) diminue
  - b) augmente
  - c) reste constant
- B) et le pourcentage (degré) d'ionisation de l'acide éthanoïque
- a) diminue
  - b) augmente
  - c) reste constant

**9. (6 points)** (2 points par réponse correcte)

Entourez les lettres correspondant aux réponses correctes et notez sur le graphique votre réponse à la partie C.

Lors du dosage de 20 mL d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration  $c$  par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration égale à  $0,200 \text{ mol/L}$ , la courbe de variation du pH en fonction du volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté a l'allure suivante :



- A) La concentration de l'acide éthanoïque est de :
- a)  $0,127 \text{ mol/L}$
  - b)  $0,254 \text{ mol/L}$
  - c)  $0,370 \text{ mol/L}$
  - d)  $0,508 \text{ mol/L}$
- B) Le pH au point équivalent vaut
- a) 3,7
  - b) 5,4
  - c) 7
  - d) 7,6
- C) Sur le graphique, indiquez comment vous pouvez trouver la valeur de  $pK_a$  du couple  $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ .

**10. (5 points)** (- 1 point par erreur)

Complétez le texte ci-dessous :

Des volumes .....de .....différents, pris dans les mêmes conditions de .....et de .....contiennent le même ..... de .....et donc la ..... quantité de matière.

Le volume molaire d'un corps est le volume occupé par ..... de ce corps. Pour des ....., il est indépendant de la nature du corps : par contre, il dépend fortement des ..... de ..... et de ..... : quand la ..... croît, le volume molaire décroît; quand ..... décroît, le volume molaire décroît.

A 0 °C et sous une pression de 101,3 kPa : \_\_\_\_\_

La ..... volumique d'un corps est égale au .....de sa ..... molaire par son ..... molaire.

---

**11. (8 points)** (2 points par réponse correcte (formule et propriétés))

Ecrivez les formules développées de 4 isomères répondant à la formule brute  $C_4H_6O_2$  et ne comportant pas de fonction alcool.

En regard de chacune des formules, signalez, par OUI ou NON, si elles présentent une des caractéristiques suivantes :

- présente un caractère réducteur (sur le réactif Fehling ou  $Ag_2O$ )
- peut décolorer l'eau de brome
- a un caractère acide

Formule	Caractère réducteur	Décolore l'eau de brome	A un caractère acide

**12. (8 points) (2 points par réponse correcte)**

On a 3 flacons contenant un des alcools suivants  
butan-1-ol (butanol-1), butan-2-ol (butanol-2), 2-méthylpropan-2-ol (méthyl-2 propanol-2)  
mais les flacons ont perdu leur étiquette.

On détermine les propriétés physiques des 3 alcools

Alcool	Température d'ébullition	Solubilité dans l'eau (en g/100g d'eau)
A)	117,2 °C	7,9
B)	82,2 °C	soluble en toutes proportions
C)	99,5 °C	12,5

Attribuez à chaque alcool une des lettres **A**, **B** ou **C**

**A** = ..... **B** = ..... **C** = .....

D'autre part, il existe un quatrième alcool isomère des alcools énumérés ci-dessus.

Ecrivez la formule de cet alcool et nommez-le.

---

**13. (8 points) (1 point par contenu identifié, 1/2 point par équation chimique correcte, 2 points pour la partie de la question concernant l'or).**

Quatre récipients **A**, **B**, **C** et **D** contiennent des solutions aqueuses, très peu colorées ou incolores, de nitrate de nickel, de nitrate d'argent, de sulfate de zinc et de chlorure d'hydrogène. On dispose aussi d'une lame de cuivre et d'une lame de zinc pour identifier les solutions. Lorsqu'on plonge les lames de cuivre et de zinc dans les différentes solutions, on a les résultats repris ci-après :

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
Lame de cuivre	rien	rien	dépôt solide <b>réaction a)</b>	rien
Lame de zinc	dégagement gazeux <b>réaction b)</b>	dépôt solide <b>réaction c)</b>	dépôt solide <b>réaction d)</b>	rien

Le classement des couples oxydo-réducteurs et les valeurs des potentiels standards d'électrode sont donnés ci-dessous.

Couple oxydo-réducteur	Ag <sup>+</sup> / Ag	Cu <sup>2+</sup> / Cu	2H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	Ni <sup>2+</sup> / Ni	Zn <sup>2+</sup> / Zn
E <sub>0</sub> /V	0,80	0,34	0,00	-0,27	-0,76

a) Indiquez le contenu des 4 récipients

**A =**

**B =**

**C =**

**D =**

b) Ecrivez et équilibrez les équations chimiques correspondant aux réactions a), b), c) et d) qui ont lieu dans les récipients.

**réaction a) :**

**réaction b) :**

**réaction c) :**

**réaction d) :**

L'or peut donner en solution aqueuse des ions Au<sup>3+</sup>.

Afin de placer l'or dans la classification électrochimique des métaux, on effectue les tests suivants : un fil d'or est plongé dans la solution aqueuse de chacun des sels suivants : NiSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>: il n'y a pas de dépôt.

c) Que peut on en conclure ?

d) Une seule des expériences bien choisies aurait-elle pu être suffisante ?

Si oui, laquelle ?

#### 14. (5 points) (3 points pour a, 2 pour b)

Sur l'étiquette d'une bouteille d'eau minérale figurent les noms des cations et des anions qu'elle contient et leur teneur. En voici un extrait :

Ca<sup>++</sup> 23 mg/L

Mg<sup>++</sup> 22 mg/L

Na<sup>+</sup> 10 mg/L

K<sup>+</sup> 1,5 mg/L

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (\*) 209 mg/L

Cl<sup>-</sup> 4 mg/L

SO<sub>4</sub><sup>--</sup> 5 mg/L

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0,7 mg/L

\* pK<sub>a</sub> (CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 6,4; pK<sub>a2</sub> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>--</sup>) = 10,2

Quelle est la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  (en mol /L)

a) dans un verre d'eau ( $120 \text{ cm}^3$ )

b) dans un litre de cette eau ?

---

**15. (7 points) (3 points pour a, 2 points pour b, 2 points pour c)**

la formule de la chlorophylle est  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_5\text{Mg}$  .

a) Calculez le pourcentage massique de magnésium contenu dans la chlorophylle

b) Sachant que 0,5 kg de feuilles contient environ 1 g de chlorophylle, calculez la masse de magnésium absorbée lorsqu'on mange 100 g de feuilles, sous forme de salade par exemple.

c) Quel est le nombre correspondant d'atomes de magnésium ?

---

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (14 points)

On attaque au moyen d'une solution aqueuse d'acide nitrique 0,77 g de laiton (alliage de cuivre et zinc).

Les ions métalliques obtenus en solution sous forme de nitrates sont précipités à l'état d'hydroxydes. Ces derniers, filtrés et lavés, sont finalement calcinés.

La masse du mélange d'oxydes ( $\text{CuO} + \text{ZnO}$ ) finalement obtenu est de 0,962 g.

Quelle est la composition de ce laiton ?

---

### PROBLÈME 2 (26 points)

Interprétation d'un protocole opératoire : préparation de l'éthanoate de 3-méthylbutyle (méthyl-3 butyle).

#### 1. Introduction

Les esters sont responsables du goût et de l'odeur agréable de nombreux fruits et fleurs, et de parfums artificiels.

Les parfums naturels et les senteurs doivent leur délicatesse à des mélanges complexes contenant souvent plus de cent substances.

Les parfums artificiels peu coûteux sont souvent constitués d'un seul composé ou d'un mélange très simple.

Ainsi l'éthanoate de 3-méthylbutyle (acétate d'isoamyle) est utilisé en solution alcoolique comme arôme de banane dans certains sirops.

Le but de la manipulation est la préparation de cet ester. On estérifie l'acide éthanoïque (acétique) par le 3-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique ou méthyl-3 butanol-1).

## 2. Mode opératoire

1. Dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup>, on mélange 18 cm<sup>3</sup> de 3-méthylbutan-1-ol, 30 cm<sup>3</sup> d'acide éthanoïque pur et 4 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. On chauffe ensuite le mélange à reflux pendant 1/2 heure.
2. Après refroidissement, on ajoute soigneusement 55 cm<sup>3</sup> d'eau froide puis on verse le mélange dans une ampoule à décanter. On rince le ballon avec 10 cm<sup>3</sup> d'eau froide que l'on ajoute également dans l'ampoule.

Après agitation et décantation, on élimine la phase aqueuse.

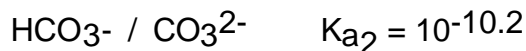
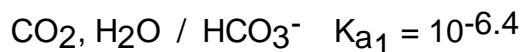
3. On additionne alors à la phase organique une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. On agite et, après la fin de l'effervescence, on laisse décanter. On observe encore deux phases et on élimine la phase aqueuse.
4. La phase organique est ensuite lavée avec de l'eau, séparée et séchée avec 5g de sulfate de sodium anhydre.
5. Après filtration destinée à éliminer l'agent desséchant, on fait subir au produit brut une distillation. On récolte la fraction qui bout entre 134 et 141 °C dans un flacon sec. Le volume d'ester récupéré est de 17 cm<sup>3</sup>.

## 3. Données

Les caractéristiques physiques des composés organiques mis en jeu sont données dans le tableau ci-après:

	masse molaire M (g.mol <sup>-1</sup> )	masse volumique g.cm <sup>-3</sup> (à 20 °C)	températures (en °C)		solubilité dans l'eau
			de fusion	d'ébullition	
acide éthanoïque (acétique)	60,05	1,049	16,6	117,9	infiniment soluble
3-méthylbutan-1-ol	88,15	0,809	-117	128,5	légèrement soluble
éthanoate de 3-méthylbutyle	130,19	0,867	-78,5	142	légèrement soluble

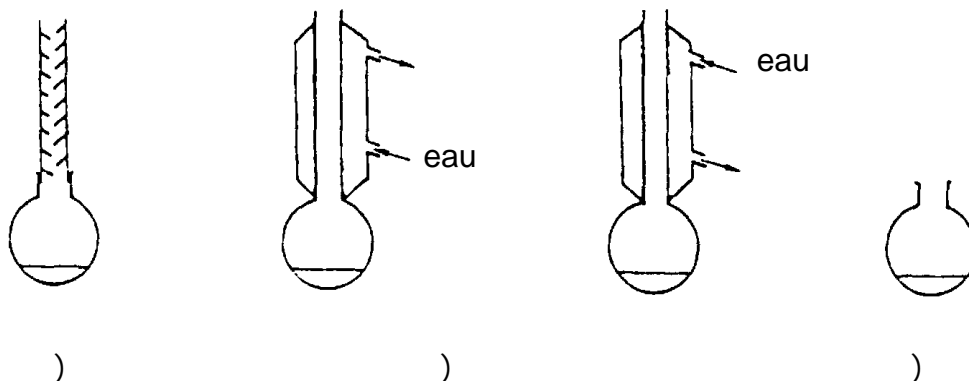
Couples acide-base



## 4. Questions

- a) Ecrivez l'équation correspondant à la réaction de préparation de l'éthanoate de 3- méthylbutyle :
- b) De quel type de réaction s'agit-il ?
- c) Calculez la quantité de matière (en mol) initiale d'acide éthanoïque.

- d) Calculez la quantité de matière (en mol) initiale de 3-méthylbutan-1-ol.
- e) Utilise-t-on un produit en excès ? Lequel ? Pourquoi ?
- f) Pourquoi doit-on chauffer pendant 1/2 heure ?
- g) Parmi les montages suivants, quel est celui qui convient le mieux pour chauffer le mélange à reflux ? (Entourez la lettre correspondante au montage choisi)



- h) Lors de la première décantation, précisez au moyen d'un dessin la composition des deux phases et leur position dans l'ampoule à décanter. Justifiez brièvement.
- i) A quoi sert l'addition d'hydrogénocarbonate de sodium ?
- j) A quoi est due l'effervescence observée ?
- k) Calculez la masse théorique d'ester (en g) qu'on pourrait obtenir ?
- l) Calculez le rendement en ester obtenu dans la manipulation.

### PROBLÈME 3 (20 points)

- 1) 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ( $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ) sont obtenus par dilution d'un volume  $v_i$  d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène dont la concentration est de 1 mol/dm<sup>3</sup>.

Déterminez le volume  $v_i$  à prélever; expliquez brièvement comment on réalise pratiquement une telle opération.

- 2) On ajoute progressivement la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ( $c=0,05 \text{ mol/dm}^3$ ) à 20 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'éthylamine C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. Un pH-mètre permet de suivre l'évolution du pH du mélange au cours de cette manipulation. On constate que l'équivalence est obtenue pour un volume d'acide égal à 40 cm<sup>3</sup>.

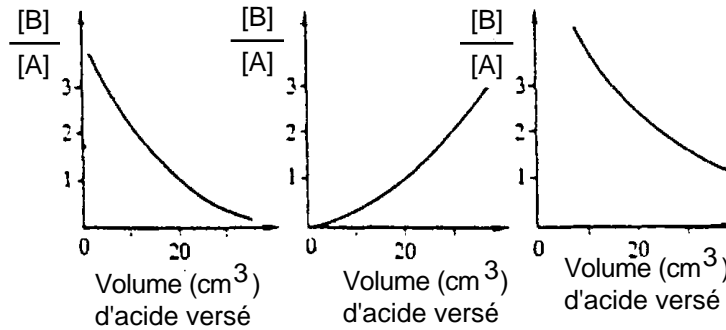
- a) Précisez la formule et le nom de l'acide conjugué de l'éthylamine.
- b) Que signifie l'équivalence ?
- c) Calculez la concentration de la solution aqueuse d'éthylamine.

3) Lorsqu'on ajoute  $30 \text{ cm}^3$  de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ( $c = 0,05 \text{ mol /dm}^3$ ) à  $20 \text{ cm}^3$  de la solution précédente d'éthylamine, le pH de la solution obtenue est égal à 10,3.

- a) Quelles sont les espèces chimique présentes dans la solution à ce stade de la manipulation? Calculez leurs concentrations.
- b) Déduisez-en le  $\text{pK}_a$  du couple constitué par l'éthylamine et son acide conjugué.

4) Les concentrations (en  $\text{mol/dm}^3$ ) de l'éthylamine et de son acide conjugué étant respectivement désignées par [ B ] et [ A ], on représente graphiquement l'évolution du rapport [ B ] / ( A ] au cours du dosage précédent. Des trois courbes présentées ci-dessous, laquelle vous semble la plus proche de la réalité ? (Entourez la lettre correspondant à votre choix)

Justifiez votre choix.





# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1991

## RÉPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS.

Total des points: 100

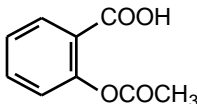
1. (8 points ; 1 point par substance si les 5 caractéristiques demandées sont correctes)

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	S <sub>8</sub>	NH <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
a) état physique à 25°C sous 1 atm (= 101,325 Pa)	gaz	solide	gaz	gaz	gaz	gaz	liquide	gaz
b) Corps simple		X		X				
c) Soluble dans l'eau			X	•(*)	•(*)		X	
d) Comporte uniquement une (ou des) liaison(s) simple(s)	X	X	X	X		X	X	
e) Comporte une (ou des) liaison(s) multiple(s)					X			X

(\*) La solubilité du chlore dans l'eau (à 25°C) est de 2 litres par litre d'eau et celle du dioxyde de carbone de 0,74 litre (sous la pression atmosphérique). On a considéré comme correctes les réponses "solubles" et "peu soluble" pour ces deux substances.

2. (3 points ; 1/2 point par réponse correcte)

a) eau de javel : NaOCl ou hypochlorite de sodium

b) aspirine :  ou acide acétylsalicylique

c) eau oxygénée à 3 % : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou peroxyde d'hydrogène

d) eau pétillante : CO<sub>2</sub> ou dioxyde de carbone

e) sel répandu sur les routes en hiver :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CaCl}_2 \text{ ou chlorure de calcium} \\ \text{NaCl ou chlorure de sodium} \end{array} \right.$

f) vinaigre : CH<sub>3</sub>COOH ou acide acétique (éthanoïque)

N.B. : L'eau ne peut être retenue comme réponse correcte.

3. (5 points ; 1 point par réponse correcte)

a) Flacon à réaction

- on devrait indiquer le niveau de liquide dans le tube à entonnoir
- le tube menant au flacon laveur devrait plonger dans le liquide.

OUI	
	NON

b) Flacon laveur

- Il est connecté à l'envers
- Les 2 tubes devraient plonger dans le liquide

OUI	
	NON

c) Dispositif récepteur du gaz

- le niveau du liquide devrait être le même dans la cuve et dans l'éprouvette où le gaz doit être recueilli

	NON
--	-----

**4. (5 points ; 1 point par réponse correcte)**

RÉACTION	FORMULE(S) DU(DES) PRODUIT(S) VOLATIL(S), PEU SOLUBLE(S) OU PEU IONISÉ(S)	CRITÈRES
HCl (aq) + NaOH (aq)	H <sub>2</sub> O	c
FeS(s) + HCl(aq)	H <sub>2</sub> S	a(éventuellement c)*
AgNO <sub>3</sub> (aq) + NaCl(aq)	AgCl	b
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq) + Ba(OH) <sub>2</sub> (aq)	BaSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	b c

(\*) a seul donne 1 point

**5. (10 points ; 2 points par échantillon identifié)**

**A:** Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ou NaHSO<sub>3</sub>

**B:** KCl ou NaCl ou LiCl

**C:** NH<sub>4</sub>Cl

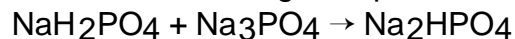
**D:** Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou NaHCO<sub>3</sub>

**E:** Na<sub>2</sub>S ou NaHS

**6. (10 points ; 1 point par réponse correcte)**

	Possible (oui / non)	Equation(s)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	oui	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> → 2 NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	non	
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	oui	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> → 2 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	oui	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> → NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
		2 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> → 3 NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (*)
		2 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> → 3 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (*)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	non	

\* ou en faisant réagir les produits de la réaction NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> :



N. B. : Les équations ioniques **étaient évidemment admises.**

**7. (6 points ; 1 point par réponse correcte)**

UN CATALYSEUR	VRAI	FAUX
a) n'intervient pas dans le bilan global de la réaction	X	
b) se retrouve en fin de réaction	X	
c) peut déplacer l'équilibre chimique dans le sens de la formation des produits		X
d) modifie la vitesse de la réaction	X	

e) doit nécessairement avoir le même état d'agrégation que le réactif pour être efficace		X
f) améliore le rendement de la réaction		X

8. (6 points si les deux réponses sont correctes)

A) b                                      et                                      B) b

9. (6 points ; 2 points par réponse correcte)

A) b ; B) d ; C) lire sur la courbe le pH correspondant à la demi-neutralisation, à savoir à 25,4mL : 2 = 12,27 mL

10. (5 points ; on retire 1 point par erreur)

Des volumes **égaux** de **gaz** différents, pris dans les mêmes conditions de **température** et de **pression** contiennent le même **nombre** de **particules (molécules)** et donc la **même** quantité de matière.

Le volume molaire d'un corps est le volume occupé par **1 mole** de ce corps. Pour des **gaz (parfaits)**, il est indépendant de la nature du corps : par contre, il dépend fortement des **conditions** de **température** et de **pression** : quand la **pression** croît, le volume molaire décroît; quand **température** décroît, le volume molaire décroît.

A 0 °C et sous une pression de 101,3 kPa : **V<sub>m</sub> = 22,414 L.**

La **masse** volumique d'un corps est égale au **quotient** de sa **masse** molaire par son **volume** molaire.

11. (8 points ; 2 points par réponse correcte (formule et propriétés))

Formule	Caractère réducteur	Décolore l'eau de brome	A un caractère acide
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	OUI	NON	NON
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	OUI	NON	NON
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	NON	OUI	OUI
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	NON	OUI	OUI
<u>OU</u> $\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$   CH <sub>3</sub>	NON	OUI	OUI
<u>OU</u> $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	OUI	OUI = éinol	NON

**12. (8 points ; 2 points par réponse correcte)**

A = butan-1-ol

B = 2-méthylpropan-2-ol

C = butan-2-ol

Quatrième isomère :  $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$  2-méthylpropan-1-ol

---

**13. (8 points ; 1 point par contenu identifié ; 1/2 point par équation chimique correcte ; 2 points pour la partie concernant l'or)**

a) **A** = HCl

**B** = Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**C** = AgNO<sub>3</sub>

**D** = ZnSO<sub>4</sub>

b) **réaction a**) :  $\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag} \downarrow$  ( $\text{Cu} + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{Ag} \downarrow$ )

**réaction b**) :  $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 (\text{g})$  ( $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2(\text{g})$ )

**réaction c**) :  $\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ni} \downarrow$  ( $\text{Zn} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni} \downarrow$ )

**réaction d**) :  $\text{Zn} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Ag} \downarrow$  ( $\text{Zn} + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{Ag} \downarrow$ )

c) On peut conclure :

que Au<sup>3+</sup> est plus oxydant que Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>

ou que Au n'est oxydé par aucun des ions Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>

ou que le potentiel standard du couple Au<sup>3+</sup>/Au est supérieur à 0,80 V.

d) Plonger le fil d'or dans la solution de Ag NO<sub>3</sub>.

---

**14. (5 points ; 3 points pour a), 2 points pour b))**

a) et b)  $5,75 \cdot 10^{-4}$  mol/L

---

**15. (7 points ; 3 pour a) 2 pour b) et 2 pour c))**

a) 2,72 %

b)  $5,44 \cdot 10^{-3}$

c)  $1,347 \cdot 10^{20}$  atomes

N.B. Dans les calculs, une erreur de 1 % est tolérée.

---

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES.

Total des points: 60

### PROBLEME 1 (14 points)

Soient  $x$ , la masse de cuivre et  $y$ , la masse de zinc. Le traitement de 0,77 g de laiton donne un mélange 0,962 g d'oxydes;  $\frac{x}{M(\text{Cu})}$  mol de Cu et  $\frac{y}{M(\text{Zn})}$  donnent  $\frac{y}{M(\text{CuO})}$  mol de CuO et  $\frac{y}{M(\text{ZnO})}$  mol de ZnO

$$\text{On a donc: } x + y = 0,77 \text{ g} \quad (1)$$

$$\frac{x}{63,54} \cdot 79,54 + \frac{y}{65,37} \cdot 81,37 = 0,962 \text{ g} \quad (2)$$

$$x + y = 0,77 \text{g} \quad (1)$$

$$1,25181x + 1,24476 y = 0,962 \text{ g} \quad (2)$$

Multiplions les 2 nombres de l'équation (1) par 1,25181

$$1,25181x + 1,24476 y = 0,77 \cdot 1,25181 = 0,96389 \text{ g} \quad (1')$$

$$1,25181x + 1,24476 y = 0,962 \text{ g} \quad (2')$$

En soustrayant (2') de (1'), on a:

$$0,00704 y = 0,00289 \text{ g}$$

$$y = 0,2684 \text{ g soit } 0,2684 \text{ g de Zn}$$

$$x = 0,770 - 0,2684 = 0,5016 \text{ g soit } 0,5016 \text{ g de Cu}$$

### Autre méthode de résolution

$$x + y = 0,77 \text{ g}$$

En se transformant en oxyde, la masse de métal s'accroît de  $0,962 - 0,770 = 0,192 \text{ g}$  qui représente la masse d'oxygène dans les oxydes. Cette masse peut être reliée aux nombres de moles de zinc et de cuivre.

$$\frac{x}{63,54} \cdot 16 + \frac{y}{65,37} \cdot 16 = 0,192 \text{ g} \quad (2)$$

En réduisant au même dénominateur, on a

$$65,37x + 63,54y = \frac{0,196 \cdot 65,37 \cdot 63,54}{16} = 49,8433 \text{ g} \quad (2')$$

En multipliant (1) par 63,54, on a :

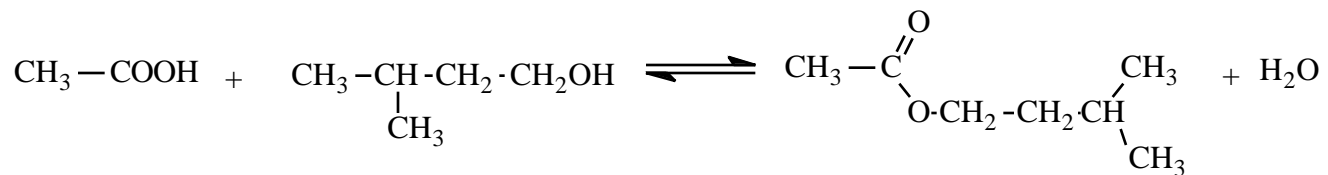
$$63,54 x + 63,54 y = 0,77 \cdot 63,54 = 48,9258 \text{ g} \quad (1')$$

En soustrayant (1') de (2'), on a

$$1,83 x = 0,9175 \text{ g} \rightarrow x = 0,5013 \text{ g de Cu} \rightarrow y = 0,2687 \text{ g de Zn}$$

## PROBLÈME 2 (26 points)

a)



b) estérification

c) acide éthanoïque:  $\frac{30,1,049}{60,05} = 0,524 \text{ mol}$

d) 3-méthylbutan-1-ol:  $\frac{18,0,809}{88,15} = 0,165 \text{ mol}$

e) excès de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  parce que moins cher et plus disponible pour assurer une transformation aussi complète que possible de l'alcool en ester (Loi de Le Chatelier) (pour rendre la réaction complète vers la droite)

f) on chauffe pour accroître la vitesse de la réaction.

g) montage

h)

i)  $\text{NaHCO}_3$  sert à enlever l'acide restant dissous dans la phase organique .

j)  $\text{NaHCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (dégagement de  $\text{CO}_2$ )

k) si la transformation de l'alcool en ester est totale, on obtient 0,165 mol d'ester, soit  $0,165 \cdot 130,19 = 21,48 \text{ g}$

l) masse d'ester réellement obtenue:  $17 \times 0,867 = 14,74 \text{ g}$

rendement:  $\frac{14,74}{21,48} \times 100 = 68,6\%$

---

## PROBLÈME 3 (20 points)

1)  $100 \times 0,05 = V_i \cdot 1 \rightarrow V_i = 5 \text{ cm}^3$

On prélève  $5 \text{ cm}^3$  de la solution  $\text{HCl}$  ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) à la pipette; on introduit ces  $5 \text{ cm}^3$  dans un ballon jaugé de  $100 \text{ cm}^3$  et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

2) a) acide conjugué:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$  ion éthylammonium.

b) à l'équivalence, on a une solution de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$  dans l'eau (sans excès de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  ni de  $\text{HCl}$ )

c)  $40 \times 0,05 = 20 \times c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2}$

$$c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = \frac{40 \times 0,05}{20} = 0,1 \text{ mol/L}$$

3) a) pour 30 cm<sup>3</sup> de HCl ajouté, la neutralisation n'est réalisée qu'au 30/40 soit 3/4; il reste donc 1/4 de l'éthylamine initialement présente

Espèces présentes: H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10,3} = 5,01 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3,7} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,5 \text{ (comme l'eau pure puisque solution très diluée)}$$

Quantité de matière initiale de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>

$$\frac{0,1 \times 20}{1000} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Quantité de matière de HCl ajouté:

$$\frac{0,05 \times 30}{1000} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Quantité de matière de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>:

$$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol (dans un volume de } 20+30 = 50 \text{ cm}^3\text{)}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{50} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Quantité restante de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> (dans 50 cm<sup>3</sup>):

$$2 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-3} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{50} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

b) On a une solution tampon

$$10,3 = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = \text{pK}_a + \log \frac{10^{-2}}{3 \cdot 10^{-2}}$$

$$= \text{pK}_a + (-0,47)$$

$$\rightarrow \text{pK}_a = 10,3 + 0,47 = 10,77$$

4) Courbe

Le rapport [B]/[A] diminue et à la demi-équivalence (20 cm<sup>3</sup> d'acide ajouté) [B] = [A] donc [B]/[A] = 1.

## RÉFÉRENCES

Certains problèmes et certaines questions ont été rédigés et adaptés en utilisant notamment les documents suivants:

DURUPTHY A., DURUPTHY O. et JAUBERT A., "Chimie Terminale D", Hachette, Lycées, Collection Eurin Gié (Problème 3, sujet du Bac D, Bordeaux 1988)

F. BLANCHARD, J. FOURNIER, A. BETTENCOURT, M. BURIE, J.P. FOULON et D. HATAT "Recueil d'épreuves sélectionnées des 4 premières Olympiades nationales de Chimie", Lyon, Centre Régional de Documentation Pédagogique, 1990 (problème 2).

DURUPTHY A., DURUPTHY O., JAUBERT A. et BAUTRANT A., Chimie 1 ères S/ E, Hachette Lycées, Collection Eurin Gié (Question 15).

DURUPTHY A. et MESNIL C., Olympiades Nationales de Chimie 1989, Sujets des épreuves, Paris, Union des Physiciens (Questions 9, 13).

Cahier 4 relatif à la participation belge à la recherche de l'Association Internationale pour l'Evaluation du Rendement Scolaire (I.E.A.) - Sciences (Question 3).

DURANDEAU J.P., BRAMAND P., DURUPTHY A., DURUPTHY O. FAYE P., JAUBERT A., THOMASSIER G., Physique et Chimie, Seconde, Cahier-guide de l'élève, Hachette Lycées, Collection Eurin Gié, 1990 (Question 1).



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1992

par R. CAHAY, P. ARNOULD, H. GUILLAUME-BRICHARD, R. HULS, M. LEPIECE,  
G. KROONEN-JENNES, G. REMY, M. ROYNET-BURQUEL et J.C. WEHREN

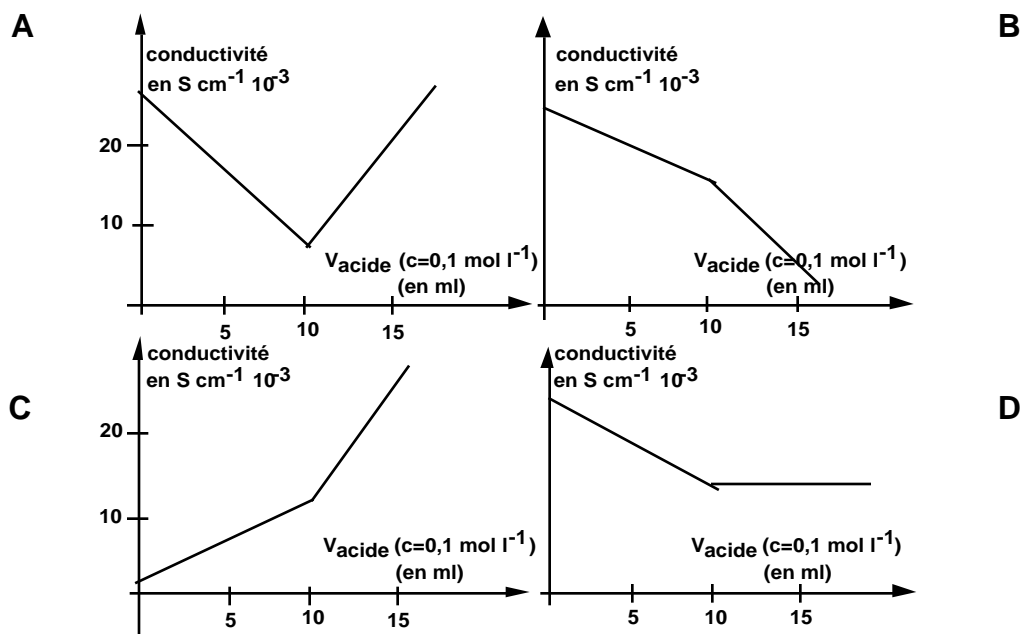
## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

### 1. (5 points)

La conductivité d'une solution aqueuse est fonction notamment de la quantité d'ions en solution et de la nature des ions.

Ainsi, au cours d'une réaction de neutralisation acide-base, la conductivité du mélange réactionnel évolue en fonction, par exemple, du volume d'acide ajouté à la base.

Lors de la neutralisation d'une base faible (une amine, par exemple) par un acide fort, lequel des graphiques suivants représente le mieux la variation de la conductivité de la solution ?



Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

## 2. (5 points si la (les) réponse(s) est (sont) correcte(s))

Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la (aux) réponse(s) correcte(s).

La molécule de dioxyde de carbone ne possède pas de moment dipolaire. Cela est dû au fait que cette molécule est :

- a) angulaire
- b) formée d'atomes liés par des liaisons covalentes polaires
- c) linéaire
- d) formée d'atomes liés par des liaisons covalentes (polarisées)
- e) formée d'atomes liés par des liaisons ioniques.

## 3. (5 points si la réponse est tout à fait correcte)

Une des préparations du monoxyde de carbone consiste à traiter l'acide oxalique par de l'acide sulfurique concentré.

En effet, en faisant réagir l'acide oxalique ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient essentiellement un mélange de monoxyde ET de dioxyde de carbone.

En vue de recueillir finalement du MONOXYDE DE CARBONE PUR ET SEC, on fait barboter le mélange de gaz **successivement** dans deux flacons laveurs **A** et **B**

Parmi les réactifs suivants,

- $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré
- $\text{CuCl}_2$  en solution aqueuse concentrée
- $\text{NaOH}$  en solution aqueuse concentrée
- $\text{KMnO}_4$  en solution aqueuse acide.

indiquez ceux qui sont les plus appropriés pour garnir successivement les flacons laveurs.

A:  PUIS B:

---

## 4. (9 points) a) 1,5 point par substance correctement identifiée; b) 0,5 ou 1 point par équation correctement équilibrée (pondérée).

Quatre flacons contenant des solutions aqueuses ont perdu leur étiquette. On retrouve celles-ci détachées et dans le désordre :  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  et  $\text{HCl}$

Pour identifier les flacons, on les repère par **A**, **B**, **C** et **D** et on fait réagir deux à deux les solutions. Les observations sont reprises dans le tableau ci-dessous :

	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>A</b>	Précipité blanc	dégagement gazeux	dégagement gazeux
<b>B</b>		précipité blanc	précipité noir
<b>C</b>	précipité blanc		rien de visible
<b>D</b>	précipité noir	rien de visible	

a) Attribuez à chaque flacon une des étiquettes **A, B, C** et **D** à l'aide des informations suivantes relatives aux substances en solution aqueuse.

<b>ANIONS</b>	<b>nitrate</b>	<b>chlorure</b>	<b>carbonate</b>	<b>sulfure</b>
<b>CATIONS</b>				
<b>hydrogène</b>	soluble	soluble	se décompose en donnant un gaz	gaz peu soluble
<b>sodium</b>	soluble	soluble	soluble	soluble
<b>potassium</b>	soluble	soluble	soluble	soluble
<b>argent</b>	soluble	peu soluble blanc	peu soluble blanc	peu soluble noir

Réponse :

**A** = .....                      **B** = .....                      **C** = .....                      **D** = .....

b) Ecrivez les 5 équations correspondant aux réactions observées.

**A + B :**

**A + C :**

**A + D :**

**B + C :**

**B + D :**

## 5. (10 points)

Malencontreusement un ferrailleur a mélangé des déchets de cuivre avec des déchets de fer. Il a, dans son entrepôt, 2 touries d'acide, l'une d'acide chlorydrique, l'autre d'acide nitrique (la concentration en acide est voisine de 6 mol/L dans les deux cas). Il voudrait séparer le cuivre et le fer en une seule opération.

Se souvenant de ses leçons de chimie, il passe en revue les réactions auxquelles peuvent donner lieu les 2 métaux avec chacun des acides en utilisant une table de potentiels standards d'oxydo-réduction.

Couples d'oxydoréduction		Valeurs des potentiels standards $E^\circ$
Pouvoir oxydant croissant $\uparrow$	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1,36 V
	$\text{NO}_3^- / \text{NO}$	0,96 V
	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	0,77 V
	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	0,34 V
	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$	0 V
	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	- 0,44 V
	$\downarrow$	pouvoir réducteur croissant

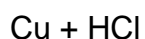
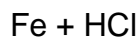
a) (1 point par "mélange réactionnel" si toutes les informations sont correctes)

Complétez le tableau suivant en indiquant par une croix s'il y a ou non une réaction chimique et en notant la nature des ions métalliques formés.

	PAS DE RÉACTION	RÉACTION	IONS METALLIQUES FORMÉS
<b>Fe + HCl</b>			
<b>Fe + HNO<sub>3</sub></b>			
<b>Cu + HCl</b>			
<b>Cu + HNO<sub>3</sub></b>			

b) (1 ou 1,5 point par équation correctement équilibrée (pondérée))

Ecrivez les équations correspondant aux réactions chimiques envisagées.



c) (1 point par réponse correcte)

Y a-t-il un acide qui permet de séparer le cuivre du fer en une opération ? Dans l'affirmative, indiquez lequel ?

Réponse : .....

Pouvez-vous suggérer une autre technique permettant de réaliser la même séparation ?

Réponse : .....

## 6. (5 points)

Le diiode peut subir, dans certaines conditions, une dissociation en iode monoatomique.

### a) (2 points)

A 1500 °C, l'iode gazeux est-il toujours sous forme de molécules bioatomiques, sachant qu'à cette température et à la pression atmosphérique, sa masse volumique est de 0,873 g/L.

Réponse : .....

### b) (3 points)

Justifiez brièvement.

Réponse : .....

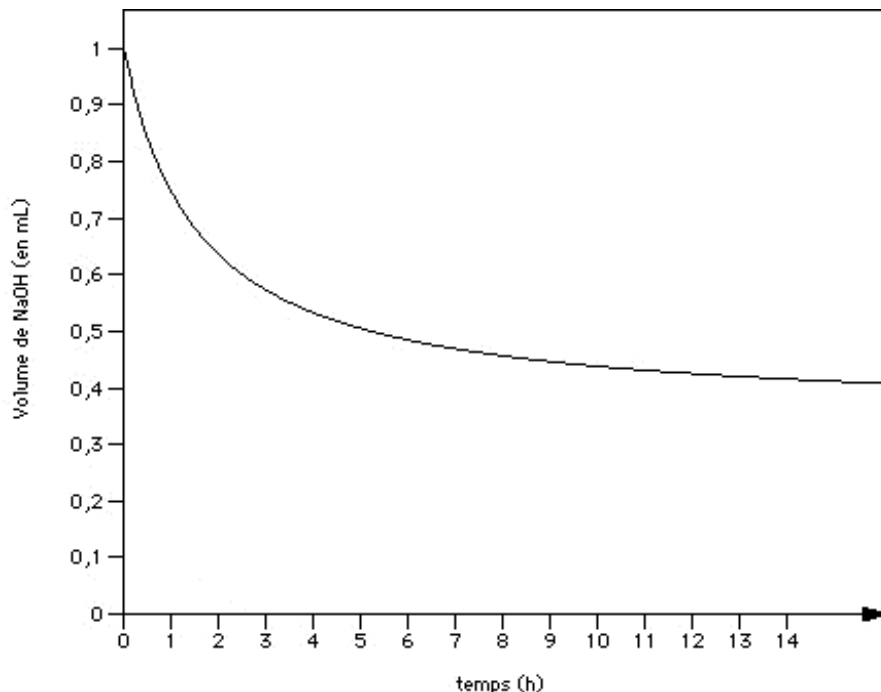
---

## 7. (7 points)

La réaction entre l'acide propanoïque et le propan-2-ol (propanol-2) est une réaction lente.

On peut suivre aisément l'évolution de la concentration en acide au cours du temps. Pour cela, on dose l'acide propanoïque restant en prélevant régulièrement une petite fraction du mélange réactionnel et en la titrant par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Dans la réaction mettant en oeuvre 1 mole d'acide propanoïque et 1 mole de propan-2-ol (propanol-2), les quantités de NaOH nécessaires pour doser l'acide restant au cours du temps sont reprises sur le graphique ci-dessous.



a) (2 points)

Calculez la vitesse moyenne de la réaction entre  $t = 2$  h et  $t = 3$  h (après le début de la réaction)

Réponse : .....

b) (2 points)

Comment la vitesse de la réaction évolue-t-elle au cours du temps ?

Réponse : .....

c) (3 points)

Pourquoi la courbe ne rejoint-elle pas l'axe des abscisses ?

Réponse : .....

---

8. (10 points)

Le principal agent actif de la sédergine est de l'acide acétylsalicylique ( $C_8H_7O_2-COOH$ )

Un comprimé de sédergine contient 250 mg d'acide acétylsalicylique. La solubilité de l'acide acétylsalicylique dans l'eau est de 2,5 g/L.

a) (2 points)

Quel est le volume minimum d'eau nécessaire à la dissolution complète d'un comprimé ?

b) (2 points)

Quelle est la concentration en acide acétylsalicylique de la solution obtenue ?

c) (3 points)

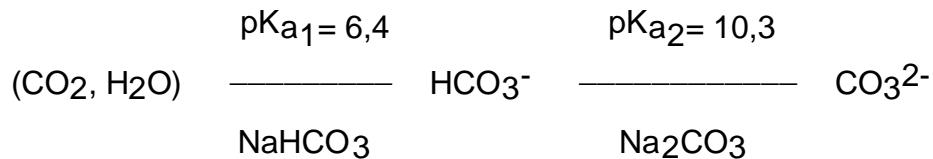
Sachant que le  $pK_a$  de l'acide acétylsalicylique vaut 3,48, estimez, parmi les valeurs suivantes de pH, celle qui est la plus probable pour la solution (*entourez la valeur choisie*)

2,67	3,48	7,81
------	------	------

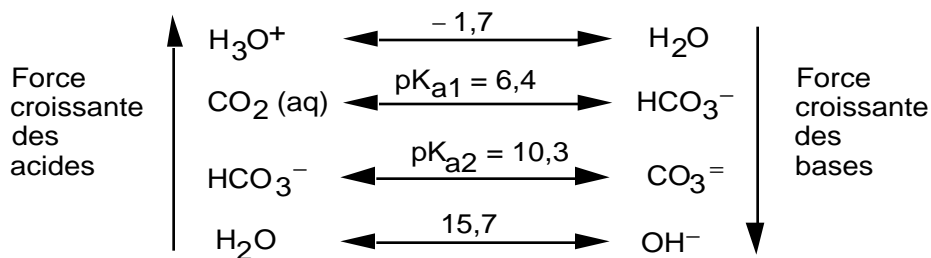
d) (3 points)

Il existe actuellement sur le marché des comprimés effervescents. Ceux ci contiennent en plus de l'agent actif notamment de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Etablissez l'équation ionique de la réaction et expliquez l'effervescence sur la base de données qui peuvent être présentées des deux manières suivantes:



ou



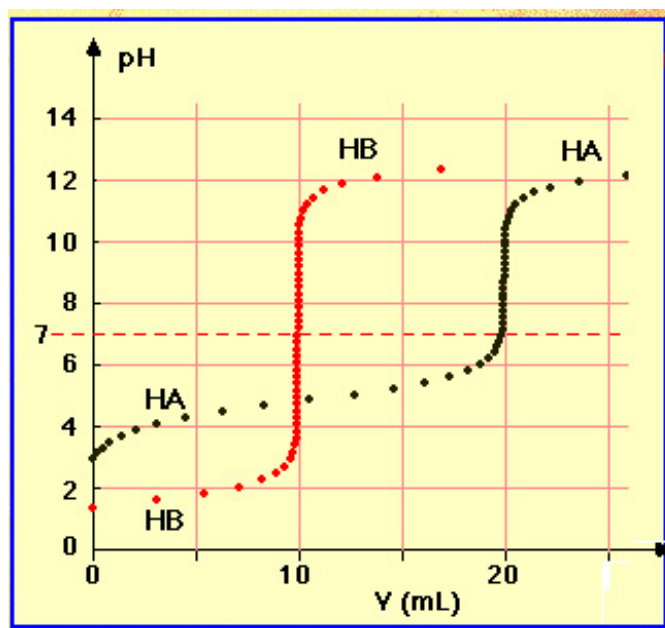
**9. (8 points)**

On titre : a) 10 mL d'une solution aqueuse d'une acide HA;

b) 10 mL d'une solution aqueuse d'un acide HB

par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$

Les deux courbes de titrage obtenues sont reprises dans le graphe ci-après :



Sur base des courbes de titrage (*Entourez la bonne réponse ou notez la réponse*)

- a) **(1,5 points)** L'acide HA correspond à une acide : - faible  
- fort
- b) **(1,5 points)** L'acide HB correspond à une acide : - faible  
- fort

c) **(1,5 points)** La concentration de l'acide HA est de :

Réponse : .....

d) **(1,5 points)** La concentration de l'acide HB est de :

Réponse : .....

e) **(2 points)** Le  $\text{pK}_a$  de l'acide HA est :

Réponse : .....

**10. (2 x 2 points = 4 points)**

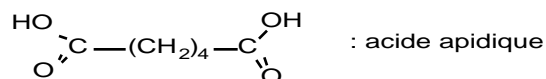
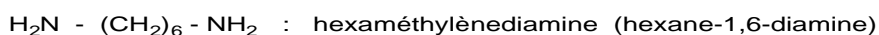




cétone		
amine		
ester		

**14. (3 x 2 points = 6 points)**

Le nylon est un polyamide formé par condensation entre un diacide et une diamine. On a pu ainsi obtenir des chaînes macromoléculaires par polycondensation de 70 unités d'hexaméthylènediamine et de 70 unités d'acide adipique dont les formules sont :



a) Quelle est la nature des molécules, autres que le polymère, formées pendant la réaction de polycondensation ?

Réponse : .....

b) Quelles est, pour une chaîne macromoléculaire ainsi formée le nombre de ces molécules ? (Entourez la réponse correcte)

Réponse :                    140                    139                    70                    69

c) Quel est le motif de base (le motif répétitif) de la macromolécule formée ?

Réponse : .....

**15. (4 points)**

Un avion de ligne consomme une tonne de carburant entre le moment où il quitte l'aérogare et celui où il pratique le point fixe en bout de piste.

a) **(1 point)**

En admettant que l'on puisse représenter le carburant par la formule d'un alcène en C<sub>12</sub>, écrivez l'équation de combustion complète du carburant d'avion.

Réponse : .....

b) **(1,5 points)**

Calculez le volume (dans les conditions standards 0 °C, 1 atm (101 325 Pa) ) d'oxygène consommé au moment où l'avion atteint le point fixe.

Réponse : .....

c) Calculez le volume d'air correspondant

Réponse : .....

**16. (4 points si la(les) réponse(s) est(sont) correcte(s))**

Entourez la(les) bonne(s) réponse(s).

Les pluies naturelles en milieu non contaminé ont un pH légèrement inférieur à 7 :

- a) à cause des réactions possibles entre l'azote et l'oxygène de l'air par temps d'orage;
  - b) à cause de l'oxygène de l'air qu'elles contiennent (oxygène signifie étymologiquement "qui engendre un acide") ;
  - c) à cause de CO<sub>2</sub> contenu dans l'air;
  - d) parce que le pH d'une eau naturelle est toujours de 7
- 

### **17. (4 points si l'équation est correctement équilibrée (pondérée))**

L'importance de l'élément calcium et des phosphates comme aliments nutritifs de croissance est connue depuis longtemps.

La squelette d'un adulte contient environ 60 % d'un matériau très peu soluble qui correspond à la formule générale Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F.

En 1830, Justus LIEBIG a observé que les "os acidulés" constituaient un bon engrais; d'où l'idée de convertir les phosphates de calcium peu solubles en dihydrogénophosphate de calcium soluble, ce qui fut à la base de l'industrie des engrais.

En faisant réagir Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F, un minéral naturel, appelé fluoroapatite, avec l'acide sulfurique, on obtient un mélange appelé "superphosphate". Un des produits non désirés de la réaction, constituant du superphosphate est le sulfate de calcium.

On peut éviter la formation de ce dernier produit en traitant la fluoroapatite par l'acide phosphorique au lieu d'acide sulfurique.

Le produit désiré, le dihydrogénophosphate de calcium est le seul produit de la réaction contenant du calcium; le fluor se retrouve sous forme de fluorure d'hydrogène (acide fluorhydrique).

*Ecrivez et équilibrez (pondérez) l'équation chimique bilan correspondant à la réaction de Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F avec l'acide phosphorique.*

*Equation chimique :*

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (20 points)

#### Principe du dosage des ions $\text{Cu}^{2+}$ par iodométrie

Une solution contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  peut être titrée par iodométrie: pour ce faire, on ajoute une solution aqueuse d'iodure de potassium en excès. L'iodure de cuivre (I),  $\text{CuI}$ , précipite et il se forme du diiode. Ce dernier est ensuite titré par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium. Le terme de ce titrage se marque par la disparition de la coloration bleue de l'iode avec l'empois d'amidon en présence d'ions iodure.

#### Dosage de la teneur en cuivre dans un bronze

Un bronze est un alliage de cuivre et d'étain.

Pour doser le cuivre, on fait subir au bronze une série de traitements; à partir d'un échantillon de bronze, on obtient ainsi une solution acide contenant le cuivre sous forme d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

En pratique, au départ d'un échantillon de 2,00 g de bronze, on obtient 100 mL d'une solution acide d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

On prélève 20 mL de cette solution et on y ajoute 50 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ( $c = 0,25 \text{ mol/L}$ ).

Le diiode formé est titré par 28 mL d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ( $c = 0,2 \text{ mol/L}$ )

a) Ecrivez les équations correspondant

) à la réaction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{I}^-$

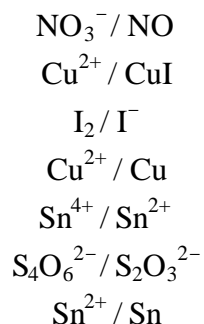
) à la réaction des ions thiosulfate et des molécules d'iode

b) Calculez la masse de cuivre dans l'échantillon de bronze analysé

c) Calculez le pourcentage en masse de cuivre et de bronze dans l'échantillon.

d) Justifiez l'utilisation de l'addition de 50 mL d'une solution aqueuse KI ( $c = 0,25 \text{ mol/L}$ ).

Pouvoir oxydant croissant



Pouvoir réducteur croissant

## PROBLÈME 2 (30 points)

On prépare une solution aqueuse d'une monoamine **B** en versant 8,85 g de cette amine **B** dans de l'eau pure afin d'obtenir un litre de solution (**B**).

On dose ensuite 20 mL de cette solution (**B**) à l'aide d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration  $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

On suit l'évolution du pH du mélange au cours du dosage au moyen d'un pH-mètre.

a) La courbe " pH en fonction du volume de solution acide ajouté " présente deux points remarquables :

- le point O tel que  $V_O = 15,0 \text{ mL}$  :  $\text{pH}_O = 9,8$

- le point d'équivalence  $V_E = 30 \text{ mL}$  :  $\text{pH}_E = 6,0$

) Définissez ce que l'on entend par point d'équivalence

) Déterminez la concentration  $c_B$  de la solution (**B**)

b) En notant **BH<sup>+</sup>** la formule de l'acide conjugué de l'amine **B**, donnez la valeur du  $\text{pK}_a$  de ce couple acide/base

c) Déterminez la masse molaire  $M$  de l'amine **B**; déduisez-en la formule moléculaire de l'amine.

d) Le tableau ci-dessous donne les  $\text{pK}_a$  de différentes amines :

<b>amines</b>	$\text{NH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$
<b>pK<sub>a</sub></b>	9,2	10,8	9,8	11,1	10,6	10,6

Etablissez la formule moléculaire semi-développée de l'amine et donnez son nom

e) Calculez les concentrations des différentes espèces chimiques présentes dans la solution

a) au point O ( $V = 15 \text{ mL HCl}$ )

b) au point E ( $V = 30 \text{ mL HCl}$ )

- f) Calculez le volume de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique utilisée ( $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) qu'il faut ajouter à 20 mL de la solution de monoamine pour avoir un pH de 9,5.

### PROBLÈME 3 (25 points)

L'eau de chaux est une solution aqueuse saturée d'hydroxyde de calcium.

Pour préparer une solution d'eau de chaux, on ajoute un excès d'oxyde de calcium soigneusement décarbonaté à de l'eau désionisée. Lorsque l'équilibre de dissolution est établi, on filtre le précipité restant et on conserve la solution saturée d'hydroxyde de calcium (eau de chaux) dans un flacon bien bouché.

Une analyse chimique montre qu'il y a 0,149 g d'hydroxyde de calcium dans 100 mL de solution à 25 °C.

- Etablissez l'expression du produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium et calculez la valeur du produit de solubilité à 25 °C.
- Calculez le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium en considérant qu'il s'agit d'une base forte.
- Calculez la solubilité de  $\text{Ca(OH)}_2$  à 25 °C et à pH = 14, pH = 13, pH = 12

---

### PROBLÈME 4 (25 points)

1685 mg d'un hydrocarbure monoéthylique (monoalcène) **A** fixent 2,40 g de dibrome.

Par oxydation énergique ( $\text{KMnO}_4$  en milieu acide), 1 mole de l'hydrocarbure **A** donne 2 moles du même produit **B** :

- Déterminez la formule moléculaire de l'hydrocarbure A
- Indiquez les formules moléculaires semi-développées possibles pour les hydrocarbures non ramifiés.
- Ecrivez les équations correspondant aux réactions chimiques de l'hydrocarbure
  - ) avec le dibrome
  - ) avec le permanganate en milieu acide.

# RÉPONSES ET COTATIONS

## PREMIÈRE ÉPREUVE

Total des points : 100

	RÉPONSE(S) CORRECTE(S)	POINTS
1.	C	5
2.	c	5
3.	A : NaOH B : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré	5
4.	<p>a) A : HCl B : AgNO<sub>3</sub> C : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> D : Na<sub>2</sub>S</p> <p>b) A + B : HCl + AgNO<sub>3</sub>    AgCl<sub>m</sub> + HNO<sub>3</sub>    ou    Cl<sup>-</sup> + Ag<sup>+</sup>    AgCl<sub>m</sub>    0,5</p> <p>A + C : 2 HCl + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>    H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub><sup>i</sup> + 2 KCl    1</p> <p>          ou 2 H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>    H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub><sup>i</sup>    0,5</p> <p>A + D : 2 HCl + Na<sub>2</sub>S    H<sub>2</sub>S<sup>i</sup> + 2 NaCl    ou    2 H<sup>+</sup> + S<sup>2-</sup>    H<sub>2</sub>S<sup>i</sup>    0,5</p> <p>B + C : 2 AgNO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>    Ag<sub>2</sub>CO<sub>3m</sub> + 2 KNO<sub>3</sub>    0,5</p> <p>          ou 2 Ag<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>    Ag<sub>2</sub>CO<sub>3m</sub></p> <p>B + D : 2 AgNO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>S    Ag<sub>2</sub>S<sub>m</sub> + 2 NaNO<sub>3</sub>    0,5</p> <p>          ou 2 Ag<sup>+</sup> + S<sup>2-</sup>    Ag<sub>2</sub>S<sub>m</sub></p>	

5.	a)	PAS DE RÉACTION	RÉACTION	IONS METALLIQUES FORMÉS	
	Fe + HCl		X	Fe <sup>2+</sup>	1
	Fe + HNO <sub>3</sub>		X	Fe <sup>3+</sup>	1
	Cu + HCl	X			1
	Cu + HNO <sub>3</sub>		X	Cu <sup>2+</sup>	1

5.	<p><b>b)</b> <math>\text{Fe} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2^i</math> <b>ou</b> <math>\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2^i</math></p> <p><math>\text{Fe} + 4 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}^i + 2 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><b>ou</b> <math>\text{Fe} + \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO}^i + 2 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><math>3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO}^i + 4 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p><b>ou</b> <math>3 \text{Cu} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO}^i + 4 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>(<math>\text{H}_3\text{O}^+</math> est évidemment accepté)</p>	<p>1</p> <p>1,5</p> <p>1,5</p>
5.	<p><b>c)</b> 2 HCl dissout Fe et pas Cu</p> <p>action d'un aimant, électroaimant</p>	<p>1</p> <p>1</p>
6.	<p>- L'iode n'est plus sous forme de molécules biatomiques</p> <p>- <math>PV = nRT = (m/M)RT</math></p> $M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0,873 \times 0,082 \times 1773}{1 \times 1} = 126,92 = M (\text{l})$ <p>L'iode est sous forme atomique. (On peut accepter une autre formulation)</p>	<p>2</p> <p>3</p>
7.	<p><b>a)</b> <math>v = - \frac{0,59 - 0,67}{1} = 0,08 \text{ mol/h}</math></p> <p><b>b)</b> La vitesse diminue au cours du temps</p> <p><b>c)</b> Parce que la quantité d'acide reste constante, ce qui revient à dire que l'équilibre est atteint.</p>	<p>2</p> <p>2</p> <p>3</p>
8.	<p><b>a)</b> <math>S = m/V = 2,5 \text{ g/L}</math></p> $V = \frac{0,25 \text{ g}}{2,5 \text{ g/L}} = 0,1 \text{ L} = 100 \text{ mL}$ <p><b>b)</b> <math>M = 180,17 \text{ g.mol}^{-1}</math></p> $c = \frac{n}{V} = \frac{2,5 \text{ g/L}}{180,17 \text{ g/mol}} = 0,0139 \text{ mol/L}$ <p><b>c)</b> <math>\text{pH} = \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c_a</math></p> $= \frac{3,48}{2} - \frac{1}{2} \log 0,0139 = 2,67$ <p><b>d)</b> <math>\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^i</math></p> <p>L'acide acétylsalicylique est un acide plus fort que <math>\text{HCO}_3^-</math></p> <p><math>\text{pK}_a</math> (acide acétylsalicylique = 3,48) &gt; <math>\text{pK}_{a1}</math> (<math>\text{HCO}_3^-</math> = 6,4)</p>	<p>2</p> <p>2</p> <p>3</p> <p>3</p>

9.	a) HA faible		1,5
	b) HB fort		1,5
	c) HA $c_{HA} V_{HA} = c_{NaOH} V_{NaOH}$ $c_{HA} = \frac{0,1 \times 20}{10} = 0,2 \text{ mol/L}$		1,5
	d) HB $c_{HB} V_{HB} = c_{NaOH} V_{NaOH}$ $c_{HB} = \frac{0,1 \times 10}{10} = 0,1 \text{ mol/L}$		1,5
	e) $pK_a (HA) = 4,7$		2
10.	$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ exothermique		
	a) augmenter P		2
	b) diminuer T		2

11.	$Ca(OH)_2 (s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 OH^-$		
	a) $S_{100^\circ C} < S_0^\circ C$ la dissolution est exothermique		2
	b) La solubilité diminue quand la concentration en ions $OH^-$ augmente ou quand le pH augmente.		2
12.	a) $C_n H_{2n}$ ( $M = (12+2) \times n$ $n = \frac{56}{14} = 4$ d'où $C_4 H_8$ )		2
	b) $H_2C = CH - CH_2 - CH_3$		1
	$H_3C - CH = CH - CH_3$		1
	$\begin{array}{c} CH_3 - C = CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$		1

13.	Fonction	Formule moléculaire semi-développée	Nom	
	alcool	$CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 OH$	2-méthylbutan-1-ol (méthyl-2-butanol-1)	1
	acide	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{\substack{O \\   }}{C} - O - H$	acide butanoïque	1
	cétone	$\begin{array}{c} O \\    \\ CH_3 - C - CH_3 \end{array}$	propanone	1



	amine	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{NH}_2$	pent-2-amine (pentamine-2)	1
	ester	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O-CH}_3}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}$	propanoate de méthyle	1
<b>14.</b>	$\text{H}_2\text{O}$ 139	$(-\underset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_6-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\underset{\text{O}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{(CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)_n$		2 2 2
<b>15.</b>	a) $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + 18,5 \text{ O}_2 \rightarrow 12 \text{ CO}_2 + 13 \text{ H}_2\text{O}$ (ou 37/2) b) $M = 12,011 \times 12 + 26 \times 1,008 = 170,34$ $n = \frac{1000\ 000}{170,34} = 5\ 870,6 \text{ mol de } \text{C}_{12}\text{H}_{26}$ $n_{\text{O}_2} = 5\ 870,6 \times 18,5 = 108\ 606,32 \text{ mol}$ $PV = nRT \quad V = \frac{108\ 606,32 \times 0,082 \times 273,15}{1} = 2\ 432,6 \text{ m}^3$ c) $V_{\text{air}} = \frac{2\ 432,6 \times 100}{21} = 11\ 583,8 \text{ m}^3$			1 1,5 1,5
<b>16.</b>	a) c)			4
<b>17.</b>	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 7 \text{ H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 5 \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{HF}$			4

## DEUXIÈME ÉPREUVE ( les réponses proposées ne sont évidemment que des modèles)

Total des points : 100

### PROBLÈME 1 (20 points)

- a) (2 pts) )  $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{CuI} (\text{s}) + \text{I}_2$   
(2 pts) )  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$
- b) Pour 100 mL de solution:  
(4 pts)  $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 5 = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$   
(2 pts)  $n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$   
(2 pts)  $m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times M_{\text{Cu}} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 63,546 \text{ g/mol} = 1,779 \text{ g}$
- c) (2 pts)  $\% \text{Cu} = \frac{1,779 \times 100}{2} = 88,95 \% (89 \%)$   
(2 pts)  $\% \text{Sn} = 11,05 \% (=11 \%)$   
(4 pts)  $n_{\text{KI}} > 2 n_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \times 5,6 \cdot 10^{-3} = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$   
 $n_{\text{KI}} = c \cdot V = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- 

### PROBLÈME 2 (30 points)

- a) (2 pts) ) Point correspondant à la quantité d'acide (HCl) exactement nécessaire pour réagir avec la quantité de base (monoamine) mise en jeu.  
(3 pts) )  $n_{\text{B}} = n_{\text{HCl}}$   
 $20 \times c_{\text{B}} = 0,1 \times 30$   
 $c_{\text{B}} = \frac{0,1 \times 30}{20} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- b) (4 pts)  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{A}}} = 9,8$   
Lorsque  $c_{\text{B}} = c_{\text{A}}$ ,  $\text{pK}_a = 9,8$ .  
(On admet aussi le calcul à partir du pH de départ)
- c) (5 pts)  $M = \frac{m}{V \times c} = \frac{8,85}{0,15 \times 1} = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- d)  $(\text{CH}_3)_3\text{N} = 3 \times 12 + 9 + 14 = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \setminus \\ \text{CH}_3 - \text{N} \\ \text{CH}_3 / \end{array}$  triméthylamine
- e) (3,5 pts) Point O : Une partie de l'amine a réagi suivant la réaction :

(0,5 pt par

$$B + HCl \rightleftharpoons BH^+ + Cl^-$$

$$[H_3O^+] = 10^{-9,8} = 1,58 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[OH^-] = 10^{-4,2} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

correcte)  $= 55,5 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[B] =$$

$$[BH^+] = \frac{0,15}{2} \times \frac{20}{35} = 0,0429 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Cl^-] = 0,0429 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HCl] = 0$$

(3,5 pts) Point E : L'amine a réagi quantitativement avec HCl suivant la réaction :

(0,5 pt par

$$B + HCl \rightleftharpoons BH^+ + Cl^-$$

$$[H_3O^+] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

réponse  $[OH^-] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

correcte)  $[H_2O] = 55,5 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[B] = 0$$

$$[BH^+] = 0,15 \times \frac{20}{35} = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Cl^-] = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HCl] = 0$$

f) (5 pts) Quantité de base initiale  $= 0,15 \times 0,02 = 0,003 \text{ mol}$ .

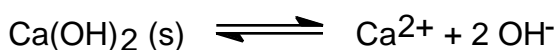
Si  $V_{HCl}$  est le volume à ajouter, il restera après cette addition :  $0,003 - 0,1 V_{HCl}$  mol de B et il se sera formé  $0,1 V_{HCl}$  mol de  $BH^+$ ; le volume total  $V_t$  sera (en L) de  $0,02 + V_{HCl}$ .

$$[B] = \frac{0,003 - 0,1 V_{HCl}}{0,02 + V_{HCl}} ; \quad [BH^+] = \frac{0,1 V_{HCl}}{0,02 + V_{HCl}}$$

$$\text{d'où } \frac{1}{2} = \frac{0,003 - 0,1 V_{HCl}}{0,1 V_{HCl}}, \text{ ce qui donne } V_{HCl} = 0,020 \text{ litre}$$

Il faut ajouter 20 mL de solution de HCl.

### PROBLÈME 3 (25 POINTS)



a) (2 pts)  $K_{ps} = [Ca^{2+}] [OH^-]^2$

(2 pts)  $K_{ps} = S(2S)^2 = 4S^3$

(2 pts)  $S = \frac{n}{V} = \frac{0,149}{M(Ca(OH)_2 \times 0,1)} = \frac{0,149}{74,096 \times 0,1} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

- (4 pts)  $K_{ps} = 4 \times (0,02)^3 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^3$
- b) (6 pts)  $[\text{OH}^-] = 2 \times 0,02 \text{ mol.L}^{-1} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$   
 $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{0,04} = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$   
 $\text{pH} = -\log 2,5 \cdot 10^{-13} = 12,6$
- c) (9 pts)  $[\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_{ps} = 3,2 \cdot 10^{-5}$   
 $S = [\text{Ca}^{2+}]$
- $$S = \frac{3,2 \cdot 10^{-5}}{\text{OH}^-^2} = \frac{3,2 \cdot 10^{-5} \text{ H}^+^2}{(10^{-14})^2} = 3,2 \cdot 10^{23} \text{ H}^+^2$$
- (3 pts) Si pH = 12,  $S = 0,32 \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $23,7 \text{ g.L}^{-1}$   
(3 pts) Si pH = 13,  $S = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $0,237 \text{ g.L}^{-1}$   
(3 pts) Si pH = 14,  $S = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $0,00237 \text{ g.L}^{-1}$

#### PROBLÈME 4 (25 points)

- a) (10 pts)  $n_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} = \frac{1,685 \text{ g}}{M \text{ g.mol}^{-1}}$   
 $n_{\text{Br}_2} = \frac{2,40}{79,9 \times 2} = 0,015 \text{ mol}$   
 $n_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} = n_{\text{Br}_2} = 0,015 \text{ mol}$   
 $M_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} = \frac{1,685}{0,015} = 112,33 \text{ g.mol}^{-1}$   
 $n(\text{MC} + 2 \text{MH}) = 112,33$   
 $n(12,011 + 2 \times 1,008) = 112,33$   
 $n = \frac{112,33}{13,027} = 8$   
d'où la formule moléculaire de l'hydrocarbure est :  $\text{C}_8\text{H}_{16}$
- b)  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  cis et trans
- c) )  $\text{C}_8\text{H}_{16} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{16}\text{Br}_2$   
)  $5 \text{ e}^- + \text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$  (x 8)  
 $\text{C}_8\text{H}_{16} + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 8 \text{ H}^+ + 8 \text{ e}^-$  (x 5)  
d'où  $5 \text{ C}_8\text{H}_{16} + 8 \text{ MnO}_4^- + 24 \text{ H}^+ \rightarrow 10 \text{ CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} + 12 \text{ H}_2\text{O}$   
(64-40) (32-20)

Référence problème 2 : cf. A. CROS. ; C. MOREAU. ; C. PERRAUDIN  
Chimie terminale D. Paris. Belin. 1989

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1993

par R.CAHAY, H. GUILLAUME-BRICHARD, B. HOUARD et G. KROONEN-JENNES

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

### 1. (5 points)

A température ordinaire et sous une pression de 101.325 Pa (1 atm), le chlorure d'hydrogène, HCl, est un gaz.

Si on dissout le chlorure d'hydrogène gazeux dans l'eau, la solution obtenue conduit bien le courant électrique.

Si on dissout le chlorure d'hydrogène gazeux dans un solvant non polaire, la solution obtenue ne conduit pas le courant.

a) Expliquez brièvement ces observations

b) Dessinez un schéma d'un montage simple permettant de mettre en évidence la conductivité (conductibilité) des solutions.

---

### 2. (4 points)

Les deux molécules CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, ont, malgré l'analogie de leurs formules, des géométries différentes.

Dessinez les formules de Lewis en respectant la géométrie des deux molécules.

---

### 3. (6 points)

Le carbone existe à l'état de :

- **graphite**(C<sub>n</sub> avec n très grand où les atomes de carbone, répartis dans des plans parallèles, confèrent au graphite une structure lamellaire)
- **diamant** (C<sub>n</sub> avec n très grand où les atomes de carbone, répartis dans les trois directions de l'espace, confèrent au diamant une structure tridimensionnelle)
- **fullerène** (C<sub>60</sub> où les 60 atomes de carbone sont assemblés au sein d'une molécule)

a) Graphite, diamant et fullerène sont  des variétés isotopiques  
 des variétés isobariques  
 des variétés allotropiques  
 des isomères

b) Seul , le ..... est soluble dans le benzène, un solvant de formule C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> parce que :

- a) c'est une molécule géante;
- b) c'est un conducteur du courant électrique;
- c) c'est la seule molécule à nombre limité d'atomes de carbone.

Complétez et noircissez la(les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

---



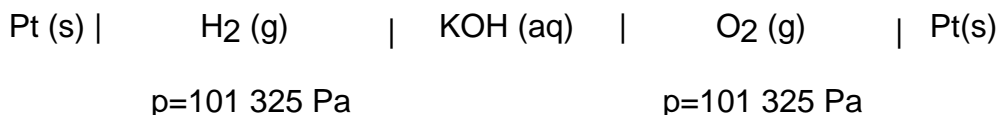
L'équation de la réaction d'oxydation est.....

- la substance qui subit la réduction est.....

L'équation de la réaction de réduction est .....

C'est donc ..... qui est l'oxydant  
et ..... qui est le réducteur.

b) On réalise la pile à combustible suivante:



Faites un schéma de la pile à combustible en indiquant :

- le signe des électrodes.
- le sens de transfert des électrons

c) Ecrivez et équilibrez(pondérez) l'équation correspondant à la réaction globale qui a lieu dans la pile

### 7. (8 points)

On peut résumer comme suit les étapes de la synthèse du nitrate d'ammonium :

- a) On produit de l'ammoniac à partir de dihydrogène et de diazote.
- b) L'ammoniac formé réagit avec le dioxygène et donne lieu notamment à la formation de monoxyde d'azote.
- c) Ce monoxyde est ensuite oxydé en dioxyde d'azote.
- d) Par réaction avec l'eau, le dioxyde d'azote est transformé en nitrate d'hydrogène (acide nitrique) et en nitrite d'hydrogène (acide nitreux).
- e) L'acide nitrique, réagissant avec le réactif adéquat fournit le nitrate d'ammonium.

Équilibrez (pondérez) les équations-bilans correspondant aux réactions mises en oeuvre dans les différentes étapes de la synthèse du nitrate d'ammonium:

- a)
- b)
- c)
- d)
- e)

### 8. (7 points)

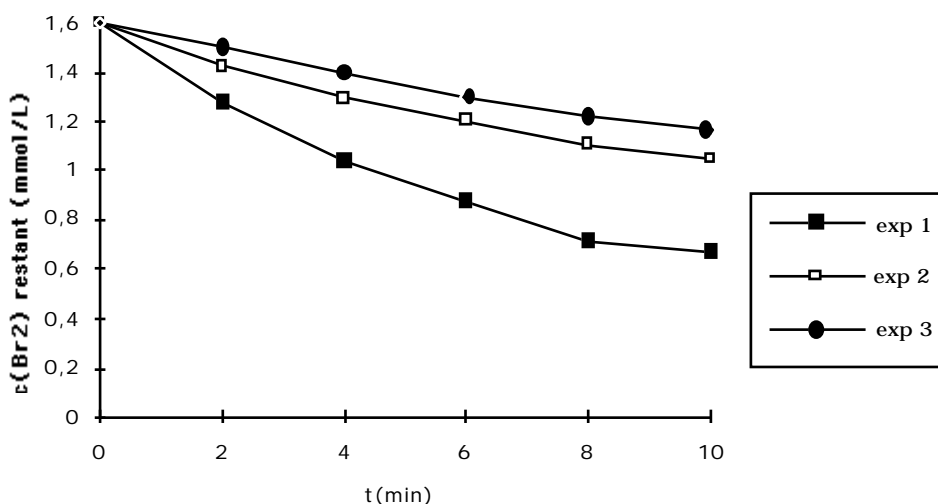
On réalise la bromation photochimique du méthane (CH<sub>4</sub>) en phase gazeuse dans différentes conditions expérimentales.

Le mélange est éclairé par un faisceau de lumière parallèle, dont la longueur d'onde est de 470 nm.

Au cours de **chaque expérience**, la température de l'échantillon et l'intensité du faisceau incident ne varient pas.

Le déroulement de la réaction est suivi en mesurant, par spectrophotométrie, la concentration instantanée du **dibrome restant** dans le mélange (voir graphique).

	Concentration initiale en CH <sub>4</sub> (en mmol.L <sup>-1</sup> )	Concentration initiale en Br <sub>2</sub> (en mmol.L <sup>-1</sup> )	Intensité lumineuse(i)	Température (en K)
<b>Expérience 1</b>	<b>25,6</b>	<b>1,6</b>	<b>i</b>	<b>453</b>
<b>Expérience 2</b>	<b>25,6</b>	<b>1,6</b>	<b>i/4</b>	<b>453</b>
<b>Expérience 3</b>	<b>14,8</b>	<b>1,6</b>	<b>i/4</b>	<b>453</b>



a) *Ecrivez l'équation-bilan de la réaction de monobromation du méthane:*

b) En étudiant les 3 courbes ci-dessus,

-*précisez les facteurs* qui influencent la vitesse de la réaction;

-*pour chaque facteur, indiquez dans quel sens (augmentation ou diminution) il agit.*

c) *Déterminez par méthode graphique, la vitesse initiale de disparition du dibrome dans l'expérience 1*

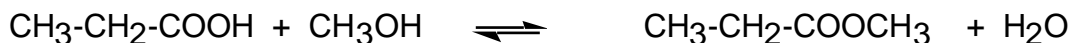
## 9. (8 points)

On mélange dans plusieurs ampoules en verre 3,704 g d'acide propanoïque et 1,602 g de méthanol.

On scelle les ampoules et on les place dans un bain thermostaté à 50 °C.

Après 24 heures, on peut considérer que la masse d'acide propanoïque **restant** dans le milieu réactionnel reste constante (ne varie plus) et est égale à 1,23 g dans chaque ampoule.

a) *Ecrivez l'expression de la constante d'équilibre  $K_C$  relative à la réaction:*



b) *Calculez la valeur de la constante d'équilibre  $K_C$*



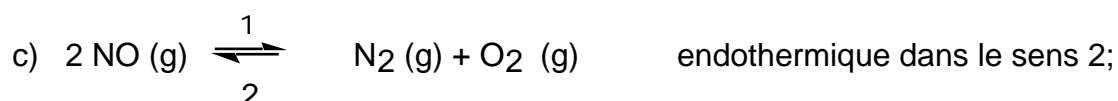
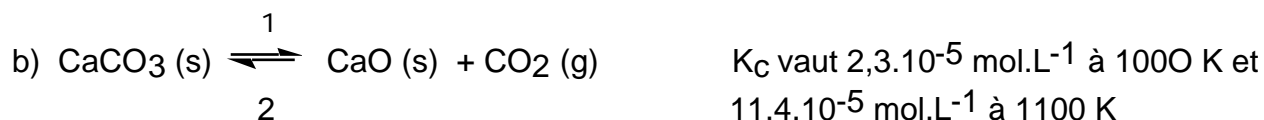
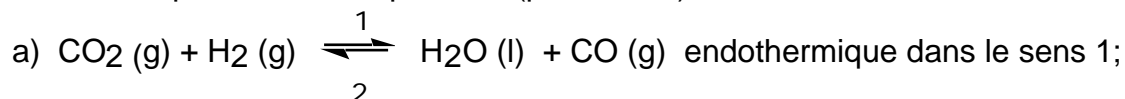
### 10. (6 points)

Pour chacune des réactions suivantes limitées à un équilibre chimique, *prévoyez l'effet* :

i) d'une **diminution** de la température du système;

ii) d'une **augmentation** de la pression totale du système

N.B. Les équations sont équilibrées(pondérées).



Mettez une croix dans les cases correspondant aux bonnes réponses.

		réaction a)	réaction b)	réaction c)
<b>Diminution de température</b>	Il y a déplacement en faveur de la réaction 1			
	Il y a déplacement en faveur de la réaction 2			
	Il n'y a pas de déplacement			
<b>Augmentation de pression</b>	Il y a déplacement en faveur de la réaction 1			
	Il y a déplacement en faveur de la réaction 2			
	Il n'y a pas déplacement .			

### 11. (6 points)

En analysant les données du tableau suivant :

	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>
<b>K<sub>ps</sub> ou K<sub>s</sub> ou L</b>	$5,5 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/L)}^3$	$3,8 \cdot 10^{-9} \text{ (mol/L)}^2$	$2,4 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)}^2$

classez les différentes substances par ordre de solubilité croissante.

Substance la moins soluble

Substance la plus soluble

.....

.....

.....

## 12. (5 points)

Le pH d'une solution aqueuse d'acide butanoïque de concentration égale à 1 mol/L est égal à 2,40 à 25 °C.

Quelle est la valeur numérique de la constante d'acidité  $K_a$  de l'acide butanoïque à 25 °C?

Noircissez la (les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

- a) 2,40       b) 4,80       c)  $3,98 \cdot 10^{-3}$        d)  $1,58 \cdot 10^{-5}$   
 e) Il n'y a pas assez de données

## 13. (10 points)

Considérons des composés organiques non cycliques de formule moléculaire ("formule brute" pour certains élèves)  $C_3H_xO_y$  (où x et y sont des entiers naturels).

Trouvez cinq de ces composés correspondant à une formule moléculaire du type  $C_3H_xO_y$  mais de manière telle :

- qu'ils appartiennent à des **fonctions chimiques différentes**.
- qu'ils ne comportent chacun qu'un **seul groupe fonctionnel**
- que, dans chaque composé, les **atomes de carbone** ne soient **reliés** entre eux que **par des liaisons simples**.

Complétez le tableau suivant en donnant pour chaque composé :

- a) sa formule moléculaire;
- b) sa formule semi-développée;
- c) sa fonction chimique;
- d) son nom dans la nomenclature officielle.

Formule moléculaire	Formule semi-développée plane	Fonction chimique	Nom officiel

## 14. (5 points)

Un des schémas de préparation de l'acétone (propanone) part du propène et comprend les étapes suivantes:

- a) propène + **A**       $CH_3-CHBr-CH_3$
- b)  $CH_3-CHBr-CH_3$  + NaOH (aq)      **B** +
- c) **B** + **C**      acétone

Indiquez les **formules** de **A, B et C**

**A** = .....    **B** = .....    **C** = .....

---

**15. (7 points)**

Un hydrocarbure non cyclique de formule  $C_nH_{2n}$  a une masse volumique de 2,505 g/L à 0 °C et sous une pression de 101 325 Pa ou 1 atm.

Notez la **formule** de l'hydrocarbure et **justifiez** votre réponse par le calcul.

Ecrivez les **formules semi-développées planes de 3 isomères** de l'hydrocarbure.

De plus, l'hydrocarbure peut présenter les types d'isomérisie suivants:

- a) squelette carboné (ramification)
- b) position de la double liaison
- c) cis-trans ou Z-E

Noircissez la (les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

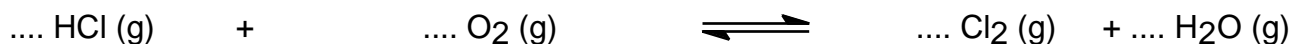
---

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (25 points)

Aujourd'hui, la préparation du dichlore se fait exclusivement par électrolyse.

Auparavant, une méthode de synthèse du dichlore était basée sur l'oxydation, en phase gazeuse, au dessus de 400 °C, du chlorure d'hydrogène par le dioxygène, suivant la réaction (non équilibrée (pondérée)) :



Cette réaction est limitée à un équilibre chimique.

En pratique, on réalise la réaction en présence d'un sel de cuivre(II) pour permettre à l'équilibre de s'établir rapidement.

Cette préparation, connue sous le nom de **procédé DEACON**, a marqué les débuts de l'industrie chimique du chlore; elle est aujourd'hui abandonnée.

a) **Dans une première expérience**, on introduit, dans un ballon de 54,9 litres, 18,23 g de chlorure d'hydrogène et 15,9994 g de dioxygène. On porte ensuite le ballon à 427 °C.

Lorsque l'équilibre est atteint, il s'est formé 6,169 g du dichlore.

Calculez la valeur de la constante d'équilibre  $K_C$ .

b) **Dans une deuxième expérience**, on porte dans un ballon identique, à la même température, un nouveau mélange contenant une mole de chlorure d'hydrogène et une certaine quantité de matière de dioxygène.

Quelles doivent être les concentrations initiales en chlorure d'hydrogène et en dioxygène dans le mélange de départ pour qu'il se forme, à l'équilibre, deux fois plus de dichlore que dans l'expérience précédente?

---

### PROBLÈME 2 (25 points)

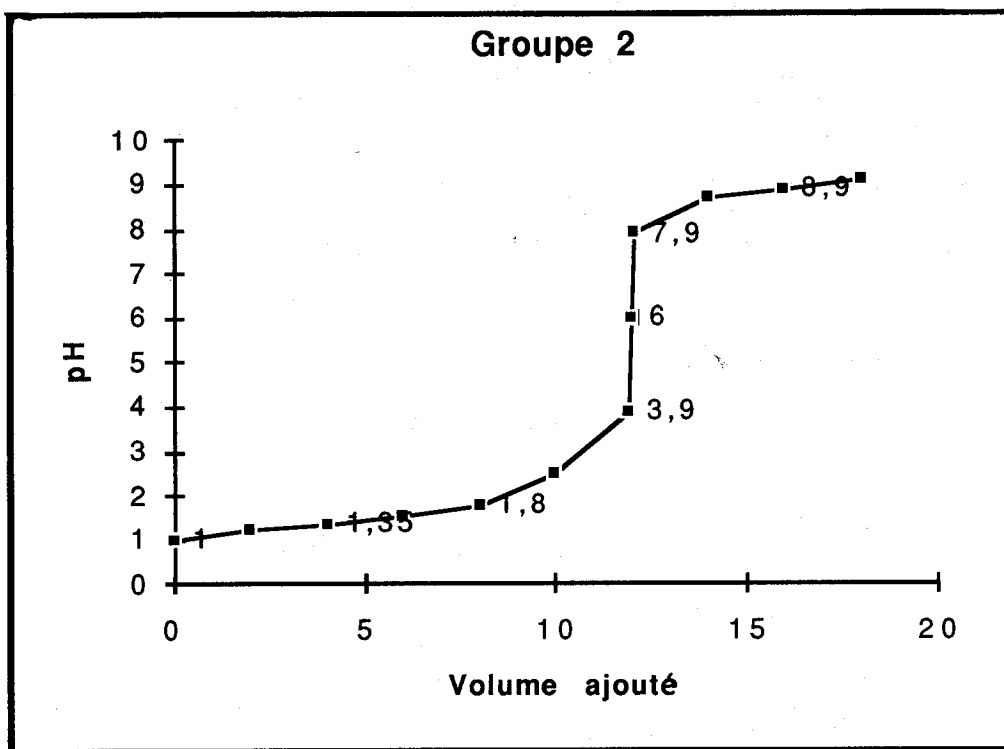
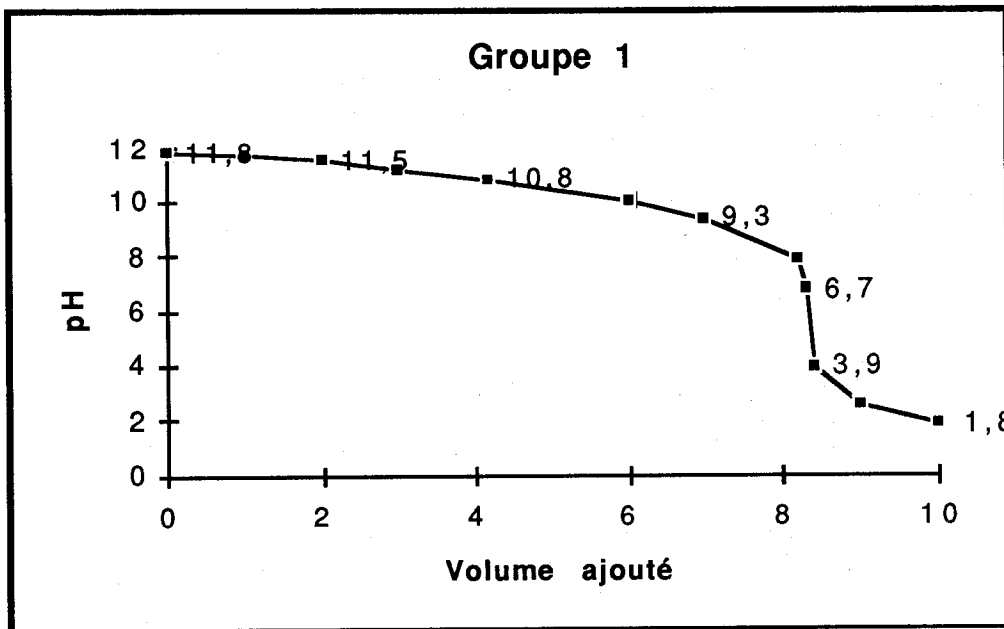
Un professeur demande à ses élèves de déterminer le  $pK_a$  du couple acide-base  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ .

Il met à leur disposition les solutions suivantes:

- une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique),  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ;
- une solution aqueuse d'éthylamine de concentration inconnue;
- des solutions diluées de différents indicateurs colorés de pH:
  - jaune d'alizarine R (rouge-jaune) 1,9 - 3,3
  - rouge de méthyle (rouge-jaune) 4,2 - 6,2
  - phénolphtaléine (incolore - rouge) 8,2 - 10
  - carmin d'indigo (bleu - jaune) 11,6 - 14

Le professeur demande en plus de verser progressivement l'une des solutions à 10 mL de l'autre solution et, à l'aide du pH-mètre, de suivre l'évolution du pH.

Vous trouverez ci-dessous les courbes "pH en fonction du volume de titrant ajouté" obtenues par deux groupes d'élèves.



- Ecrivez l'équation-bilan de la réaction de titrage.
- Pour les deux courbes, déterminez graphiquement le pH au point équivalent (ou point d'équivalence)
- Calculez la concentration de la solution aqueuse d'éthylamine.
- Quel est l'indicateur adapté à chaque titrage?

- e) De quelle(s) courbe(s) de titrage pouvez-vous déduire le  $pK_a$  du couple  $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$  ?  
Justifiez et indiquez la manière dont vous avez procédé pour obtenir le  $pK_a$
- f) Dans la courbe du groupe 2, au point caractérisé par un  $pH = 1,5$  pour un volume ajouté de 6 mL,  
    ) quelles sont les espèces chimiques présentes, outre l'eau, dans la solution?  
    ) parmi celles-ci, quelles sont les trois espèces chimiques majoritaires ?  
Calculez leur concentration.
- 

### PROBLÈME 3 (25 points)

Un hydrocarbure monoéthylénique **A** donne lieu aux réactions suivantes:

- 1) il réagit avec le bromure d'hydrogène pour donner un composé **B** qui contient 48,40 % de brome;
  - 2) par oxydation énergique avec le permanganate de potassium en milieu acide, une mole du composé **A** donne deux moles de la même substance **C**.
- a) Déterminez la formule moléculaire du composé **A**. Explicitez votre réponse.
- b) Indiquez deux formules semi-développées possibles que le composé **A**
- c) Ecrivez les équations correspondant aux réactions chimiques du composé **A** avec :  
    ) le bromure d'hydrogène;  
    ) le permanganate de potassium en milieu acide.
- d) Si la substance **C** est une cétone, que pouvez-vous conclure sur la formule de structure de **A** ?
- e) Donnez les noms des substances **A**, **B** et **C**.
- 

### PROBLÈME 4 (25 points)

Bore, azote, oxygène et xénon forment avec un élément X des composés binaires.

Le composé avec le bore contient 15,94 % de bore.

Celui avec l'azote contient 19,73 % d'azote, celui avec l'oxygène 29,63 % d'oxygène et celui avec le xénon 63,33 % de xénon.

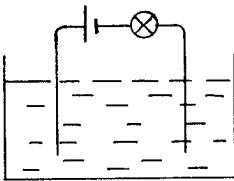
Les masses molaires des 4 composés binaires sont de 71,00; 54,00; 67,81 et 207,28  $g \cdot mol^{-1}$  mais on ne sait pas à quels composés correspondent les différentes masses molaires. Trouvez l'élément X et donnez les formules des 4 composés binaires.

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1993

## RÉPONSES ET COTATIONS

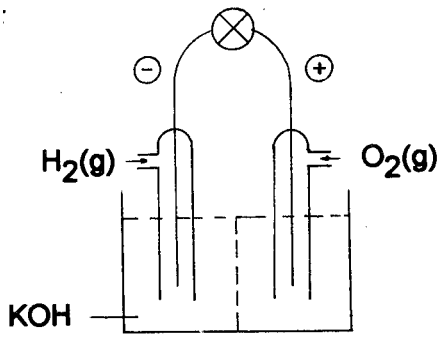
### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points : 100

	RÉPONSE(S) CORRECTE(S)	POINTS
1.	<p>a) HCl est une molécule polaire, vu la différence d'électronégativité entre Cl et H.</p> <p>- Dans l'eau, solvant polaire, HCl s'ionise (<math>\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-</math> ou <math>\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}^+</math>) de sorte que la solution conduit le courant.</p> <p>- Dans le solvant non polaire, HCl ne s'ionise pas; la solution ne conduit pas le courant.</p> <p>b) schéma de montage</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>  I générateur de courant</p> <p>⊗ ampoule ou ampèremètre</p>	<p>1,5</p> <p>1,5</p> <p>2</p>
2.	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math>\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{S}(=\text{O})_2\text{:}</math> </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{S}(=\text{O})_2\text{:}</math> </div> </div>	<p>2</p> <p>2</p>
3.	<p>Graphite, diamant et fullerène sont ■ des variétés allotropiques</p> <p>Le <b>fullerène</b> est soluble parce que :</p> <p>■ c) c'est la seule molécule à nombre limité d'atomes de carbone</p>	<p>3</p> <p>3</p>
4.	<p>a) Volume de CO<sub>2</sub>:</p> <p>- augmentation de masse des baleines: <math>5 \times 365 \times 75 = 136.875 \text{ kg}</math></p> <p>- masse de krill : <math>136.875 \times 10 = 1.368.750 \text{ kg}</math></p> <p>- masse de diatomées : <math>1.368.750 \times 10 = 13.687.500 \text{ kg}</math></p> <p>- masse(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) = 13.687.500 kg ou <b>1,36875. 10<sup>10</sup> g</b></p> <p>- <math>n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 1,36875. 10^{10} \text{g} / 180,1584 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 7,5977. 10^7 \text{mol}</math></p> <p>- <math>n(\text{CO}_2) = 7,5977. 10^7 \text{mol} \cdot 6 = \mathbf{4,558. 10^8 \text{ mol}}</math></p> <p>- <math>V(\text{CO}_2) = 4,558. 10^8 \text{ mol} \times 22,414 \text{ L/mol} = \mathbf{1,02. 10^{10} \text{ L.}}</math></p>	<p>2</p> <p>2</p> <p>2</p>

	<p><b>b) Masse maximale de <math>\text{NH}_4^+</math> :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>m(\text{N}) = 0,03 \times 9,1 \cdot 10^4 \times 10^3 \text{ g} = 2,73 \cdot 10^6 \text{ g}</math></li> <li>- <math>n(\text{N}) = n(\text{NH}_4^+) = 2,73 \cdot 10^6 \text{ g} / 14,007 \text{ g/mol}^{-1} = 1,945 \cdot 10^5 \text{ mol}</math></li> <li>- <math>m(\text{NH}_4^+) = 1,945 \cdot 10^5 \text{ mol} \times 18,039 \text{ g/mol} = 3,516 \cdot 10^6 \text{ g}</math>.</li> </ul>	4
5.	<p><input type="checkbox"/> a) <math>\text{P}_2\text{O}_5 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})</math></p> <p><input type="checkbox"/> b) <math>2 \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{l})</math></p> <p><input checked="" type="checkbox"/> c) <math>.. \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + .. \text{O}_2 (\text{g}) + .. \text{NaOH} (\text{aq})</math>  <math>.. \text{FeO}(\text{OH}) (\text{s}) + .. \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + .. \text{H}_2\text{O} (\text{l})</math></p> <p><input type="checkbox"/> d) <math>\text{BaCO}_3 (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{BaCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{g})</math></p> <p><input checked="" type="checkbox"/> e) <math>.. \text{CuSO}_4 (\text{aq}) + .. \text{HI} (\text{aq}) \rightarrow .. \text{CuI} (\text{s}) + .. \text{I}_2 (\text{aq}) + .. \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})</math></p> <p><input checked="" type="checkbox"/> f) <math>.. \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 (\text{aq}) + .. \text{I}_2 (\text{aq}) \rightarrow .. \text{NaI} (\text{aq}) + .. \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 (\text{aq})</math></p> <p>N.B. Les équations figurant à côté du sigle <input checked="" type="checkbox"/> ne sont pas équilibrées</p>	<p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p>



<p>6.</p>	<p>a) - la substance qui subit l'oxydation est <b>l'hydrogène</b>  L'équation de la réaction d'oxydation est <math>2 (\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^-)</math> ou  <math>2 (\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-)</math></p> <p>- la substance qui subit la réduction est <b>l'oxygène</b>  L'équation de la réaction de réduction est <math>\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}</math>  ou <math>\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-</math></p> <p>C'est donc <b>l'oxygène</b> qui est l'oxydant  et <b>l'hydrogène</b> qui est le réducteur.</p> <p>b) <i>Schéma de la pile à combustible</i></p>  <p><i>Signes des électrodes.  Sens de transfert des électrons</i></p> <p>c) <math>2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}</math></p>	<p>0,5 0,5</p> <p>0,5 0,5</p> <p>0,5 0,5</p> <p>1,5</p> <p>2x0,5 0,5</p> <p>1</p>
-----------	--	---

7.	a)	$3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$	1			
	b)	$4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$	2			
	c)	$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	1			
	d)	$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	2			
	e)	$\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$	2			
8.	a)	$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$	1			
	b)	- la vitesse augmente lorsque l'intensité lumineuse augmente; - la vitesse augmente lorsque la concentration initiale en $\text{CH}_4$ augmente.	2 2			
	c)	$v = - \frac{1,3 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ou $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	2			
9.	a)	$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] [\text{CH}_3\text{OH}]}$	2			
	b)	Calcul de la valeur de la constante d'équilibre $K_c$ .				
		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Au départ            0,05 mol            0,05 mol</p> <p>A l'équilibre        0,0166 mol    0,0166 mol            0,0334 mol            0,0334 mol</p>	2 2			
		$K_c = \frac{(0,0334)^2}{(0,0166)^2} = 4,048$	2			
10.			<b>réaction a)</b>	<b>réaction b)</b>	<b>réaction c)</b>	
	<b>Diminution de température</b>	Il y a déplacement en faveur de la réaction 1			<b>X</b>	1
		Il y a déplacement en faveur de la réaction 2	<b>X</b>	<b>X</b>		1
Il n'y a pas de déplacement					1	

			réaction a)	réaction b)	réaction c)	
	<b>Augmentation de pression</b>	Il y a déplacement en faveur de la réaction 1	X			1
		Il y a déplacement en faveur de la réaction 2		X		1
		Il n'y a pas déplacement .			X	1
11.	<i>Substance la moins soluble</i> <b>CaCO<sub>3</sub></b>		<i>Substance la plus soluble</i> <b>CaSO<sub>4</sub></b>		<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b> 6	
12.	■ d) 1,58.10 <sup>-5</sup>					5

(2 pts par composé pour 5 des composés du tableau suivant si les toutes les caractéristiques données sont correctes )

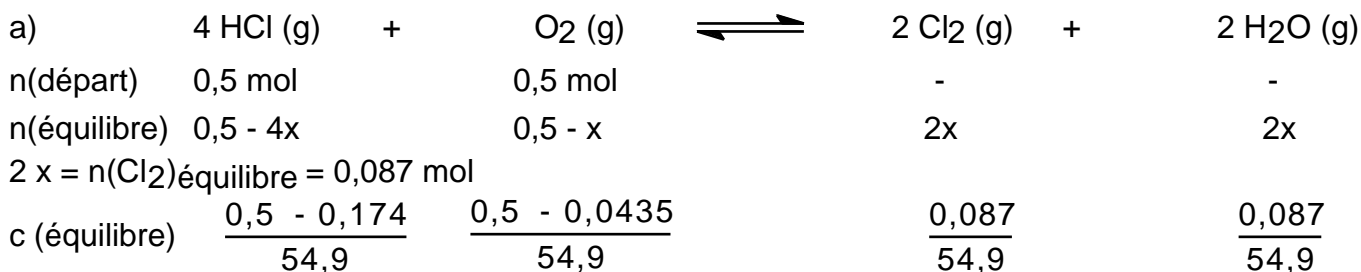
13.	Formule moléculaire	Formule semi-développée plane	Fonction chimique	Nom officiel	2x5
	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$	<b>aldéhyde</b>	<b>propanal</b>	
	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b>	$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	<b>cétone</b>	<b>propanone</b>	
	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O</b>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OH	<b>alcool</b>	<b>propan-1-ol</b> ou <b>1-propanol</b>	
	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$	<b>acide</b>	<b>acide propanoïque</b>	
	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>	$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3$	<b>ester</b>	<b>éthanoate de méthyle</b>	
	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O</b>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	<b>étheroxyde</b>	<b>méthoxyéthane</b>	
	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O</b>	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	<b>alcool</b>	<b>propan-2-ol</b> ou <b>2-propanol</b>	
14.	A = HBr B = CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub> C = KMnO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (en milieu acide) ou <b>[O]</b> ou oxydant				2 2 1

15.	<p><b>Formule: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b></p> <p><i>Justification :</i> masse volumique = PM/RT  <math>M = 2,505 \times 0,082 \times 273 / 1 = 56,076 \text{ g.mol}^{-1}</math>  <math>M(\text{C}_2\text{H}_2n) = 56,076 \text{ g.mol}^{-1};</math>  <math>n(12,011 + 2 \times 1,008) = 56,076</math> d'où <math>n = 56,076/14,027 = 4</math> d'où la formule C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.</p> <p><b>Formules semi-développées planes de 3 isomères:</b></p> <p>H<sub>2</sub>C = CH - CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>      H<sub>3</sub>C-CH = CH-CH<sub>3</sub></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>On peut admettre les isomères cis-trans s'ils sont corrects.</p> <p>De plus, l'hydrocarbure peut présenter les types d'isomérisation suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ a) squelette carboné (ramification)</li> <li>■ b) position de la double liaison</li> <li>■ c) cis-trans ou Z-E</li> </ul>	1 3 3
-----	--	-------------

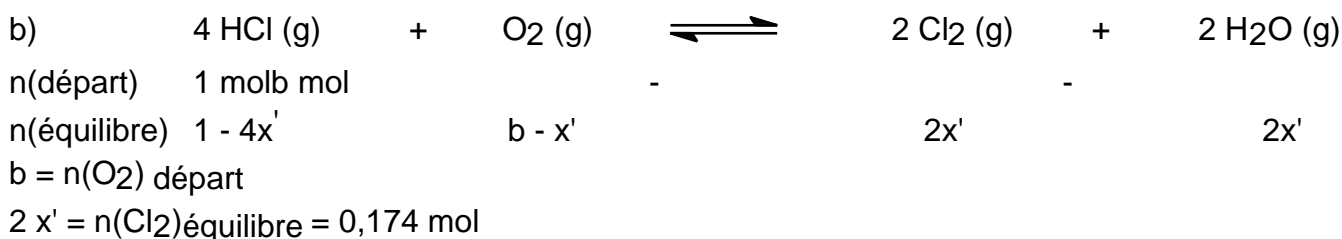
## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

Total des points : 100

### PROBLÈME 1 (25 points)



$$K_C = \frac{[\text{Cl}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]} = \frac{(0,087)^4 \cdot 54,9}{(0,326)^4 \cdot 0,4565} = 0,61 \text{ (mol/L)}^{-1}$$



$$K_C = \frac{[\text{Cl}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{HCl}]^4 [\text{O}_2]} = 0,61 \text{ (mol/L)}^{-1} = \frac{(0,174)^4 \cdot 54,9}{(0,652)^4 \cdot (b - 0,087)}$$

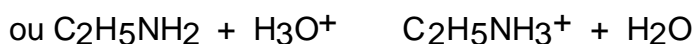
b = 0,534 mol.

Concentrations initiales :  $c(\text{HCl}) = \frac{1}{54,9} = 0,0182 \text{ mol/L}$

$$c(\text{O}_2) = \frac{0,5435}{54,9} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

N.B. Avec l'équation  $2 \text{HCl (g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \text{(g)} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $K'_C = 0,781 \text{ (mol/L)}^{-1/2}$

### PROBLÈME 2 (25 points)



b) pH = 6 (pour les 2 groupes)

$$\text{c) Groupe 1 } c_{\text{base}} = \frac{0,1 \text{ mol.L}^{-1} \times 8,3 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,083 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Groupe 2 } c_{\text{base}} = \frac{0,1 \text{ mol.L}^{-1} \times 10 \text{ mL}}{12 \text{ mL}} = 0,083 \text{ mol.L}^{-1}$$

d) Indicateur : rouge de méthyle (zone de virage = 4,2-6,2)

e) A partir de la courbe du groupe 1

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{ pK}_a + 1/2 \log c_b$$

$$11,8 = 7 + 1/2 \text{ pK}_a + 1/2 \log 0,083$$

$$\text{pK}_a = 10,68$$

- à partir du graphique :  $\text{pK}_a = 10,8$

f) Au pH = 1,5, le volume total est de 10 mL + 6 mL = 16 mL.

Espèces présentes autres que l'eau :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$

$$\begin{aligned} \text{Espèces majoritaires} \quad & \left[ \text{H}_3\text{O}^+ \right] = 0,0316 \text{ mol.L}^{-1} \\ & \left[ \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \right] = 0,0312 \text{ mol.L}^{-1} \\ & \left[ \text{Cl}^- \right] = 0,0625 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

N.B. On accepte une erreur de 2 à 3 %

---

### PROBLÈME 3 (25 points)

a) Soit  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  la formule de l'hydrocarbure monoéthylénique.



$$\% \text{ Br} = \frac{m(\text{Br}) \times 100}{m(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br})} = \frac{M(\text{Br}) \times 100}{M(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br})}$$

$$48,40 = \frac{79,904 \times 100}{n(12,011 + 2,016) + 1,008 + 79,904}$$

$$n(12,011 + 2,016) + 1,008 + 79,904 = \frac{79,904 \times 100}{48,40}$$

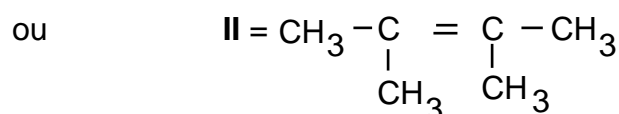
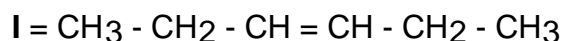
$$n = \left( \frac{79,904 \times 100}{48,40} - 1,008 - 79,904 \right) : (12,011 + 2,016)$$

$$= \frac{165,091 - 1,008 - 79,904}{12,011 + 2,016} = \frac{84,179}{14,027} = 6$$

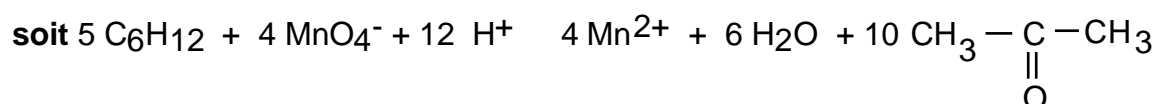
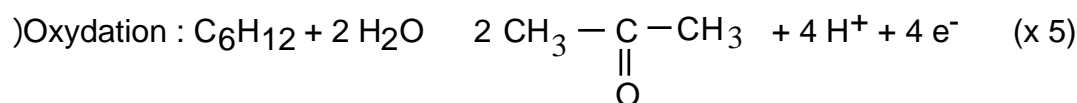
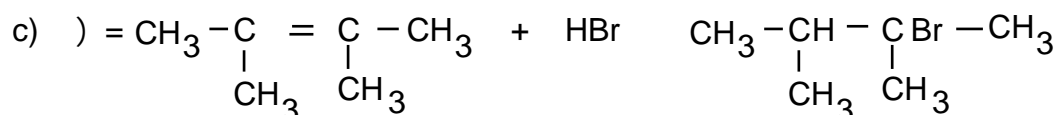
La formule moléculaire est C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

b) L'oxydation donne 2 moles de la même substance; la double liaison doit donc être située entre les atomes de carbone 3 et 4.

Les formules semi-développées possibles sont :



Comme le produit d'oxydation est une cétone, c'est II la formule correcte.



d) La formule de structure de **A** est II

e) **A** = 2,3-diméthylbut-2-ène

**B** = 2-bromo-2,3-diméthylbutane

**C** = propanone (acétone)

#### PROBLÈME 4 (25 points)

La résolution est basée sur le fait qu'il n'y a que des nombres entiers de moles d'atomes de X dans les composés.

Soit M, la masse molaire d'un composé. D'une manière générale,  $n = \frac{m}{M}$

En appliquant cette formule pour trouver la quantité de matière (nombre de moles) d'un élément dans 100 g de composé, on obtient :

$$n_B = \frac{15,94 \times M(BX_n)}{10,81 \times 100}$$

$$\text{ou } M(BX_n) = \frac{10,81 \times 100}{15,94} = 67,82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

La masse molaire de X (ou un multiple) vaut :  $67,82 - 10,81 = 57,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$$M(NX_m) = \frac{14,007 \times 100}{19,73} = 70,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

La masse molaire de X (ou un multiple) vaut :  $70,99 - 14,007 = 56,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$$M(OX_p) = \frac{15,9994 \times 100}{29,63} = 54,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

La masse molaire de X (ou un multiple) vaut :  $54,0 - 16,0 = 38,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$$M(XeX_q) = \frac{131,29 \times 100}{63,33} = 207,31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

La masse molaire de X (ou un multiple) vaut :  $207,31 - 131,29 = 76,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

La masse molaire de X est un diviseur de 38,0, 57,01 et 76,02 soit 19, ce qui correspond à la masse molaire du fluor.

X est le fluor.

Les formules des composés sont  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{OF}_2$ , et  $\text{XeF}_4$ .

N.B. Il y a d'autres manières de résoudre le problème.



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1994

par R. CAHAY, P. ADAM-MESTREZ, H. GUILLAUME-BRICHARD, G. KROONEN-JENNES, R. MOUTON-LEJEUNE et J.C. WEHREN.\*

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

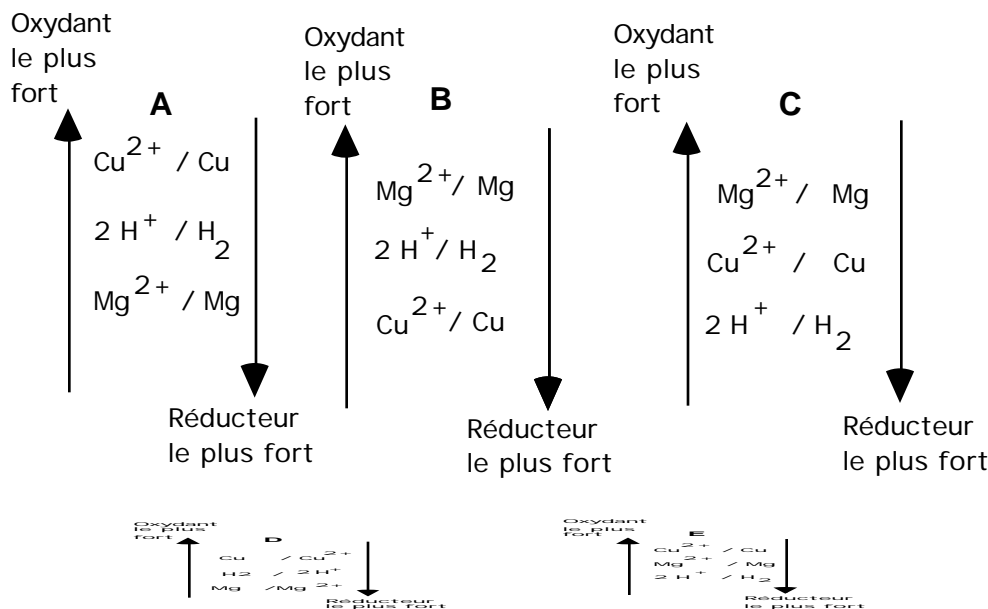
#### QUESTION A1. (REDOX) ( 5 points)

Les scientifiques ont toujours cherché à classer; ce type de démarche n'est pas étranger aux chimistes non plus.

Ainsi, pour classer le couple d'oxydoréduction  $Mg^{2+}/Mg$ , on réalise les 3 expériences suivantes:

- Une solution aqueuse bleue d'un sel de cuivre(II) est décolorée par le magnésium métallique en poudre.
- En milieu acide chlorhydrique (ou solution aqueuse de chlorure d'hydrogène), le magnésium métallique donne lieu à un dégagement de dihydrogène.
- En milieu acide chlorhydrique (ou solution aqueuse de chlorure d'hydrogène), le cuivre ne donne lieu à aucune réaction.

Parmi les classements ci-après, quel est celui qui est en accord avec les expériences?



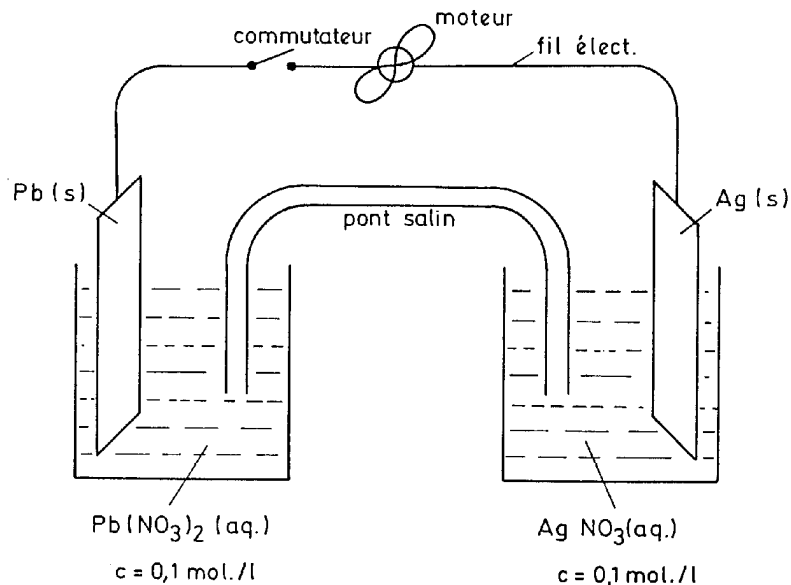
(5 pts) Entourez la lettre correspondant au bon classement : **A B C D E**

\* Nous remercions vivement R.HULS et Jacques FURNEMONT pour leurs suggestions dans la formulation des questions.

**QUESTION A2. (REDOX) (10 points)**

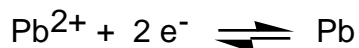
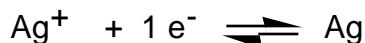
Le chimiste se préoccupe non seulement des transformations de matière mais aussi des phénomènes énergétiques liés aux réactions chimiques. Un chapitre qui intéresse beaucoup certains chimistes concerne les réactions électrochimiques et les piles électriques.

Un chimiste disposant de lames métalliques d'argent et de plomb et de solutions de sels solubles de ces métaux veut expérimenter une pile électrique et réalise le montage ci-après :



Il relève aussi dans la table des potentiels d'oxydoréduction, le classement des couples

**Oxydant le plus fort**



**Réducteur le plus fort**

Entourez la case correspondant à la bonne réponse pour chacune des propositions a) b) c).

(2 pts) **a)** Lorsqu'on ferme le commutateur, à quelle électrode se produit l'oxydation ?

<b>Ag</b>	<b>Pb</b>
-----------	-----------

(2 pts) **b)** Dans quel sens les électrons circulent-ils dans le circuit extérieur ?

<b>De Ag vers Pb</b>	<b>Du Pb vers Ag</b>
----------------------	----------------------

(2 pts) **c)** Quand la pile aura fonctionné pendant un certain temps, quelle lame métallique accusera une augmentation de masse ?

<b>Ag</b>	<b>Pb</b>
-----------	-----------

(2 pts) **d)** De quelle masse théorique aura varié la lame de plomb? (Indiquez la réponse dans le cadre prévu)

--

(2 pts) e) Si on ajoute 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ( $c = 2 \text{ mol/L}$ ) au compartiment qui contient les ions  $\text{Ag}^+$ , la différence de potentiel de la pile :

va diminuer

va augmente

restera la même.

Cochez la case correspondant à la proposition correcte.

## QUESTIONNAIRE B = choix "pH"

### QUESTION B1. (pH). (10 points)

Les acides sont des substances que l'on rencontre aussi bien en chimie organique qu'en chimie inorganique (minérale).

Pour comparer les propriétés d'un acide organique et d'un acide inorganique, un étudiant place

- dans un bécher, 150 mL d'une solution aqueuse **A** d'acide propanoïque ( $c = 10^{-2} \text{ mol/L}$ )

- dans un autre bécher, 150 mL d'une solution aqueuse **B** d'acide nitrique (nitrate d'hydrogène  $c = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ).

a) La solution qui a le pH le plus bas est :

la solution A

la solution B

(2 pts) Entourez la bonne réponse

b) En utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ( $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ), il faudra, pour neutraliser complètement chacune des solutions acides :

..... mL

pour neutraliser la solution A

..... mL

pour neutraliser la solution B

(2x2 pts) Notez la réponse dans la case prévue à cet effet.

c) Lorsque la neutralisation complète de la solution acide par la solution de KOH est réalisée,

la solution A aura un pH

< 7

= 7

> 7

la solution B aura un pH

< 7

= 7

> 7

(2x2 pts) Entourez les bonnes réponses

### QUESTION B2. (pH). (5 points)

A 100 mL de chacune des solutions aqueuses indiquées ci-dessous, on ajoute 100 mL d'eau pure.

Comment variera le pH de chacune de ces solutions ?

a) KBr ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	le pH augmentera	le pH diminuera	le pH ne changera pas
b) $\text{NH}_4\text{Cl}$ ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	le pH augmentera	le pH diminuera	le pH ne changera pas
c) KOH ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	le pH augmentera	le pH diminuera	le pH ne changera pas
d) Aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	le pH augmentera	le pH diminuera	le pH ne changera pas
e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ( $c = 10^{-2}$ mol/L) et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	le pH augmentera	le pH diminuera	le pH ne changera pas

(1 pt par bonne réponse) Entourez les bonnes réponses.

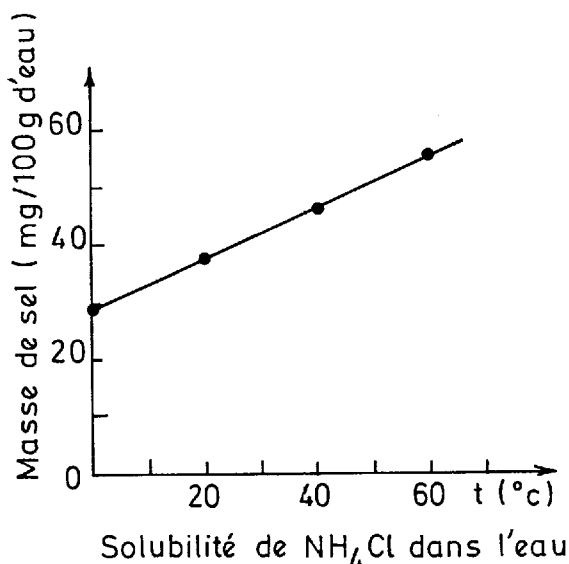
### QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

#### 1. (5 points)

Le chlorure d'ammonium est un sous-produit obtenu dans la fabrication du carbonate de sodium par le procédé Solvay. C'est un sel dont la solubilité varie avec la température comme le montre le graphique ci-dessous.

Si une solution aqueuse de chlorure d'ammonium contient déjà 50 g de sel dans 1000 g d'eau pure, quelle masse de chlorure d'ammonium peut-on ajouter avant que la solution ne soit saturée à 60 °C ?

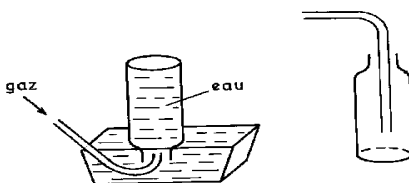
- a) 0 g
- b) 50 g
- c) 250 g
- d) 400 g
- e) 500 g
- f) 550 g



Noircissez la case correspondant à la bonne réponse (5 points)

## 2. (5 points)

Un chimiste envisage de recueillir des gaz au moyen des deux dispositifs suivants :



1

2

Il note dans le tableau ci-après quelques données concernant les 4 gaz qu'il désire recueillir.

	<b>MASSE VOLUMIQUE</b>	<b>SOLUBILITÉ DANS L'EAU</b>
Ammoniac	0,771 g/L	89,9 g/ 100 mL
Dihydrogène	0,0899 g/L	0,00019 g/ 100 mL
Chlorure d'hydrogène	1,639 g/L	82,3 g/ 100 mL
Dioxyde de carbone	1,977 g/L	0,348 g/ 100 mL
Air	1,293 g/L	

Quels sont les gaz que le chimiste peut recueillir ?

a) avec le montage 1

<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>HCl</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
-----------------------	----------------------	------------	-----------------------

b) avec le montage 2

<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>HCl</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
-----------------------	----------------------	------------	-----------------------

c) avec aucun des 2 montages

<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>HCl</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
-----------------------	----------------------	------------	-----------------------

Entourez les bonnes réponses (On retire 1 point par mauvaise réponse)

### 3. (5 points)

A partir des renseignements expérimentaux suivants, identifiez la famille chimique impliquée et l'élément dont il est question :

- L'élément A possède l'électronégativité la plus élevée de sa période.
- Le corps simple correspondant à cet élément A est un gaz jaune-vert à température ambiante et sous la pression atmosphérique normale.
- Ce dernier réagit violemment avec le corps simple de nombre atomique 11 pour former un solide ionique utilisé comme condiment.
- des composés de cet élément ont des propriétés oxydantes; on s'en sert notamment pour assainir l'eau.

Indiquez vos réponses dans les espaces prévus ci-dessous

(3 pts) 1) La famille à laquelle appartient l'élément A est la famille des.....

(2 pts) 2) l'élément A est : .....

---

### 4. (5 points)

Le chimiste se base notamment sur la formation de précipités et la couleur de ces derniers pour rechercher la présence de certains ions en solution aqueuse.

Soit 5 tubes à essais contenant chacun une solution aqueuse d'un des composés suivants :  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  et  $\text{KCl}$ .

On fait ensuite réagir 2 à 2 ces solutions.

Seuls sont peu solubles :

- le chlorure d'argent qui forme un précipité blanc;
- le chromate d'argent qui forme un précipité brun-rouge;
- le chromate de baryum qui forme un précipité jaune.

Complétez le tableau ci-dessous ; s'il y a formation d'un un précipité, indiquez la couleur et la formule de ce dernier dans la case appropriée du tableau.

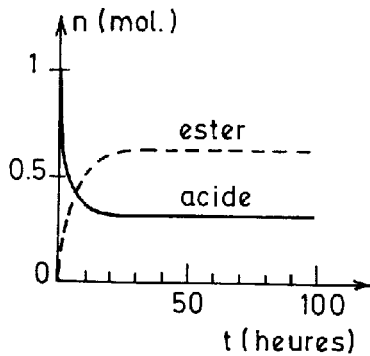
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{BaCl}_2$	$\text{AgNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	$\text{KCl}$
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$					
$\text{BaCl}_2$					
$\text{AgNO}_3$					
$\text{Na}_2\text{CrO}_4$					
$\text{KCl}$					

0,5 point par case bien remplie (couleur et formule correctes dans la bonne case)

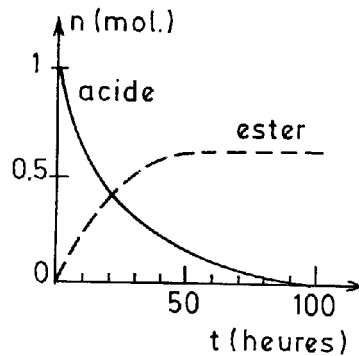
## 7. (5 points)

Les esters organiques sont souvent des substances à odeur agréable. Leur préparation au départ d'un acide et d'un alcool s'appelle une réaction d'estérification.

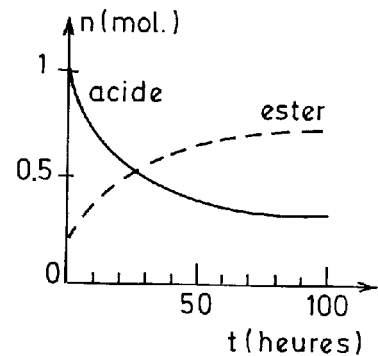
a) Parmi les graphiques suivants, quel est celui (quels sont ceux) qui représente(nt) l'évolution des quantités de matière (nombres de moles) d'acide et d'ester au cours du temps, si on part de quantités équimolaires d'acide et d'alcool?



A



B



C

(2 pts) Entourez la (les) bonne(s) réponse(s) :

b) L'équilibre est atteint après :

5 heures	25 heures	60 heures	100 heures
----------	-----------	-----------	------------

(1 pt) Entourez la (les) bonne(s) réponse(s).

c) Dans le(s) graphique(s) correct(s), le point X situé à l'intersection des 2 courbes correspond à l'instant t où :

- les 2 quantités de matière d'acide et d'ester sont égales
- l'équilibre est atteint
- où les vitesses des réactions d'estérification et d'hydrolyse (réaction inverse de l'estérification) sont égales.

(2 pts) Noircissez la case correspondant à la bonne réponse.

## 10. (5 points)

La réaction de préparation industrielle de l'ammoniac gazeux peut être représentée par l'équation chimique suivante:



Cette réaction est limitée à un équilibre chimique.

Pour chacune des affirmations suivantes, indiquez si la proposition est **vraie** ou **fausse**, en noircissant la case adéquate.

**Vrai**

**Faux**

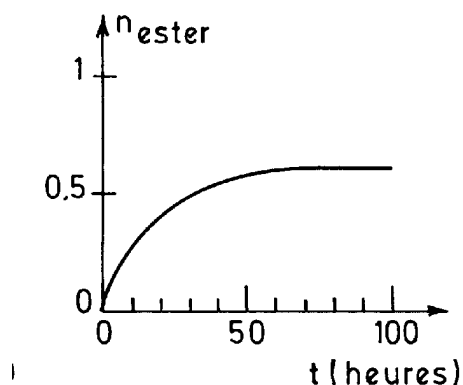
- |                          |                          |  |
|--------------------------|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Une augmentation de la pression totale du système augmente le rendement en ammoniac.                   |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Une diminution de la pression partielle en diazote augmente le rendement en ammoniac.                  |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Une augmentation de la température du système diminue le rendement en ammoniac.                        |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | Une augmentation de la quantité de catalyseur augmente le rendement en ammoniac.                       |
| <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | On peut augmenter le rendement en ammoniac en soutirant ce dernier au fur et à mesure de sa formation. |

Noircissez la case correspondant à la bonne réponse (1 pt par bonne réponse)

---

### 11. (5 points)

A 100 °C, un mélange d'une mole d'acide éthanóique et d'une mole de pentan-1-ol se transforme progressivement en méthanoate de pentyle et en eau.  
Le graphique ci-dessous montre l'évolution de la réaction au cours du temps en l'absence de catalyseur.



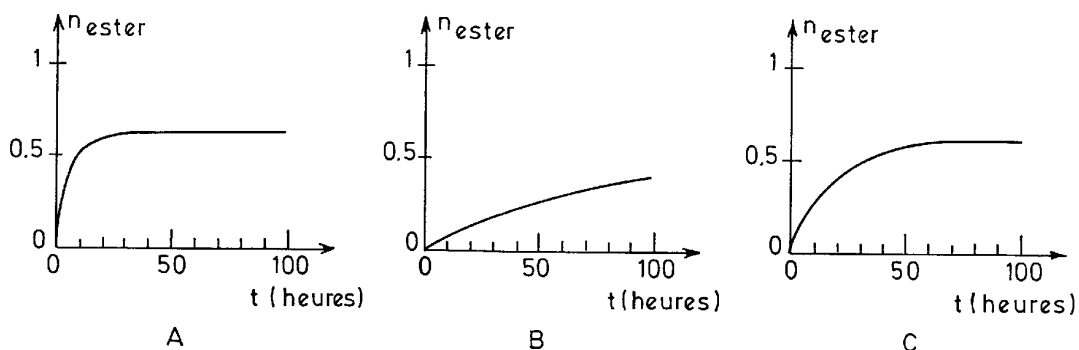
(1 pt) a) Ecrivez l'équation correspondant à la réaction :

b) La réaction est complète	<b>Vrai</b>	<b>Faux</b>
-----------------------------	-------------	-------------

(1 pt) Entourez la bonne réponse

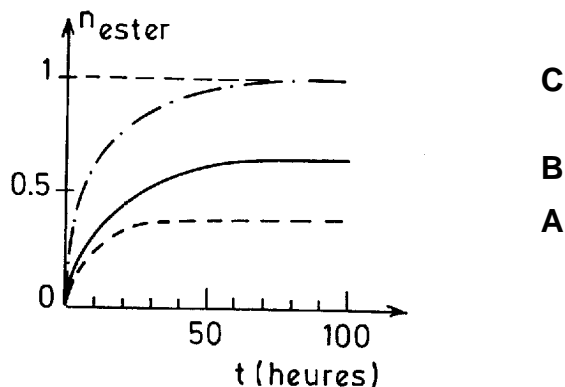
c) On répète la même expérience, à la même température, en présence d'un catalyseur positif. Quel est le graphique ci-dessous qui représente le mieux l'évolution de la réaction au cours du temps ?





(1,5 pt) Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

d) Grâce à un agent hygroscopique, on retire l'eau au fur et à mesure de sa formation. Quelle est la courbe ci-dessous qui représente la nouvelle évolution du nombre de moles d'ester au cours du temps ?

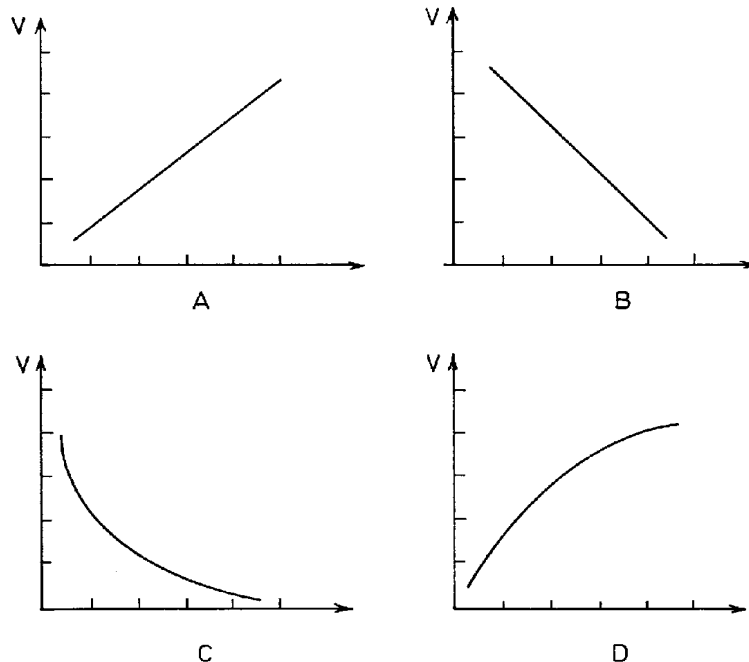


(1,5 pt) Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse.

## 12. (5 points)

Lorsqu'on envoie un ballon sonde à paroi souple dans l'atmosphère, son volume varie en fonction de l'altitude. Cette variation provient, d'une part, de la diminution de la température et, d'autre part, de la diminution de la pression atmosphérique. Il est évidemment important de savoir comment varie le volume du ballon.

Vous trouvez ci-après une série de graphiques.



On considérera que le gaz se comporte comme un gaz parfait.

a) - Le graphique qui correspond à la variation du volume en fonction de la température absolue, à pression constante est :

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
----------	----------	----------	----------

b) - Le graphique qui correspond à la variation du volume en fonction de la pression, à température constante est :

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
----------	----------	----------	----------

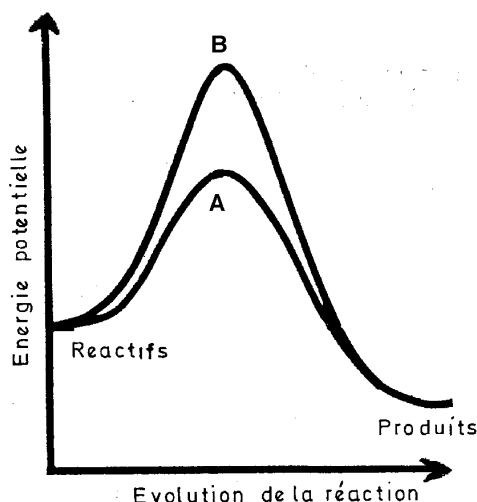
(5 pts par bonne réponse) Entourez les bonnes réponses.

### (5 points) QUESTION 13

Vous trouverez ci-après les courbes A et B donnant la variation de l'énergie potentielle d'un système au cours d'une réaction réalisée, à la même température

A) en présence d'un catalyseur positif

B) en l'absence de catalyseur.



Sachant que **l'énergie d'activation (de seuil)** est l'énergie potentielle minimale que le système doit avoir pour réagir, on peut dire que:

a) la réaction <b>la plus rapide</b> correspond au graphique	<b>A</b>	<b>B</b>
--	----------	----------

(2 pts) Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse

b) la réaction avec catalyseur correspond à la courbe	<b>A</b>	<b>B</b>
---	----------	----------

(1 pt) Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse.

c) la réaction est	<b>endothermique</b>	<b>exothermique</b>
--------------------	----------------------	---------------------

(2 pts) Entourez la bonne réponse.

#### 14. (5 points)

Le gaz hilarant (hémioxyde d'azote ou monoxyde de diazote),  $N_2O$ , peut être préparé par chauffage prudent du nitrate d'ammonium.

L'équation (non équilibrée, non pondérée) est :



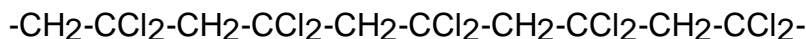
Quelle masse de  $N_2O$  obtient-on par décomposition de 8,00 g de nitrate d'ammonium solide?

- a) 44,01 g     b) 0,10 mol     c) 4,40 g     d) 8,00 g     e) 4,40 mol

(5 pts) Noircissez la case correspondant à la bonne réponse.

### 15. (5 points)

Le saran est un polymère utilisé pour l'emballage de la nourriture.  
Sachant que la formule du polymère est :



déterminez la formule du monomère et donnez son nom.

(3 pts) La formule du monomère est :

(2pts) Le nom de ce dernier dans la nomenclature officielle est :

### 16. (6 points)

A la formule moléculaire  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  correspondent trois isomères saturés non cycliques.  
Chacun de ces composés ne comporte qu'un seul groupe fonctionnel.  
Pour chacun de ces isomères, écrivez:

- la formule semi-développée plane; (1 pt par formule correcte)
- le nom et la formule de la fonction chimique présente; (0,5 pt par fonction correcte)
- le nom du composé dans la nomenclature officielle. (0,5 pt par nom correct)

Notez vos réponses dans le tableau ci-dessous

Formule semi-développée plane	Fonction chimique	Nom officiel

### 17. (4 points)

Les alcènes constituent les composés de base de nombreuses synthèses organiques.  
Dans l'enchaînement des réactions suivantes, identifiez les substances **A**, **B**, **C** et **D**.

- propène +  $\text{HCl}$                       **A**
- A** +  $\text{KOH (aq)}$                       **B** +  $\text{KCl}$   
(+  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ )
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$                       **C**
- B** + **C**  $\rightleftharpoons$  **D** + eau

(1 pt par bonne réponse) Indiquez les formules semi-développées planes de **A**, **B**, **C** et **D**

**A** :

**B** :

**C** :

**D** :

### 18. (5 points)

Un hydrocarbure qu'il faut identifier répond à la formule moléculaire  $C_7H_{14}$ .

Il réagit avec le dibrome pour donner le dérivé  $C_7H_{14}Br_2$ .

D'autre part, l'oxydation énergique du composé  $C_7H_{14}$  par le permanganate de potassium en milieu acide conduit à la formation simultanée d'acide propanoïque et de butanone.

Ecrivez la formule semi-développée plane et le nom du composé  $C_7H_{14}$ .

(3 pts) Formule semi-développée :

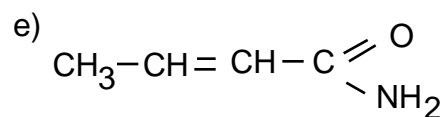
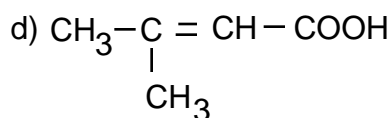
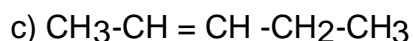
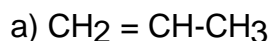
(2 pts) Nom officiel :

### 19. (5 points)

Pour chacun des composés suivants, indiquez s'il est vrai ou faux qu'il peut présenter une isomérisation cis-trans (ou Z-E).

Vrai

Faux



Noircissez les cases correspondant aux bonnes réponses (1 pt par bonne réponse)

### 20. (4 points)

Rendez à chacun des composés organiques **A**, **B**, **C** et **D** sa température d'ébullition

<b>A</b> = $C_2H_6$	1) $t_{éb.} = - 88,5 \text{ } ^\circ C$
<b>B</b> = $C_2H_5OH$	2) $t_{éb.} = 78,5 \text{ } ^\circ C$
<b>C</b> = $C_2H_5Br$	3) $t_{éb.} = 118,5 \text{ } ^\circ C$
<b>D</b> = $CH_3COOH$	4) $t_{éb.} = 38,4 \text{ } ^\circ C$

(1 pt par bonne réponse) Complétez le tableau ci-dessous

Composé	Température d'ébullition (°C)
A	
B	
C	
D	

---

**21. (6 points)**

La combustion du charbon dans les centrales thermiques entraîne souvent la production de dioxyde de soufre à partir des impuretés du charbon contenant l'élément soufre.

Pour éviter les émanations de dioxyde de soufre, du carbonate de calcium peut être mélangé au charbon avant combustion. Les produits chimiques qui se forment dans la chambre de combustion comprennent alors notamment du sulfate de calcium.

Les équations-bilans logiques( non équilibrées, non pondérées) qui pourraient avoir lieu sont :



(1,5 pt par bonne réponse) Rendez à chaque lettre la formule du composé correspondant

**A =**

**B =**

**C =**

**D =**

---

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (25 points)

On fournit à un chimiste une solution aqueuse contenant à la fois 0,1 mol/L d'ions  $\text{Ba}^{2+}$  et 0,1 mol/L d'ions  $\text{Ag}^+$ ; on lui demande s'il est possible de séparer rapidement les deux espèces d'ions.

Les produits de solubilité ( $K_{PS}$ ) du sulfate de baryum et du sulfate d'argent(I) sont respectivement de  $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$  et  $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)}^3$ .

L'acide sulfurique est un acide fort par sa première acidité mais moins fort par sa seconde acidité ( $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ).

On ajoute progressivement une solution aqueuse de sulfate de sodium à la solution contenant à la fois 0,1 mol/L d'ions  $\text{Ba}^{2+}$  et 0,1 mol/L d'ions  $\text{Ag}^+$  (Négligez la formation d'ions  $\text{HSO}_4^-$  dans les points a et b).

a) Lequel des 2 sulfates précipite en premier lieu ?

Calculez la concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  lorsque le premier sel précipite.

b) Quelles sont les concentrations en ions  $\text{Na}^+$  et en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  quand le deuxième sel commence à précipiter.

S'agit-il d'une méthode adéquate pour séparer les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et les ions  $\text{Ag}^+$ ? (Cela signifie qu'il doit rester en solution moins de  $10^{-5} \text{ mol}$  d'une espèce d'ions par litre de solution lorsque l'autre sulfate commence à précipiter.)

c) Calculez la solubilité du sulfate de baryum dans une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ( $c = 0,02 \text{ mol/L}$ ).

Cette solubilité doit-elle être plus grande, égale ou plus petite que la solubilité du sulfate de baryum dans l'eau pure? Justifiez brièvement.

### PROBLÈME 2 (25 points)

Deux bonbonnes de gaz B50, une de dioxygène ( $\text{O}_2$ ) et l'autre de diazote ( $\text{N}_2$ ) ont perdu, sur leur ogive, les couleurs qui permettent de les reconnaître (blanc pour le dioxygène et noir pour le diazote). Il est également impossible de lire les indications gravées.

Un technicien astucieux décide d'identifier les bonbonnes sans les ouvrir.

Pour cela, il mesure les masses des bonbonnes sur un pèse-personne électronique (précision 0,1 kg).

A la température ordinaire ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ),

- la masse de la bonbonne **B<sub>1</sub>** est de 77,0 kg et la pression lue sur le manomètre est de

189 atm\*.

- la masse de l'autre bonbonne **B<sub>2</sub>** est de 76,0 kg et la pression lue sur le manomètre est de 150 atm\*.

On ne connaît pas la tare des bonbonnes mais on suppose qu'elle est la même pour les deux bonbonnes.

Sachant que les bonbonnes B50 ont une capacité de 50 litres, rendez à chaque bonbonne **B<sub>1</sub>** et **B<sub>2</sub>** le gaz qu'elle contient.

---

### PROBLÈME 3 (25 points)

Un chimiste a préparé un monoacide organique **A** et désire en connaître la formule moléculaire. Pour cela, il réalise quelques expériences :

- 430 mg de ce monoacide **A** sont exactement neutralisés par 50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ).
- Une mole de ce composé **A** fixe une mole de dibrome .
- Le monoacide **A** contient 6,98 % en masse d'hydrogène.

a) Quelles sont les formules possibles pour le composé **A** ?

b) Sachant que le composé **A** présente une isomérisation cis-trans (Z-E), écrivez les formules développées correspondant à ces isomères.

---

### PROBLÈME 4 (25 points)

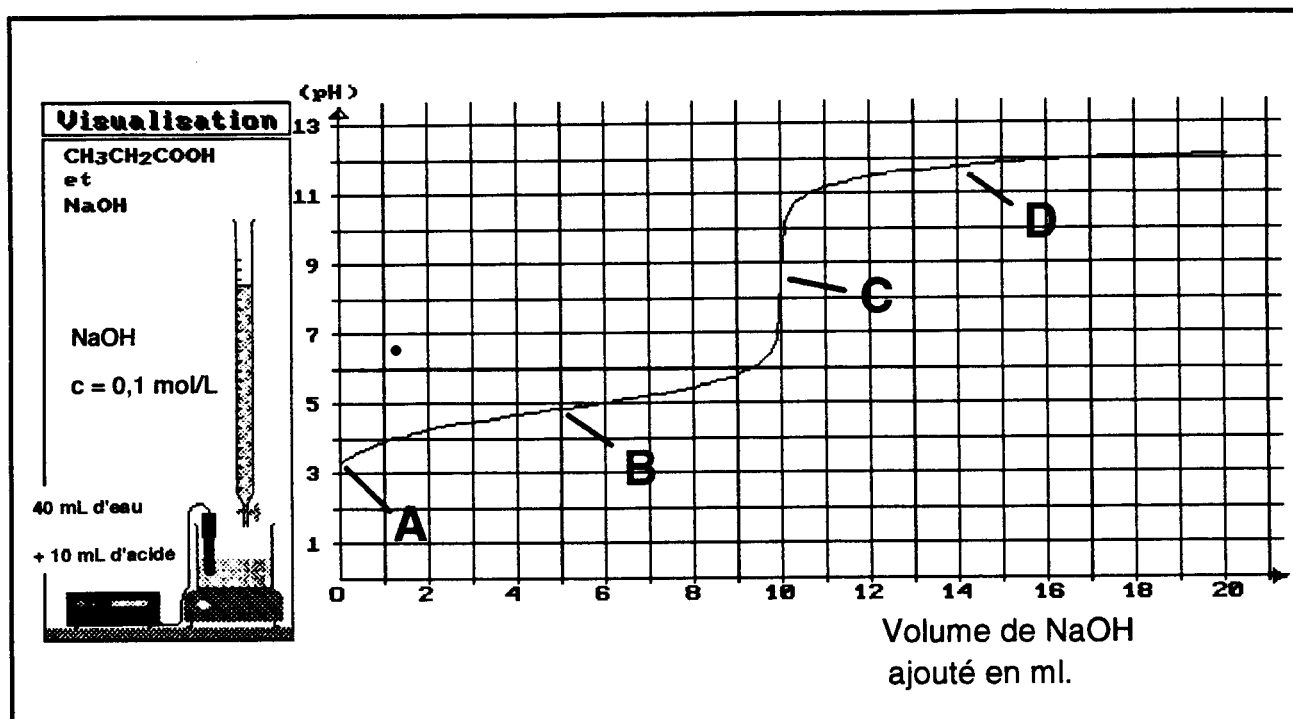
Vous disposez d'un flacon contenant une solution aqueuse d'acide propanoïque de concentration inconnue. Vous prélevez 10 mL de cette solution et vous les versez dans un bécher de 250 mL. Vous y ajoutez 40 mL d'eau désionisée et une électrode de mesure de pH. Vous en effectuez ensuite le dosage pH-métrique au moyen d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $c = 0,10 \text{ mol/L}$ ).

Vous obtenez la courbe expérimentale suivante.

---

\* 1 atm = 101.325 Pa





Données complémentaires :

● Concernant le pH:

Acide fort	$\text{pH} = -\log c_a$	Base forte	$\text{pH} = 14 + \log c_b$
Acide faible	$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log c_a)$	Base faible	$\text{pH} = 7 + 1/2\text{pK}_a + 1/2 \log c_b$
Tampon	$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (c_b/c_a)$	$\text{pK}_a$ de l'acide propanoïque	4,87

● Concernant les indicateurs colorés:

INDICATEUR COLORÉ	ZONE DE VIRAGE	COULEURS DE L'INDICATEUR
Vert de méthyle	0,1 à 2,3	jaune - bleu
2,4-Dinitrophénol	2,8 à 4,8	incoloré - jaune
Rouge Congo	3,0 à 5,2	bleu violet - rouge orange
2-Nitrophénol	5,0 à 8,8	incoloré - jaune
Rouge de crésol	7,0 à 8,8	orange - pourpre
Phénolphtaléine	8,2 à 9,8	incoloré - rouge violet
Alizarine	10,1 à 12,1	jaune - pourpre

## Questions:

1) Ecrivez l'équation de neutralisation de l'acide propanoïque par l'hydroxyde de sodium.

2) Pour les cinq questions suivantes, écrivez le développement mathématique.

La réponse numérique doit contenir trois chiffres significatifs (Par exemple 7,01).

En utilisant les données de la page précédente et la courbe de titrage:

- a) déterminez la concentration de l'acide dans le flacon de départ (en mol/L);
- b) calculez le pH au point A;
- c) calculez le pH au point B;
- d) calculez le pH au point C;
- e) calculez le pH au point D.

3) Si vous n'avez pas de pH-mètre à votre disposition pour déterminer le point équivalent, vous devriez choisir le(s) meilleur(s) indicateur(s) pour ce titrage. Ecrivez le nom de cet (ces) indicateur(s) et justifiez votre choix en une ligne.

4) a) Indiquez les formules de toutes les espèces présentes dans la solution aqueuse au point B.

b) Calculez la concentration des espèces majoritaires fixant le pH au même point B.

---

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1994

## RÉPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points : 100

	REPONSE(S) CORRECTE(S)					POINTS	
1.	e) 500 g					5 points	
2.	a) avec le montage 1 $H_2$ $CO_2$ b) avec le montage 2 $HCl$ $CO_2$ c) avec aucun des 2 montages $NH_3$					5 points 2 2 1	
3.	1) L'élément A appartient à la famille des <b>halogènes</b> . 2) l'élément A est le <b>chlore</b> .					5 points 3 2	
4.		<b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>BaCl<sub>2</sub></b>	<b>AgNO<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></b>	<b>KCl</b>	5 points
	<b>Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>BaCrO<sub>4</sub> jaune</b>	<b>X</b>	0,5
	<b>BaCl<sub>2</sub></b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>AgCl blanc</b>	<b>BaCrO<sub>4</sub> jaune</b>	<b>X</b>	1
	<b>AgNO<sub>3</sub></b>	<b>X</b>	<b>AgCl blanc</b>	<b>X</b>	<b>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> brun-rouge</b>	<b>AgCl blanc</b>	1,5
	<b>Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></b>	<b>BaCrO<sub>4</sub> jaune</b>	<b>BaCrO<sub>4</sub> jaune</b>	<b>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> brun-rouge</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	1,5
	<b>KCl</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>AgCl blanc</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	0,5
A1.	A					5 points	
A2.						10 points	
a	L'oxydation se produit à l'électrode de <b>Pb</b>					2	
b	Dans le circuit extérieur, les électrons circulent <b>du Pb vers Ag</b>					2	
c	La lame métallique qui accusera une augmentation de masse est Ag					2	
d	La lame de plomb aura varié d'une masse théorique de : $m = Q.M / 2 \times 94.50$ ou $I.t.M / 2 \times 94.500$ avec $M = 207,2 \text{ g/mol}$ ou une autre réponse plausible.					2	

e	Si on ajoute une solution aqueuse de chlorure de sodium au compartiment qui contient les ions $\text{Ag}^+$ , la différence de potentiel de la pile ■ va diminuer	2
---	--	---

7.	a) A b) L'équilibre est atteint après <b>25 heures</b> c) Le point X où les 2 courbes se rencontrent représente le moment où : ■ les 2 quantités de matière (d'acide et d'ester) sont égales.	<b>5 points</b> 2 1 2
<b>B1.</b>	<b>QUESTION pH</b>	<b>5 points</b>
	a) La solution qui a le plus petit pH est <b>la solution B</b>	1
	b) En utilisant une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ( $c = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L), il faudra <b>75 mL</b> pour neutraliser la solution <b>A</b> <b>75 mL</b> pour neutraliser la solution <b>B</b>	1 1
	c) Lorsqu'il y a exactement neutralisation complète de la solution acide par la solution de KOH, la solution <b>A</b> aura un pH $> 7$ la solution <b>B</b> aura un pH $= 7$	1 1
<b>B2.</b>	<b>QUESTION pH</b>	<b>5 points</b>
	Après dilution, a) KBr ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	<b>le pH ne changera pas</b> 1
	b) $\text{NH}_4\text{Cl}$ ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	<b>le pH augmentera</b> 1
	c) KOH ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	<b>le pH diminuera</b> 1
	d) Aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	<b>le pH diminuera</b> 1
	e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ( $c = 10^{-2}$ mol/L) et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ ( $c = 10^{-2}$ mol/L)	<b>le pH ne changera pas</b> 1

<b>10.</b>	<p>Dans la préparation industrielle de l'ammoniac</p> $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{énergie thermique}$ <p><b>Vrai</b>      <b>Faux</b></p> <p><input checked="" type="checkbox"/>      <input type="checkbox"/>      Une augmentation de la pression totale du système augmente le rendement en ammoniac.</p> <p><input type="checkbox"/>      <input checked="" type="checkbox"/>      Une diminution de la pression partielle en diazote augmente le rendement en ammoniac.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/>      <input type="checkbox"/>      Une augmentation de la température du système diminue le rendement en ammoniac.</p> <p><input type="checkbox"/>      <input checked="" type="checkbox"/>      Une augmentation de la quantité de catalyseur augmente le rendement en ammoniac.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/>      <input type="checkbox"/>      On peut augmenter le rendement en ammoniac en soutirant ce dernier au fur et à mesure de sa formation.</p>	<b>5 points</b>
------------	--	-----------------

<b>11.</b>	<p>a) L'équation correspondant à la réaction est</p> $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>b) La réaction est complète      <b>Faux</b></p> <p>c) A la même température, en présence d'un catalyseur, le graphique qui représente le mieux l'évolution de la réaction au cours du temps est : <b>C</b>.</p> <p>d) Si on retire l'eau au fur et à mesure de sa formation, le graphique qui représente la nouvelle évolution du nombre de moles d'ester au cours du temps est : <b>C</b>.</p>	<b>5 points</b>
<b>12.</b>	<p>a) - Le graphique qui correspond à la variation du volume en fonction de la température absolue, à pression constante est : <b>B</b></p> <p>b) - Le graphique qui correspond à la variation du volume en fonction de la pression, à température constante est : <b>C</b></p>	<b>5 points</b>
<b>13.</b>	<p>a) - la réaction <b>la plus rapide</b> correspond au graphique <b>A</b></p> <p>b) - La réaction avec catalyseur correspond à la courbe : <b>A</b></p> <p>c) - La réaction est <b>exothermique</b></p>	<b>5 points</b>
<b>14.</b>	<p>La masse de <math>\text{N}_2\text{O}</math> obtenue à partir de 8,00 g de nitrate d'ammonium est</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> c) 4,40 g</p>	<b>5 points</b>

**EN ORGANIQUE ACCEPTER LA NOUVELLE ET L'ANCIENNE NOMENCLATURE (indices devant ou derrière la fonction)**

15.	a) La formule du monomère est $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ b) Le nom de ce dernier est le <b>1,1-dichloroéthène</b>	<b>5 points</b> 3 2		
16.	Isomères non cycliques de $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ <b>1 pt par formule correcte, 0,5 pt par fonction correcte, 0,5 pt par nom correct</b>	<b>6 points</b>		
	<b>Formule semi-développée plane</b>	<b>Fonction chimique</b>	<b>Nom officiel</b>	
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}$	<b>pentan-1-al</b>	<b>aldéhyde</b>	2
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	<b>pentan-3-one</b>	<b>cétone</b>	2
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	<b>pentan-2-one</b>	<b>cétone</b>	2
17.	Enchaînement des réactions: <b>A</b> = $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ <b>B</b> = $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ <b>C</b> = $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$  <b>D</b> = $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	<b>4 points</b> 1 1 1  1		
18.	$\text{C}_7\text{H}_{14}$  Formule semi-développée : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  Nom officiel : 3-méthylhex-3-ène	<b>5 points</b>  3  2		

19.	Isomérisie cis-trans (ou Z-E).				<b>5 points</b>
	<b>Vrai</b>	<b>Faux</b>			
	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	a) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$		1
	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	b) $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$		1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	c) $\text{CH}_3-\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2-\text{CH}_3$		1
	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	d) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{COOH}$		1
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	e) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}} - \text{NH}_2$		1
20.	<p style="text-align: center;"><b>A = C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>                      1) - 88,5 °C</p> <p style="text-align: center;"><b>B = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>                      2) 78,5 °C</p> <p style="text-align: center;"><b>C = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br</b>                      4) 38,4 °C</p> <p style="text-align: center;"><b>D = CH<sub>3</sub>COOH</b>                      3) 118,5 °C</p>				<b>4 points</b>
21.	<b>A = SO<sub>2</sub></b>	<b>B = CaO</b>	<b>C = SO<sub>3</sub></b>	<b>D = CaSO<sub>4</sub></b>	<b>6 points</b> (1,5 x 4)

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

Total des points : 100

### PROBLÈME1 (25 points)

a) Les conditions d'équilibre de précipitation sont:

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$$

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/L)}^3$$

$$\text{BaSO}_4 \text{ précipitera lorsque } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ précipitera lorsque } \text{ISO}_4^{2-} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{(10^{-1})^2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$\text{BaSO}_4$  précipitera le premier; à ce moment  $\text{ISO}_4^{2-} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$

b) Lorsque  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  commence à précipiter,  $\text{ISO}_4^{2-} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$\text{A ce moment, } \text{IBa}^{2+} \text{ solution} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L ;}$$

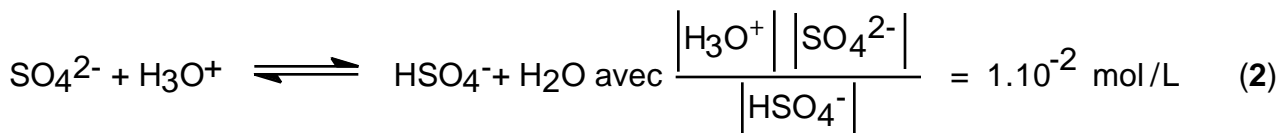
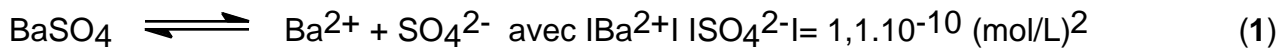
on peut dire que "tous" les ions  $\text{Ba}^{2+}$  ont été précipités sous forme de  $\text{BaSO}_4$ .

Il s'agit donc d'une méthode adéquate pour séparer les ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ .

Il a fallu environ 0,1 mol/L de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour précipiter  $\text{BaSO}_4$ .

$$\text{INa}^+ = 0,1 \times 2 = 0,2 \text{ mol/L.}$$

c) Dans une solution aqueuse de HCl, ( $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) ( $c = 0,02 \text{ mol/L}$ ), on a les équilibres:



$$\text{D'autre part: } \text{ISO}_4^{2-} + \text{IHSO}_4^- = S \quad (3)$$

$$\text{IBa}^{2+} = S \quad (4)$$

où S est la solubilité de  $\text{BaSO}_4$  dans la solution de HCl.

$$\text{De (2) on tire } \frac{|\text{SO}_4^{2-}|}{|\text{HSO}_4^-|} = \frac{1 \cdot 10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = 0,5$$

$$\text{d'où } \text{IHSO}_4^- = 2 \text{ISO}_4^{2-}$$

En remplaçant  $\text{IHSO}_4^-$  dans (3), on a

$$\text{ISO}_4^{2-} + 2 \text{ISO}_4^{2-} = S$$



$$\text{d'où } \text{ISO}_4^{2-} = \frac{S}{3} \quad (5)$$

En introduisant (5) et (4) dans (1), on a

$$S \cdot \frac{S}{3} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$$

$$S = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Cette solubilité est plus grande que dans l'eau pure car la présence d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  déplace les équilibres (2) et par conséquent (1) vers la droite.

### PROBLÈME 2 (25 points)

Soit  $m_1$  et  $m_2$  les masses des bonbonnes de gaz B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>  
 $m^*_1$  et  $m^*_2$ , les masses des gaz B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> dans les bonbonnes .

Il s'ensuit que:

$$m_1 = m^*_1 + \text{tare} \quad (1)$$

$$m_2 = m^*_2 + \text{tare} \quad (2)$$

En soustrayant (2) de (1), on a

$$m_1 - m_2 = m^*_1 - m^*_2 = 77,0 \text{ kg} - 76,0 \text{ kg} = 1,0 \text{ kg}$$

Or, d'après la loi des gaz parfaits:

$$m^*_1 = \frac{P_1 V_1 M_1}{RT} = \frac{189 \text{ atm} \times 50 \text{ L} \times M_1}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}$$

$$m^*_2 = \frac{P_2 V_2 M_2}{RT} = \frac{150 \text{ atm} \times 50 \text{ L} \times M_2}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K}}$$

(On suppose que la température est voisine de 20°C)

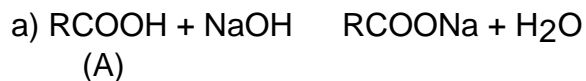
Si le gaz 1 est le diazote ( $M_1 = 28$ ) et le gaz 2, le dioxygène ( $M_2 = 32$ ),

on trouve  $m^*_1 - m^*_2 = 1024 \text{ g}$  soit environ 1,0 kg

(Dans l'autre cas de figure:  $m^*_1 - m^*_2 = 3,8 \text{ kg}$ )

NB: Il y a évidemment de nombreuses manières pour résoudre ce problème; d'autre part, un technicien plus astucieux aurait pu profiter des propriétés différentes des gaz pour les identifier...

### PROBLÈME 3 (25 points)



$$n_A = n_{\text{NaOH}} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} \times 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

$$M_A = \frac{430 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

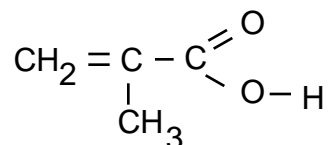
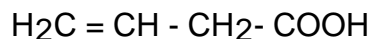
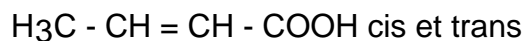
On peut considérer que la formule du monoacide A est  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$ .

$$y = \frac{9,98 \times 86}{100 \times 1,0} = 6$$

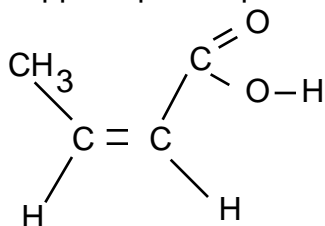
$$x = \frac{86 - 6 \times 1 - 2 \times 16}{12} = 4$$

La formule moléculaire est donc  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  et le composé comporte 1 double liaison.

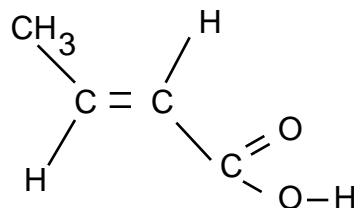
Les formules moléculaires semi-développées planes sont:



b) Comme le composé A présente une isomérisation cis-trans, les seules formules moléculaires développées planes possibles sont:



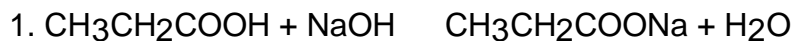
cis (Z)



trans (E)

NB: L'information concernant le pourcentage d'hydrogène n'est pas nécessaire pour résoudre le problème.

#### PROBLÈME 4 (25 points)



2. a)  $n_{\text{NaOH}}$  ajouté au terme du titrage =  $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \times 10 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 10^{-3} \text{ mol}$

$$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = n_{\text{NaOH}} = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = \frac{10^{-3} \text{ mol}}{10 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (concentration de l'acide dans le flacon)}$$

b) **Au point A**, vu le pH lu sur le graphique (pH = 3,2), l'acide doit être faible.

On a le pH d'un acide faible.

$$\text{pH} = (\text{p}K_a - \log c(\text{acide}))$$

$$c_{\text{acide}} = \frac{10^{-3} \text{ mol}}{(10 + 40) \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1/2 (4,87 - \log 2 \cdot 10^{-2}) = 3,29$$

c) **Au point B**, on a un mélange tampon où la concentration en base est égale à la concentration en acide

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log 1 = 4,87$$

d) **Au point C**, point équivalent, on a une solution de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ , à savoir une base faible:

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_a + 1/2 \log c_b$$

$$c_b = \frac{n_b}{V \text{ (en C)}} = \frac{10^{-3} \text{ mol}}{(50 + 10) 10^{-3} \text{ L}} = \frac{1}{60} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \times 4,87 + \frac{1}{2} \log 1/60 = 8,55$$

e) **Au point D**, lorsqu'on ajoute 14 mL de la solution de NaOH à 50 mL de la solution acide, on a un mélange d'une base faible  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ , et d'une base forte, NaOH.

Le pH du mélange est celui de la base forte :

$$\text{pH} = 14 + \log c_b$$

$$c_b = c_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ L} \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}{64 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14 + \log 6,25 \cdot 10^{-3} = 11,80$$

3. Vu la courbe de titrage et le saut de pH au point équivalent (7,2 à 9,3), l'indicateur qui convient est le rouge de crésol.

4. **Au point B** (50 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  + 5 mL de  $\text{NaOH}$ ), on a une solution tampon.

a) les espèces chimiques présentes sont:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$

b) Les espèces majoritaires fixant le pH sont  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$

Leur concentration vaut :  $\frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 1000 \text{ mL}}{55 \text{ mL} \times 1 \text{ mL}} = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

---

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1995

par R. CAHAY, J. FURNEMONT, H. GUILLAUME-BRICHARD, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, L. NICOLAY-MERCINY, J.C. WEHREN.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

#### QUESTION A1. (REDOX) (8 points)

Il existe différents composés du manganèse où ce dernier présente des nombres d'oxydation différents. Vous trouverez ci-après un tableau reprenant les entités principales contenant du manganèse et leur couleur.

Entités contenant du manganèse	Nombre d'oxydation du manganèse	Couleur
$\text{MnO}_4^-$ (aq)	+VII	violet
$\text{MnO}_4^{2-}$ (aq)	+VI	vert
$\text{MnO}_2$	+IV	brun
$\text{Mn}^{2+}$	+II	rose pâle

En milieu acide, le manganate de potassium, vert, se transforme et on obtient un précipité brun et une solution violette.

Sur la base des informations précédentes,

- En quelle(s) entité(s) s'est transformé l'ion  $\text{MnO}_4^{2-}$  ?
- Ecrivez la demi-équation de réduction :
- Ecrivez la demi-équation d'oxydation
- Quel est l'oxydant ?
- Quel est le réducteur ?
- Ecrivez l'équation ionique globale

---

#### QUESTION A2. (REDOX) (12 points)

Quand on plonge une lame de cuivre dans une solution de chlorure d'or ( $\text{AuCl}_3$ ), la lame de cuivre se recouvre d'or métallique.

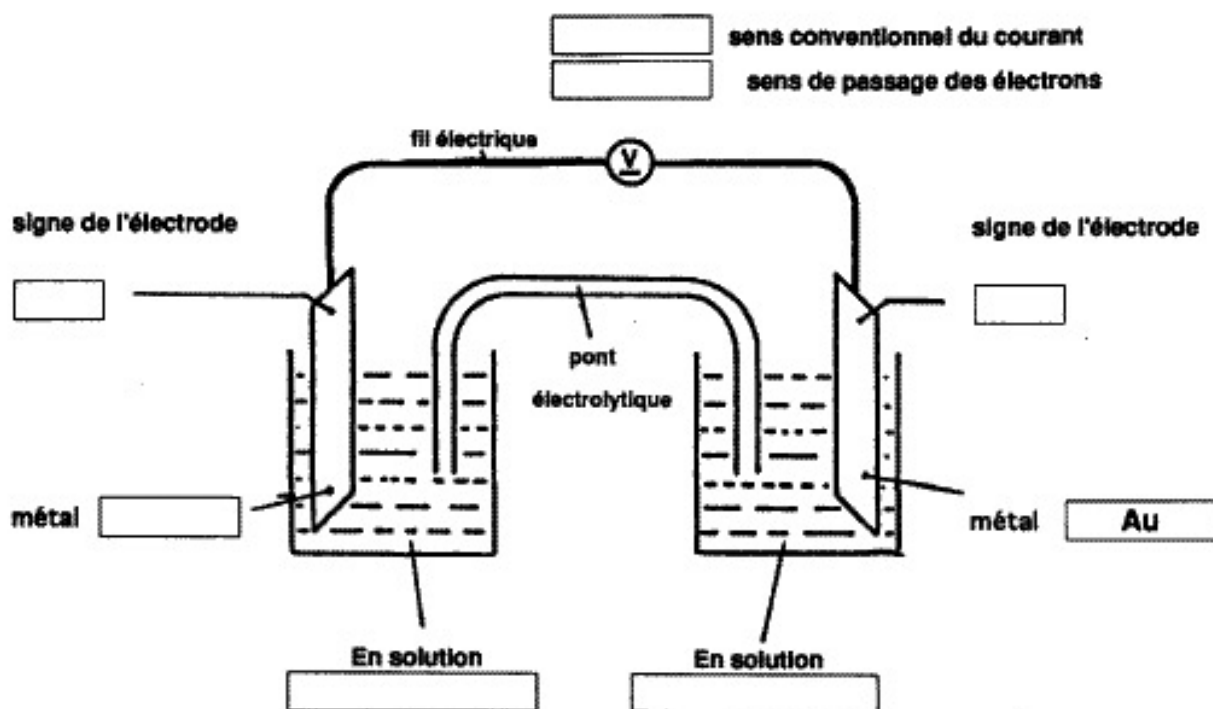
a) Quels sont les couples oxydoréducteurs impliqués dans la réaction?

b) Complétez le tableau suivant:

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant		.....	.....		pouvoir réducteur croissant
		.....	.....		

c) Les couples précédents actionnent une pile dont le schéma est donné ci-après.

c1) Complétez ce schéma en ajoutant ce qu'on demande dans les cadres prévus.



c2) Le passage du courant dans le pont électrolytique est assuré par :

- des électrons
  - des ions
  - des molécules
  - aucune de ces particules
- Cochez la case correspondant à la bonne réponse

c3) Les réactions aux électrodes sont :

- à l'électrode positive + :

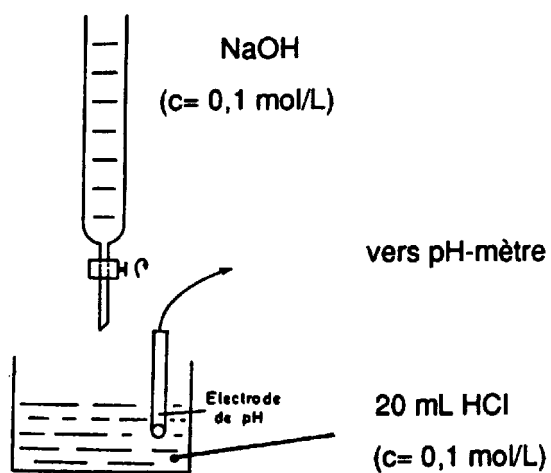
-à l'électrode négative - :

c4) La réaction ionique globale est :

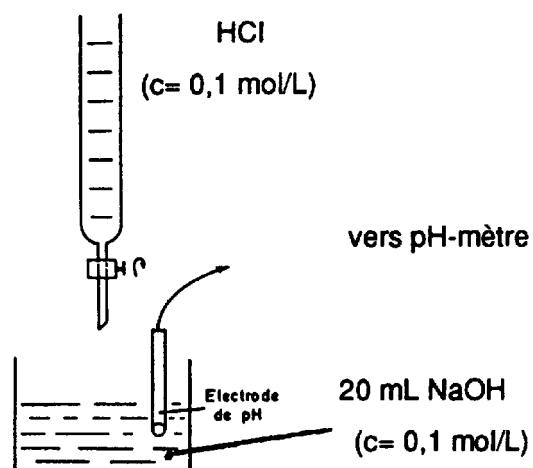
# QUESTIONNAIRE B = choix "pH"

## QUESTION B1. (pH) ( 11 points)

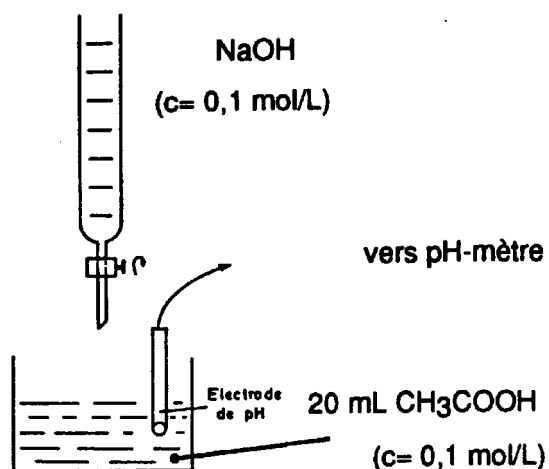
Vous trouverez ci-après la description de quatre titrages en solution aqueuse et les graphiques obtenus pour chacun d'eux mais présentés dans le désordre.



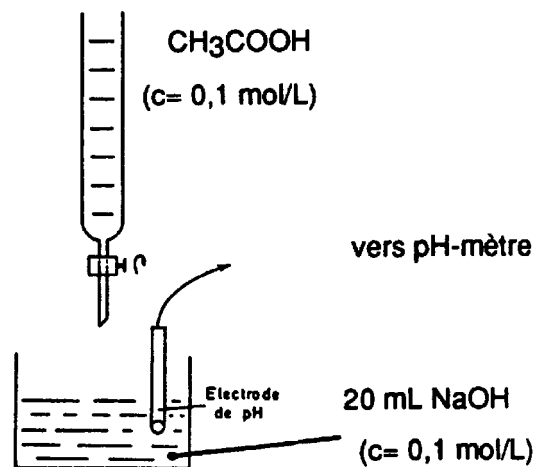
**A**



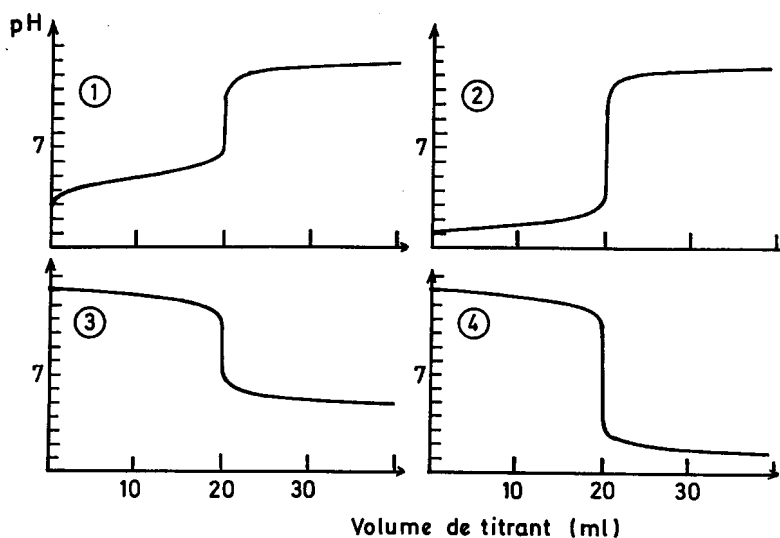
**B**



**C**



**D**



a) Associez la lettre qui identifie chaque titrage expérimental au chiffre du diagramme correspondant.

**A** et .....

**B** et .....

**C** et .....

**D** et .....

b) Pour le titrage représenté par le graphique 3

- ) Quel est le pH approximatif de la solution après addition de 10 mL d'agent titrant ?

- ) Quel est le pH approximatif au point équivalent ?

- ) Quel est le volume d'agent titrant utilisé au point d'équivalence ?

- ) Quel(s) indicateur(s) utiliseriez-vous pour détecter avec exactitude le point d'équivalence ?

Indicateur coloré	Couleur et zone de virage de l'indicateur (en unités de pH)	
vert de méthyle	jaune <0,2	>1,8 bleu
méthylorange	rouge <3,2	>4,4 jaune
bleu de bromothymol	jaune <6	>7,6 bleu
phénolphtaléine	incoloré <8,2	>10 rose
thymolphtaléine	incoloré <9,4	>10,6 bleu

Entourez l'(les) indicateur(s) choisi(s)



**QUESTION B2. (pH) ( 4 points)**

On prélève 500 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (HCl), acide fort, dont la concentration est égale à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Le pH de cette solution est

- = 2       >2       < 2       = 1,7

Noircissez la case correspondant à la bonne réponse

b) Si, à cette solution, on ajoute du carbonate de potassium solide, on observe que le pH final de la solution obtenue

- = 2       >2       >0

- < 2       >1,7

Noircissez la case correspondant à la meilleure réponse

---

**QUESTION B3 (pH) . ( 5 points)**

On dispose des 4 solutions suivantes **A,B,C** et **D** qui contiennent toutes 0,01 mole de soluté par litre de solution.

Solution **A** = NaOH (base forte)

Solution **B** = HNO<sub>3</sub> (acide fort)

Solution **C** = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH (pK<sub>a</sub> = 4,87 à 25 °C)

Solution **D** = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COONa

a) Les solutions ayant les pH extrêmes (pH le plus élevé et pH le plus bas) sont :

- A et B**       **B et C**  
 **A et C**       **A et D**       **B et D**

Cochez la (les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

b) On souhaite préparer une solution tampon ayant un pH acide en mélangeant des volumes égaux de 2 des solutions précédentes **A, B, C** et **D** .

Pour réaliser cette solution tampon, on choisira de mélanger les solutions

- A et B**       **A et D**       **A et C**  
 **B et D**       **B et C**       **C et D**

Cochez la (les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### 1. (7 points)

Vous disposez de 4 tubes A,B,C et D contenant chacun une solution aqueuse incolore.

Les substances dissoutes peuvent être :

- le chlorure de baryum
- le sulfate de sodium
- le chlorure d'hydrogène
- le carbonate de potassium

En mélangeant 2 à 2 les solutions A,B,C et D, vous établissez le tableau des résultats suivants :

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>A</b>		dégagement gazeux		
<b>B</b>	dégagement gazeux			précipité blanc
<b>C</b>				précipité blanc
<b>D</b>		précipité blanc	précipité blanc	

a) Sur la base du tableau ci-dessus et du tableau des solubilités des sels dans l'eau, rendez à chaque tube son contenu.

**A =**

**B =**

**C =**

**D =**

b) Ecrivez et équilibrez (pondérez) les équations ioniques correspondant aux réactions observées.

A + B =

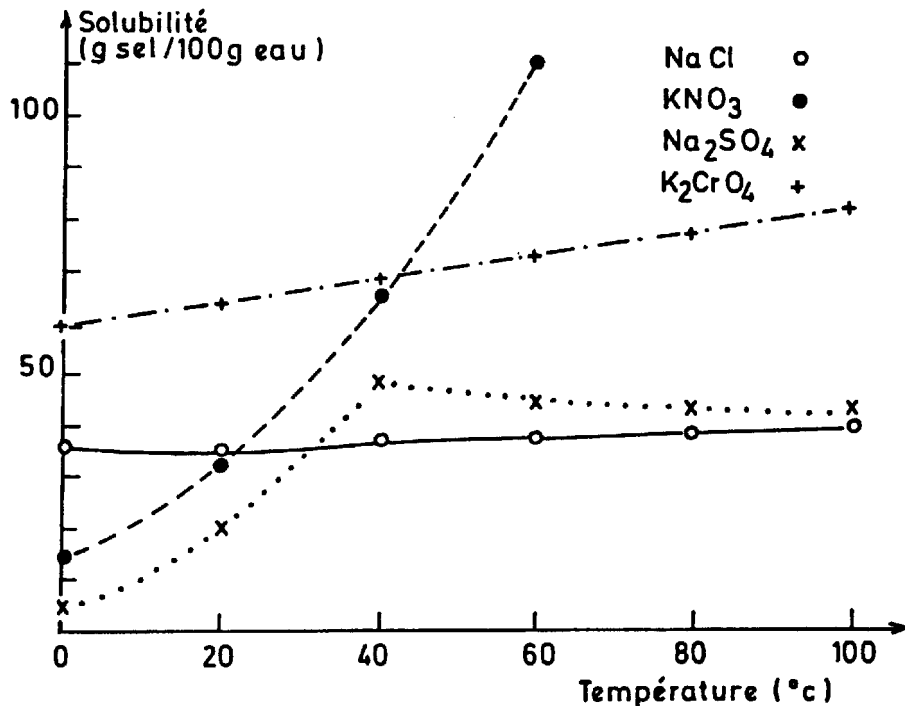
B + D =

C + D =

---

## 2. (6 points)

Vous trouverez ci-après un graphique où figure la solubilité de 4 sels en fonction de la température.



Sur la base du graphique, répondez aux questions suivantes :

- La solubilité des sels augmente constamment avec la température sauf pour .....
- La solubilité de NaCl et de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est identique à une température de .....
- A température ordinaire, le sel le moins soluble est .....

A 40 °C, on a 4 béchers (vases de Berlin) contenant chacun 100 g d'eau ; dans chacun des béchers, on a dissous 48 g de chacun des sels. Pour chacune des propositions répondez par vrai ou faux :

- En augmentant la température, on peut dissoudre une quantité supplémentaire de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 VRAI  FAUX
- La solution est saturée en NaCl et il y a, en plus, un dépôt de ce sel  
 VRAI  FAUX
- La solution n'est pas saturée en KNO<sub>3</sub>  
 VRAI  FAUX

Entourez la case correspondant à la bonne réponse.

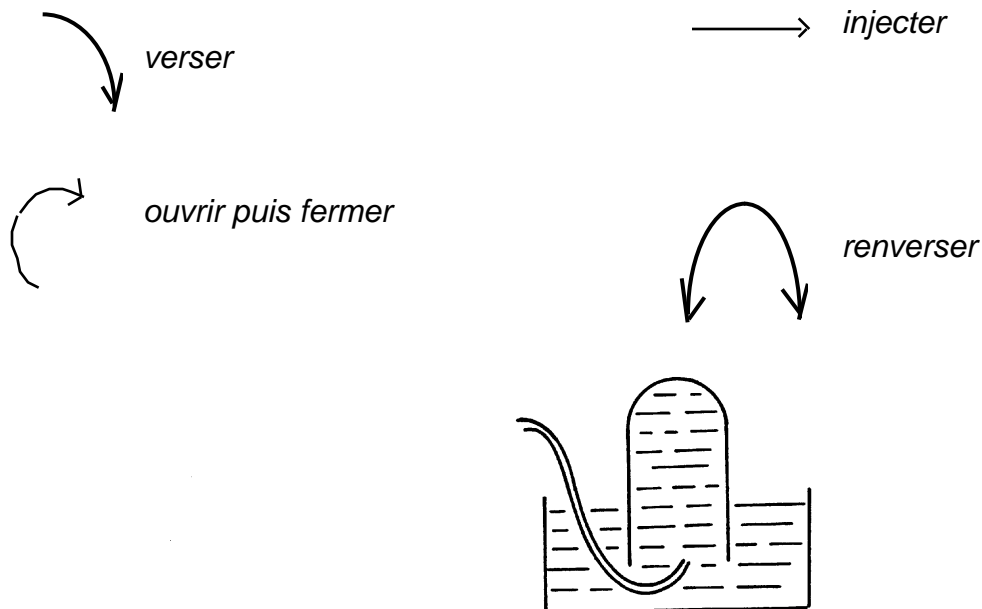
---

## 3. (6 points)

On veut produire et récupérer un gaz peu soluble dans l'eau en faisant réagir une solution aqueuse et un solide.

Les montages **A, B, C, D, E** et **F** peuvent-ils être raccordés au système de récupération représenté au-dessus d'eux ("cuve à eau")?

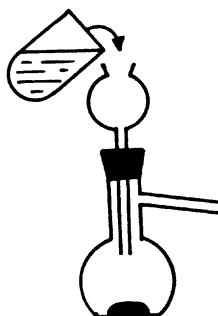
Sur les dessins, les signes utilisés signifient :



**A**

Oui

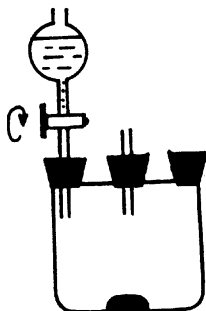
Non



**B**

Oui

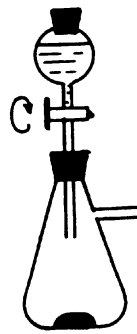
Non



**C**

Oui

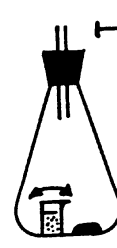
Non



**D**

Oui

Non



**E**

Oui

Non



**F**

Oui

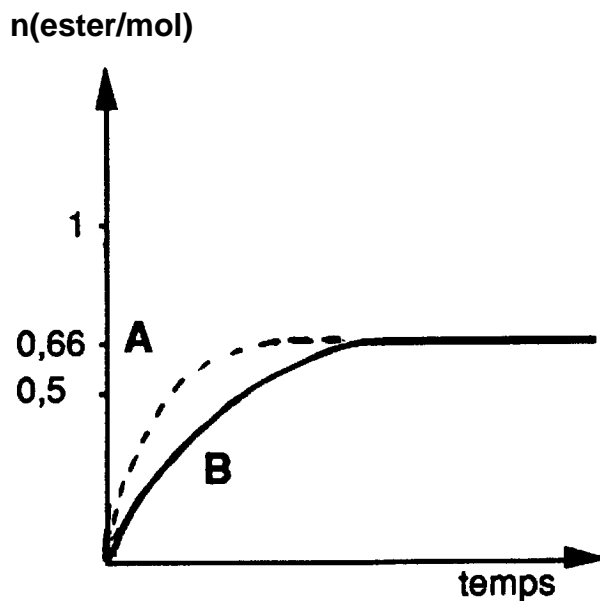
Non

Pour chaque montage, entourez la bonne réponse

#### 4. (8 points)

A 100 °C, en présence d'un catalyseur positif, on fait réagir une mole de butan-2-ol et une mole d'acide méthanoïque (formique). La réaction conduit à la formation d'un ester.

L'évolution du système avec et sans catalyseur est représentée par les courbes **A** et **B** ci-après :



a) Ecrivez l'équation de la réaction :

b) Entourez la lettre correspondant au graphique représentant la réaction catalysée

A    B

c) Donnez la quantité (en nombre de mole) et le nom de chaque substance présente à l'équilibre

- avec catalyseur :

- sans catalyseur :

### 5. (6 points)

Un exemple classique pour étudier les déplacements d'un équilibre chimique est le système chimique suivant :



Dans une série d'expériences, on modifie les concentrations de certaines espèces chimiques de manière à déplacer l'équilibre. Complétez 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

$c_{\text{Fe}^{3+}}$	$c_{\text{SCN}^-}$	$c_{\text{FeSCN}^{2+}}$	sens du déplacement

### 6. (6 points)

L'ionisation de l'eau,  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ , est caractérisée par la constante  $K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$  appelée produit ionique de l'eau.

Le produit ionique de l'eau varie avec la température comme le montre le tableau ci-après.

Températures (en °C)	Valeurs du produit ionique $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (en mol / L) <sup>2</sup>
0	$1,15 \cdot 10^{-15}$
25	$10^{-14}$
100	$7,41 \cdot 10^{-13}$

Sur la base des informations, cochez les réponses correctes :

- a)  Une augmentation de la température augmente la conductivité électrique de l'eau.  
 Une augmentation de la température diminue la conductivité électrique de l'eau.  
 Une augmentation de la température ne modifie pas la conductivité de l'eau.
- b)  L'ionisation de l'eau est endothermique  
 L'ionisation de l'eau est exothermique  
 L'ionisation de l'eau est athermique  
 Les données ne permettent pas de répondre

Noircissez la case correspondant à la bonne réponse.

### 7. (8 points)

La préparation industrielle de l'acide nitrique s'opère au départ d'ammoniac gazeux.

Une des étapes est la suivante :



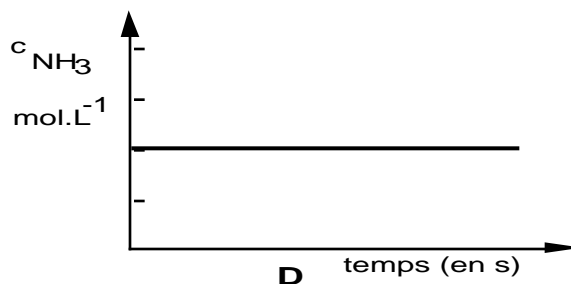
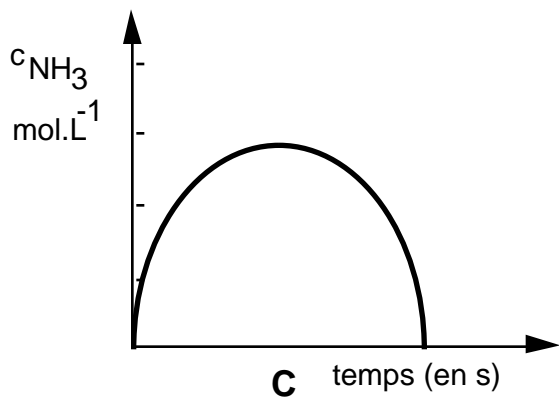
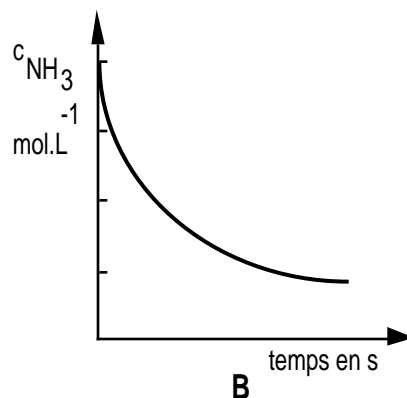
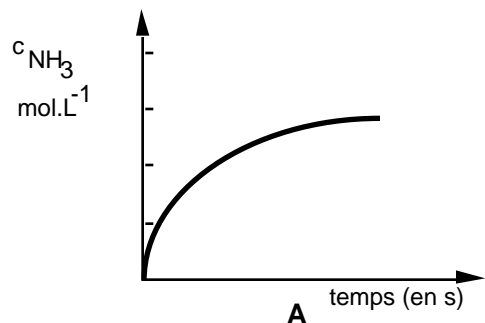
A un moment donné, NO (g) apparaît à la vitesse de  $0,2 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

a) ) A quelle vitesse NH<sub>3</sub> (g) disparaît-il ?

) A quelle vitesse O<sub>2</sub> (g) disparaît-il ?

) A quelle vitesse H<sub>2</sub>O (g) apparaît-elle ?

b) Des 4 graphiques donnés ci-après, quel est celui qui représente l'évolution de la concentration en NH<sub>3</sub> (g) au cours de la réaction ?

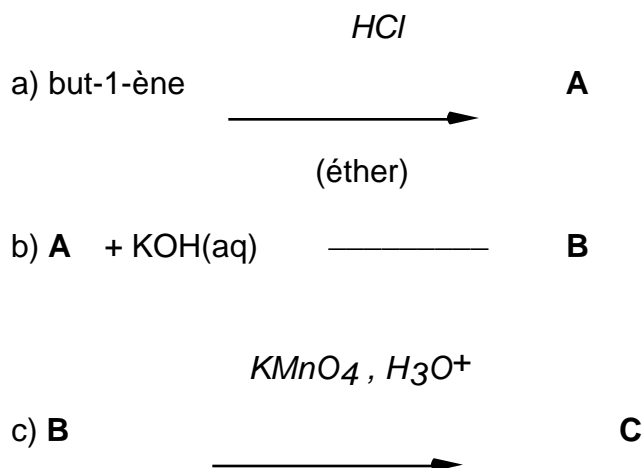


Entourez la lettre correspondant au graphique correct.

### 8. ( 8 points)

En chimie organique, le chimiste procède généralement à une série de réactions pour préparer une substance au départ d'un composé donné.

Dans l'enchaînement des réactions suivantes, identifiez les substances **A**, **B** et **C**.



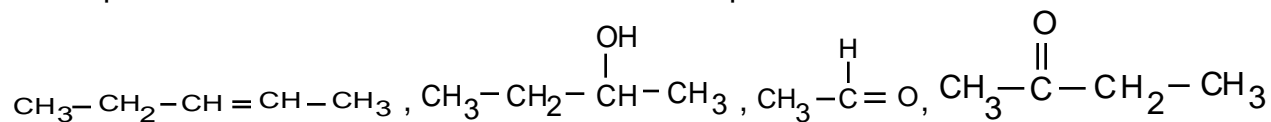
Indiquez les formules semi-développées planes des substances **A**, **B** et **C**

**A** = **B** = **C** =

Nommez les substances **A** : et **C** :

### 9. ( 8 points )

On dispose de 4 flacons contenant chacun un des produits suivants :



Les flacons ont perdu leur étiquette.

Pour identifier le contenu des flacons, vous réalisez la série de tests repris dans le tableau ci-dessous. Un signe + indique que le test réalisé a donné un résultat positif; un signe - indique que le test n'a pas donné de réaction caractéristique.

Numéro du flacon	Réaction H <sub>2</sub> (avec catalyseur) (addition,réduction)	Réaction avec la liqueur de Fehling *	Réaction avec la DNPH **
<b>1</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>
<b>2</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>3</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>
<b>4</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>

\* La liqueur de Fehling réagit avec le groupement aldéhydique.

\*\* La 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) réagit avec le groupement carbonyle C=O

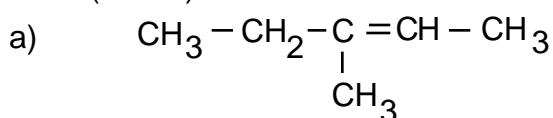


Rendez à chaque flacon la formule du composé qui s'y trouve

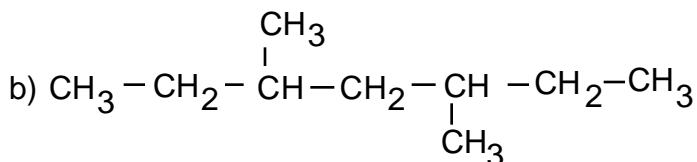
Numéro du flacon	Formule du composé
1	
2	
3	
4	

**10. ( 6 points)**

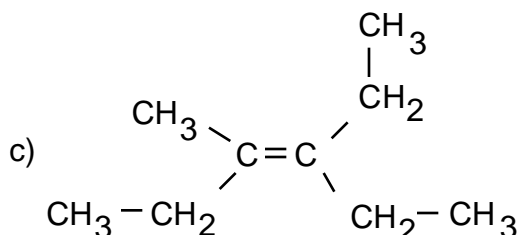
Etablissez si les hydrocarbures dont la formule est notée ci-après présentent des isomères cis-trans (Z et E)



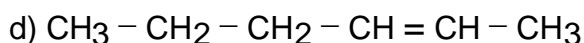
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
OUI	NON



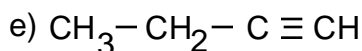
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
OUI	NON



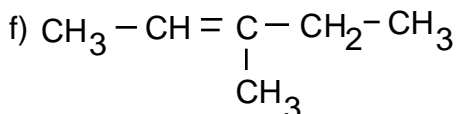
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
OUI	NON



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
OUI	NON



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
OUI	NON



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
OUI	NON

Entourez la case correspondant à la bonne réponse.

**11. ( 5 points)**

En vous basant sur les forces d'interaction existant entre les molécules (et ions) des substances représentées par les formules ci-dessous, rendez à chaque substance son point d'ébullition.

**Substances** : H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NaCl

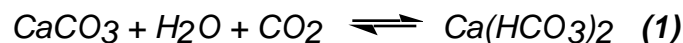
**Températures d'ébullition** : 1413 °C, 100 °C, - 60,7 °C, - 164 °C, 65 °C.

Réponse	Formule du composé	Point d'ébullition
	H <sub>2</sub> S	
	CH <sub>3</sub> OH	
	CH <sub>4</sub>	
	H <sub>2</sub> O	
	NaCl	

---

## 12. ( 6 points)

"Les eaux, chargées de dioxyde de carbone atmosphérique, transforment le carbonate de calcium des terrains calcaires où elles s'infiltrent en hydrogénocarbonate soluble :



Ceci explique :

\* Les phénomènes propres aux terrains calcaires : chantoirs, dolines\* , grottes et leurs concrétions (stalactites et stalagmites);

\* Les incrustations calcaires des appareils domestiques et industriels (bouilloires, chauffe-bains, chaudières), où des eaux "dures", c'est-à-dire chargées d'hydrogénocarbonate de calcium, sont portées à ébullition. Le dioxyde de carbone étant gazeux, et le carbonate de calcium insoluble, l'équilibre (1) est rompu en faveur du premier membre (loi de Berthollet)".\*\*

Un chimiste en herbe veut mettre en évidence le dioxyde de carbone et le faisant barboter dans de l'eau de chaux (solution aqueuse d'hydroxyde de calcium); celle-ci se trouble; le chimiste, satisfait, quitte les lieux et, lorsqu'il revient, le trouble a disparu.

a) Ecrivez les équations chimiques rendant compte des phénomènes observés.

b) Comment le chimiste peut-il faire réapparaître le trouble?

Ecrivez l'équation chimique correspondant au phénomène.

c) Quel réactif le chimiste peut-il utiliser pour faire disparaître rapidement le trouble apparu ?

Ecrivez l'équation correspondant au phénomène

---

\* Petite cuvette circulaire à fond plat

\*\* Y.Berger et J.Dighaye, Chimie, tome 3,p.279, Liège, Sciences et lettres,

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (25 points)

Les catalyseurs sont couramment utilisés lors des synthèses industrielles.

Des catalyseurs au tungstène (W) et au nickel (Ni) sont préparés par imprégnation d'un support d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) avec une solution aqueuse de  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , suivie d'un séchage et d'une calcination à une température appropriée.

Les oxydes obtenus,  $\text{WO}_3$  et  $\text{NiO}$  sont considérés comme les constituants actifs.

Un catalyseur fabriqué dans ces conditions contient 20 % (en masse) des 2 oxydes avec un rapport atomique  $\text{Ni}/\text{W} = 0,5$ .

Quelles sont les masses  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à mettre en oeuvre pour préparer 1000 kg de catalyseur?

Considérez que tout le nickel et tout le tungstène utilisés imprègnent l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

---

### PROBLÈME 2 (25 points)

Dans les produits agricoles, la teneur en azote est souvent déterminée par la méthode de Kjeldahl. Celle-ci consiste à traiter l'échantillon avec de l'acide sulfurique concentré à chaud, ce qui permet de convertir l'azote des molécules organiques en ions ammonium. On ajoute ensuite une solution aqueuse concentrée en hydroxyde de sodium pour déplacer l'azote sous forme d'ammoniac. Par distillation, on transfère alors l'ammoniac formé dans un récipient contenant un volume connu d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) de concentration connue. On dose en retour l'excès d'acide chlorhydrique avec une solution étalonnée d'hydroxyde de sodium, afin de déterminer la quantité d'azote dans l'échantillon.

a) On traite 0,2515 g d'un échantillon de céréale avec de l'acide sulfurique. On ajoute alors une solution aqueuse concentrée en hydroxyde de sodium puis on transfère l'ammoniac formé dans 50,00 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) ( $c_{\text{HCl}} = 0,1010 \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'excès d'acide est dosé en retour avec 19,30 mL d'une solution étalonnée d'hydroxyde de sodium ( $c_{\text{NaOH}} = 0,1050 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Calculer la teneur en azote dans l'échantillon, exprimée en % en masse.

b) Calculer le pH de la solution dosée en a) après l'addition, respectivement, de 0 mL, 9,65 mL, 19,30 mL et 28,95 mL de la solution étalonnée d'hydroxyde de sodium.

On négligera les variations de volume durant la réaction de l'ammoniac gazeux avec l'acide chlorhydrique. La constante d'acidité  $K_A$  de l'ion ammonium est  $5,7 \cdot 10^{-10}$ .

c) Tracer la courbe de titrage à partir des résultats obtenus en b).

d) Indiquer les limites de la zone de virage de l'indicateur que l'on pourrait utiliser pour le dosage en retour.

---

### PROBLÈME 3 (25 points)

L'eau de mer contient, entre autres, des ions  $Mg^{2+}$  ( $c = 0,06$  mol/L) et des ions  $Ca^{2+}$  ( $c = 0,011$  mol/L). Pour récupérer le magnésium, on le précipite sous forme d'hydroxyde de magnésium ( $Mg(OH)_2$ ) en ajoutant progressivement à l'eau de mer une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium.

a) Dans quelle zone de pH faut-il opérer pour précipiter aussi complètement que possible le magnésium sans précipiter les ions  $Ca^{2+}$  sous la forme d'hydroxyde de calcium?

b) Quelle proportion de magnésium contenu dans l'eau de mer peut-on ainsi récupérer?

Données

Les produits de solubilité sont :

-  $K_{ps} Mg(OH)_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$  (mol/L)<sup>3</sup>

-  $K_{ps} Ca(OH)_2 = 5,5 \cdot 10^{-6}$  (mol/L)<sup>3</sup>

---

### PROBLÈME 4 (25 points)

1,680 g d'un hydrocarbure monoéthylénique **A** fixe exactement 2,40 g de dibrome ( $Br_2$ ).

Par oxydation d'une mole du composé **A** au moyen de permanganate de potassium en milieu acide, on obtient deux moles d'une substance organique **B**.

a) Déterminez la formule moléculaire des composés **A** et **B**.

b) Recherchez la (les) formule(s) semi-développée(s) possible(s) pour le(s) composé(s) **A** et nommez le (les).

c) Le(s) composé(s) **A** présente(n)-t-il(s) une isomérisation cis-trans (Z et E)?

Dans l'affirmative, écrivez les formules semi-développées correspondant aux différents isomères.

d) Ecrivez les équations chimiques des différentes réactions effectuées sur le(s) composé(s) **A**.

---

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1995

## RÉPONSES ET COTATIONS

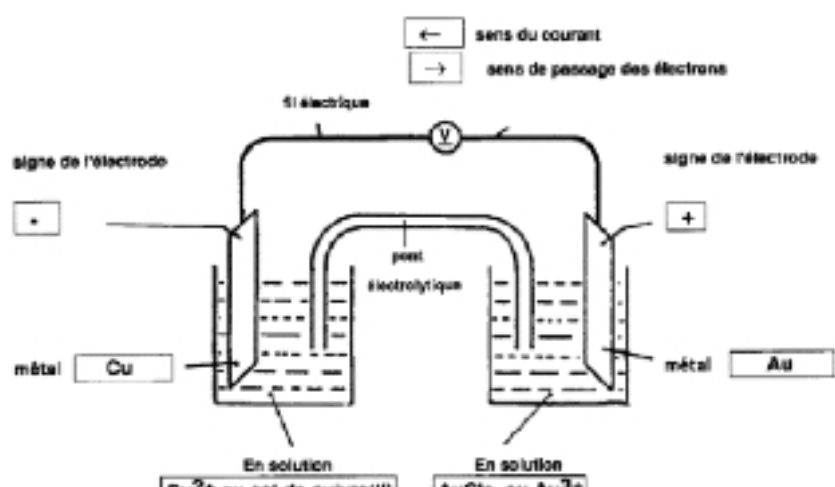
### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points : 100

1.	<p>A = HCl            B = K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>            C = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>            D = BaCl<sub>2</sub></p> <p>A + B = 2 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq) + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (aq)      3 H<sub>2</sub>O (l) + CO<sub>2</sub> (g)            B + D = Ba<sup>2+</sup> (aq) + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (aq)      BaCO<sub>3</sub> (s)            C + D = Ba<sup>2+</sup> (aq) + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (aq)      BaSO<sub>4</sub> (s)</p> <p><i>N.B. Acceptez aussi H<sup>+</sup> et</i></p>	<p><b>7 pts</b>            1            1            1            1            1            1            1</p>												
2.	<p>a) La solubilité des sels augmente constamment avec la température sauf pour <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaCl</b></p> <p>b) La solubilité de NaCl et de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est identique à une température de <b>32 °C</b> (acceptez 30 à 34 °C)</p> <p>c) A température ordinaire, le sel le moins soluble est <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b></p> <p>d) En augmentant la température, on peut dissoudre une quantité supplémentaire de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <span style="float: right;"><input type="checkbox"/> FAUX</span></p> <p>e) La solution est saturée en NaCl et il y a, en plus, un dépôt de ce sel <span style="float: right;"><input type="checkbox"/> VRAI</span></p> <p>f) La solution n'est pas saturée en KNO<sub>3</sub> <span style="float: right;"><input type="checkbox"/> VRAI</span></p>	<p><b>6 pts</b>            1            1            1            1            1            1</p>												
3.	<p>Les montages <b>A, B, C, D, E</b> et <b>F</b> peuvent être raccordés à la cuve à eau.</p> <table style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td><b>A</b></td> <td><b>B</b></td> <td><b>C</b></td> <td><b>D</b></td> <td><b>E</b></td> <td><b>F</b></td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> Non</td> <td><input type="checkbox"/> Oui</td> <td><input type="checkbox"/> Oui</td> <td><input type="checkbox"/> Non</td> <td><input type="checkbox"/> Non</td> <td><input type="checkbox"/> Non</td> </tr> </table>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> Oui	<input type="checkbox"/> Oui	<input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> Non	<p><b>6 pts</b>            6 x 1</p>
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>									
<input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> Oui	<input type="checkbox"/> Oui	<input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> Non	<input type="checkbox"/> Non									
4.	<p>a) L'équation de la réaction est :</p> <p><b>HCOOH + CH<sub>3</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>      HCOO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O</b></p> <p>b) Le graphique représentant la réaction catalysée est : <span style="float: right;"><input type="checkbox"/> A</span></p>	<p><b>8 pts</b>            3            1</p>												

	<p>c) Le nombre de mole de chaque substance présente à l'équilibre est :</p> <p>- avec catalyseur :</p> <p><b>0,66 mol d'ester</b>   <b>0,66 mol d'eau</b></p> <p><b>0,34 mol d'acide</b>   <b>0,34 mol d'alcool</b></p> <p>- sans catalyseur :</p> <p><b>0,66 mol d'ester</b>   <b>0,66 mol d'eau</b></p> <p><b>0,34 mol d'acide</b>   <b>0,34 mol d'alcool</b></p>	<p>0,5 x 4</p> <p>0,5 x 4</p>																												
5.	<p>Le sens de déplacement de l'équilibre chimique</p> $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ <p>jaune clair            incolore            rouge sang</p> <p>est :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th><math>c_{\text{Fe}^{3+}}</math></th> <th><math>c_{\text{SCN}^-}</math></th> <th><math>c_{\text{FeSCN}^{2+}}</math></th> <th>sens du déplacement</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>?</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>?</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	$c_{\text{Fe}^{3+}}$	$c_{\text{SCN}^-}$	$c_{\text{FeSCN}^{2+}}$	sens du déplacement								?				?													<p>6 pts</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p>
$c_{\text{Fe}^{3+}}$	$c_{\text{SCN}^-}$	$c_{\text{FeSCN}^{2+}}$	sens du déplacement																											
			?																											
			?																											
6.	<p>Lors de l'ionisation de l'eau, <math>2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-</math>,</p> <p>a) ■ Une augmentation de la température augmente la conductivité électrique de l'eau.</p> <p>b) ■ L'ionisation de l'eau est endothermique</p>	<p>6 pts</p> <p>3</p> <p>3</p>																												
7.	<p>Dans la réaction <math>4 \text{NH}_3 (\text{g}) + 5 \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 4 \text{NO} (\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{g})</math></p> <p>a. ) <math>\text{NH}_3 (\text{g})</math> disparaît à la vitesse de : <b><math>0,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}</math></b></p> <p>) <math>\text{O}_2 (\text{g})</math> disparaît à la vitesse de : <b><math>0,2 \cdot (5/4) = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}</math></b></p> <p>) <math>\text{H}_2\text{O} (\text{g})</math> apparaît à la vitesse de : <b><math>0,2 \cdot (3/2) = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}</math></b></p> <p>b. Le graphique qui représente l'évolution de la concentration en <math>\text{NH}_3 (\text{g})</math> au cours de la réaction est <b>B</b></p>	<p>8 pts</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p>																												

8.	<p>A = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CHCl-CH<sub>3</sub>    2-chlorobutane</p> <p>B = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub></p> <p>C = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub>    butan-2-one ou butanone</p>	<p><b>8 pts</b></p> <p>3</p> <p>2</p> <p>3</p>												
9.	<table border="1"> <thead> <tr> <th data-bbox="217 394 589 426">Numéro du flacon</th> <th data-bbox="589 394 1393 426">Formule du composé</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="217 426 589 541">1</td> <td data-bbox="589 426 1393 541"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} \end{array}</math> </td> </tr> <tr> <td data-bbox="217 541 589 657">2</td> <td data-bbox="589 541 1393 657"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}</math> </td> </tr> <tr> <td data-bbox="217 657 589 783">3</td> <td data-bbox="589 657 1393 783"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}</math> </td> </tr> <tr> <td data-bbox="217 783 589 898">4</td> <td data-bbox="589 783 1393 898"> <math display="block">\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3</math> </td> </tr> </tbody> </table>	Numéro du flacon	Formule du composé	1	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} \end{array}$	2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	3	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	4	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	<p><b>8 pts</b></p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p>		
Numéro du flacon	Formule du composé													
1	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} \end{array}$													
2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$													
3	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$													
4	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$													
10.	<p>Les hydrocarbures dont la formule semi-développée est notée ci-dessous présentent des isomères cis-trans (Z et E)</p> <p>a) <input type="checkbox"/> OUI                      b) <input type="checkbox"/> NON                      c) <input type="checkbox"/> NON</p> <p>d) <input type="checkbox"/> OUI                      e) <input type="checkbox"/> NON                      f) <input type="checkbox"/> OUI</p>	<p><b>6 pts</b></p> <p>6x 1</p>												
11.	<table border="1"> <thead> <tr> <th data-bbox="217 1276 797 1350">Formule du composé</th> <th data-bbox="797 1276 1393 1350">Point d'ébullition</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="217 1350 797 1413">H<sub>2</sub>S</td> <td data-bbox="797 1350 1393 1413">-60,7 °C</td> </tr> <tr> <td data-bbox="217 1413 797 1476">CH<sub>3</sub>OH</td> <td data-bbox="797 1413 1393 1476">65 °C</td> </tr> <tr> <td data-bbox="217 1476 797 1539">CH<sub>4</sub></td> <td data-bbox="797 1476 1393 1539">-164 °C</td> </tr> <tr> <td data-bbox="217 1539 797 1602">H<sub>2</sub>O</td> <td data-bbox="797 1539 1393 1602">100 °C</td> </tr> <tr> <td data-bbox="217 1602 797 1612">NaCl</td> <td data-bbox="797 1602 1393 1612">1413 °C</td> </tr> </tbody> </table>	Formule du composé	Point d'ébullition	H <sub>2</sub> S	-60,7 °C	CH <sub>3</sub> OH	65 °C	CH <sub>4</sub>	-164 °C	H <sub>2</sub> O	100 °C	NaCl	1413 °C	<p><b>5 pts</b></p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p>
Formule du composé	Point d'ébullition													
H <sub>2</sub> S	-60,7 °C													
CH <sub>3</sub> OH	65 °C													
CH <sub>4</sub>	-164 °C													
H <sub>2</sub> O	100 °C													
NaCl	1413 °C													
12.	<p>a) Ca(OH)<sub>2</sub> (aq) + CO<sub>2</sub> (aq)                      CaCO<sub>3</sub> (s)</p> <p>CaCO<sub>3</sub> (s) + CO<sub>2</sub> (aq) + H<sub>2</sub>O (l)                      Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (aq)</p> <p>Acceptez évidemment CO<sub>2</sub> (g)</p> <p>b) On peut faire réapparaître le trouble en chauffant la solution</p> <p>Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (aq)                      CaCO<sub>3</sub> (s) + CO<sub>2</sub> (g) + H<sub>2</sub>O (l)</p>	<p><b>6 pts</b></p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p>												

	<p>c) Pour faire disparaître rapidement le trouble apparu, on peut ajouter un acide  <math>\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})</math></p> <p><i>Admettez aussi évidemment les équations ioniques avec les ions <math>\text{HCO}_3^-</math>, <math>\text{H}^+</math>.</i></p>	1												
A 1.	<p><b>QUESTION CORRESPONDANT AU CHOIX REDOX</b></p> <p>a) L'ion <math>\text{MnO}_4^{2-}</math> s'est transformé en <math>\text{MnO}_4^-</math> et <math>\text{MnO}_2</math></p> <p>b) La demi-équation de réduction est <math>\text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}</math></p> <p>c) La demi-équation d'oxydation est : <math>\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{e}^-</math></p> <p>d) L'oxydant est : <math>\text{MnO}_4^{2-}</math></p> <p>e) Le réducteur est : <math>\text{MnO}_4^{2-}</math></p> <p>f) L'équation ionique globale est :  <math>3 \text{MnO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}</math></p>	8 pts 1 2 2 0,5 0,5 2												
A 2.	<p><b>QUESTION CORRESPONDANT AU CHOIX REDOX</b></p> <p>a) Les couples oxydoréducteurs impliqués dans la réaction sont :</p> <p style="text-align: center;"><math>\text{Au}^{3+}/\text{Au}</math> et <math>\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}</math></p> <p>ou <math>\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}</math> et <math>\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}</math></p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">b)</td> <td style="width: 25%; padding: 5px;">forme oxydée</td> <td style="width: 25%; padding: 5px;">forme réduite</td> <td style="width: 25%; padding: 5px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">pouvoir oxydant croissant</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">.....<math>\text{Au}^{3+}</math>.....</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">.....<math>\text{Au}</math>.....</td> <td style="padding: 5px;">pouvoir réducteur croissant</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"></td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">.....<math>\text{Cu}^{2+}</math>.....</td> <td style="text-align: center; padding: 5px;">.....<math>\text{Cu}</math>.....</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> </table>	b)	forme oxydée	forme réduite		pouvoir oxydant croissant	..... $\text{Au}^{3+}$ .....	..... $\text{Au}$ .....	pouvoir réducteur croissant		..... $\text{Cu}^{2+}$ .....	..... $\text{Cu}$ .....		12 pts 2 2
b)	forme oxydée	forme réduite												
pouvoir oxydant croissant	..... $\text{Au}^{3+}$ .....	..... $\text{Au}$ .....	pouvoir réducteur croissant											
	..... $\text{Cu}^{2+}$ .....	..... $\text{Cu}$ .....												
	<p>c1) Sur le schéma de la pile ci-dessous, on a :</p> 	6 x 0,5												



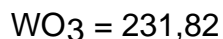
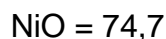
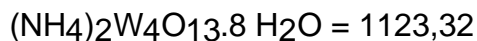
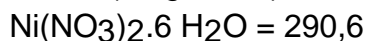
	<p>c2) Le passage du courant dans le pont électrolytique est assuré par :  <input type="checkbox"/> des ions</p> <p>c3) Les réactions aux électrodes sont :  - à l'électrode négative - : <math>\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-</math>  - à l'électrode positive + : <math>\text{Au}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}</math></p> <p>c4) La réaction ionique globale est : <math>3 \text{Cu} + 2 \text{Au}^{3+} \rightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Au}</math></p>	<p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>2</p>
<b>B 1.</b>	<p><b>QUESTION CORRESPONDANT AU CHOIX pH</b></p> <p>a) Les lettres correspondant aux titrages expérimentaux sont à associer avec les chiffres suivants:</p> <p><input type="text" value="A et 2"/>                      <input type="text" value="B et 4"/>  <input type="text" value="C et 1"/>                      <input type="text" value="D et 3"/></p> <p>b) Pour le titrage représenté par le graphique 3</p> <p>- ) Le pH approximatif après addition de 10 mL d'agent titrant est de <input type="text" value="12,5"/></p> <p>- ) Le pH approximatif au point équivalent est de <input type="text" value="9"/></p> <p>- ) Le volume d'agent titrant utilisé au point d'équivalence est de <input type="text" value="20 mL"/></p> <p>- ) On peut utiliser comme indicateur indicateur pour apprécier correctement le point d'équivalence la <b>phénolphtaléine</b>, la <b>thymolphtaléine</b></p>	<p>11 pts</p> <p>4 x 1,5</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>2</p>
<b>B 2.</b>	<p><b>QUESTION CORRESPONDANT AU CHOIX pH</b></p> <p>a) Le pH de cette solution est : <input type="checkbox"/> <input type="text" value="= 2"/></p> <p>b) Si, à cette solution, on ajoute du carbonate de potassium solide, on observe que le pH final de la solution obtenue est : <input type="checkbox"/> <input type="text" value="&gt;2"/></p>	<p>4 pts</p> <p>2</p> <p>2</p>
<b>B 3.</b>	<p><b>QUESTION CORRESPONDANT AU CHOIX pH</b></p> <p>a) Les solutions ayant les pH extrêmes (pH le plus élevé et pH le plus bas) sont :  <input type="checkbox"/> <input type="text" value="A et B"/></p> <p>b) Pour préparer une solution tampon ayant un pH acide, on choisira de mélanger les solutions <input type="checkbox"/> <input type="text" value="C et D"/></p>	<p>5 pts</p> <p>2</p> <p>3</p>

## DEUXIÈME PARTIE : PROBLÈMES

Total des points : 100

### PROBLÈME 1 (25 POINTS)

Masses molaires (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )



(3 pts) Masse totale d'oxydes pour 1000 kg de catalyseur =  $\frac{1000 \times 20}{100} = 200 \text{ kg}$

x = la masse de NiO

y = la masse de  $\text{WO}_3$

$$x + y = 200 \text{ kg}$$

$$x + y = 200 \text{ kg}$$

$$\frac{x}{74,7} = 0,5 \frac{y}{231,82}$$

$$x = \frac{0,5 \times 74,7}{231,82} y = 0,1611 y$$

(5 pts)  $1,1611 y = 200 \text{ kg}$

$$c \quad y = 172,25 \text{ kg}$$

(5 pts)

$$x = 200 - 172,25 = 27,75 \text{ kg}$$

(5 pts) Masse de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = \frac{27,75}{74,7} \times 290,6 = 107,95 \text{ kg}$

(7 pts) Masse de  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8 \text{H}_2\text{O} = \frac{172,25}{231,82} \times \frac{1}{4} \times 1123,32 = 208,67 \text{ kg}$

car 1 mole de  $(\text{NH}_4)_2\text{W}_4\text{O}_{13} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  correspondent à 4  $\text{WO}_3$

(si oubli du facteur 4, on perd les 7 pts)

---

### PROBLÈME 2 (25 POINTS)

a) Nombre de moles de HCl consommées par  $\text{NH}_3$ :

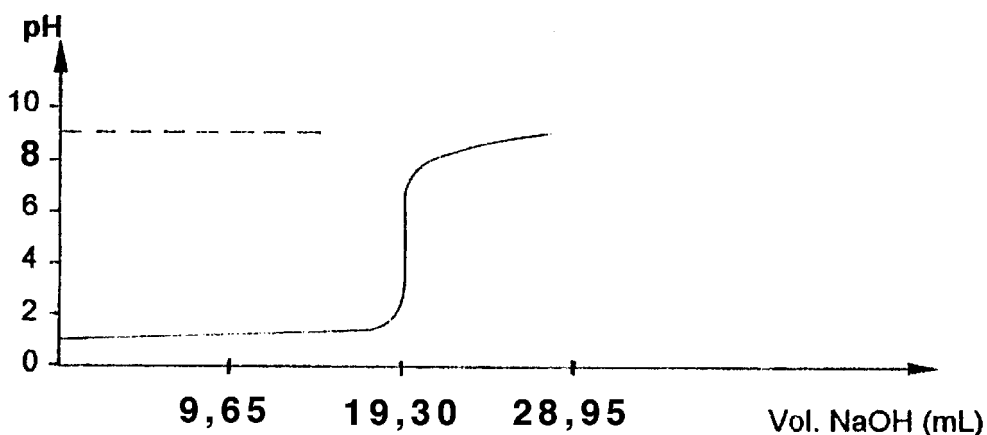
(6 pts)  $0,050 \times 0,101 - 0,0193 \times 0,105 = 0,00505 - 0,0020265 = \mathbf{0,0030235 \text{ mol}}$

Nombre de moles de  $\text{NH}_3$  produites = nombre de moles d'atomes d'azote  
dans 0,2515 g de céréale = 0,00302 mol.

(6 pts) d'où pourcentage d'azote =  $\frac{0,00302 \times 14}{0,2515} \times 100 = 16,81\%$

b)	moles de HCl	moles de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	moles de NH <sub>3</sub>	volume total (litres)	pH	type de solution *
	<b>(0,00505)</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,050</b>	<b>1</b>	<b>ac fort</b>
<b>(2 pts)</b>	0,00203	0,00302	0	0,050	1,4	ac. fort
<b>(2 pts)</b>	0,001015	0,00302	0	0,05965	1,77	ac. fort
<b>(2 pts)</b>	0	0,00302	0	0,06930	5,3	ac. faible
<b>(2 pts)</b>	0	0,00201	0,0101	0,07895	8,9	tampon

c) (3 pts)



d) (2 pts) Zone de virage pour l'indicateur: pH entre 5 et 7

### PROBLÈME 3 (25 POINTS)

a) (2 pts)  $[Mg^{2+}] + [OH^-]^2 = 1,82 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/L)}^3$

$$0,06 \cdot [OH^-]^2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$$

(2 pts)  $[OH^-] = \frac{1,82 \cdot 10^{-11}}{0,06}^{\frac{1}{2}} = 1,741 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{1,741 \cdot 10^{-5}} = 5,74 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

(2 pts) pH = 9,24

(2 pts)  $[Ca^{2+}][OH^-] = 5,5 \cdot 10^{-1} \text{ (mol/L)}^3$

$$0,011 [OH^-]^2 = 5,5 \cdot 10^{-6}$$

\* Si les calculs de pH sont absents (ou faux) mais que les termes "ac. fort", "ac. faible", "base forte" sont corrects: 1 point par item.

(2 pts) 
$$[\text{OH}^-] = \frac{5,5 \cdot 10^{-6}}{0,011} \cdot \frac{1}{2} = 2,23610^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,47 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

(2 pts)  $\text{pH} = 12,35$

(5 pts)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  commence à précipiter à  $\text{pH} 9,24$   
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  commence à précipiter à  $\text{pH} 12,35$

b) (4 pts) Pour être sûr que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ne précipite pas, on peut se limiter à  $\text{pH} = 12$ ;  
 $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$  et il reste alors :

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1,82 \cdot 10^{-11}}{(10^{-2})^2} = 1,82 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

soit  $\frac{1,832 \cdot 10^{-7}}{0,06} = 3 \cdot 10^{-6}$  de la quantité initiale

(4 pts) précipitation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  complète à 99,9997 %

On peut donc récupérer 99,9997 % du Mg présent dans l'eau de mer.

On accepte évidemment comme correcte la concentration en  $\text{Mg}^{2+}$  au  $\text{pH}$  où  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  commence à précipiter ( $\text{pH} = 12,35$ ).

---

#### PROBLÈME 4 (25 POINTS)

a) 2,4 g de  $\text{Br}_2 = \frac{2,4}{160} = 0,015 \text{ mol}$

L'hydrocarbure monoéthylénique (ou monoalcène) réagit mole à mole avec  $\text{Br}_2$ ;

1,68 g correspond à 0,015 mol d'hydrocarbure et la masse molaire de celui-ci est donc

$$\frac{1,68 \text{ g}}{0,015 \text{ mol}} = 112 \text{ g/mol.}$$

(4 pts) La formule générale des hydrocarbures monoéthyléniques est  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ou  $(\text{CH}_2)_n$ ;

la masse molaire étant  $112 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $n = \frac{112}{14} = 8$ , la **formule moléculaire de A est :**

**$\text{C}_8\text{H}_{16}$ .**

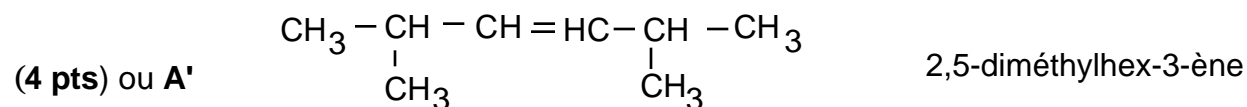
(4 pts)  $\text{KMnO}_4$  en milieu acide est un oxydant fort; **B** doit donc être un acide carboxylique à

4 atomes de carbone (car 1 mol de **A** donne 2 mol de **B**); la **formule moléculaire de B est**

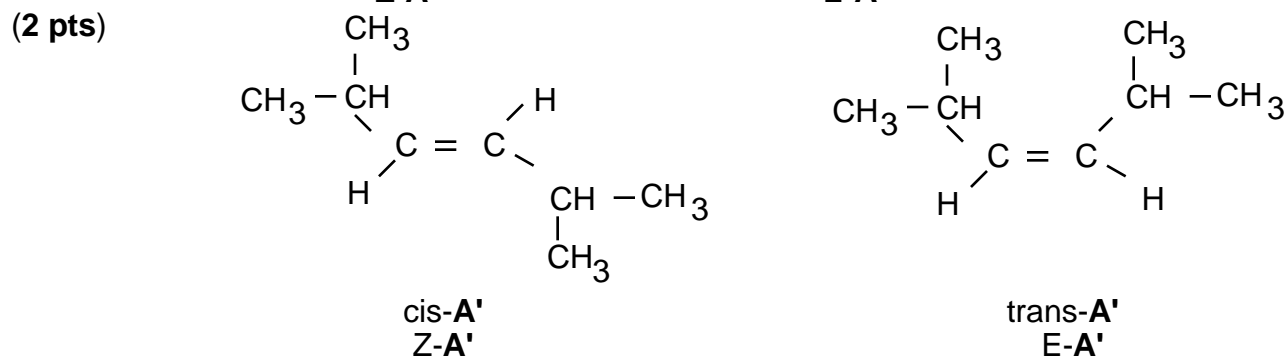
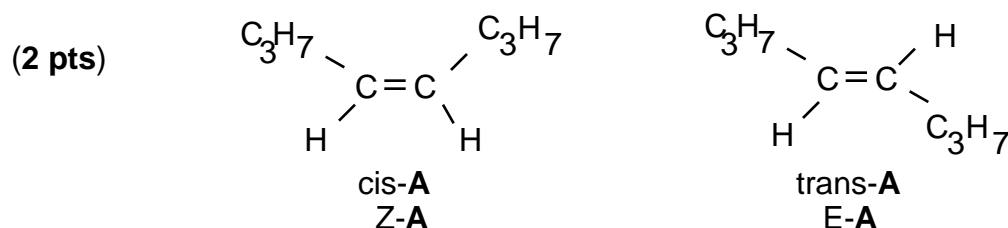
**$\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOH}$  ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ).**

b) Formules semi-développées pour A

A donnant 2 B, A doit être une molécule symétrique par rapport à la double liaison d'où (4 pts) A est CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH = CH - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> oct-4-ène (4-octène)

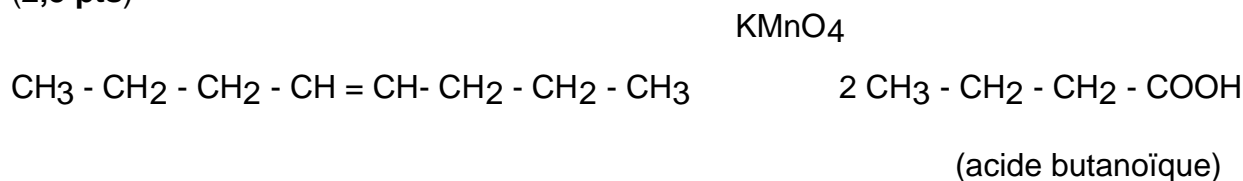


c) A et A' présentent l'isométrie cis-trans

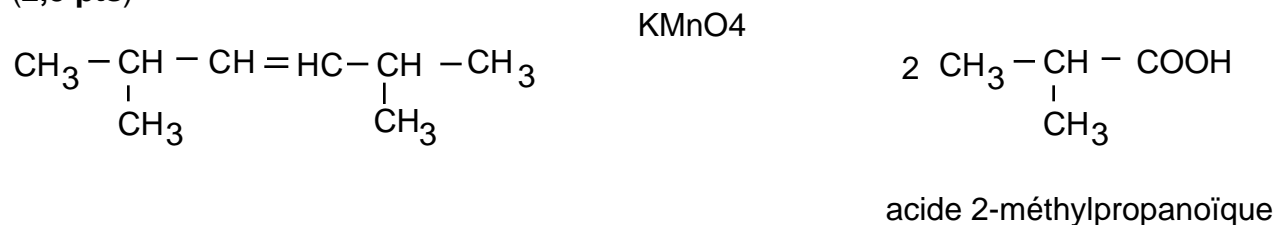


d) Réactions

(2,5 pts)



(2,5 pts)



## RÉFÉRENCES

Problème 1: problème préparatoire à la 27e Olympiade Internationale de Chimie (Pékin 1995).

Problème 2: problème posé à la 26e Olympiade Internationale de Chimie (Oslo 1994).

Problème 3: P. ARNAUD, Cours de Chimie physique, 2e édit., Paris, Dunod, 445, 1990.

Plusieurs questions proviennent d'un test d'évaluation pour les élèves de sixième de la Communauté française.

---

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1996

par R. CAHAY, H. GUILLAUME-BRICHARD, M. HUSQUINET-PETIT, L.NICOLAY-MERCINY,  
G.OUADI-HULIN, J.C. WEHREN

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Les élèves avaient le choix entre le questionnaire A et le questionnaire B.

### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

#### A1 (REDOX) (12 points)

Les objets en cuivre se ternissent par formation d'oxyde(s) ou d'hydroxycarbonate de cuivre (II) de composition mal définie dans le cas de la formation de vert de gris.

On peut facilement redonner l'éclat métallique aux objets en cuivre sans décapant sophistiqué: il suffit de les plonger quelques minutes dans de l'eau salée en les mettant en contact avec une feuille d'aluminium.

On donne:

#### 1°) Le classement des couples oxydo-réducteurs

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant		Na <sup>+</sup> (aq)	Na (s)		pouvoir réducteur croissant
		Al <sup>3+</sup> (aq)	Al (s)		
		Cu <sup>2+</sup> (aq)	Cu (s)		
		Cl <sub>2</sub> (aq)	Cl <sup>-</sup> (aq)		

#### 2°) Les solubilités à température ordinaire:

NaCl: environ 360 g/L

AlCl<sub>3</sub>: environ 700 g/L

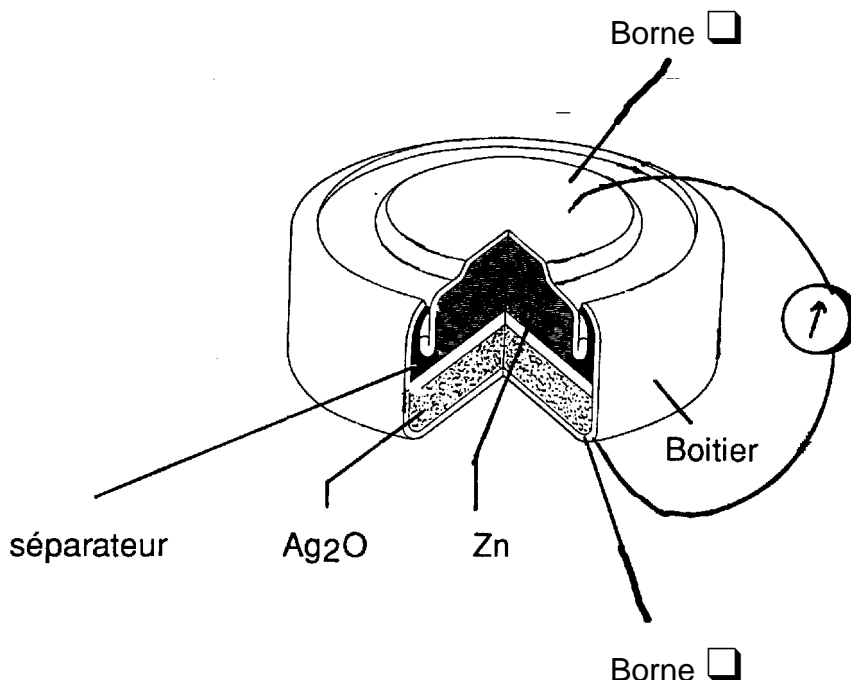
CuCl<sub>2</sub>: environ 706 g/L

Pour chacune des propositions suivantes, indiquer au moyen d'une croix si elle est vraie ou fausse: **1 point par case correctement remplie**

PROPOSITIONS	VRAI	FAUX
La ternissure correspond à la réduction du cuivre.		
La ternissure correspond à l'oxydation du cuivre.		
La ternissure correspond à la neutralisation du cuivre.		
La ternissure correspond à la corrosion du cuivre.		
Un des ions de l'eau salée oxyde le cuivre réduit		
Un des ions de l'eau salée réduit le cuivre oxydé.		
Les ions de l'eau salée servent de solution électrolytique.		
Un des ions de l'eau salée précipite les ions formés.		
L'aluminium oxyde la forme réduite du cuivre.		
L'aluminium réduit la forme oxydée du cuivre .		
L'aluminium adsorbe le chlore formé.		
L'aluminium catalyse la corrosion.		

## A2 (REDOX) (8 points)

Les piles à l'oxyde d'argent utilisées dans les calculatrices sont sensées fonctionner pendant des centaines d'heures. Le schéma d'une "pile bouton" à l'oxyde d'argent(I) est représenté ci-dessous.



Les couples oxydoréducteurs (rédox) intervenant dans cette pile sont:

pouvoir oxydant croissant		$\text{Ag}_2\text{O (s)}$	$\text{Ag (s)}$		pouvoir réducteur croissant
		$\text{Zn}^{2+} \text{ (aq)}$	$\text{Zn (s)}$		

- Identifier l'oxydant:
- Identifier le réducteur:
- Ecrire l'équation d'oxydation:
- Ecrire l'équation de réduction:
- Ecrire et équilibrer (pondérer) l'équation globale d'oxydo-réduction:
- Sur le schéma, indiquer la borne positive:
- Sur le schéma, indiquer la borne négative:
- Sur le schéma, indiquer le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.

**1 point par réponse correcte**



## QUESTIONNAIRE B = choix "pH"

### B1(pH) (4 points)

On dissout, dans 4 béchers distincts contenant de l'eau désionisée, chacune des substances suivantes:  $\text{NH}_4\text{Br}$ , hydroxyde de sodium, sel de cuisine, acétate (éthanoate) de sodium.

Quel est le pH de chacune des solutions obtenues?

*Mettre une croix dans les cases qui conviennent*

Solution aqueuse de:	<7	7	>7
$\text{NH}_4\text{Br}$			
hydroxyde de sodium			
sel de cuisine			
actétate (éthanoate) de sodium			

**1 point par réponse correcte. Toute croix absente ou mal placée entraîne un retrait d'un point sans que la note totale ne devienne négative.**

---

### B2 (pH) (6 points)

Une espèce ampholyte (amphotère) est une espèce qui peut jouer le rôle d'acide ou de base.

*Parmi les substances suivantes, indiquer par une croix uniquement celles qui sont ampholytes*

*(amphotères) et noter les couples acide-base correspondants.*

Substance	ampholyte	couples acide/base
$\text{H}_2\text{O}$		
HCl		
$\text{NH}_3$		
$\text{H}_3\text{PO}_4$		
$\text{HPO}_4^{2-}$		
$\text{PO}_4^{3-}$		

**2 points par réponse entièrement correcte**

---

### B3 (pH) (10 points)

Compléter le mode opératoire ci-dessous en donnant les équations, en calculant le volume et la masse demandés et en introduisant aux bons endroits les termes adéquats repris dans la liste suivante:

une pipette - une pissette - un entonnoir - un erlenmeyer - sec - une burette - propre - 0,1 - couleur - phénolphtaléine - petites - grandes - 40 - la couleur rose - 0,202 - 0,404 - gouttes - millilitres - bleu de méthylène - 20 - bleu - jaune - la quantité de matière - neutralisation complète

- étalon - devient incolore;  $c_b = c_a V_a/V_b$ ;  $c_b = c_a V_b/V_a$ .

#### TITRAGE D'UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM (c = environ 0,2 mol/L)

Pour titrer une solution, on réalise d'abord un titrage rapide puis 2 à 3 titrages précis.

Pour réaliser le premier titrage rapide, on procède comme suit.

- Prélever 25 mL de la solution à titrer au moyen d'.....
- Verser ce volume dans ..... Celui-ci doit être ..... mais pas nécessairement .....
- Remplir une..... de 50 mL avec une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration 0,202 mol/L
- Verser quelques gouttes de ..... dans la solution à titrer.
- Par fractions de quelques....., laisser couler la solution titrante.

L'équation de la réaction est: .....

- Lorsqu'on a ajouté environ..... mL, au moment où l'indicateur change....., arrêter l'écoulement et noter le volume de la solution titrante; celui-ci contient à peu près..... nécessaire à la .....
- Lors du titrage précis, on détermine la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium en effectuant l'opération mathématique suivante  $c_b = \dots$
- Pour déterminer la concentration de la solution titrante avec précision, on peut étalonner cette solution au moyen d'une substance ..... On utilise, par exemple, le carbonate de sodium.
- Dans ce cas, pour obtenir un virage vers 40 mL, avec formation de dioxyde de carbone, il faut peser une masse précise de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  soit environ ..... g .

Dans ce cas, l'équation de la réaction est : .....

(N.B Actuellement, on n'utilise plus guère  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme substance étalon).

**0,5 point par mot correct placé; 1 point par équation et par calcul correct**

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### C1 (12 points)

- a) Écrire les formules semi-développées de 7 composés organiques non cycliques dont la formule moléculaire est  $C_3H_6O$ .
- b) Pour chacune d'entre elles, entourer la (les) fonction(s) présente(s) dans la molécule et donner son (leur) nom.

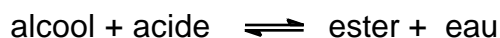
Formule semi-développée	Nom(s) de la (des) fonction(s)

**1 point par formule, 0,5 point par fonction correcte (avec maximum de 5 points pour les fonctions)**

---

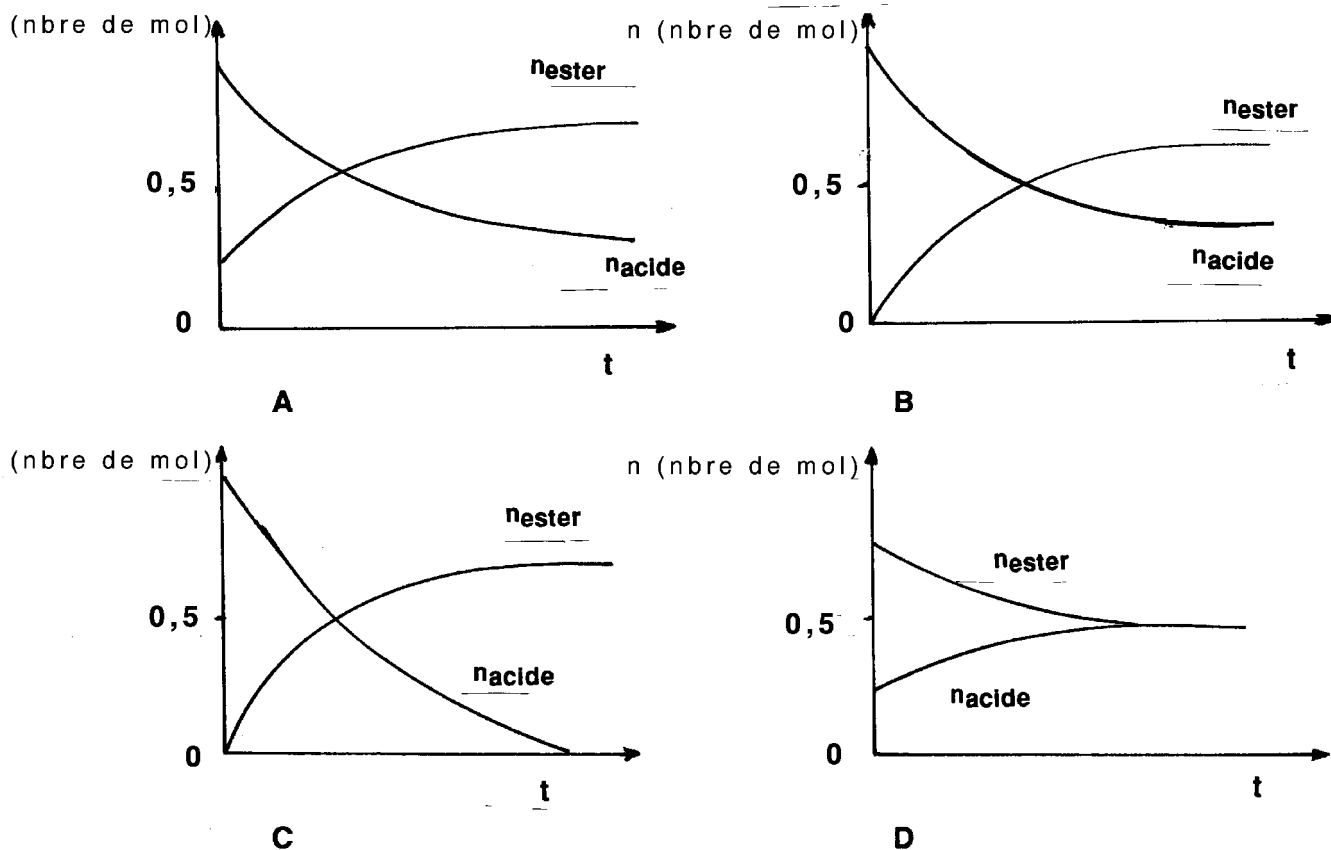
### C2 (6 points)

La réaction d'estérification est une réaction limitée à un équilibre que l'on peut représenter par l'équation générale:



**(3 points)** a) Si, dans un récipient, on met une mole d'acide et une mole d'alcool et que l'on suit l'évolution de la réaction au cours du temps, lequel des graphiques suivants est conforme à l'évolution de la concentration en acide ( $c_{\text{acide}}$ ) et en ester ( $c_{\text{ester}}$ )?

*Entourer la lettre correspondant au graphique correct*



(3 points) b) Indiquer sur le graphique correct l'instant  $t_{\text{eq}}$  où l'équilibre est atteint.

### C3 (7 points)

Soit la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate en solution aqueuse:



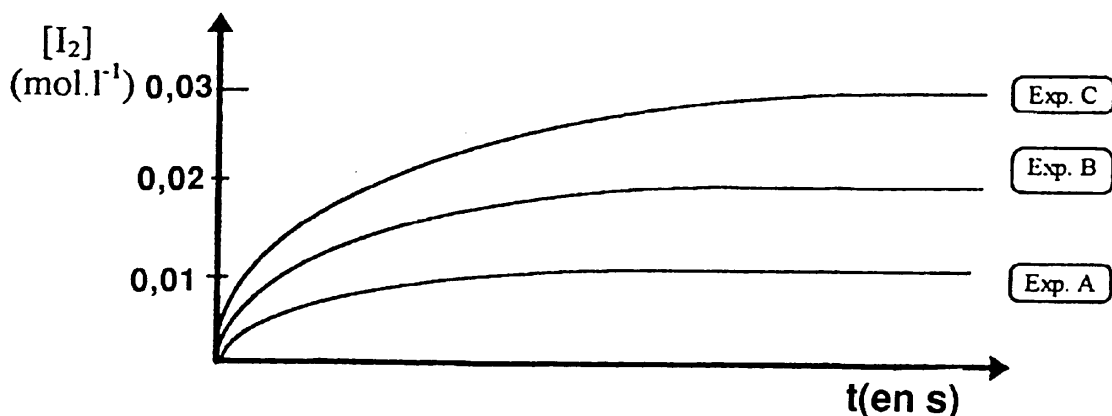
On réalise 3 expériences **A**, **B** et **C** au cours desquelles on détermine expérimentalement l'évolution de la concentration en iode au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

Pour chaque expérience, on modifie la concentration initiale en ions iodure  $\text{I}^- (\text{aq})$  ( $[\text{I}^-]_0$ ).

Le tableau suivant précise les conditions de chaque expérience:

Expérience	$[\text{I}^-]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> )	Température (K)
A	0,02	1	293
B	0,04	1	293
C	0,06	1	293

Les résultats expérimentaux permettent d'établir le graphique ci-après:



Ces expériences permettent de tirer les conclusions notées ci-dessous:

Dans chaque cas, cocher la case qui convient

(2 points) a) La réaction la plus lente s'observe dans l'expérience:

A

B

C

(2 points) b) La réaction la plus rapide s'observe dans l'expérience:

A

B

C

(3 points) c) La vitesse de la réaction est influencée par:

$[I^-]_0$

oui

la température

oui

$[S_2O_8^{2-}]_0$

oui

non

non

non

impossible

impossible

impossible

à prévoir

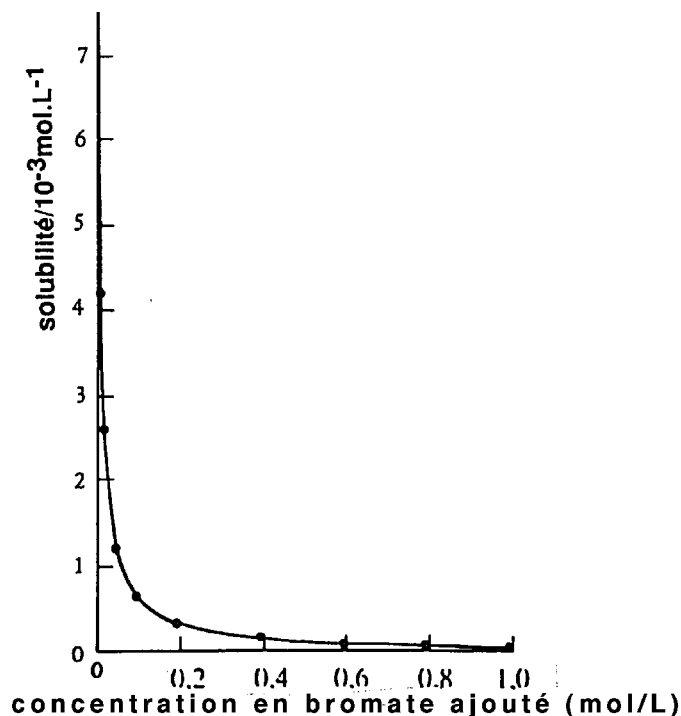
à prévoir

à prévoir

#### C4 (10 points)

Dans une solution aqueuse saturée en bromate d'argent ( $AgBrO_3$ , sel peu soluble), on ajoute progressivement du bromate de sodium solide ( $NaBrO_3$ , sel très soluble).

Après dissolution complète de ce dernier, on détermine la solubilité du bromate d'argent en fonction de la concentration en ions bromate ajouté, ce qui donne le graphique ci-contre.



(2 points) a) Ecrire l'équation correspondant à l'équilibre de solubilité du bromate d'argent.

(3 points) b) Donner la solubilité du bromate d'argent dans l'eau pure

- en mol/L

- en g/L

**(3 points)** c) Donner la solubilité du bromate d'argent dans une solution aqueuse de bromate de sodium de concentration  $c = 0,1 \text{ mol/L}$

- en mol/L

- en g/L

**(2 points)** d) Dans quel sens l'équilibre de solubilité du bromate d'argent est-il déplacé par addition de  $\text{NaBrO}_3$ ? Justifiez votre réponse.

---

### C5 (8 points)

a) Les substances désignées par les chiffres **1**, **2**, **3**, **4**, **5** et **6** interviennent dans le schéma des réactions donné ci-dessous.

chlorure d'hydrogène (g)



**3** (aq)

**1** (s)

**n** + **6** (aq)

**l** + Zn (s)

**m** + NaOH (aq)

$\text{NaCl} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

**4** (aq) + **5** (g)

$\text{NaCl} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \mathbf{2}$  (g)

a) Identifier les substances :

<b>1</b> =	<b>2</b> =	<b>3</b> =	<b>4</b> =	<b>5</b> =	<b>6</b> =
------------	------------	------------	------------	------------	------------

b) Proposer une méthode d'identification du gaz **2**.

c) Proposer une méthode d'identification du gaz **5**.

**1 point par composé identifié; 1 point par méthode d'identification correcte**

---

### C6 (7 points)

Le monoxyde de carbone peut se former lors de la réaction du carbone en excès avec le dioxyde de carbone que l'on peut représenter par l'équation ci-après:



Il se forme ainsi un mélange de dioxyde et de monoxyde de carbone en proportions dépendant de la température et de la pression. Cet équilibre, connu sous le nom d'équilibre de Boudouard, joue un rôle fondamental dans la métallurgie du fer.

La constante d'équilibre  $K_C$  relative à ce système en fonction de la température varie comme l'indique le tableau suivant:

Température/K	Constante d'équilibre $K_C$
1023	0,029
1073	0,065
1123	0,164
1173	0,321
1223	0,634
1273	0,938

**(3 points)** a) La réaction (1) est-elle endo ou exothermique? Justifier.

*Mettre une croix dans la case correspondant à la bonne réponse.*

**La concentration de CO à l'équilibre augmente si:**

**(1 point)** b) on élève la température

**(1 point)** c) on ajoute du carbone solide

**(1 point)** d) on augmente la pression totale

**(1 point)** e) on ajoute un catalyseur approprié

VRAI	FAUX
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

### C7 (10 points)

La réaction de neutralisation (acide-base) est exothermique et, dans le cas de solutions suffisamment concentrées, la mesure de la température du milieu réactionnel permet de suivre l'évolution de la réaction.

A température ordinaire, on dispose de 2 solutions aqueuses, l'une d'hydroxyde de potassium de concentration inconnue et l'autre d'acide nitrique ( $c = 2,00 \text{ mol/L}$ ).

On prélève  $25 \text{ cm}^3$  de la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium et on les verse dans un gobelet isolant en polystyrène. On ajoute alors la solution d'acide nitrique par fractions de  $5 \text{ cm}^3$ .

Après chaque addition, on note la température et on obtient le tableau suivant:

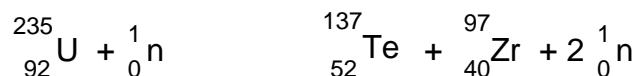
<b>Volume de HNO<sub>3</sub>/cm<sup>3</sup></b>	<b>0</b>	<b>5,0</b>	<b>10,0</b>	<b>15,0</b>	<b>20,0</b>	<b>25,0</b>	<b>30,0</b>	<b>35,0</b>	<b>40,0</b>	<b>45,0</b>
<b>Température/°C</b>	18,0	20,5	23,0	25,5	27,9	30,3	32,9	31,6	30,5	29,5

- (1 point)** a) Écrire et équilibrer (pondérer) l'équation chimique correspondant à la réaction.
- (3 points)** b) Porter sur un graphique l'évolution de la température en fonction du volume de HNO<sub>3</sub> ajouté.
- (2 points)** c) Pour quel volume de HNO<sub>3</sub>, la réaction est-elle complète?
- (2 points)** d) Quelle est la concentration de la solution de KOH?
- (2 points)** e) Quelle masse d'hydroxyde de potassium contient le volume prélevé dans la pipette?

### C8 (7 points)

Il existe 2 isotopes naturels de l'uranium  ${}_{92}^{235}\text{U}$  et  ${}_{92}^{238}\text{U}$

L'uranium 235 peut subir une réaction de fission sous l'action de neutrons (n):



- (1 point)** a) Les nombres atomiques du tellure (Te) et du zirconium (Zr) produits sont..... et .....
- (1 point)** b) Les nombres de masse du tellure (Te) et du zirconium (Zr) produits sont..... et .....

On appelle demi-vie la durée nécessaire pour que la moitié d'un produit radioactif se décompose.

Supposons que, lorsque le physicien allemand Otto Hahn bombarda l'uranium 235 avec des neutrons, une partie de l'uranium 235 se fut transformée selon le schéma (1).

c) Sachant que le tellure 137 a une demi-vie de 4 s et le zirconium 97 une demi-vie de 16,6 h, et s'il avait fallu 4 jours à Hahn pour analyser les produits de fission, aurait-il pu trouver ?

*Mettre une croix dans la case correspondant à la bonne réponse et justifier*

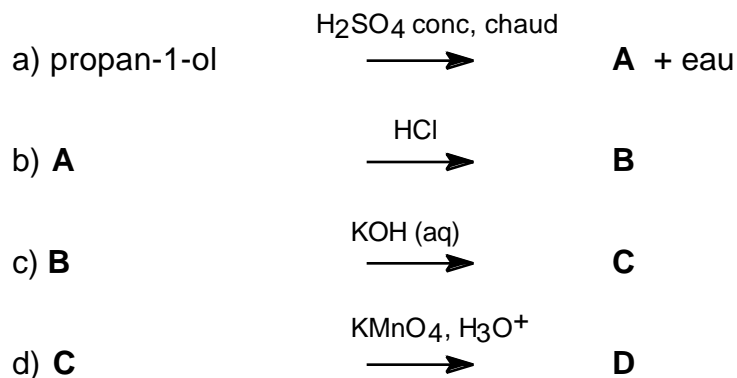
	<b>OUI</b>	<b>NON</b>	Justifier brièvement
<b>(2,5 points)</b> ) du tellure 137			
<b>(2,5 points)</b> ) du zirconium 97			

### C9 (8 points)

En chimie organique, le chimiste procède généralement à une série de réactions pour préparer une substance au départ d'un composé donné.

Dans l'enchaînement des réactions suivantes, identifier les substances **A**, **B**, **C** et **D**





Noter les formules semi-développées des substances **A**, **B**, **C** et **D** et indiquer leur nom

	Formule	Nom
<b>A</b>		
<b>B</b>		
<b>C</b>		
<b>D</b>		

(1,5 points par composé correctement identifié; 0,5 point par nom correct)

### C10 (5 points)

Établir si les hydrocarbures dont la formule semi-développée est notée ci-dessous présentent des isomères cis-trans (Z et E)

Mettre une croix dans la case correspondant à la bonne réponse

	OUI	NON
a) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
b) $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH-COOH}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
c) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-}\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}=\text{O}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
d) $\text{CH}_3\text{-CH=CCl}_2$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
e) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

1 point par réponse correcte

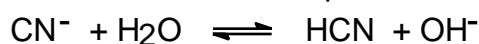
## DEUXIÈME ÉPREUVE: PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (25 points)

Le cyanure d'hydrogène, HCN, un acide faible dont la constante d'acidité (dissociation) est égale à  $4 \cdot 10^{-10}$  mol/L.

a) En négligeant les phénomènes d'hydrolyse, calculez la concentration des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{CN}^-$  dans une solution obtenue en dissolvant 0,49 g de cyanure de sodium dans un ballon jaugé et en ajoutant suffisamment d'eau pour amener le volume à 250 mL.

b) Calculez la constante d'équilibre relative à l'hydrolyse des ions  $\text{CN}^-$ :



c) En utilisant la constante ainsi obtenue, calculez la concentration en cyanure d'hydrogène dans la solution.

d) Calculez le pourcentage des ions  $\text{CN}^-$  hydrolysés.

e) Calculez le pH de la solution obtenue.

---

### PROBLÈME 2 (25 points)

Le cidre est obtenu par fermentation du jus de pomme. Son appellation dépend de la teneur en éthanol, généralement exprimée en degrés: il est doux jusqu'à 3 °, brut de 3 à 4,5 ° et sec au-delà.

Afin de vérifier l'appellation d'un cidre, on dose l'éthanol qu'il contient au moyen d'une solution aqueuse de dichromate de potassium ( $c = 0,5$  mol/L) en milieu acide sulfurique. L'éthanol est complètement oxydé en acide acétique (éthanoïque).

L'oxydation complète de l'éthanol contenu dans 10 mL de cidre nécessite 11,2 mL de la solution de dichromate de potassium.

a) Calculez la concentration en éthanol dans le cidre.

b) Calculez le degré alcoolique du cidre étudié

c) Quelle appellation le cidre doit-il porter?

Données: - la masse volumique de l'éthanol est de  $790 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   
- le degré alcoolique d'une boisson alcoolisée est le volume (exprimé en  $\text{cm}^3$ ) d'éthanol pur présent dans  $100 \text{ cm}^3$  de la boisson considérée.

---

### PROBLÈME 3 (25 points)

Le chimiste est souvent amené à séparer des ions dans une solution, soit pour récupérer des ions valorisables, soit pour éliminer des ions toxiques.

Vous disposez d'une solution aqueuse qui contient des ions  $\text{Ag}^+$  (aq) ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) et des ions  $\text{Pb}^{2+}$  (aq) ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ).

Montrez par calcul s'il est possible de séparer ces deux espèces d'ions à l'aide d'ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ , aq)?

Lorsqu'on parle de séparer, cela signifie que 99% d'une des espèces d'ions précipitent sans que les ions de l'autre espèce ne précipitent.

Les valeurs des produits de solubilité sont de:

$1,8 \cdot 10^{-10} \text{ [(mol/L)}^2\text{]}$  pour le chlorure d'argent

$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ [(mol/L)}^3\text{]}$  pour le chlorure de plomb

---

#### **PROBLÈME 4 (25 points)**

Lorsqu'on chauffe 3,11 g d'un sel de baryum d'un monoacide organique **A** en présence d'acide sulfurique, on obtient 2,33 g d'un précipité de sulfate de baryum .

- Ecrivez l'équation de la réaction correspondante.
  - Sachant que l'acide **A** contient 9,1 % d'hydrogène (H), déterminez la formule moléculaire de **A**.
  - Donnez la (les) formule(s) moléculaire(s) semi-développée(s) de l'(des) isomère(s) et donnez son (leur) nom officiel.
-

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1996

## RÉPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points : 100

<b>QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"</b>
---

#### A1 (REDOX) ( 12 points)

Pour chacune des propositions suivantes, indiquer au moyen d'une croix si elle est vraie ou fausse:

	VRAI	FAUX
La ternissure correspond à la réduction du cuivre.		X
La ternissure correspond à l'oxydation du cuivre.	X	
La ternissure correspond à la neutralisation du cuivre.		X
La ternissure correspond à la corrosion du cuivre.	X	
Un des ions de l'eau salée oxyde le cuivre réduit.		X
Un des ions de l'eau salée réduit le cuivre oxydé.		X
Les ions de l'eau salée servent de solution électrolytique.	X	
Un des ions de l'eau salée précipite les ions formés.		X
L'aluminium oxyde la forme réduite du cuivre.		X
L'aluminium réduit la forme oxydée du cuivre.	X	
L'aluminium adsorbe le chlore formé.		X
L'aluminium catalyse la corrosion.		X

**1 point par case correctement remplie**

#### A2 (REDOX) ( 8 points)

Dans une "pile bouton" à l'oxyde d'argent(I),

a) Identifier l'oxydant:  $\text{Ag}_2\text{O}$

b) Identifier le réducteur:  $\text{Zn}$

c) Écrire l'équation d'oxydation:  $\text{Zn (s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ e}^-$

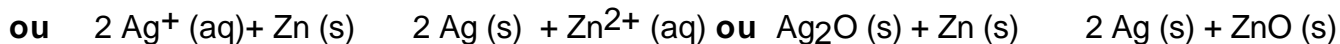
d) Écrire l'équation de réduction:  $\text{Ag}_2\text{O (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} + 2 \text{ e}^- \rightarrow 2 \text{ Ag (s)} + 2 \text{ OH}^- \text{ (aq)}$

ou  $\text{Ag}^+ \text{ (aq)} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ag (s)}$

e) Écrire et équilibrer (pondérer) l'équation globale d'oxydo-réduction:

$\text{Ag}_2\text{O (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} + \text{Zn (s)} \rightarrow 2 \text{ Ag (s)} + \text{Zn}^{2+} \text{ (aq)} + 2 \text{ OH}^- \text{ (aq)} \dots$

(sans tenir compte des réactions secondaires)

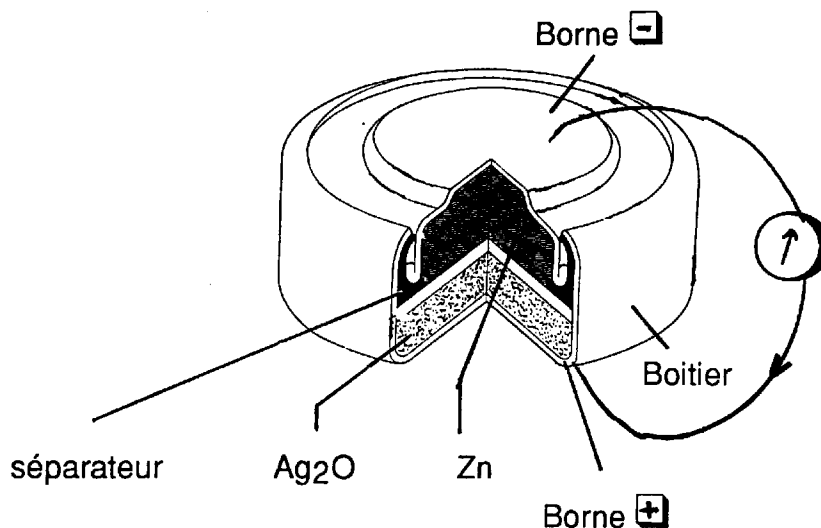


f) La borne positive est constituée par le "côté"  $\text{Ag}_2\text{O}$

g) La borne négative est constituée par le "côté"  $\text{Zn}$

h) Les électrons vont de la borne négative ( $\text{Zn}$ ) vers la borne positive ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )

Sur le schéma de la pile bouton, on a:



1 point par réponse correcte

**QUESTIONNAIRE B = choix "pH"**

**B1(pH) ( 4 points)**

*Mettre une croix dans les cases qui conviennent*

Solution aqueuse de:	<7	7	>7
$\text{NH}_4\text{Br}$	x		
hydroxyde de sodium			x
sel de cuisine		x	
actétate (éthanoate) de sodium			x

1 point par réponse correcte. Toute croix absente ou mal placée entraîne un retrait d'un point sans que la note totale ne devienne négative.

**B2 (pH) ( 6 points)**

*Parmi les substances suivantes, indiquer par une croix uniquement celles qui sont ampholytes (amphotères) et noter les couples acide-base correspondants.*

Substance	ampholyte	couples acide/base
H <sub>2</sub> O	x	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O et H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup>
HCl		
NH <sub>3</sub>	x	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub> et NH <sub>3</sub> /NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	x	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> et HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		

**2 points par réponse correcte: 0,5 point pour la croix correctement placée et 1,5 pour les 2 couples corrects (1 point pour un seul des couples).**

### B3 (pH) ( 10 points)

Un mode opératoire complété est le suivant:

TITRAGE D'UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM (c = environ 0,2 mol/L)

Pour titrer une solution, on réalise d'abord un titrage rapide puis 2 à 3 titrages précis.

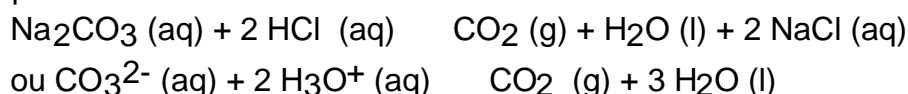
Pour réaliser le premier titrage rapide, on procède comme suit.

- Prélever 25 mL de la solution à titrer au moyen d'**une pipette**
- Verser ce volume dans **un erlenmeyer**. Celui-ci doit être **propre** mais pas nécessairement **sec**.
- Remplir **une burette** de 50 mL avec une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration 0,202 mol/L
- Verser quelques gouttes de **phénolphtaléine** dans la solution à titrer.
- Par fractions de quelques **millilitres**, laisser couler la solution titrante.

L'équation de la réaction est:  $\text{NaOH (aq) + HCl (aq) \rightarrow NaCl (aq) + H}_2\text{O (l)}$   
**ou**  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq) + OH}^- \text{ (aq) \rightarrow 2 H}_2\text{O (l)}$

- Lorsqu'on a ajouté environ **25 mL**, au moment où l'indicateur change **de couleur**, arrêter l'écoulement et noter le volume de la solution titrante; celui-ci contient à peu près **la quantité de matière** nécessaire à la **neutralisation complète**.
- Lors du titrage précis, on détermine la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium en effectuant l'opération mathématique suivante  $c_b = c_a V_a/V_b$ .
- Pour déterminer la concentration de la solution titrante avec précision, on peut étalonner cette solution au moyen d'une substance **étalon**. On peut utiliser par exemple le carbonate de sodium.
- Dans ce cas, pour obtenir un virage vers 40 mL, avec formation de dioxyde de carbone, il faut peser une masse précise de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soit environ **0,428 g**.

Dans ce cas l'équation de la réaction est :



0,5 point par mot correct placé; 1 point par équation et par calcul correct

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### C1 (12 points)

Les formules semi-développées de 7 composés organiques non cycliques dont la formule moléculaire est  $C_3H_6O$  et le(les) nom(s) de la (des) fonction(s) présente(s) dans la molécule sont:

Formule semi-développée	Nom de la (des) fonction(s)
$CH_3-COH=CH_2$	alcool secondaire - alcène (énol)
$CH_3-CO-CH_3$	cétone
$CH_3-O-CH=CH_2$	étheroxyde -alcène
$CH_3-CH_2-COH$	aldéhyde
$CH_2OH-CH=CH_2$	alcool primaire - alcène
cis- $CHOH=CH-CH_3$	alcool secondaire - alcène
trans- $CHOH=CH-CH_3$	alcool secondaire - alcène

1 point par formule; 0,5 point par fonction correcte (avec maximum de 5 points pour les fonctions)

---

### C2 (6 points)

(3 points) Dans la réaction d'estérification, le graphique **B** représente l'évolution de la concentration en acide ( $C_{acide}$ ) et en ester ( $C_{ester}$ ).

(3 points) b) L'équilibre est atteint à l'instant  $t_{éq}$  où les concentrations ne varient plus.

---

### C3 (7 points)

Dans la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate en solution aqueuse:

$2 I^- (aq) + S_2O_8^{2-} (aq) \rightarrow I_2(aq) + 2 SO_4^{2-} (aq)$ , les expériences permettent de tirer les conclusions suivantes:

*Dans chaque cas, cocher la case qui convient*

(2 points) a) La réaction la plus lente s'observe dans l'expérience:

A

B

C

(2 points) b) La réaction la plus rapide s'observe dans l'expérience:

A

B

C

(3 x 1 point) c) La vitesse de la réaction est influencée par:

$[I^-]_0$  ■ oui                      **la température** ■ impossible à prévoir                       $[S_2O_8^{2-}]_0$  ■ impossible à prévoir

---

#### C4 ( 10 points)

(2 points) a) L'équation correspondant à l'équilibre de solubilité du bromate d'argent est :



(3 points) b) La solubilité du bromate d'argent dans l'eau pure est de:

1,5 pts    )  $7,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L

1,5 pts    ) 1,815 g/L

(3 points) c) La solubilité du bromate d'argent dans une solution aqueuse de bromate de sodium ( $c = 0,1$  mol/L)

1,5 pts    )  $0,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L (accepter les valeurs comprises entre 0,65... et 0,75..)

1,5 pts    ) 0,165 g/L (accepter les valeurs comprises entre 1,53 et 1,77..)

(2 points) d) Par addition de  $NaBrO_3$ , la solubilité du bromate d'argent diminue par effet d'ions communs (l'équilibre de solubilité du bromate d'argent est déplacé vers la formation de bromate d'argent solide).

---

#### C5 (8 points)

a) Les substances sont:

1 = $NH_4Cl (s)$	2 = $NH_3 (g)$	3 = $HCl (aq)$ ou $H_3O^+ (aq)$ + $Cl^- (aq)$	4 = $ZnCl_2 (aq)$	5 = $H_2 (g)$	6 = $Na_2CO_3 (aq)$ ou $NaHCO_3 (aq)$
------------------	----------------	---	-------------------	---------------	--

**1 point par composé identifié**

(1 point) b) Pour identifier le gaz **2,  $NH_3 (g)$** , on peut utiliser l'odorat, la réaction de formation de fumées blanches avec  $HCl$  (conc), repérer le virage d'un papier indicateur de pH.

(1 point) c) Pour identifier le gaz **5,  $H_2 (g)$** , on utilise la détonation d'un mélange "hydrogène/air" (aboïement).

**1 point par méthode d'identification correcte**

---

#### C6 ( 7 points)

(3 points) a) La réaction limitée à un équilibre  $CO_2 (g) + C (s) \rightleftharpoons 2 CO (g)$  est endothermique dans le sens gauche droite. En effet, plus la température augmente, plus



l'équilibre est déplacé vers la droite. Or, d'après Le Châtelier, une augmentation de température favorise la réaction endothermique.

Mettre une croix dans la case correspondant à la bonne réponse.

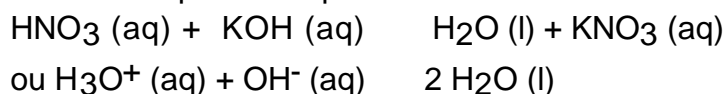
La concentration de CO à l'équilibre augmente si:

- (1 point) b) on élève la température
- (1 point) c) on ajoute du carbone solide
- (1 point) d) on augmente la pression totale
- (1 point) e) on ajoute un catalyseur approprié

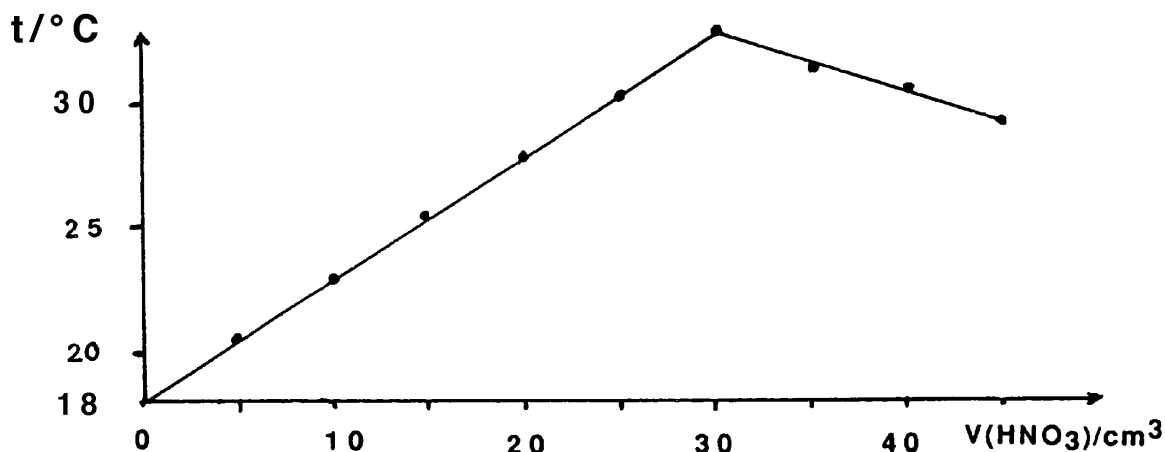
VRAI	FAUX
x	
	x
	x
	x

### C7 (10 points)

(1 point) a) L'équation chimique correspondant à la réaction est:



(3 points) b) Le graphique de la température en fonction du volume de HNO<sub>3</sub> ajouté est:



(2 points) c) La réaction est complète pour un volume de 30 mL de HNO<sub>3</sub> (c= 2,0 mol/L) |

(2 points) d) La concentration de la solution de KOH est de :

Dans 30 mL de HNO<sub>3</sub> (c= 2,0 mol/L), il y a  $30 \cdot 10^{-3} \times 2 = 60 \cdot 10^{-3}$  mol

Dans 25 mL de KOH (aq), il y a la même quantité de matière soit  $60 \cdot 10^{-3}$  mol.

Dans 1000 mL ou 1L de KOH (aq) il y a  $60 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 1000/25 \text{ L} = 2,4 \text{ mol/L}$

(2 points) e) La masse d'hydroxyde de potassium contenue dans les 25 mL prélevés dans la pipette est de  $60 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 56,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,37 \text{ g}$ .

**C8 (7 points)**

(1 point) a) Les nombres atomiques du tellure (Te) et du zirconium (Zr) produits sont 52 et 40.

(1 point) b) Les nombres de masse du tellure (Te) et du zirconium (Zr) produits sont 137 et 97.

c) Après 4 jours, Hahn aurait pu trouver:

	OUI	NON	Justifier brièvement
(2,5 points) a) du tellure 137		x	Le tellure 137 a une demi-vie tellement courte (4 s) qu'il n'en restera plus suffisamment
(2,5 points) b) du zirconium 97	x		Etant donné la demi-vie du zirconium 97 (16,6 h), on en trouvera encore après 4 jours

**C9 (8 points)**

Noter les formules semi-développées des substances **A**, **B**, **C** et **D** et indiquer leur nom

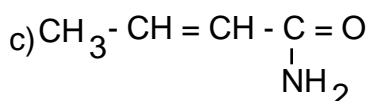
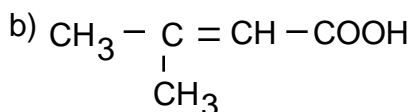
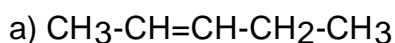
	Formule	Nom
<b>A</b>	CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	prop-1-ène ou propène
<b>B</b>	CH <sub>3</sub> -CHCl-CH <sub>3</sub>	2-chloropropane
<b>C</b>	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	propan-2-ol
<b>D</b>	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	propanone

(1,5 point par composé correctement identifié; 0,5 point par nom correct)

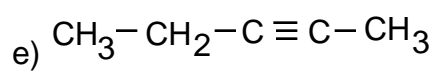
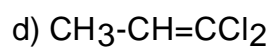
**C10 (5 points)**

Établir si les hydrocarbures dont la formule semi-développée est notée ci-dessous présentent des isomères cis-trans (Z et E)

Mettre une croix dans la case correspondant à la bonne réponse.



OUI	NON
x	
	x
x	



OUI	NON
	x
	x

**1 point par réponse correcte**

---

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES.

Total des points : 100

### PROBLÈME 1(25 points)

a) Masse molaire de NaCN:  $22,99 + 12,011 + 14,007 = 49,008 \text{ g.mol}^{-1}$

Quantité de matière de NaCN dans 250 mL:  $\frac{0,49 \text{ g}}{49,008 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,01 \text{ mol}$

Concentration de NaCN =  $n = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,25 \text{ L}} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Na}^+] = [\text{CN}^-] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

b)  $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$  avec  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 4. 10^{-10}$  (1)

$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$  avec  $K_h = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = x$  (2)

En multipliant (1) par (2) on a:

$K_a K_h = 4. 10^{-10} . x = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

$x = \frac{10^{-14}}{4. 10^{-10}} = 2,5 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (3)

c)  $[\text{HCN}] = [\text{OH}^-]$  (4)

$[\text{HCN}] + [\text{CN}^-] = 0,04 \text{ mol. L}^{-1}$  (5)

En introduisant, (4) et (5) dans (3), on a  $\frac{[\text{HCN}]^2}{0,04 - [\text{HCN}]} = 2,5 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (6)

En résolvant, on obtient  $[\text{HCN}] = 9,87.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

d) Comme la concentration initiale en  $\text{CN}^- = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ , le pourcentage d'hydrolyse est de :

$\frac{9,87.10^{-4}}{4.10^{-2}} \times 100 = 2,5 \%$

e)  $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}] = 9,87.10^{-4}$  d'où  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{9,87.10^{-4}} = 1,013.10^{-11}$

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 10,99$

Résolution approchée.

On peut considérer dans (6) que  $[\text{HCN}]$  est petit devant 0,04.

$$(6) \text{ devient dès lors } \frac{[\text{HCN}]^2}{0,04} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{HCN}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\% \text{ d'hydrolyse} = \frac{10^{-3}}{0,04} \times 100 = 2,5 \%$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCN}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-11} = 11.$$

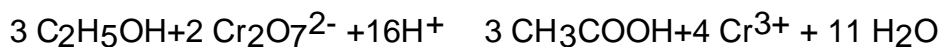
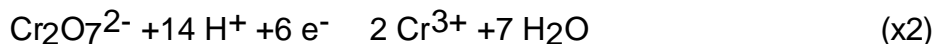
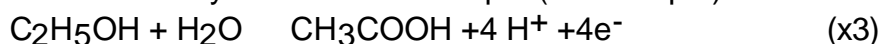
La solution approchée est valable.

---

## PROBLÈME 2 (25 points)

Oxydation de l'éthanol par  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en milieu acide sulfurique.

L'éthanol s'oxyde en acide acétique (éthanoïque).



On voit que le nombre de moles de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  oxydé correspond à  $3/2$  fois le nombre de moles de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  utilisé:

$$\text{Nombre de moles de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7: 0,0112 \text{ L} \times 0,5 \text{ mol.L}^{-1} = 0,0056 \text{ mol}$$

$$\text{Nombre de moles de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}: 0,0056 \text{ mol} \times 3/2 = 0,0084 \text{ mol}$$

$$\text{a) Concentration en éthanol} = n = \frac{0,0084 \text{ mol}}{0,01 \text{ L}} = 0,84 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Masse de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ dans } 10 \text{ mL de cidre: } 0,0084 \text{ mol} \times 46 \text{ g.mol}^{-1} = 0,3864 \text{ g}$$

$$\text{Volume de } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ dans } 10 \text{ mL de cidre} = \frac{0,3864 \text{ g}}{0,79 \text{ g.mL}^{-1}} = 0,489 \text{ mL}$$

$$\text{b) Titre alcoolique du cidre} = 0,489 \times 10 = 4,89^\circ$$

c) C'est un cidre sec

---

### PROBLÈME 3 (25 points)

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^2$$

$$[\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^3$$

Une solution contenant  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{Ag}^+$  est saturée en  $\text{AgCl}$  si:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Une solution contenant  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  est saturée en  $\text{PbCl}_2$  si:

$$[\text{Cl}^-] = \left( \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{0,1} \right)^{1/2} = 1,265 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour cette concentration en ions  $\text{Cl}^-$ , la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  restant en solution est:

$$\frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1,265 \cdot 10^{-2}} = 1,423 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Par rapport à la concentration initiale en  $\text{Ag}^+$ , cette concentration représente

$$\frac{1,423 \cdot 10^{-8}}{0,1} = 1,423 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } 1,423 \cdot 10^{-5} \% \text{ de la concentration initiale.}$$

C'est beaucoup moins que le pourcent correspondant à une précipitation considérée comme totale.

---

### PROBLÈME 4 (25 points)

a) Soit  $\text{R-COOH}$  la formule de l'acide et  $(\text{R-COO})_2\text{Ba}$ , la formule du sel de baryum.



$$M(\text{BaSO}_4) = 233,36 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{2,33 \text{ g}}{233,36 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,01 \text{ mol}$$



$$0,01 \text{ mol} \quad 0,01 \text{ mol} \quad 0,01 \text{ mol} \quad 0,02 \text{ mol}$$

$$3,11 \text{ g} \quad 0,98 \text{ g} \quad 2,33 \text{ g} \quad x \text{ g} \quad (\text{en masse}).$$

$$x = 3,11 + 0,98 - 2,33 = 1,76 \text{ g}$$

$$M(R - \text{COOH}) = \frac{m(R - \text{COOH})}{n(R - \text{COOH})} = \frac{1,76 \text{ g}}{0,02 \text{ mol}} = 88,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

b) L'acide, étant monocarboxylique, contient 2 moles d'atomes d'oxygène, soit en pourcentage:

$$\frac{2 \times 16 \text{ g.mol}^{-1}}{88,0 \text{ g.mol}^{-1}} \times 100 = 36,36 \%$$

On a donc 9,1 % H; 36,36 % d'O et  $(100 - 36,36 - 9,1) = 54,54$  % de C

Dans une mole d'acide carboxylique R-COOH:

$$n(\text{O}) = 2 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{9,1}{1,008 \times 100} \times 88,0 = 8 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}) = \frac{54,54}{12,01 \times 100} \times 88,0 = 4 \text{ mol}$$

La formule moléculaire est donc  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

c) Les formules moléculaires semi-développées sont:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  acide butanoïque

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$  acide 2 - méthylpropanoïque

## RÉFÉRENCES

Question C5 : cfr Norvège, Test de qualification à l'Olympiade Internationale, 1994

Problème 2 : Collection Eurin-Gié Chimie 1ères S et E, Paris, Hachette.

Problème 3 : Mc QUARRIE D.A. et ROCK P.A., Traité de chimie générale, Traduction par P. De Povere, p 730, Bruxelles, De Boeck Université, 1996.

---



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1997

par R. CAHAY, J. FURNEMONT, H. GUILLAUME-BRICHARD, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, G. KROONEN-JENNES, L. NICOLAY-MERCINY, J.C. WEHREN.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Les élèves avaient le choix entre une question relative à l'oxydoréduction (questionnaire A) et une question relative au pH (questionnaire B)

### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

#### A 1 (REDOX) ( 20 points)

Le diiode I<sub>2</sub> peut être préparé selon différentes méthodes. Parmi celles-ci, on peut citer:

**Méthode A** : Certaines algues sont séchées, incinérées puis traitées de manière à obtenir une solution d'iodure. L'iode est obtenu par barbotage de dichlore Cl<sub>2</sub> dans une solution aqueuse d'iodure d'hydrogène HI (aq).

**Méthode B** : Les eaux mères provenant du traitement des nitrates du Chili contiennent des iodates. L'iode est précipité par addition d'une solution aqueuse d'ions sulfite SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> à une solution aqueuse acide d'ions iodate IO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Lors de la réaction, les ions sulfite sont transformés en ions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

**Méthode C** : On peut aussi obtenir l'iode par réaction entre l'iodure de potassium et le sulfate de cuivre (II) en solution aqueuse. Lors de la réaction, en présence d'ions iodure, les ions Cu<sup>2+</sup> (aq) sont transformés en iodure de cuivre(I) solide, CuI (s)

(4 points) a) Ecrire et équilibrer (pondérer) l'équation correspondant à la méthode A.

Rechercher les couples intervenant et les classer.

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant					pouvoir réducteur croissant

(6 points) b) Ecrire et équilibrer (pondérer) l'équation ionique correspondant à la méthode B.

Rechercher les couples intervenant et les classer.

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant					pouvoir réducteur croissant

**(3 points)** c) Dans la méthode **C**, rechercher les couples intervenant et les classer.

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant					pouvoir réducteur croissant

d) L'électrolyse d'une solution aqueuse d'iodure d'hydrogène entre électrodes inertes donne, comme dépôt primaire, un dépôt d'iode à l'anode et un dégagement de dihydrogène à la cathode. Si on interrompt l'électrolyse et que l'on branche un voltmètre entre les deux électrodes inertes, le système fonctionne alors comme une pile électrochimique.

**Dans cette pile électrochimique,**

**(1 point)** ) Ecrire l'équation d'oxydation:

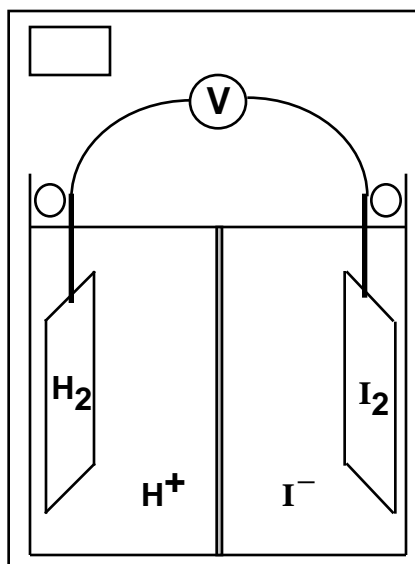
**(1 point)** ) Ecrire l'équation de réduction:

**(2 points)** ) Ecrire l'équation ionique correspondant à la réaction actionnant cette pile électrochimique:

**(1 point)** ) Sur le schéma, indiquer: - la borne positive.

**(1 point)** ) - la borne négative;

**(1 point)** ) - le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.



## QUESTIONNAIRE B = choix "pH"

### B 1(pH) (20 points)

Un comprimé d'aspirine contient comme principe actif l'acide acétylsalicylique, un monoacide faible que nous pouvons désigner par la formule simplifiée HA.

Dans les comprimés effervescents, l'acide acétylsalicylique solide, HA (s) est mélangé à de l'hydrogencarbonate de sodium solide  $\text{NaHCO}_3$  (s) qui est un sel soluble dans l'eau.

Lorsqu'un comprimé effervescent d'aspirine est dissous dans l'eau, l'acétylsalicylique HA (aq) et l'hydrogencarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  (aq) réagissent entre eux.

L'acide acétylsalicylique est peu soluble dans l'eau alors que l'acétylsalicylate de sodium y est très soluble.

**(1 point)** a) Ecrire l'équation d'ionisation (dissociation, protolyse) simplifiée de l'acide acétylsalicylique HA en solution aqueuse:

**(3 points)** b) Ecrire l'équation de la réaction se passant lorsqu'on dissout un comprimé effervescent dans de l'eau:

**(1 point)** c) Pourquoi la solution obtenue est-elle effervescente?

**(4 points)** d) Recenser les couples acide/base (selon Brönsted) impliqués dans les deux réactions précédentes et les classer

		acide	base		
acide le plus fort					base la plus forte

**(2 points)** e) A l'aide de l'un des couples acide/base recensés ci-dessus, illustrer le concept d'acide selon Brönsted:

**(2 points)** f) Pourquoi l'hydrogencarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ , ajouté à l'aspirine en favorise-t-il la dissolution?

**(3 points)** g) Le document ci-après représente trois courbes de titrage acide/base. Quelle courbe correspond vraisemblablement au titrage de 10,0 mL ( $\text{cm}^3$ ) d'une solution aqueuse d'acide acétylsalicylique HA (aq) par une solution aqueuse de base forte de même concentration? Justifier le choix.

Entourer la figure correspondant à la bonne réponse.

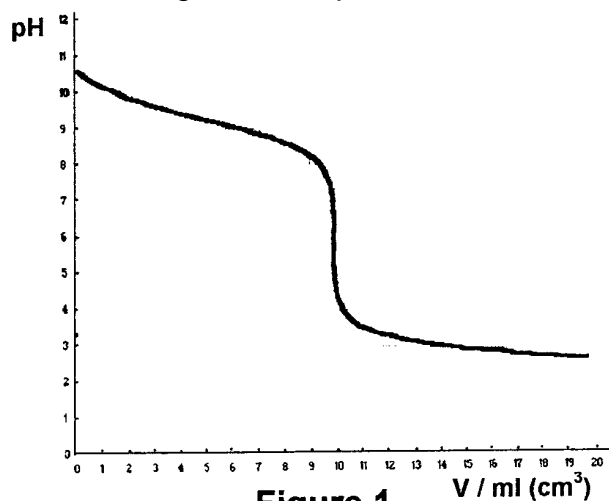


Figure 1

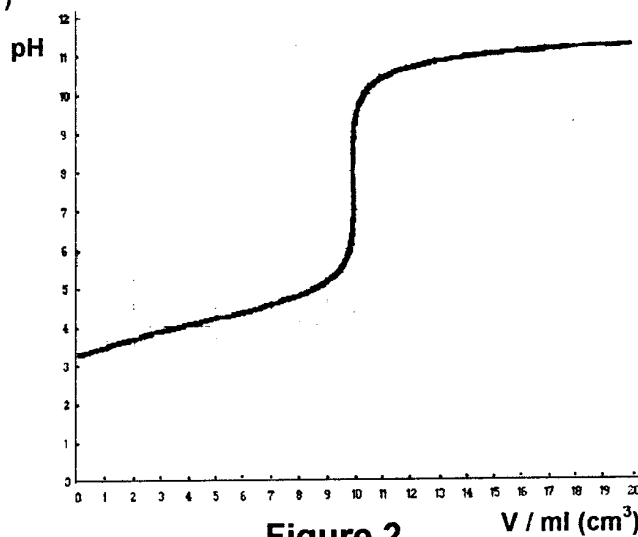


Figure 2

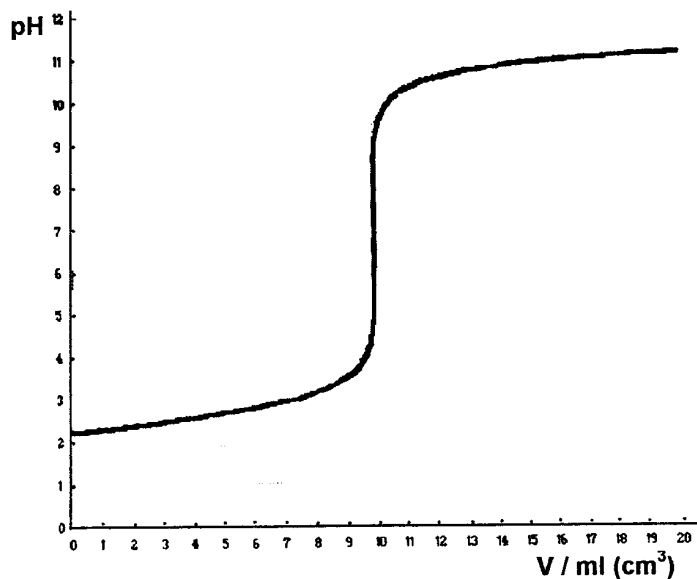


Figure 3

- (4 points) Une solution contenant uniquement de l'acide acétylsalicylique HA (aq) à la concentration de  $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) a un pH de 3,25. Calculer, estimer... la valeur du  $\text{pK}_a$  de l'acide acétylsalicylique HA.

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### C1 (6 points)

La température d'ébullition du butanal est de 75 °C alors que celle du butan-1-ol est de 118 °C.

**(2 points)** a) Écrire les formules semi-développées du butanal et du butan-1-ol

	Formule semi-développée
Butanal	
Butan-1-ol	

**(2 points)** b) Justifier la différence de température d'ébullition de ces deux composés.

**(2 points)** c) De ces deux composés, lequel est le plus soluble dans l'eau? Pourquoi?

### C2 (12 points)

On donne les formules semi-développées des quatre composés organiques repris dans le tableau ci-après.

**(0,5 point x 8 = 4 points)** a) Nommer ces composés et préciser la fonction chimique représentée dans chacun d'eux en complétant le tableau ci-après.

FORMULE	NOM	FONCTION
<b>A</b> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3$		
<b>B</b> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{H}}{\text{C}} = \text{O}$		
<b>C</b> $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{  }{\text{C}}} - \text{CH}_3$		
<b>D</b> $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$		

**(1 point x 4 = 4 points)** b) Chacun de ces composés peut être préparé par réaction d'un alcool avec un autre réactif, organique ou inorganique (minéral).

Pour les composés **A** et **C**, donner la formule semi-développée et le nom des alcools à partir desquels ils peuvent être préparés.

COMPOSÉ	FORMULE SEMI-DÉVELOPPÉE DE L'ALCOOL	NOM DE L'ALCOOL
<b>A</b>		
<b>C</b>		

**(2 points)** c) Ecrire l'équation complète de la préparation de **A** à partir de l'alcool identifié ci-dessus (en b).

**(2 points)** d) Par quel type de réaction, obtient-on **C** à partir de l'alcool identifié ci-dessus (en b)

### C3 (6 points)

On prélève 50,0 mL d'une solution aqueuse contenant 0,50 mol.L<sup>-1</sup> d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et on ajoute de l'eau désionisée pour obtenir un volume total de 250 mL.

La concentration (molaire) en de la solution ainsi obtenue est de:

- a) 2,5 mol.L<sup>-1</sup>
- b) 0,10 mol.L<sup>-1</sup>
- c) 0,50 mol.L<sup>-1</sup>
- d) 0,10 g.L<sup>-1</sup>
- e) 5,0 mol.L<sup>-1</sup>
- 6) Aucune des propositions ci-dessous n'est correcte
- 7) Toutes les propositions ci-dessus sont correctes.

*Entourez la(les) lettre(s) correspondant à la(aux) bonne(s) réponse(s)*

### C4 (1 point x 8 = 8 points)

Pour chacun des gaz diazote, dioxygène et dihydrogène, compléter le tableau suivant en considérant qu'ils se comportent comme des gaz parfaits.

Masse	Quantité de matière/ mol	Volume/dm <sup>3</sup>	Pression/Pa	Température
56,04 g N <sub>2</sub>		44,8 dm <sup>3</sup>		0 °C
56,04 g N <sub>2</sub>		89,6 dm <sup>3</sup>	101 325 Pa	
128 g O <sub>2</sub>			202 650 Pa	0 °C
6,06 g H <sub>2</sub>		134,4 dm <sup>3</sup>		0 °C

**C5 (1,5 points x 6 = 9 points)**

On dispose de trois solutions aqueuses **S1**, **S2** et **S3** et on veut y rechercher les espèces d'ions (anions et cations) qu'elles contiennent. Pour cela, on procède à une série de tests en ajoutant des solutions aqueuses de quelques réactifs courants:

**Réactif A** : solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, **NaOH (aq)**

**Réactif B** : solution aqueuse de nitrate d'argent, **AgNO<sub>3</sub> (aq)**

**Réactif C** : solution aqueuse de chlorure de baryum, **BaCl<sub>2</sub> (aq)**

**Réactif D** : solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, **HCl (aq)**

Déterminer les espèces d'anions et de cations présents dans les trois solutions inconnues au moyen du tableau des résultats et du tableau des observations. Une des solutions contient des ions alcalins.

**TABLEAU DES RÉSULTATS**

SOLUTION ÉTUDIÉE	NaOH (aq)	AgNO <sub>3</sub> (aq)	BaCl <sub>2</sub> (aq)	HCl (aq)
<b>S1</b>	-	précipité jaune	précipité blanc	CO <sub>2</sub> (g)
<b>S2</b>	précipité brun	précipité blanc	-	-
<b>S3</b>	précipité bleu	précipité blanc	précipité blanc	-

**TABLEAU RÉSUMANT LES OBSERVATIONS FAITES EN AJOUTANT UNE SOLUTION CONTENANT DES IONS Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ... à UNE SOLUTION CONTENANT DES IONS H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ...**

	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>H<sup>+</sup></b>	-	-	incolore	-	-
<b>Na<sup>+</sup></b>	-	-	-	-	-
<b>K<sup>+</sup></b>	-	-	-	-	-
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	-	blanc	blanc	blanc	-
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	-	blanc	blanc	blanc	-
<b>Al<sup>3+</sup></b>	-	-	blanc	blanc soluble dans un excès	-
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	-	-	bleu	bleu	-
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	-	-	blanc	blanc soluble dans un excès	-
<b>Ag<sup>+</sup></b>	blanc	blanc	jaune	brun	-
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	-	-	brun	brun	-

- signifie pas de phénomène visible (précipité, dégagement gazeux) observé.

signifie dégagement gazeux ; signifie formation d'un précipité ou composé peu soluble

**S1** : anion =                      cation =

**S2** : anion =                      cation =

**S3** : anion =                      cation =

**C 6 (1,5 point x 4 = 6 points)**

On prépare quatre solutions aqueuses en dissolvant dans de l'eau pure les gaz suivants:

- a) sulfure d'hydrogène
- b) l'ammoniac
- c) dioxyde de soufre
- d) bromure d'hydrogène

Dans une des solutions, la phénolphtaléine vire au rose-rouge alors que, dans les trois autres, elle reste incolore

Interpréter ces résultats expérimentaux en écrivant les équations correspondant aux réactions de ces gaz avec l'eau et en précisant quelle solution devient rose-rouge.

---

**C 7 (8 points)**

Lorsqu'on chauffe du carbonate de calcium en quantité suffisante dans une enceinte fermée à différentes températures, la pression de dioxyde de carbone dans l'enceinte varie comme indiqué dans le tableau ci-dessous:

Température (en °C)	Pression (en Pa)
700	3 373
800	22 398
900	119 990

- (2 points)** a) Ecrire et équilibrer (pondérer) l'équation correspondant à la réaction de décomposition du carbonate de calcium
  - (4 points)** b) La réaction de décomposition du carbonate de calcium est-elle endo, exo ou athermique? Justifier.
  - (2 points)** c) Que se passerait-il si on chauffait le carbonate de calcium en système ouvert (enceinte non fermée) à 900 °C?
- 

**C 8 (2,5 points -si association et justification correctes- x 4 = 10 points)**

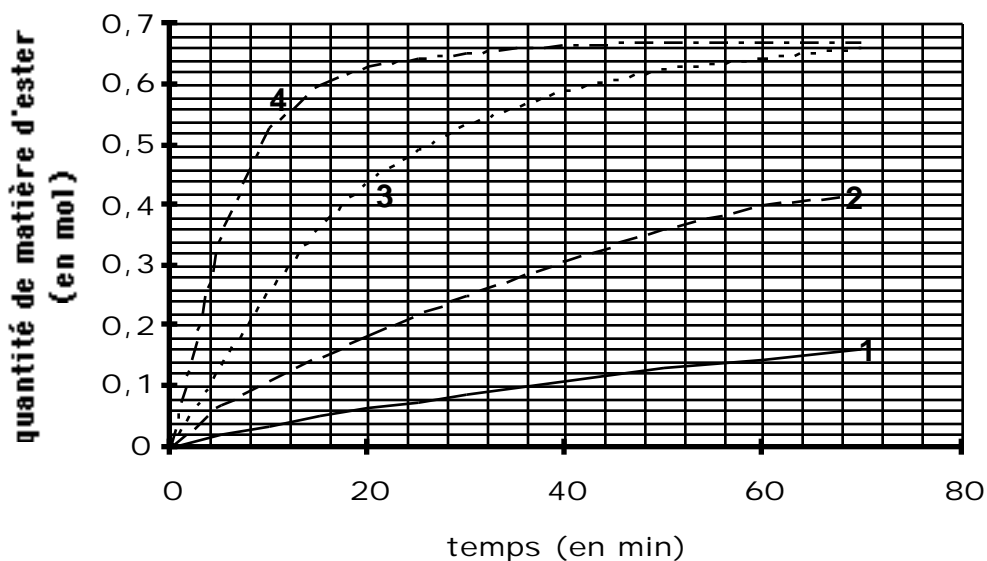
Lorsqu'on fait réagir un acide organique avec un alcool, on obtient un ester et de l'eau. Cette réaction est limitée à un équilibre chimique.

Les courbes de la figure ci-après donnent la quantité d'ester obtenue lorsqu'on mélange 1,0 mol d'acide acétique (éthanoïque) et 1,0 mol d'éthanol et que l'on fait varier les conditions expérimentales.



Associer, **en justifiant les réponses**, la courbe correspondant à chacune des expériences suivantes:

- a) 1,0 mole d'alcool + 1,0 mole d'acide à 50 °C
- b) 1,0 mole d'alcool + 1,0 mole d'acide + 1,0 g d'acide toluènesulfonique à 50 °C
- c) 1,0 mole d'alcool + 1,0 mole d'acide + 1,0 g d'acide toluènesulfonique à 80 °C
- d) 1,0 mole d'alcool + 1,0 mole d'acide à 20 °C



- La courbe 1 correspond à l'expérience..... Justification:  
 La courbe 2 correspond à l'expérience..... Justification:  
 La courbe 3 correspond à l'expérience..... Justification:  
 La courbe 4 correspond à l'expérience..... Justification:

### C9 (2 points x 4 = 8 points)

Chauffé à l'abri de l'air à 150 °C, le composé organique désigné comme peroxyde de ditertiobutyle  $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$  se dissocie en acétone (propanone) et en éthane. Les courbes ci-contre représentent le résultat de trois expériences où l'on a mesuré la concentration en acétone au cours du temps.

Expérience	Courbe	température (en °C)	Concentration initiale en peroxyde de ditertiobutyle (en mmol.L <sup>-1</sup> )
1	①	150	4,2
2	②	150	7,0
3	③	170	4,2

a) La décomposition d'une mole du peroxyde de ditertiobutyle donne

2 mol d'acétone       1 mol d'acétone

b) La mise en évidence de l'influence des concentrations en peroxyde s'obtient en comparant l'allure des courbes :

① et ②       ② et ③       ①, ② et ③

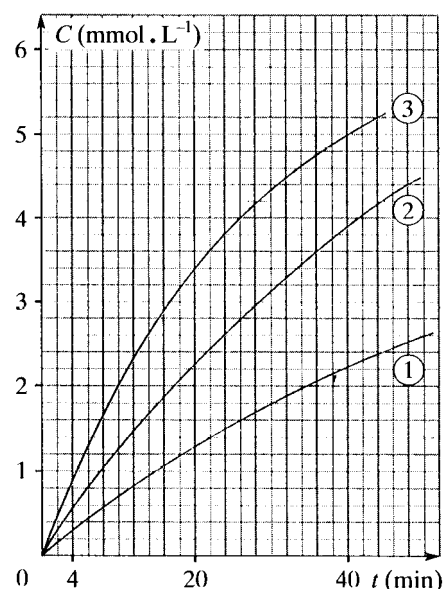
c) La mise en évidence de l'influence de la température s'obtient en comparant l'allure des courbes :

① et ③       ② et ③       ①, ② et ③

d) Dans l'expérience 1, la vitesse de formation initiale de la propanone est

$0,075 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$         $0,90 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Mettre une croix dans la (les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)



---

### C 10 (7 points)

On dispose de trois solutions aqueuses, saturées:

- l'une en carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )
- une autre en carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ )
- la dernière en carbonate d'argent ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ).

En ne tenant pas compte des phénomènes d'hydrolyse, dans quelle solution la concentration en ions carbonate devrait-elle être la plus élevée?

$\text{CaCO}_3$                         $\text{BaCO}_3$                         $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

Mettre une croix dans la case correspondant à la bonne réponse.

Les valeurs des produits de solubilité sont les suivantes

$$K_{PS}(\text{CaCO}_3) = 8,10 \cdot 10^{-9} (\text{mol.L}^{-1})^2 \text{ à } 25 \text{ °C}$$

$$K_{PS}(\text{BaCO}_3) = 8,70 \cdot 10^{-9} (\text{mol.L}^{-1})^2 \text{ à } 25 \text{ °C}$$

$$K_{PS}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 6,15 \cdot 10^{-12} (\text{mol.L}^{-1})^3 \text{ à } 25 \text{ °C}$$

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (25 points)

Les lames de rasoir sont formées d'un alliage de fer et de chrome.

On souhaite déterminer les pourcentages en masse de fer et de chrome dans une lame de rasoir.

On procède de la manière suivante:

1) On fait réagir la lame avec un excès d'une solution aqueuse diluée d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de telle sorte que tout le fer et tout le chrome métalliques soient oxydés respectivement en ions  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) et  $\text{Cr}^{3+}$  (aq).

2) On titre ensuite, en milieu acide, le fer présent sous forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) par une solution aqueuse de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  préalablement étalonnée (voir *ci-après*).

N.B. : Lors du titrage, les ions  $\text{Cr}^{3+}$  (aq) présents dans la solution ne réagissent pas avec les ions  $\text{MnO}_4^-$  (aq).

### Étalonnage de la solution de $\text{KMnO}_4$

Pour déterminer avec précision la concentration de la solution aqueuse de permanganate de potassium,  $\text{KMnO}_4$ , qui sera utilisée pour le titrage de  $\text{Fe}^{2+}$  (aq), on la titre à l'aide d'une solution aqueuse d'acide oxalique (acide éthanedioïque),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (aq) ( $c = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Au cours de la réaction, les ions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (aq) sont convertis en  $\text{CO}_2$  (g) et les ions  $\text{MnO}_4^-$  (aq) en ions  $\text{Mn}^{2+}$  (aq). Il faut 10,0 mL ( $\text{cm}^3$ ) de la solution d'acide oxalique (acide éthanedioïque),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pour titrer 9,75 mL ( $\text{cm}^3$ ) de la solution de permanganate de potassium,  $\text{KMnO}_4$ .

A une lame de rasoir dont la masse est de 0,1331 g, on ajoute un excès d'une solution aqueuse d'acide sulfurique dilué.

On titre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) présents dans cette solution avec la solution de  $\text{KMnO}_4$  étalonnée.

Ce titrage nécessite 20,0 mL ( $\text{cm}^3$ ) de la solution de permanganate de potassium.

A) Écrire les équations (ioniques)

- 1) de la réaction entre le fer métallique et l'acide sulfurique dilué;
- 2) de la réaction entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) et les ions  $\text{MnO}_4^-$  (aq) en milieu acide;
- 3) de la réaction entre l'acide oxalique et le permanganate de potassium.

B) Calculer la concentration de la solution étalonnée de permanganate de potassium.

C) Calculer le pourcentage en masse de fer dans la lame de rasoir.

## PROBLÈME 2 (25 points)

La vitamine C (ou acide ascorbique)  $C_6H_8O_6$  ( $M = 176,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est un monoacide dont le  $pK_a$  est égal à 4,17.

La dose journalière nécessaire de vitamine C est de 10 mg; l'excès est éliminé dans l'urine. On considère que le volume d'urine est de 1,5 L/jour.

Certaines personnes prétendent qu'elles seront en meilleure santé si elles prennent 4 g de vitamine C par jour.

a) Calculer le pH de l'urine de ces personnes en supposant que l'urine ne contient pas d'autres composants jouant le rôle de tampon.

En réalité l'urine contient un tampon phosphate dont la concentration totale est de 0,160 mol/L et son pH de 6,6.

Les  $pK_a$  de l'acide phosphorique sont:

$$pK_a (H_3PO_4) = 2,15$$

$$pK_a (H_2PO_4^-) = 7,21$$

$$pK_a (HPO_4^{2-}) = 12,36$$

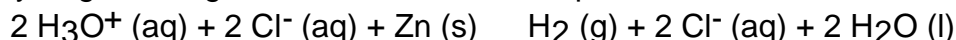
b) Calculer la concentration des espèces majoritaires provenant du tampon avant l'addition d'acide ascorbique

c) Calculer le pH de l'urine après addition de l'acide ascorbique en supposant que l'acide ascorbique réagit totalement avec l'entité base du tampon.

d) Montrer que la supposition faite en c) est justifiée.

## PROBLÈME 3 (25 points)

Le chlorure d'hydrogène réagit avec le zinc suivant l'équation-bilan :



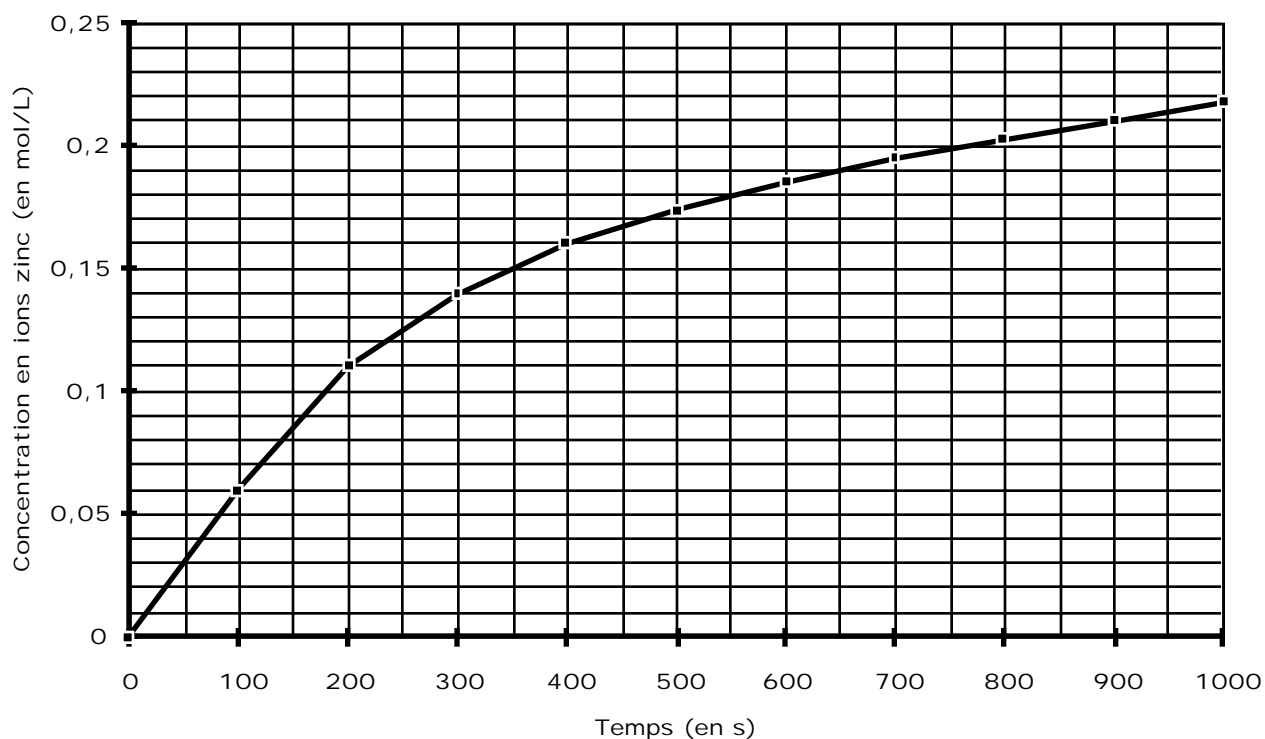
A l'instant  $t = 0$ , on introduit une masse  $m = 1,0 \text{ g}$  de zinc en poudre dans un ballon contenant un volume  $v = 40 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration (molaire)  $c(HCl) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

On mesure le volume  $V$  de dihydrogène formé au cours du temps.

a) Le volume molaire du gaz lors de l'expérience étant  $V_M = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ , déterminer la concentration  $c$  de la solution en ions  $Zn^{2+}$  lorsque  $V = 0,103 \text{ L}$ .

b) Déterminer la concentration en ions  $Zn^{2+}$  en fin de réaction et calculer la masse du zinc restant à la fin de réaction.

c) L'ensemble des résultats de cette expérience permet de tracer le graphe de la concentration en  $Zn^{2+}$  en fonction du temps.



Déterminer:

- la vitesse de formation des ions  $Zn^{2+}$  dans l'intervalle de temps 0-500 s
- la vitesse initiale de formation des ions  $Zn^{2+}$
- le temps de demi-réaction.

#### PROBLÈME 4 (25 points)

L'hydrolyse d'un ester **A** donne un monoacide **B** et un alcool **C**.

1,0 gramme de ce monoacide **B** est neutralisé par 16,65 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ).

Par action de bromure d'hydrogène sur l'alcool **C**, on obtient un dérivé monohalogéné contenant 58,3 (en masse) % de brome et 6,6 % (en masse) d'hydrogène.

L'oxydation de l'alcool **C** par une solution aqueuse acide de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) conduit à une substance **D** qui ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

a) Noter la formule semi-développée de l'ester **A**.

b) Ecrire les équations des réactions :

1) d'hydrolyse de l'ester

2) du bromure d'hydrogène sur l'alcool **C**

3) d'oxydation de l'alcool **C** sans détailler l'action de  $K_2Cr_2O_7$  mais en indiquant

simplement  $[O]$

c) Donner les noms des substances **A**, **B**, **C** et **D**.

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1997

## REPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points attribués : 100

N.B. Admettre aussi les équations sans spécification de l'état physique et l'ancienne nomenclature organique..

<b>QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"</b>
---

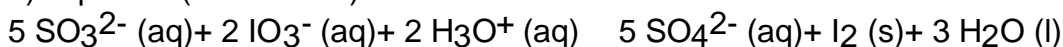
#### A 1 (REDOX) ( 20 points)

(4 pts) a) Équation ( méthode **A**):  $2 \text{I}^- (\text{aq}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$   
 ou  $2 \text{HI} (\text{aq}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{HCl} (\text{aq})$

Les couples intervenant sont :

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant		$\text{Cl}_2 (\text{aq})$ ou (g)	$(2) \text{Cl}^- (\text{aq})$		pouvoir réducteur croissant
		$\text{I}_2 (\text{aq})$ ou (g)	$(2) \text{I}^- (\text{aq})$		

(6 pts) b) Équation (méthode **B**) :



N.B. Admettre aussi  $\text{H}^+$  et les équations sans spécification de l'état physique.

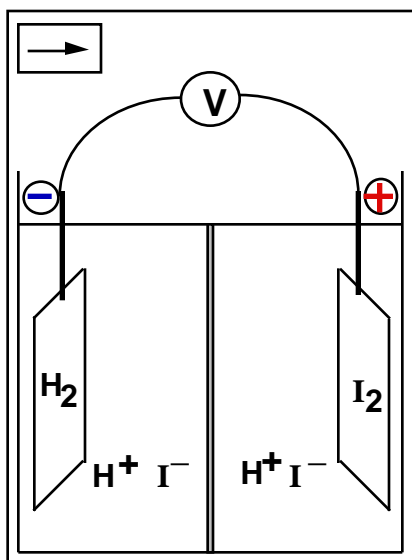
Les couples intervenant sont :

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant		$(2) \text{IO}_3^- (\text{aq})$	$\text{I}_2 (\text{s})$		pouvoir réducteur croissant
		$\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	$\text{SO}_3^{2-} (\text{aq})$		

(3 pts) c) Dans la méthode **C**, les couples intervenant sont :

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant		$\text{Cu}^{2+} (\text{aq})$	$\text{CuI} (\text{s})$ ou $\text{Cu}^+$		pouvoir réducteur croissant
		$\text{I}_2 (\text{s})$ ou (aq)	$(2) \text{I}^- (\text{aq})$		

d) Dans la pile électrochimique H<sub>2</sub>/I<sub>2</sub>,



- (1 pt) ) L'équation d'oxydation est :  $\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
- (1 pt) ) L'équation de réduction est :  $\text{I}_2 (\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^- (\text{aq})$
- (2 pts) ) L'équation ionique correspondant à la réaction actionnant cette pile électrochimique est :  $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq})$  ( ou  $2 \text{HI} (\text{aq})$  )
- (1 pt) ) La borne positive est l'électrode avec I<sub>2</sub>
- (1 pt) ) La borne négative est l'électrode avec H<sub>2</sub>
- (1 pt) ) Le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur va de l'électrode avec H<sub>2</sub> vers l'électrode avec I<sub>2</sub>

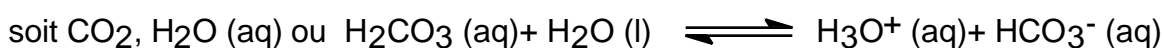
### QUESTIONNAIRE B = choix "pH"

#### B 1(pH) (20 points)

- (1 pt) a) Équation d'ionisation (dissociation, protolyse) simplifiée de l'acide acétylsalicylique :  
 $\text{HA} (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{aq}) + \text{A}^- (\text{aq})$  ou  $\text{HA} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{A}^- (\text{aq})$
- (3 pts) b) Équation de la réaction se passant lorsqu'on dissout un comprimé dans l'eau :  
 $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{HA} (\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{A}^- (\text{aq})$
- (1 pt) c) La solution obtenue est effervescente à cause du dégagement de CO<sub>2</sub>
- (4 pts) d) Les couples acide/base (selon Brönsted) impliqués dans les deux réactions précédentes sont :

		acide	base		
acide le plus fort		HA (s)	A <sup>-</sup> (aq)		base la plus forte
		CO <sub>2</sub> (aq), H <sub>2</sub> O ou H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)		

**(2 pts)** e) Un acide selon Brönsted est un donneur de proton:



**(2 pts)** f) L'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub>, ajouté à l'aspirine en favorise sa dissolution parce qu'il forme l'acétylsalicylate de sodium, beaucoup plus soluble que l'acide acétylsalicylique.

**(3 pts)** g) La courbe qui correspond vraisemblablement au titrage de 10,0 mL (cm<sup>3</sup>) d'une solution d'acide acétylsalicylique HA (aq) par une base forte est la figure 2  
Vu l'évolution du pH, il s'agit du titrage d'un acide par une base. D'autre part, le pH au point équivalent se situe en milieu légèrement basique. Il s'agit donc du titrage d'un acide faible par une base forte, ce qui est bien le cas de l'acide acétylsalicylique.

**(4 pts)** h) - La valeur du pK<sub>a</sub> de l'acide acétylsalicylique HA peut être calculée à partir de l'expression de la constanted'acidité.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{10^{-3,25} \times 10^{-3,25}}{5 \times 10^{-3} - 10^{-3,25}} = 7,125 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_a = \log 7,125 \cdot 10^{-5} = 4,15$$

- HA est un acide faible; la formule approchée permettant de calculer le pH est:

$$\text{pH} = 1/2 \text{ p}K_a - 1/2 \log c_{\text{acide}}.$$

$$3,25 = 1/2 \text{ p}K_a - 1/2 \log 5 \cdot 10^{-3}$$

$$= 1/2 \text{ p}K_a - 1/2 (-2,30) = 1/2 \text{ p}K_a + 1,15$$

$$\text{p}K_a = 2 (3,25 + 1,15) = 4,2$$

- Par lecture du graphique, pour un volume de 5 mL de base forte ajoutée, on lit

$$\text{pH} = \text{p}K_a \text{ voisin de } 4,1-4,2.$$



## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### C 1 (6 points)

(2 pts) a) Les formules semi-développées du butanal et du butan-1-ol sont :

	Formule semi-développée
Butanal	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
Butan-1-ol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$

(2 pts) b) La température d'ébullition du butan-1-ol est plus élevée à cause des liaisons hydrogène se formant entre les molécules.

(2 pts) c) Le butanol est aussi plus soluble dans l'eau vu la formation de liaisons hydrogène avec l'eau.

### C 2 (12 points)

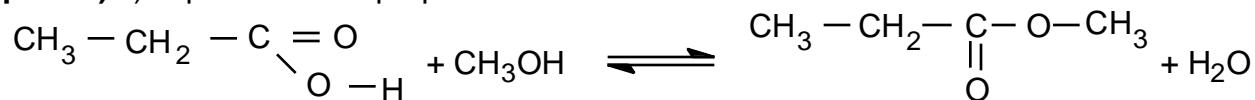
a) (0,5 point - pour le nom ou la fonction-x 8 = 4 points )

	FORMULE	NOM	FONCTION
<b>A</b>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{-CH}_3$	propanoate de méthyle	ester
<b>B</b>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{-H}$	acide propanoïque	acide
<b>C</b>	$\text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{  } \end{array} \text{-CH}_3$	propanone ou acétone	cétone
<b>D</b>	$\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-méthylpropanal	aldéhyde

b) (1 point x 4 = 4 points)

COMPOSÉ	FORMULE SEMI-DÉVELOPPÉE DE L'ALCOOL	NOM DE L'ALCOOL
<b>A</b>	CH <sub>3</sub> OH	méthanol
<b>C</b>	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	propan-2-ol

(2 points) c) Équation de la préparation de A :



(2 points) d) On obtient C à partir du propan-2-ol par oxydation ménagée en milieu acide (ou déshydrogénation).

---

### C 3 (6 points)

La concentration (molaire) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la solution obtenue est de: b) 0,10 mol.L<sup>-1</sup>

---

### C 4 (1 point x 8 = 8 points)

Masse	Quantité de matière (en mol)	Volume	Pression	Température (à préciser)
56,04 g N <sub>2</sub>	2,00 mol	44,8 dm <sup>3</sup>	101 325 Pa	0 °C
56,04 g N <sub>2</sub>	2,00 mol	89,6 dm <sup>3</sup>	101 325 Pa	273,15 °C
128 g O <sub>2</sub>	4,00 mol	44,8 dm <sup>3</sup>	202 650 Pa	0 °C
6,06 g H <sub>2</sub>	3,00 mol	134,4 dm <sup>3</sup>	50 662 Pa	0 °C

N.B. accepter des valeurs approchées

---

### C 5 (1,5 points x 6 = 9 points)

S1: anion = CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>                      cation = alcalin

S2 : anion = Cl<sup>-</sup>                        cation = Fe<sup>3+</sup>

S3: anion = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>                      cation = Cu<sup>2+</sup>

---

### C 6 (1 point x 4 + 2 points pour phénolphtaléine= 6 points)

(1 point) a) H<sub>2</sub>S (g) + H<sub>2</sub>O (l)  $\rightleftharpoons$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq) + HS<sup>-</sup> (aq)

(1 point) b) NH<sub>3</sub> (g) + H<sub>2</sub>O (l)  $\rightleftharpoons$  NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (aq) + OH<sup>-</sup> (aq)

(1 point) c) SO<sub>2</sub> (g) + 2 H<sub>2</sub>O (l)  $\rightleftharpoons$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq) + HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (aq)

(1 point) d) HBr (g) + H<sub>2</sub>O (l)  $\rightleftharpoons$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq) + Br<sup>-</sup> (aq).

N.B. Accepter aussi bien  $\rightleftharpoons$  que  $\rightleftharpoons$

(2 points) La phénolphtaléine vire au rouge dans la seule solution basique, à savoir la solution aqueuse d'ammoniac (ammoniaque). Les autres solutions sont acides.

### C7 (8 points)

(2 points) a) Équation correspondant à la réaction de décomposition du carbonate de calcium :



(4 points) b) La réaction de décomposition du carbonate de calcium est endothermique, car une augmentation de température favorise la formation (pression) de  $\text{CO}_2$  à l'équilibre ou l'équilibre est déplacé vers la droite lorsqu'on élève la température. D'après Le Châtelier, un système tend à s'opposer à la modification imposée.

(2 points) c) En système ouvert, à  $900\text{ °C}$ , le carbonate de calcium se décomposerait totalement car  $\text{CO}_2$  s'élimine du milieu réactionnel. (La pression de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère terrestre est très petite et l'équilibre n'est plus réalisé).

---

### C8 (2,5 points -si association et justification correctes- x 4 = 10 points)

La courbe **1** correspond à l'expérience **d)**

Justification: réaction la plus lente (température la plus basse ( $20\text{ °C}$ ) sans catalyseur)

La courbe **2** correspond à l'expérience **a)**

Justification: réaction plus rapide (température plus élevée ( $50\text{ °C}$ ) sans catalyseur)

La courbe **3** correspond à l'expérience **b)**

Justification: réaction plus rapide à la même température que **2** ( $50\text{ °C}$ ) : intervention du catalyseur

La courbe **4** correspond à l'expérience **c)**

Justification: réaction la plus rapide (température la plus élevée ( $80\text{ °C}$ ) avec catalyseur)

---

### C9 (2 points x 4 = 8 points)

a) La décomposition d'une mole du peroxyde de ditertiobutyle donne ■ 2 mol d'acétone

b) La mise en évidence de l'influence des concentrations en peroxyde s'obtient en comparant l'allure des courbes ■ ① et ②

c) La mise en évidence de l'influence de la température s'obtient en comparant la forme des courbes ■ ① et ③

d) Dans l'expérience 1, la vitesse de formation initiale de la propanone est :

■  $0,075\text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

---

### C10 (7 points)

La solution dans laquelle la concentration en ions carbonate est la plus élevée est celle de

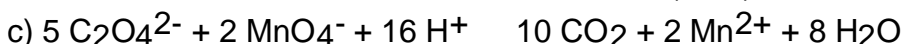
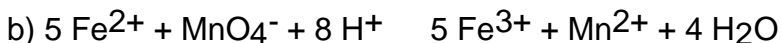
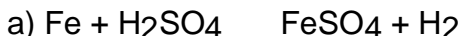
■  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

Total des points : 100

### PROBLÈME 1 (25 points)

A)



B)

La réaction c) montre que le nombre de moles de  $\text{MnO}_4^-$  vaut les 2/5 du nombre de moles de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

Quantité de matière de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  :  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{1000 \text{ mL/L}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Quantité de matière de  $\text{KMnO}_4$  (dans un volume de 9,75 mL) :  $0,5 \cdot 10^{-3} \times \frac{2}{5} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Concentration en  $\text{KMnO}_4$  de la solution de titrage :  $\frac{0,2 \cdot 10^{-3}}{9,75} \times 1000 = 0,0205 \text{ mol/L}$

C)

20,08 mL de la solution de  $\text{KMnO}_4$  contiennent  $\frac{0,0205 \times 20,08}{1000}$  mol de  $\text{KMnO}_4$

La réaction b) indique que le nombre de moles de  $\text{Fe}^{2+}$  qui réagissent avec les ions  $\text{MnO}_4^-$  est 5 fois plus grand.

Nombre de moles de  $\text{Fe}^{2+}$  =  $\frac{0,0205 \times 20,08 \times 5}{1000} = 0,00206 \text{ mol}$

Masse de fer :  $\frac{0,00206 \times 20,08 \times 5}{1000} \text{ mol} \times 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,115 \text{ g de Fe}$

Pourcentage de fer dans la lame de rasoir :  $\frac{0,115 \text{ g}}{0,1331 \text{ g}} \times 100 = 86,4 \%$

---

### PROBLÈME 2 (25 points)

HA = acide ascorbique

Masse de HA en excès sur les besoins :  $4,000 \text{ g} - 0,010 \text{ g} = 3,990 \text{ g}$

$$\text{soit } \frac{3,990 \text{ g}}{176,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,02265 \text{ mol}$$

$$\text{Concentration dans l'urine : } \frac{0,02265 \text{ mol}}{1,5 \text{ L}} = 0,0151 \text{ mole / litre}$$

$$\text{a) } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c_{ac}$$

$$= 2,085 - \frac{1}{2} \log 0,0151 = 2,085 + 0,91 = \mathbf{2,995} \text{ (pH} = 3)$$

b) Pour obtenir un tampon de pH = 6,6,  
il faut utiliser le couple acide-base conjugués  $\text{H}_2 \text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$

$$\text{On a : } 6,6 = 7,21 + \log \frac{c_{base}}{c_{acide}} \quad \log \frac{c_{base}}{c_{acide}} = -0,61$$

$$\frac{c_{base}}{c_{acide}} = 0,245$$

$$c_{base} + c_{acide} = 0,160 \text{ mol/l}$$

$$\text{d'où } 1,245 c_{acide} = 0,160 \text{ mol/l}$$

$$c_{acide} = \mathbf{0,1285 \text{ mol/l}} = [\text{H}_2 \text{PO}_4^-]$$

$$c_{base} = 0,160 - 0,1285 = \mathbf{0,0315 \text{ mol/l}} = [\text{HPO}_4^{2-}]$$

c) Si HA réagit complètement avec  $[\text{HPO}_4^{2-}]$ ,

$$[\text{HPO}_4^{2-}] \text{ devient } 0,0315 - 0,0151 = 0,0164 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2 \text{PO}_4^-] \text{ devient } 0,1285 + 0,0151 = 0,1436 \text{ mol/L}$$

$$\text{et le pH devient : } \text{pH} = 7,21 + \log \frac{0,0164}{0,1436} = 7,21 - 0,94 = \mathbf{6,26}$$

**d) Justification simple** (mais pas très sûre)

La réaction  $\text{HA} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2 \text{PO}_4^- + \text{A}^-$  sera complète vers la droite parce que la concentration en  $\text{HPO}_4^{2-}$  est importante.

En fait  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  est 0,0315 mol/L mais celle de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est de 0,1285 mol/L, ce qui pourrait avoir pour effet d'empêcher la réaction vers la droite d'être complète)

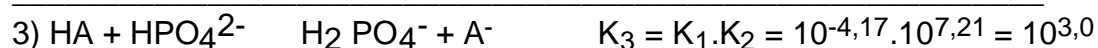
**d) Justification complète**



$$K_1 = 10^{-4,17}$$



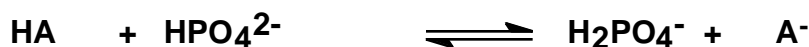
$$K_2 = 1/10^{-7,21} = 10^{7,21}$$



La constante d'équilibre pour la réaction (3) est grande; la réaction sera donc complète vers la droite.

**C'est mieux, mais pas encore certain**, car il y a toujours une concentration initiale en  $\text{H}_2\text{PO}_4^- = 0,1285 \text{ mol/L}$  (c'est 4 fois plus grand que la concentration initiale en  $\text{HPO}_4^{2-}$  !)

Pour répondre en toute certitude à la question posée, il faut :



Situation initiale (mole/l)

0,0151      0,0315      0,1285      0

Situation à l'équilibre (mol/l)

0,0151-x      0,0315-x      0,1285+x      x

d'où l'équation : 
$$\frac{(0,1285 + x) \times x}{(0,0151 - x)(0,0315 - x)} = 10^{3,04}$$

Cette équation du 2<sup>e</sup> degré admet comme solutions :  $x_1 = 0,0318 \text{ mol/L}$  et  $x_2 = 0,0149 \text{ mol/L}$   
 $x_1$  ne peut convenir (il ne peut être > que 0,0151)

Pour  $x = x_2 = 0,0149$ , on trouve qu'à l'équilibre il reste  $0,0151 - 0,0149 = 0,0002 \text{ mol/L}$  de HA n'ayant pas réagi. (Il reste donc seulement 1,3% de la quantité initiale de HA).

### PROBLÈME 3 (25 points)

a) Pour  $V = 0,103 \text{ L}$ , le nombre de moles de  $\text{H}_2$  est  $\frac{0,103 \text{ L}}{24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,29 \cdot 10^{-3}$  et, comme

l'indique l'équation-bilan, le nombre de moles de  $\text{Zn}^{2+}$  est aussi  $4,29 \cdot 10^{-3}$

et  $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{4,29 \cdot 10^{-3}}{0,040} = 0,107 \text{ mol/L}$

b) 1 g de Zn correspond à  $\frac{1 \text{ g}}{65,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0153 \text{ mole de Zn}$

et 40 mL de HCl 0,5 molaire correspondent à  $0,040 \times 0,5 = 0,0200 \text{ mol}$ , capable de réagir avec  $\frac{0,0200}{2} = 0,01 \text{ mole de Zn}$ ; à la fin de la réaction, on a donc bien un excès de

$\text{Zn} = 0,0153 - 0,0100 = 0,0053 \text{ mol}$  ou  $0,3465 \text{ g}$

On a donc  $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{0,01}{0,04} = 0,250 \text{ mol/L}$

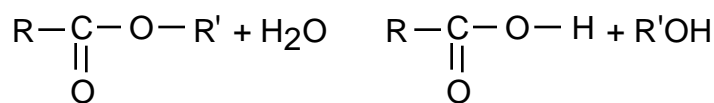
c) Vitesse moyenne de formation de  $Zn^{2+}$  dans l'intervalle (0 - 500 s)

$$= \frac{0,17}{500} = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}$$

Temps de demi-réaction = temps nécessaire à la formation d'une concentration en  $Zn^{2+}$  égale à la moitié de la concentration finale, soit  $\frac{0,250}{2} = 0,125 \text{ mol/L}$ ; le graphe montre que ceci se réalise pour  $t = 250$  secondes.

---

#### PROBLÈME 4 (25 points)



Quantité de matière de NaOH :  $16,65 \times \frac{1}{1000} = 16,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

1 g de monoacide correspond à  $16,65 \cdot 10^{-3}$  mole.

La masse molaire du monoacide est donc  $\frac{1 \text{ g}}{16,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 60,06 \text{ g/mol}$ .

Comme ce monoacide contient un groupement -COOH dont la masse est 45 g/mol, le groupement R a une masse de 15,06 g/mol et ne peut être autre que le groupement -CH<sub>3</sub>.

L'acide A est CH<sub>3</sub> - COOH, acide éthanoïque (acétique)

L'alcool C est oxydable par K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> en donnant une substance D qui n'est pas un aldéhyde mais une cétone (pas de réaction avec Fehling).

C'est donc **un alcool secondaire**

L'action de HBr sur C donne R'-OH+HBr R'Br+H<sub>2</sub>O

R'Br contient 58,3 % (en masse) de brome, 6,6 % d'hydrogène, le reste (35,1%) étant du carbone.

D'où :

$$\frac{58,3 \text{ g}}{79,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,73 \text{ mol de Br/100g}$$

$$\frac{6,6 \text{ g}}{1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6,53 \text{ mol de H/100 g}$$

$$\frac{35,1 \text{ g}}{12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2,92 \text{ mol de C/100 g}$$

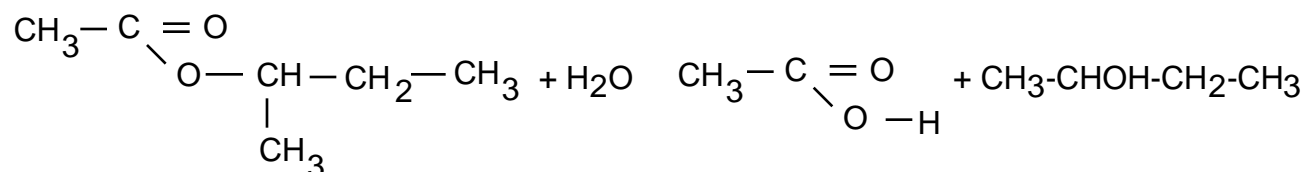
Comme le dérivé est **monohalogéné**, il contient 1 mole de Br par mole de dérivé.

Le nombre de moles de H est  $\frac{6,53}{0,73} = 9$  et celui de C est  $\frac{2,92}{0,73} = 4$ ; d'où la formule moléculaire

C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>Br (formule moléculaire car on sait que le dérivé est monohalogéné)

Comme l'alcool correspondant est secondaire, ce ne peut être que

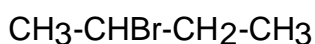
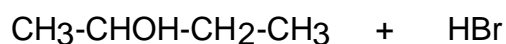
CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub> (butan-2-ol)



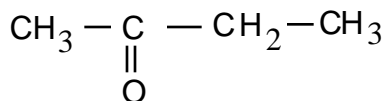
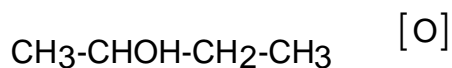
acétate de butan-2-ol

acide acétique(éthanoïque)

butan-2-ol



2-bromobutane



butanone

## RÉFÉRENCES

A1 : question inspirée d'une des questions de Bacchalaureat européen 1996 (cette question traitait de la préparation du dibrome et non du diiode)

B1 : Bacchalaureat européen 1996

C3 : Post-test sur les notions de chimie du secondaire (1ère candidature vétérinaire, U.Lg., A.Cornélis, 1996)

C8 : A. DURUPHTY, O. DURUPHTY, M. GIACINO et A. JAUBERT, Chimie Terminale S, p. 262, Paris, Hachette Éducation, 1996

C9 : Exercices résolus, Chimie Terminale S, p. 209, Paris, Hachette Éducation

Problème 1 : Olympiade nationale de Suède

Problème 2 : Compétition nationale finale de Suède pour la 25<sup>ème</sup> Olympiade internationale de Chimie

Problème 3 : Chimie Terminale S, Collection Galilée, Paris, Bordas, 1995.



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1998

par R.CAHAY, J.FURNEMONT, R.HULS, H.GUILLAUME-BRICHARD, M.HUSQUINET-PETIT, G.KROONEN-JENNES, L. MERCINY, R.MOUTON-LEJEUNE, G.REMY, V.TADINO.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Les élèves avaient le choix entre un questionnaire **A** comprenant 2 questions relatives à l'oxydoréduction et un questionnaire **B** comprenant 3 questions relatives au pH.

### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction" (20 points)

#### A 1 (REDOX) ( 9 points)

##### Une encre bien sympathique

Sur une feuille de papier, on écrit un texte avec une plume trempée dans une solution brune de diiode. On laisse sécher puis on mouille plusieurs fois la feuille avec du jus de citron jusqu'à ce que le texte disparaisse. On laisse sécher.

Avec un pinceau, on recouvre ensuite la feuille d'une solution d'eau oxygénée additionnée d'empois d'amidon: le texte écrit réapparaît en bleu.

Le citron contient de l'acide ascorbique qui est le réducteur d'un couple noté Asc-ox/Asc-réd. En présence de diiode, l'empois d'amidon prend une teinte bleue.

(3 points) a) Noter si les couples ci-dessous interviennent dans les phénomènes observés. (*Mettre une croix dans les cases qui conviennent*).

Couple	Intervient dans les phénomènes
$\text{Asc-ox} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Asc-réd}$	
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	

(6 points) b) Classer les couples redox qui interviennent.

	Forme oxydée	Forme réduite	
Pouvoir oxydant croissant			Pouvoir réducteur croissant

## A2 (REDOX) (11 points)

Quand on plonge une lame d'argent dans une solution aqueuse de nitrate de zinc,  $Zn(NO_3)_2$ , on n'observe aucun phénomène. Quand on plonge une lame de zinc dans une solution aqueuse de nitrate d'argent, elle se recouvre d'un dépôt métallique.

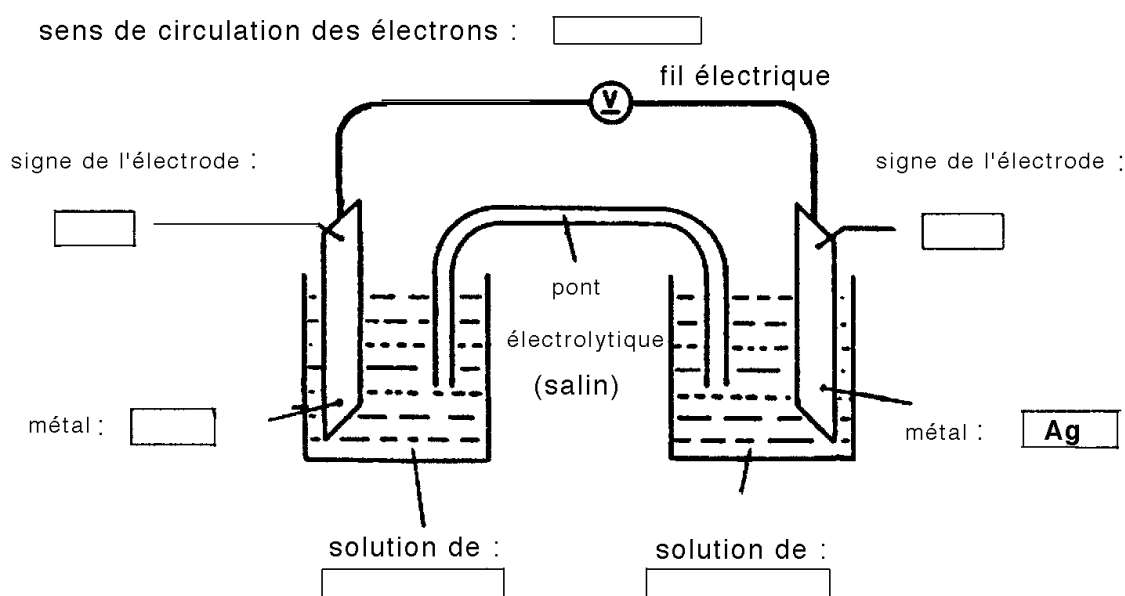
(2 points) a) Quels sont les couples oxydoréducteurs (redox) impliqués dans la réaction?

(2 points) b) Classer les couples impliqués dans le tableau suivant

	Forme oxydée	Forme réduite	
Pouvoir oxydant croissant			Pouvoir réducteur croissant

c) Les couples précédents actionnent une pile dont le schéma est donné ci-après.

(3 points) c1) Compléter ce schéma en ajoutant les informations demandées dans les cadres prévus.



(1 point) c2) Le transfert des charges dans le pont salin (électrolytique) est assuré par :

- des électrons                       des ions  
 des molécules                       aucune de ces particules

Cocher la case correspondant à la bonne réponse

(2 points) c3) Les équations qui traduisent les réactions aux électrodes sont :

- à l'électrode positive (+) :  
 ● à l'électrode négative (-) :

(1 point) c4) L'équation-bilan de la réaction redox (écrite sous forme ionique) est :

## QUESTIONNAIRE B = choix "pH" (20 points)

### B 1(pH) (12 points)

a) En solution aqueuse diluée, l'anion monohydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$  présente un caractère amphotère.

(1 point) ) Donner la formule de son acide conjugué

(1 point) ) Donner la formule de sa base conjuguée

b) En solution aqueuse, on met en présence 0,1 mol d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ( $\text{pK}_a = 4,2$  ou  $\text{K}_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$ ) et 0,1 mol de monohydrogénophosphate de potassium  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $\text{pK}_a = 12,4$  ou  $\text{K}_a = 4,0 \cdot 10^{-13}$ ).

(2 points) ) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (aq) et  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (aq)

(2 points) ) Pour toute espèce chimique figurant dans cette équation, indiquer en dessous de sa formule si elle se comporte comme acide ou comme base de Brönsted

(3 points) ) Lorsque cette réaction a atteint un état d'équilibre, quelles sont les espèces chimiques majoritaires (sans tenir compte de l'eau)?

(1 point) c) On doit préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 4,2$  à partir d'une solution aqueuse de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (aq).

Doit-on y ajouter )  $\text{HCl}$  (aq) )  $\text{NaOH}$  (aq) ?

*Entourer la bonne réponse*

(2 points) d) Pour préparer cette solution, si toutes les substances sont à la même concentration ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ), indiquer dans le tableau ci-après quels sont les volumes des solutions qu'il faut mélanger:

$V(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$	$V(\text{HCl})$	$V(\text{NaOH})$
20 mL	20 mL	20 mL
10 mL	20 mL	20 mL
20 mL	10 mL	10 mL
10 mL	30 mL	30 mL

*Entourer les valeurs correspondant à la bonne réponse dans les colonnes adéquates*

---

### B 2 (pH) (4 points)

Une solution aqueuse contenant  $10^{-9} \text{ mol/L}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est :

a) amphotère

b) acide

c) basique

d) neutre

Cocher la bonne réponse

---

### B3 (pH) (4 points)

On compare les propriétés d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), c = 0,1 mol/L, et d'une solution aqueuse d'acide acétique (éthanoïque) (CH<sub>3</sub>COOH), c = 0,2 mol/L.

Indiquer si les propositions ci-dessous sont vraies ou fausses. (*Mettre une croix dans les cases qui conviennent*).

Proposition	VRAIE	FAUSSE
a) Les deux solutions ont le même pH		
b) Des volumes égaux des deux solutions contiennent un même nombre d'ions		
c) Des volumes égaux des deux solutions contiennent un même nombre d'anions		
d) Pour neutraliser des volumes égaux des deux solutions, il faut des volumes égaux d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium		

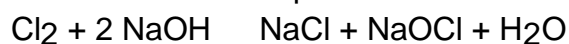
---

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE (80 points)

### C1 (4 points)

Le dichlore réagit avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, NaOH, pour former une solution connue sous le nom d'Eau de Javel.

L'équation correspondant à cette réaction chimique est :

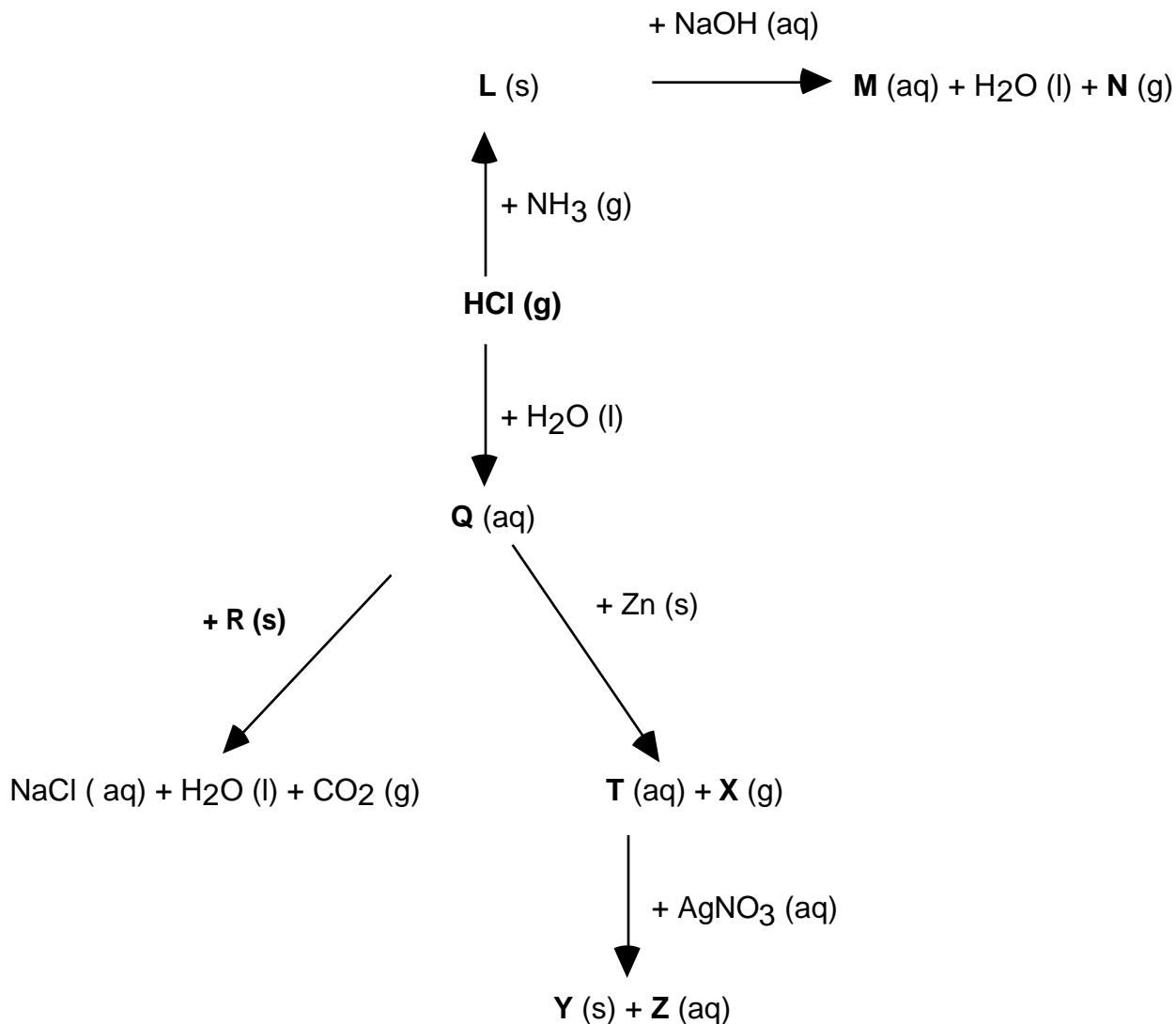


Lorsqu'on fait réagir 5 moles de dichlore avec une solution aqueuse contenant 20 moles d'hydroxyde de sodium,

- a) le réactif limitant est Cl<sub>2</sub>
- b) Le réactif limitant est NaOH
- c) Le réactif limitant est NaCl
- d) Le réactif limitant est NaOCl
- e) Les réactifs sont en proportions stoechiométriques
- f) Toutes les propositions ci-dessus sont correctes
- g) Aucune des propositions ci-dessus n'est correcte.

### C2 (9 points)

Donner la formule des composés représentés par les lettres **L, M, N, Q, R, T, X, Y, Z** dans le schéma réactionnel ci-après:



Réponse : **L =**                      **M =**                      **N =**                      **Q =**  
**R =**                      **T =**                      **X =**                      **Y =**                      **Z =**

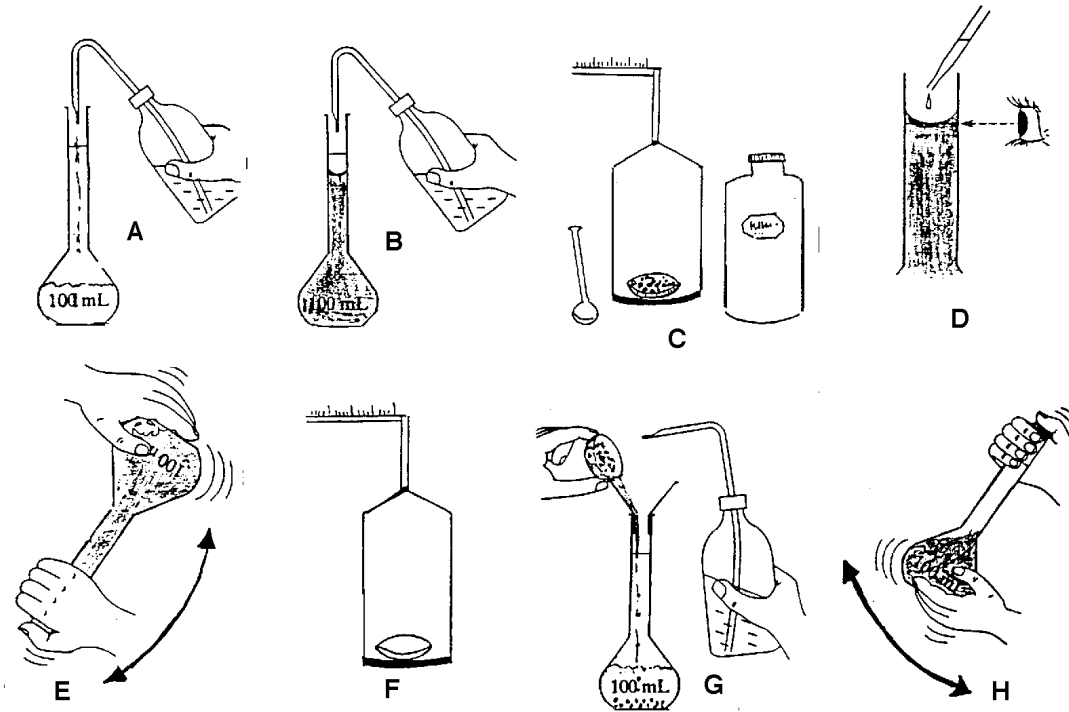
### C3 (8 points)

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.

Pour cela, on procède d'une manière très systématique.

Observer attentivement les 8 illustrations proposées ci-après. Elles représentent les différents gestes à accomplir pour préparer la solution par dissolution de dichromate de potassium solide.

**(4 points)** a) Noter les lettres correspondant aux dessins dans l'ordre chronologique des opérations.



Réponse:

ORDRE CHRONOLOGIQUE DES 8 OPÉRATIONS							

(2 points) b) Donner la masse de dichromate de potassium nécessaire pour préparer la solution demandée

Réponse:

(1 point) c) Le ballon jaugé doit-il être sec lorsqu'on commence la préparation?

OUI	NON
-----	-----

*Entourer la bonne réponse*

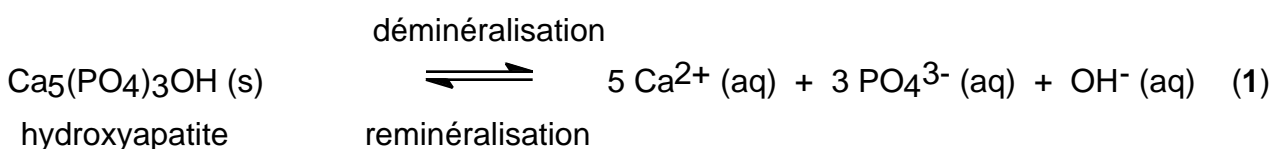
(1 point) d) Le ballon jaugé peut-il être remplacé par une éprouvette graduée?

OUI	NON
-----	-----

*Entourer la bonne réponse*

### C4 (4 points)

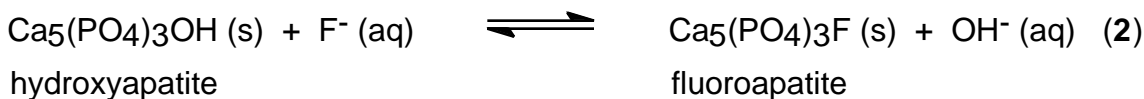
L'émail des dents est composé essentiellement d'hydroxyapatite, un hydroxyphosphate de calcium répondant à la formule  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Dans la bouche, la formation et la décomposition de l'hydroxyapatite donnent lieu à un équilibre que l'on peut représenter par l'équation:



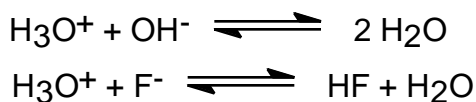
La formation d'acides (acétique et lactique notamment) sous l'action de certaines bactéries peut entraîner un déplacement de l'équilibre (1) favorisant l'apparition de caries.

On ajoute à certains dentifrices de faibles quantités de fluorure de sodium ou de fluorure de calcium car les ions fluorure sont supposés assurer une protection des dents. En effet, il se formerait de la fluoroapatite dont la solubilité dans l'eau est plus faible que celle de l'hydroxyapatite.

L'équation correspondant à ce processus est :



Le fluorure d'hydrogène étant un acide faible, il faut, en plus, prendre en considération les équilibres suivants:



Si on augmente les concentrations suivantes  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $c(\text{Na}^+)$ ,  $c(\text{F}^-)$ ,  $c(\text{Ca}^{2+})$ , l'émail des dents sera-t-il protégé ou non?

(Dans le tableau ci-après, mettre des croix dans les cases qui conviennent).

Concentration augmentée (☑)	Émail protégé	Émail "attaqué"	Aucun effet
$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ (☑)			
$c(\text{Na}^+)$ (☑)			
$c(\text{F}^-)$ (☑)			
$c(\text{Ca}^{2+})$ (☑)			

### C5 (4 points)

La molécule d'un composé du carbone avec l'oxygène a une masse de  $4,65 \cdot 10^{-23}$  g. Donner la formule moléculaire du composé considéré.

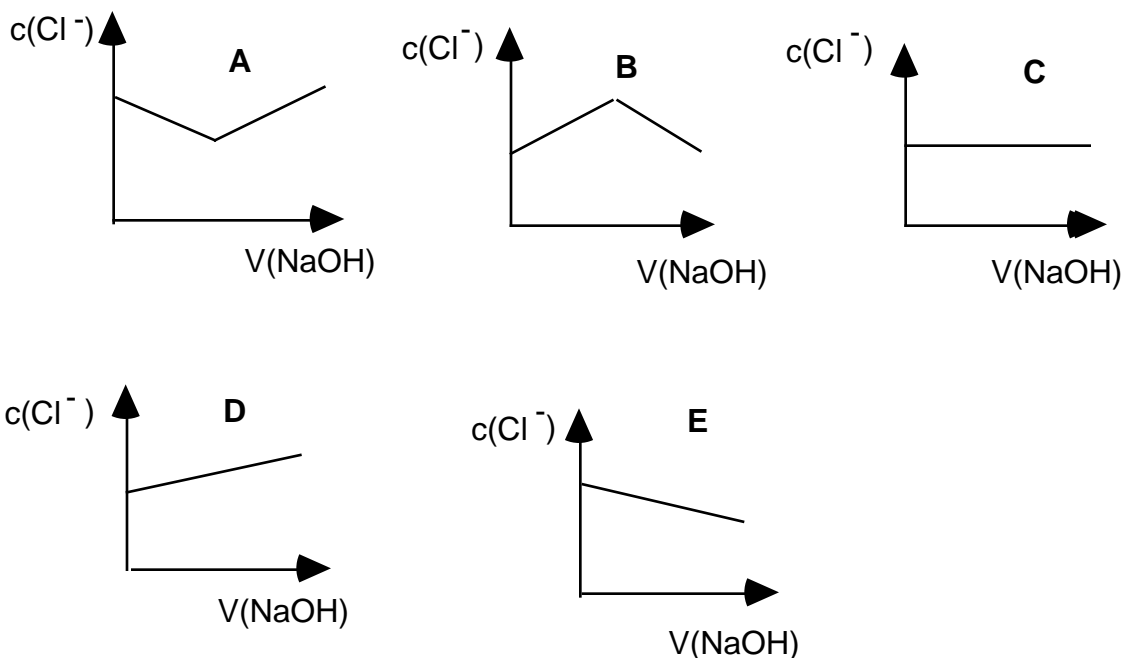
### C6 (4 points)

Indiquer si les paires de substances suivantes constituent des exemples d'isomères de fonction. (Mettre des croix dans les cases qui conviennent).

Substances	Isomères de fonction	
	OUI	NON
Méthanol et éthanol		
hexane et hexène		
butan-2-ol et butan-1-ol		
propanone et propanal		

### C7 (5 points)

Dans un erlenmeyer, on verse 10 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, HCl (aq), ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ); dans une burette, on verse 50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, NaOH (aq), ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) et on l'ajoute progressivement à la solution de HCl (aq). Cocher la lettre correspondant au graphique représentant le mieux l'évolution de la **concentration** en ions  $\text{Cl}^-$  en fonction du volume de NaOH ajouté.



### C8 (2 points)

Les deux alcanes, pentane et octane, ont des points d'ébullition différents parce que l'octane:

- a) peut former plus de liaisons hydrogène
- b) a une molécule qui peut prendre plusieurs configurations (formes)
- c) peut avoir plus d'isomères
- d) a une masse moléculaire plus élevée

*Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse*

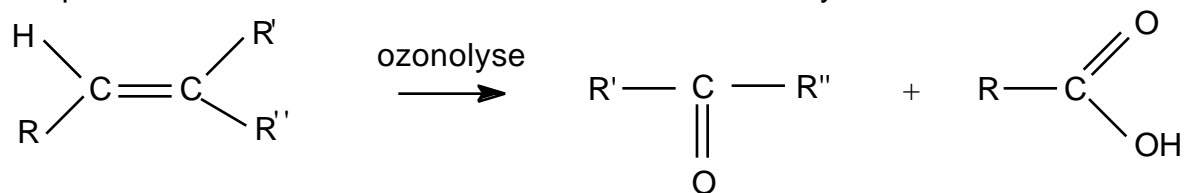
### C9 (5 points)

Cette question traite de l'ozonolyse ou encore de la décomposition d'une substance au moyen de l'ozone ( $\text{O}_3$ ).

La double liaison d'un alcène peut être rompue si on traite l'alcène avec l'ozone, ce qui forme un ozonide. Ce dernier peut être ensuite hydrolysé dans des conditions oxydantes pour donner des cétones et ou des acides carboxyliques.



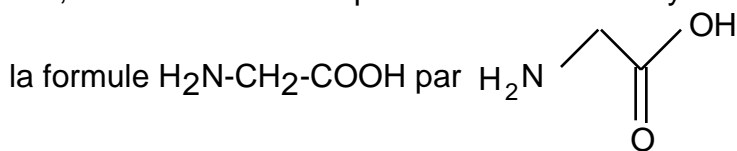
L'équation suivante traduit le bilan de la réaction d'ozonolyse:



- (3 points) a) Donner les formules moléculaires semi-développées des produits formés quand le 3-méthylpent-2-ène est attaqué par l'ozone.
- (2 points) b) Le composé  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$  a plusieurs isomères. Donner la formule moléculaire semi-développée d'un isomère qui donne les deux composés:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$  et  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$

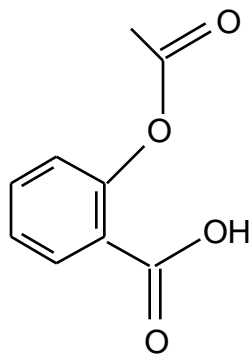
### C 10 (4 points)

En chimie organique, une notation simplifiée très utilisée n'indique plus explicitement les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène portés par ces atomes de carbone. On se contente de noter les tirets simples, doubles ou triples représentant les liaisons simples, doubles ou triples entre atomes de carbone. Implicitement, ces tirets portent un atome de carbone à chaque extrémité. Les atomes, autres que le carbone et l'hydrogène lié directement à C, sont mentionnés explicitement. Dans ce système, on peut ainsi représenter

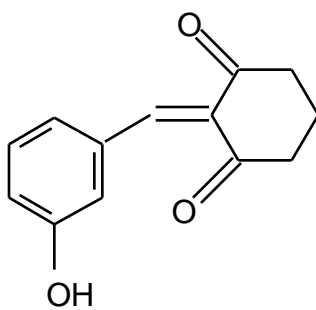


A)

Examiner les formules A, B et C



B)

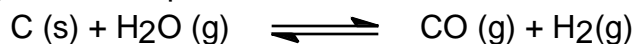


C)

- a) La molécule A possède une fonction amine
- b) La molécule C possède une double liaison éthylénique
- c) La molécule B possède une fonction acide
- d) La molécule C possède une fonction cétone
- e) Toutes les propositions ci-dessus sont correctes
- f) Aucune des propositions ci-dessus n'est correcte
- Cocher la lettre correspondant à la bonne réponse*

### C 11 (8 points)

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 :



Le mélange équimolaire de CO et H<sub>2</sub> résultant de la réduction de l'eau par le charbon est appelé "gaz à l'eau". Cette réaction est limitée à un équilibre.

A 800 °C, la constante d'équilibre K<sub>C</sub> relative à cet équilibre vaut 0,16 (mol/L); la valeur de la constante augmente avec la température. Pour obtenir un rendement maximum en dihydrogène à l'équilibre, un chimiste propose de modifier quelques paramètres.

**(6 points)** a) En fonction de la modification imposée, indiquer au moyen d'une croix si le rendement en dihydrogène sera augmenté, diminué ou ne sera pas modifié.

Modification imposée	rendement en H <sub>2</sub> augmenté	rendement en H <sub>2</sub> diminué	rendement en H <sub>2</sub> non modifié
c(H <sub>2</sub> O) augmentée			
c (CO) augmentée			
addition d'un catalyseur			
augmentation de la pression totale			
augmentation de la quantité de charbon			
augmentation de la température			

**(2 points)** b) La formation de H<sub>2</sub>(g), selon l'équation  $\text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ,

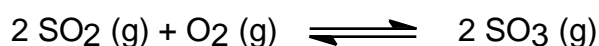
est :

- endothermique
- exothermique
- athermique

*Cocher la case correspondant à la bonne réponse*

### **C 12 (7 points)**

La préparation de l'acide sulfurique se fait au départ de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène. La réaction, limitée à un équilibre chimique, peut être représentée par l'équation:



Dans un système particulier à température constante, lorsque l'équilibre est établi, la concentration de chacun des différents gaz est égale à 0,018 mol/L.

**(4 points)** a) Calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K_C$

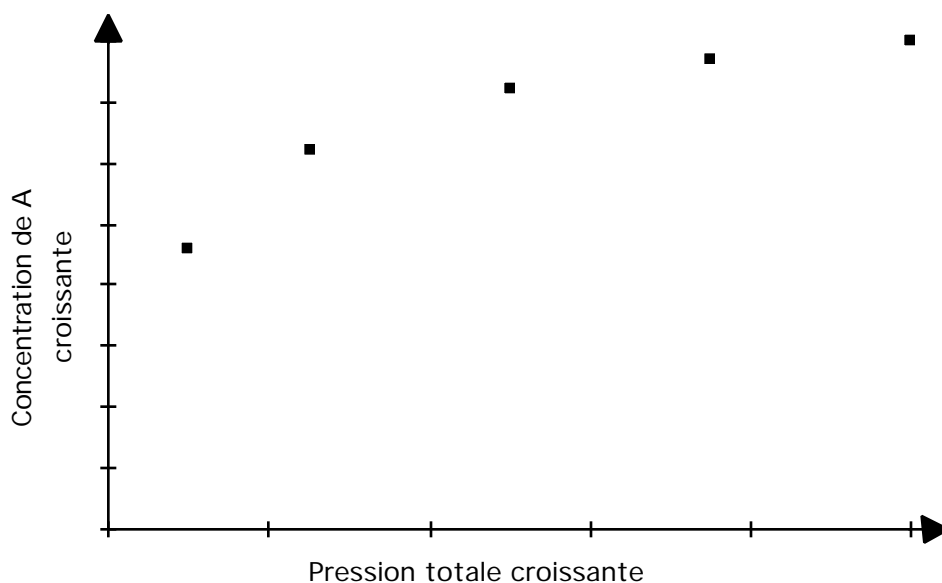
**(3 points)** b) Que devient la valeur que prendra la constante d'équilibre si on double le volume occupé par le système en équilibre.

---

### C 13 (6 points)

Un chimiste réalise une expérience au cours de laquelle une substance gazeuse **A** se transforme en une autre substance **B**, également gazeuse.

A 300 K, un dixième de mole de **A** (g) est placé dans une enceinte. Par spectrophotométrie, le chimiste suit la transformation de  $a \text{ A (g)} \rightleftharpoons b \text{ B (g)}$  en mesurant la concentration de **A** (g) dans l'enceinte en fonction de la pression totale; il obtient le graphique ci-dessous:



**(4 points)** a) Que peut on conclure, au vu du graphique, à propos des coefficients  $a$  et  $b$  dans l'équation  $a \text{ A (g)} \rightleftharpoons b \text{ B (g)}$ ?

$a < b$

$a > b$

$a = b$

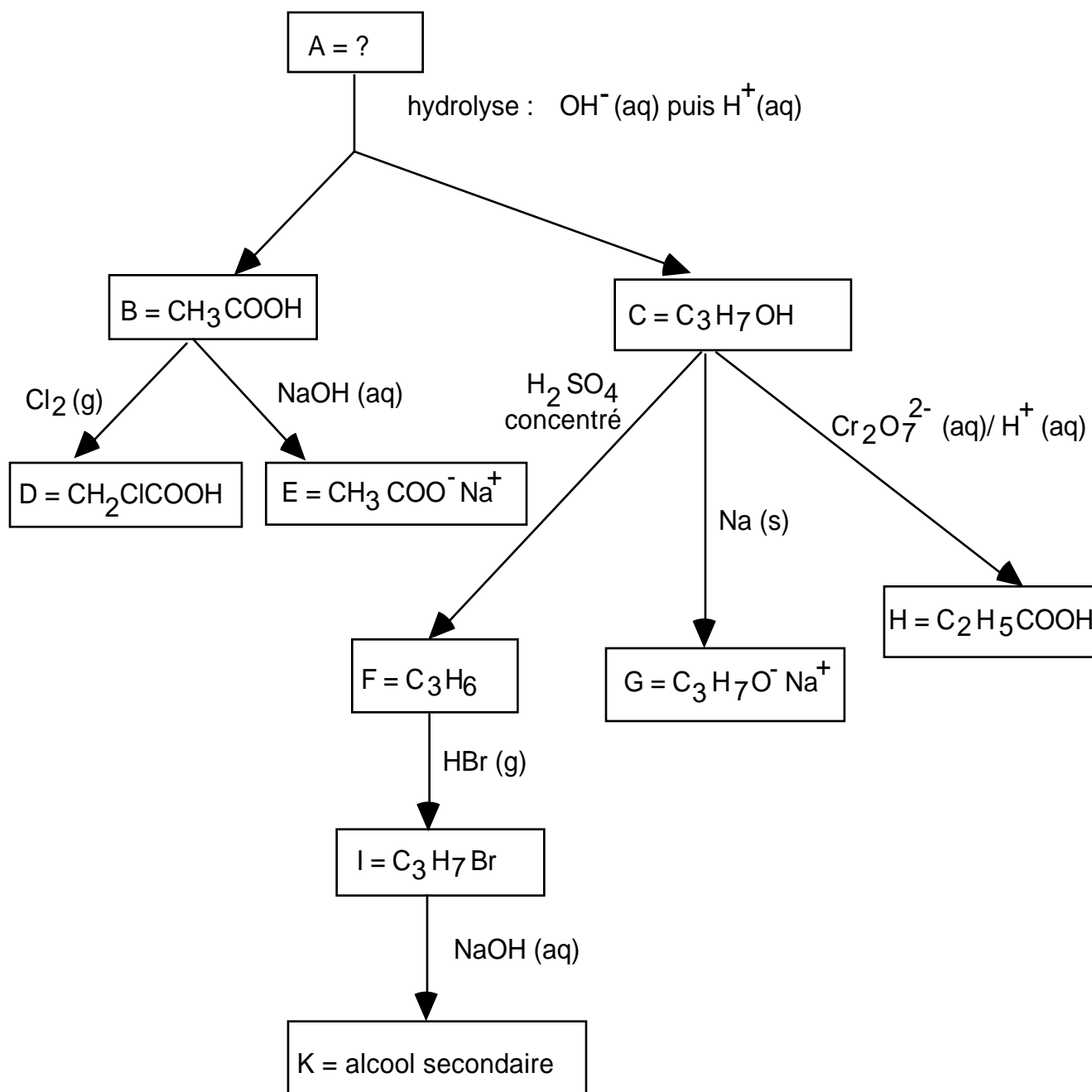
*Cocher la case correspondant à la bonne réponse*

**(2 points)** b) Si la pression totale double, comment évolue la concentration de **B** (g)?

---

**C14 (10 points)**

En consultant le schéma ci-après, répondre aux questions a) à e)



(3 points) a) Donner les formules semi-développées des composés

A =

I =

K =

(1 point) b) Nommer le composé K.

(2 points) c) Identifier les deux composés qui, dans ce schéma, sont des isomères:

(2 points) d) Quel type de réaction transforme le composé C en composé H?

(2 points) e) Quelle est la nature du gaz formé lors de la réaction de conversion de C en G?

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

Les élèves devaient répondre à 3 problèmes (stoechiométrie, pH, chimie organique) mais ils devaient choisir entre le problème de cinétique **et** le problème de précipitation.

### PROBLÈME 1 (25 points) - STOECHIOMÉTRIE (Problème obligatoire)

Beaucoup d'oxydes métalliques présentent des défauts dans leur structure cristalline.

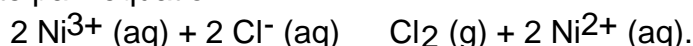
Par exemple, dans l'oxyde de nickel NiO, certains endroits, normalement occupés par des ions Ni<sup>2+</sup>, sont vides.

Pour respecter l'électroneutralité du composé, un certain nombre d'ions nickel ont alors une charge +3 (Ni<sup>3+</sup>).

Pour déterminer, dans un échantillon d'oxyde de nickel, les pourcentages molaires d'ions Ni<sup>2+</sup> et Ni<sup>3+</sup>, on procède de la façon suivante.

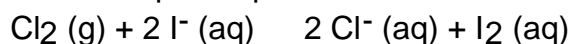
a) Une masse d'échantillon d'oxyde de nickel est dissoute dans 50 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 0,20 mol/L. La solution est portée à l'ébullition.

Les ions Ni<sup>3+</sup> oxydent les ions chlorure et il se forme du chlore gazeux selon la réaction traduite par l'équation:



Le gaz formé est envoyé dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, KI.

Le dichlore et les ions iodure réagissent pour former du diiode et des ions chlorure selon la réaction traduite par l'équation:



L'iode formé est titré par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'équation correspondant à la réaction est :



Dans ce titrage, on utilise 5,6 mL de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont la concentration est de 0,020 mol/L.

b) Pour doser tous les ions Ni<sup>2+</sup> présents dans la solution après l'attaque par HCl, on neutralise la solution et on amène le volume à 100 mL avec de l'eau désionisée.

On prélève 20,0 mL de cette solution diluée et on la titre avec une solution d'acide éthylènediamine (EDTA) dont la concentration est de 0,00100 mol/L.

Dans ce titrage, l'EDTA réagit mole à mole avec Ni<sup>2+</sup> pour former un complexe.

Le titrage nécessite 48,0 mL de la solution aqueuse d'EDTA.

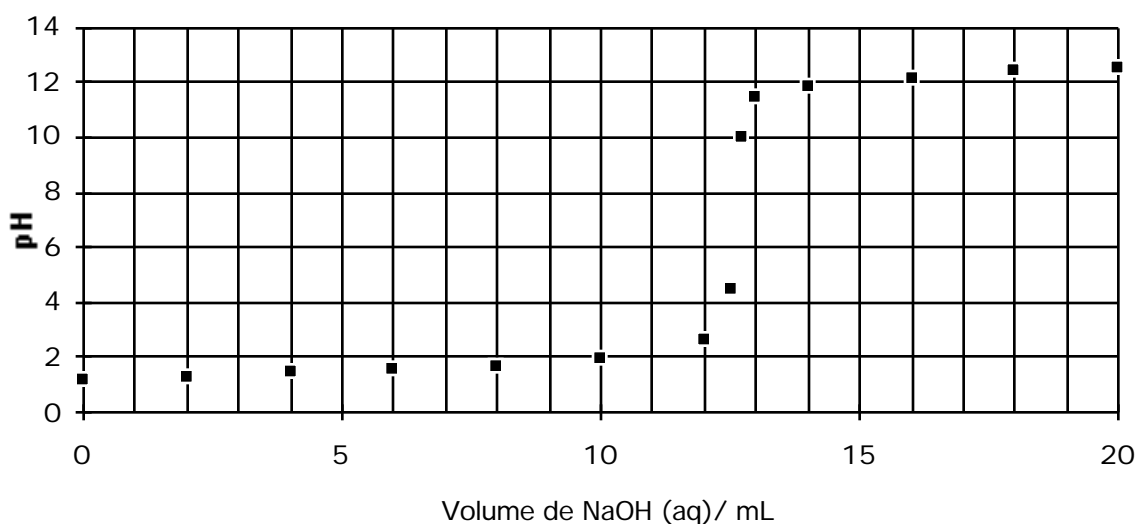
Quels sont, dans l'oxyde de nickel analysé, les pourcentages molaires en ions Ni<sup>2+</sup> et en ions Ni<sup>3+</sup>?

## PROBLÈME 2 (25 points) - pH (Problème obligatoire)

Un détartrant pour cafetière contient de l'acide sulfamique de formule moléculaire  $\text{NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , un monoacide que l'on notera HA.

On se propose de déterminer le contenu en acide sulfamique du détartrant. Pour cela, on introduit dans un bécher contenant de l'eau désionisée une masse  $m = 0,260 \text{ g}$  de détartrant, un barreau aimanté et une électrode de pH. On place le bécher sur un agitateur magnétique. On suit au pH-mètre l'évolution du pH lors de l'addition d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_B = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les résultats sont repris dans la courbe ci-dessous,  $V_B$  étant le volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté (en mL).

Titration de l'acide sulfamique par NaOH ( $c = 0,20 \text{ mol/L}$ )



- Faire un schéma annoté du dispositif de titrage
- Ecrire l'équation de la réaction de titrage
- Ecrire la relation entre les quantités de matière (nombres de mole) de l'acide et de la base au point équivalent  
 Déterminer, à partir de la courbe, les coordonnées du point d'équivalence  
 L'acide sulfamique est-il un acide fort ou faible? Justifier brièvement.
- On donne ci-dessous les zones de virage de quelques indicateurs; le(s)quel(s) peut-on choisir pour effectuer le titrage sans pH-mètre?

méthylorange	3,2 - 4,4
bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
phénolphtaléine	8,2 - 10,0

- Déterminer la quantité de matière (nombre de mole) et la masse d'acide sulfamique contenu dans l'échantillon
- En déduire le pourcentage (en masse) en acide sulfamique du détartrant étudié.

### PROBLÈME 3 (25 points) CHIMIE ORGANIQUE (Problème obligatoire)

10,0 grammes d'un monoester inconnu sont saponifiés dans 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH) ( $c = 1,0 \text{ mol/L}$ ). Après réaction, une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (HCl) est ajoutée pour neutraliser l'excès de KOH et précipiter quantitativement l'acide organique. Cet acide est filtré, lavé et séché et les 7,44 g de produit obtenu sont titrés par 31,0 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) dont la concentration est de  $1,96 \text{ mol/L}$ .

a) Ecrire la réaction bilan de la saponification en représentant par R le radical de l'acide organique et par R', celui de l'alcool.

b) L'analyse élémentaire de l'acide organique obtenu est la suivante : 68,85 % (en masse) de carbone, 4,92 % (en masse) d'hydrogène, le reste étant de l'oxygène.

Déterminer la formule moléculaire de cet acide organique.

c) L'analyse élémentaire de l'alcool récupéré après la saponification est la suivante: 60,0 % (en masse) de carbone, 13,3 % (en masse) d'hydrogène, le reste étant de l'oxygène.

Déterminer la formule moléculaire de cet alcool et représenter les différents isomères possibles (formules semi-développées)

d) L'oxydation de cet alcool par le dichromate de potassium en milieu acide fournit un composé pour lequel le test de Brady est positif et le test de Fehling est négatif. De plus, cet alcool réagit après quelques minutes avec le réactif de Lucas (HCl/ZnCl<sub>2</sub>). En fonction de ces résultats, choisir le composé correct parmi les isomères proposés au point précédent; justifier.

**Tableau des tests**

Alcène	test au Br <sub>2</sub> positif
Alcyne	test au Br <sub>2</sub> positif
Dérivé halogéné	test au Volhard positif
Amine primaire	test à l'acide nitreux positif
Alcool primaire	test de Lucas négatif
Alcool secondaire	test de Lucas positif après plusieurs minutes
Alcool tertiaire	test de Lucas positif de façon instantanée
Cétone	Brady positif, Fehling négatif
Aldéhyde	Brady positif, Fehling positif

---

### PROBLÈME 4 (25 points) - CINÉTIQUE (Problème au choix)

On veut étudier, en fonction du temps, la décomposition de l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en eau et en dioxygène. Pour cela, on verse de l'eau oxygénée dans un ballon.

A l'instant  $t = 0$ , on ajoute une petite quantité d'une solution de chlorure de fer(III) dont les ions Fe<sup>3+</sup> servent de catalyseur de décomposition.

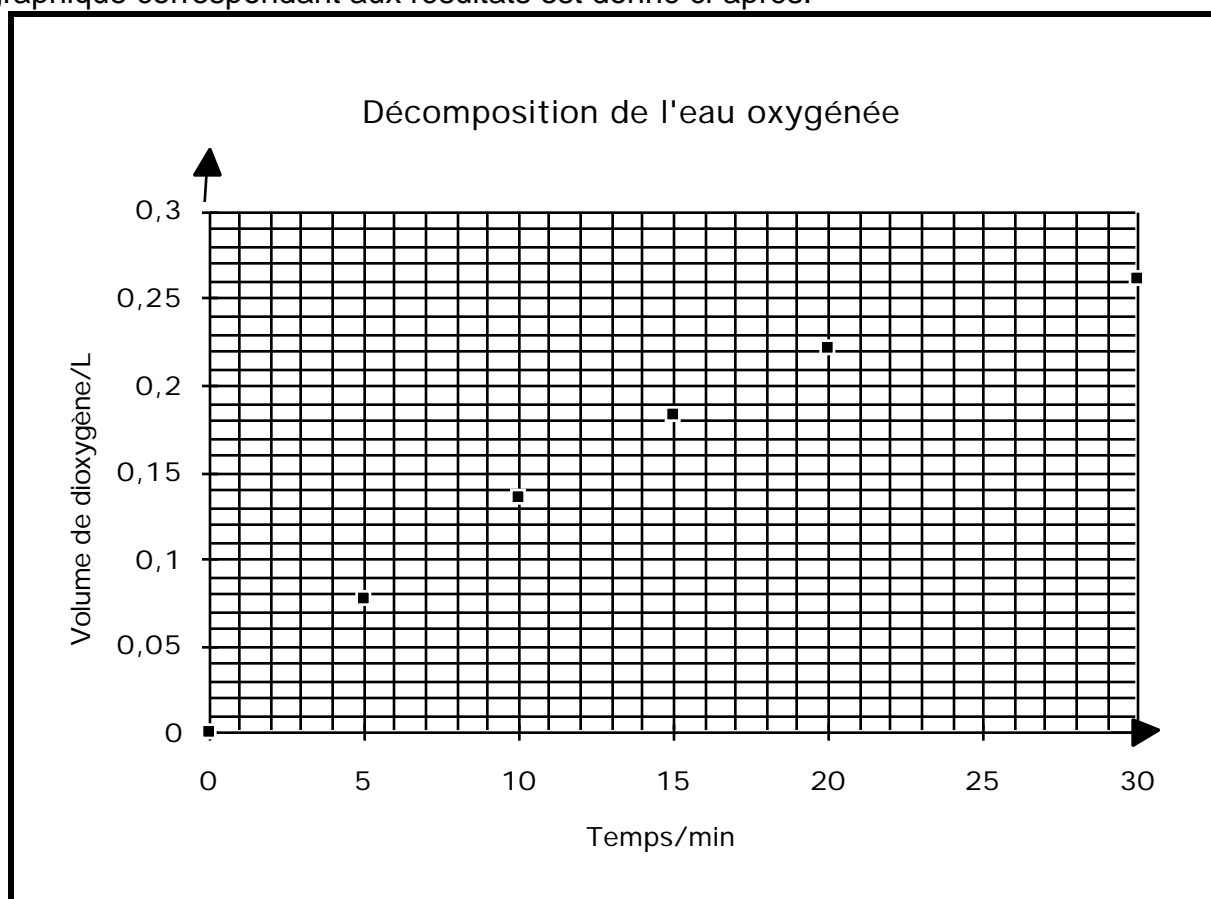
A l'instant  $t = 0$ , la concentration molaire en  $\text{H}_2\text{O}_2$  est égale à  $6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et le volume total de la solution est de 500 mL.

La décomposition se fait à température constante.

En mesurant le volume de dioxygène ( $V(\text{O}_2)$ ) dégagé sous pression constante à différents instants  $t$ , on obtient les résultats suivants :

$t/\text{min}$	0	5	10	15	20	30
$V(\text{O}_2)/\text{L}$	0	0,078	0,136	0,183	0,221	0,262

Le graphique correspondant aux résultats est donné ci-après:



- Ecrire l'équation de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- Sachant que le volume molaire des gaz, dans les conditions de l'expérience, vaut  $24,0 \text{ L.mol}^{-1}$ , déduire des résultats obtenus, la concentration (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) d'eau oxygénée restante aux instants  $t = 10 \text{ min}$  et  $t = 15 \text{ min}$ .
- Calculer le volume maximum de dioxygène que l'on peut recueillir?
- Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée entre les instants  $t_1 = 10 \text{ min}$  et  $t_2 = 15 \text{ min}$ .
- Au temps  $t = 20 \text{ min}$ , déterminer graphiquement la vitesse d'apparition du dioxygène en précisant les unités.



f) En utilisant la courbe (sans calculs), dire comment évolue la vitesse d'apparition du dioxygène au cours du temps.

---

**PROBLÈME 5 (25 points) PRÉCIPITATION (Problème au choix)**

L'iodate de baryum  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  est un sel peu soluble dans l'eau.

Calculez la solubilité (en mol/L) de l'iodate de baryum

a) dans l'eau

b) dans une solution qui contient du nitrate de baryum à la concentration de 0,05 mol/L.

Justifiez brièvement votre réponse.

Si vous êtes amené(e) à faire des simplifications, justifiez brièvement les approximations faites.

La valeur du produit de solubilité de l'iodate de baryum est de  $1,57 \cdot 10^{-9} \text{ (mol/L)}^3$

---

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1998

## RÉPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points : 100

#### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction" (20 points)

#### A 1 (REDOX) ( 9 points)

a) (3 points) (3 points si les 3 croix sont bien placées; 1 point en moins par croix mal placée)

Couple	Intervient dans les phénomènes
$\text{Asc-ox} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Asc-réd}$	X
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	X
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	X
$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	

b) (6 points) (6 points si les 3 couples sont bien placés; 2 points si deux couples seulement sont bien classés)

Le classement des couples redox qui interviennent est :

	forme oxydée	forme réduite	
pouvoir oxydant croissant	$\text{H}_2\text{O}_2$	$2 \text{H}_2\text{O}$	pouvoir réducteur croissant
	$\text{I}_2$	$2 \text{I}^-$	
	Asc-ox	Asc-réd	

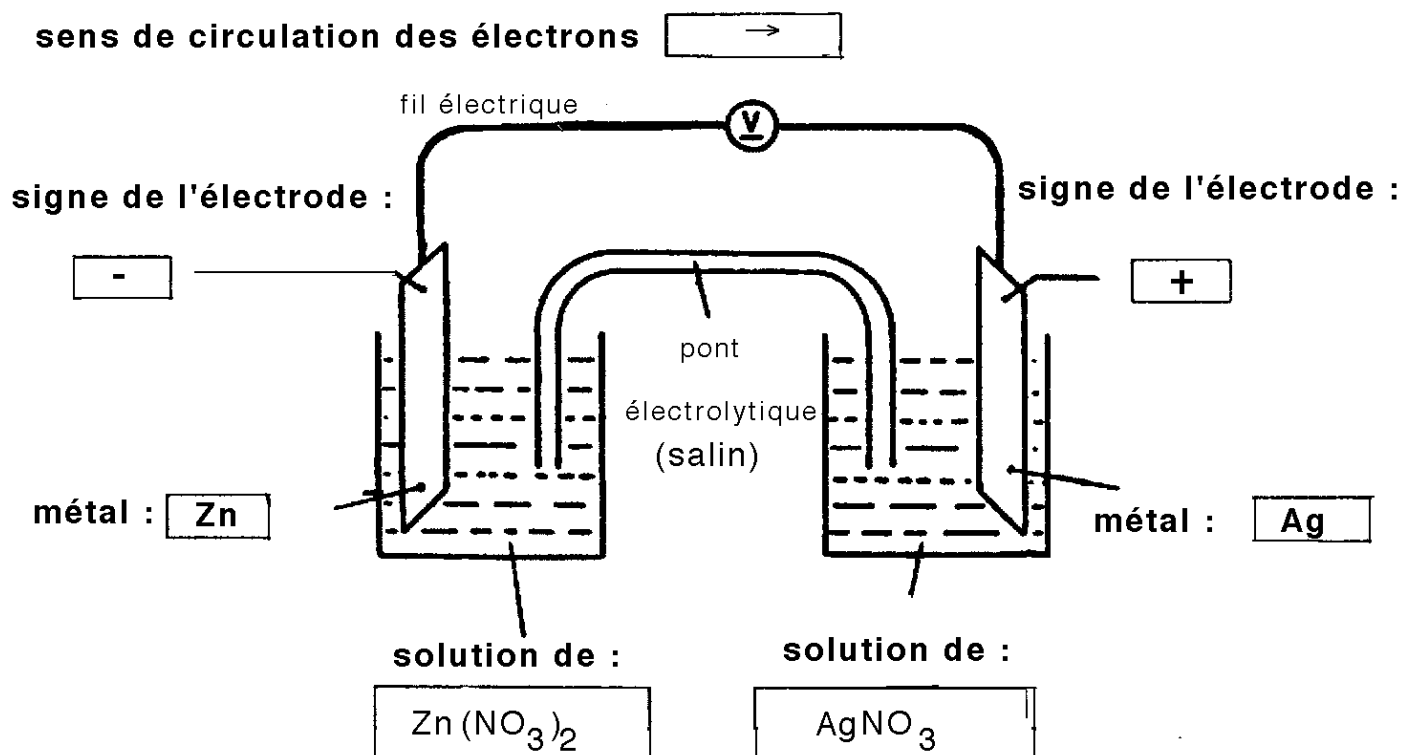
#### A 2 (REDOX) (11 points)

a) (2 points) Les couples oxydoréducteurs impliqués dans la réaction sont :  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

b) (2 points) Le classement des couples est :

	forme oxydée	forme réduite	
pouvoir oxydant croissant	$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}$	pouvoir réducteur croissant
	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}$	

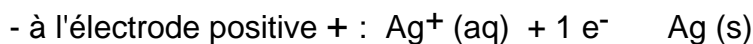
c)  
 c1) (6 x 0,5 = 3 points) Le schéma complété est :



c2) (1 point) Le passage du courant dans le pont électrolytique est assuré par :

■ des ions

c3) (2 x 1 = 2 points) Les réactions aux électrodes sont :



c4) (1 point) La réaction ionique globale est :  $2 Ag^+(aq) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2 Ag(s)$

## QUESTIONNAIRE B = choix "pH" (20 points)

**B 1(pH) (12 points)**

a) ) (1 point) La formule de l'acide conjugué de  $HPO_4^{2-}$  est:  $H_2PO_4^-$

) (1 point) La formule de la base conjuguée de  $HPO_4^{2-}$  est:  $PO_4^{3-}$

b) ) (2 points) L'équation de la réaction entre  $C_6H_5COOH(aq)$  et  $K_2HPO_4(aq)$  est:

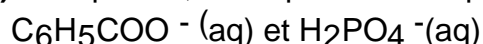


) (2 points) acide base base acide

N.B. accepter aussi:



) (3 x 1=3 points) A l'équilibre, les espèces chimiques majoritaires sont  $K^+(aq)$ ,



c) (1 point) Pour préparer une solution tampon de pH = 4,2 à partir de  $C_6H_5COOH(aq)$ , on ajoute )  $NaOH(aq)$

d) (2 points) Pour préparer cette solution, si toutes les substances sont à la même concentration ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ), il faut mélanger:

V(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH)		V(NaOH)
20 mL		10 mL

### B2 (pH) (4 points)

Une solution aqueuse contenant  $10^{-9} \text{ mol/L}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est :

c) basique

### B3 (pH) (4 points)

Lorsqu'on compare les propriétés d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ , et d'une solution aqueuse d'acide acétique (éthanoïque) ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),  $c = 0,2 \text{ mol/L}$

Proposition	VRAIE	FAUSSE
a) Les deux solutions ont le même pH		X
b) Des volumes égaux des deux solutions contiennent un même nombre d'ions		X
c) Des volumes égaux des deux solutions contiennent un même nombre d'anions		X
d) Pour neutraliser des volumes égaux des deux solutions, il faut des volumes égaux d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium	X	

(1 point par croix bien placée)

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE (80 points)

### C1 (4 points)

1) Le réactif limitant est  $\text{Cl}_2$ .

### C2 (9 x 1 = 9 points)

Réponse : L =  $\text{NH}_4\text{Cl}$

M =  $\text{NaCl}$

N =  $\text{NH}_3$

Q =  $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

R =  $\text{NaHCO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

T =  $\text{ZnCl}_2$

X =  $\text{H}_2$

Y =  $\text{AgCl}$

Z =  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

### C3 (8 points)

a) (4 points) L'ordre chronologique correspondant aux dessins est :

A, F, C, G, H, B, D et E.

On peut aussi accepter : F, C, A, G, H, B, D et E.

b) (2 points) La masse de dichromate nécessaire pour préparer la solution demandée est :

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,01 \text{ mol} \times 294,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,942 \text{ g}$$

c) (1 point) Le ballon jaugé doit-il être sec lorsqu'on commence la préparation?

NON

d) (1 point) Le ballon jaugé peut-il être remplacé par une éprouvette graduée?

NON

#### C4 (4 x 1 = 4 points)

Concentration augmentée	Émail protégé	Émail "attaqué"	Aucun effet
$c(\text{H}_3\text{O}^+)$		X	
$c(\text{Na}^+)$			X
$c(\text{F}^-)$	X		
$c(\text{Ca}^{2+})$	X		

#### C5 (4 points)

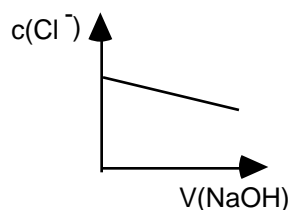
La combinaison du carbone avec l'oxygène est CO

#### C6 (4 x 1 = 4 points)

Substances	Isomères de fonction	
	OUI	NON
Méthanol et éthanol		X
hexane et hexène		X
butan-2-ol et butan-1-ol		X
propanone et propanal	X	

#### C7 (5 points)

Le graphique représentant le mieux l'évolution de la **concentration** en ions  $\text{Cl}^-$  en fonction du volume de NaOH ajouté est le graphique E.



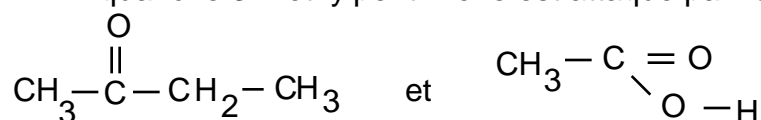
N.B. La quantité de matière d'ions  $\text{Cl}^-$  reste constante mais comme on ajoute un volume croissant de solution de NaOH, la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  diminue.

**C 8 (2 points)**

Les deux alcanes, pentane et octane, ont des points d'ébullition différents parce que l'octane:  
d) a une masse moléculaire plus élevée

**C 9 (5 points)**

a) (1,5 x 2 = 3 points) Les formules moléculaires semi-développées des produits formés quand le 3-méthylpent-2-ène est attaqué par l'ozone sont :



b) (2 points) L'isomère de C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Cl est :  $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

**C 10 (4 points)**

e) Toutes les propositions ci-dessus sont correctes

(4 points si e) seul; 3 points si a,b,c,d et e ; 0 si e) absent).

**C 11 (8 points)**

(6 x 1 = 6 points)

Modification imposée	rendement en H <sub>2</sub> augmenté	rendement en H <sub>2</sub> diminué	rendement en H <sub>2</sub> non modifié
c(H <sub>2</sub> O) augmentée	x		
c (CO) augmentée		x	
addition d'un catalyseur			x
augmentation de la pression totale		x	
augmentation de la quantité de charbon			x
augmentation de la température	x		

b) (2 points) La réaction  $\text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + \text{H}_2\text{(g)}$  est  
 endothermique

**C 12 (7 points)**

a) (4 points) La valeur de la constante d'équilibre est :

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{0,018^2}{0,018^2 \times 0,018} = \frac{1}{0,018} = 55,6 \text{ (mol/L)}^{-1} \text{ (unité facultative)}$$

b) (3 points) La valeur de la constante d'équilibre ne dépend pas du volume

---

### C 13 (6 points)

a) (4 points) Au vu du graphique, on peut dire que:

■  $a < b$

b) (2 points) Si la pression totale double, la concentration de B diminue.

---

### C 14 (10 points)

a) (3 x 1 = 3 points) Les formules semi-développées des composés sont:

**A** = CH<sub>3</sub> - COO - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> (accepter CH<sub>3</sub> - COO - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)

**I** = CH<sub>3</sub> - CHBr - CH<sub>3</sub>

**K** = CH<sub>3</sub> - CHOH - CH<sub>3</sub>

b) (1 point) **K** est le propan-2-ol

c) (2 points) Les isomères sont les composés **C** et **K**

d) (2 points) C'est une réaction d'oxydation qui transforme le composé **C** en composé **H**.

e) (2 points) Le gaz formé lors de la réaction de conversion de **C** en **G** est H<sub>2</sub>.

---

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

Total des points: 100

### PROBLÈME 1 (25 points) - STOECHIOMÉTRIE (Problème obligatoire)

Les 3 équations chimiques données montrent que:

2 moles de  $S_2O_3^{2-}$  réagissent avec 1 mole de  $I_2$

1 mole de  $I_2$  correspond à 1 mole de  $Cl_2$

et que 1 mole de  $Cl_2$  correspond à 2 moles d'ions  $Ni^{3+}$ .

La quantité de matière de  $Ni^{3+}$  est donc la même que celle de  $S_2O_3^{2-}$  utilisée dans le titrage, à savoir:

$$n_{S_2O_3^{2-}} = c_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}} = 0,020 \text{ mol.L}^{-1} \times 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,112 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantité de matière d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) est de :

$$n_{EDTA} = c_{EDTA} \times V_{EDTA} = 0,00100 \text{ mol.L}^{-1} \times 48,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,048 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

C'est aussi la quantité de matière de  $Ni^{2+}$  dans les 20,0 mL de solution diluée.

$$\text{La quantité de matière de } Ni^{2+} \text{ totale est donc de } 0,048 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{100}{20,0} = 0,240 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

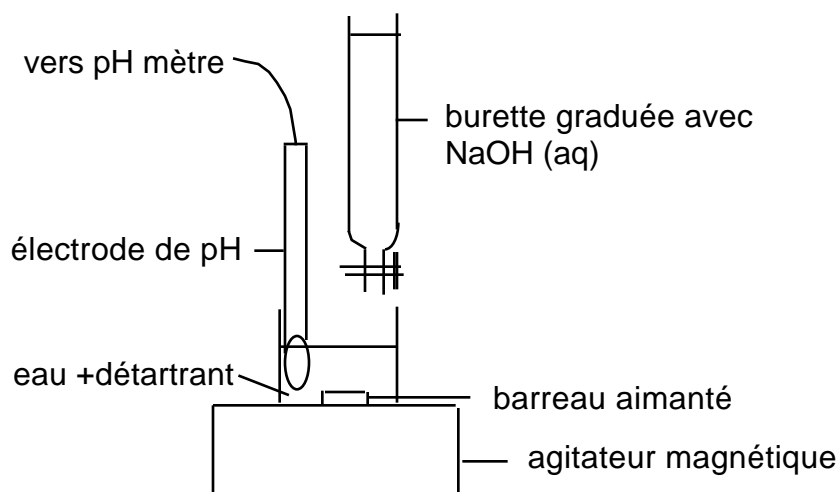
Les pourcentages molaires de  $Ni^{2+}$  et de  $Ni^{3+}$  sont donc:

$$\% \text{ (mol) de } Ni^{2+} = \frac{0,112 \cdot 10^{-3}}{0,240 \cdot 10^{-3}} \times 100 = 46,7$$

$$\% \text{ (mol) de } Ni^{3+} = \frac{0,240 \cdot 10^{-3} - 0,112 \cdot 10^{-3}}{0,240 \cdot 10^{-3}} \times 100 = 53,3$$

### PROBLÈME 2 (25 points) - pH (Problème obligatoire)

a) Schéma annoté du dispositif de titrage:





b) L'équation de la réaction de titrage est :



c) ) Au point équivalent,  $n_{\text{acide}} = n_{\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}} = n_{\text{base}} = n_{\text{NaOH}}$

) Les coordonnées du point d'équivalence sont  $\text{pH} = 7$ ;  $V_{\text{NaOH}} = 12,5 \text{ mL}$

) L'acide sulfamique est un acide fort car  $\text{pH} = 7$  au point d'équivalence; si c'était un acide faible, le  $\text{pH}$  aurait été supérieur à 7.

d) Tous les indicateurs conviennent.

e) La quantité de matière (nombre de moles) d'acide sulfamique contenu dans l'échantillon est égale à la quantité de matière de  $\text{NaOH}$  utilisée, à savoir

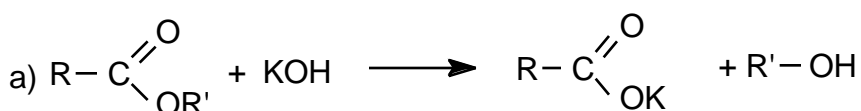
$$c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 0,20 \text{ mol} \times 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}} = n_{\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}} \times M_{\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 97,093 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,2427 \text{ g}$$

Pourcentage (en masse) en acide sulfamique du détartrant étudié :

$$\frac{0,2427 \text{ g}}{0,260 \text{ g}} \times 100 = 93,3 \%$$

### PROBLÈME 3 (25 points) CHIMIE ORGANIQUE (Problème obligatoire)



b) La quantité de matière de  $\text{NaOH}$  utilisée pour neutraliser l'acide,

$$n(\text{NaOH}) = \frac{31,0 \text{ mL} \times 1,96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} = 0,06076 \text{ mol}.$$

La masse molaire approximative de l'acide est donc égale à  $\frac{7,44 \text{ g}}{0,06076 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} =$

$$122,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

A partir de l'analyse élémentaire, on peut calculer la quantité de matière des différents éléments C,H,O dans 1 mole de l'acide, à savoir 122,4 g.

$$n(\text{C}) = \frac{68,85 \text{ g}}{12,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{122,4 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 7,016 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{4,92 \text{ g}}{1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{122,4 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 5,974 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}) = \frac{26,23 \text{ g}}{15,9994 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{122,4 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 2,007 \text{ mol}$$

Comme il ne peut y avoir que des nombres entiers d'atomes dans une molécule, la formule moléculaire de l'acide est  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ .

$$\text{c) } \text{La masse molaire de l'ester, RCOOR}', \text{ est } \frac{10,0 \text{ g}}{0,06076 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 164,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En comparant cette masse molaire avec celle de l'acide, RCOOH, qui est de  $122,4 \text{ g.mol}^{-1}$ , on trouve que la masse molaire approximative de R' est de  $164,6 - (122,4 - 1,008) = 43,2$ . La masse molaire approximative de R'OH est donc de  $43,2 + 15,9994 + 1,008 = 60,2 \text{ g.mol}^{-1}$ . A partir de l'analyse élémentaire, on peut calculer la quantité de matière des différents éléments C,H,O dans 1 mole de l'alcool R'OH, à savoir dans 60,2 g.

$$n(\text{C}) = \frac{60,0 \text{ g}}{12,011 \text{ g.mol}^{-1}} \times \frac{60,2 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 3,01 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{13,3 \text{ g}}{1,008 \text{ g.mol}^{-1}} \times \frac{60,2 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 7,94 \text{ mol}$$

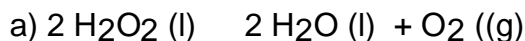
$$n(\text{O}) = \frac{26,7 \text{ g}}{15,9994 \text{ g.mol}^{-1}} \times \frac{60,2 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 1,00 \text{ mol}$$

Comme il ne peut y avoir que des nombres entiers d'atomes dans une molécule, la formule moléculaire de l'alcool est  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .

Les isomères possibles sont :  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$

d) Le composé correct est  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$  (Lucas positif après plusieurs minutes, oxydation en  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  qui donne un test de Brady positif et un test de Fehling négatif).

#### PROBLÈME 4 (25 points) - CINÉTIQUE (Problème au choix)



b) **Après 10 minutes**

$$n(\text{O}_2) \text{ formées} = \frac{0,136 \text{ L}}{24,0 \text{ mol.L}^{-1}} = 0,005667 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ initiales} = \frac{6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 500 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ décomposées} = 2 \times 0,005667 \text{ mol} = 0,01133 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ restantes} = 0,0300 \text{ mol} - 2 \times 0,01133 \text{ mol} = 0,00734 \text{ mol}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n}{V} = \frac{0,00734 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,01468 \text{ mol/L}$$

**Après 15 minutes**

$$n(\text{O}_2) \text{ formées} = \frac{0,183 \text{ L}}{24,0 \text{ mol.L}^{-1}} = 0,007625 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ restantes} = 0,0300 \text{ mol} - 2 \times 0,007625 \text{ mol} = 0,01475 \text{ mol}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{n}{V} = \frac{0,01475 \text{ mol}}{0,500 \text{ L}} = 0,0295 \text{ mol/L}$$

$$c) V(\text{O}_2) \text{ maximum} = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} \text{ mol} \times 24,0 \text{ L.mol}^{-1} = \frac{0,300}{2} \text{ mol} \times 24,0 \text{ L.mol}^{-1} = 3,60 \text{ L.}$$

d) Vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée entre les instants  $t_1 = 10$  min et  $t_2 = 15$

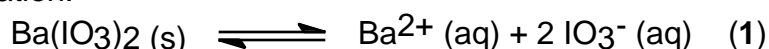
$$\text{min} : v = - \frac{(0,01475 - 0,01867) \text{ mol}}{5 \text{ min}} = 0,000784 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}.$$

e) Vitesse d'apparition du dioxygène au temps  $t = 20$  min : c'est la valeur de la tangente à la courbe de vitesse en  $t = 20$  min; le dessin montre que cette valeur est de  $0,08 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ .

f) Comme la pente diminue, la vitesse d'apparition du dioxygène diminue au cours du temps.

### PROBLÈME 5 (25 points) PRÉCIPITATION (Problème au choix)

L'iodate de baryum  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  est un sel peu soluble dans l'eau dont l'équilibre peut être représenté par l'équation:



avec  $[\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = 1,57 \cdot 10^{-9} (\text{mol/L})^3$

a) La solubilité de l'iodate de baryum,  $S$ , à savoir la quantité de matière d'iodate de baryum dissoute est égale à la quantité de matière d'ions  $\text{Ba}^{2+}$ .

Comme  $[\text{IO}_3^-] = 2 [\text{Ba}^{2+}] = 2S$ , en remplaçant  $[\text{IO}_3^-]$  dans (1), on a :

$$[S] (2S)^2 = 4 S^3 = 1,57 \cdot 10^{-9}.$$

$$\text{d'où } S = \frac{1,57 \cdot 10^{-9}}{4}^{1/3} = 7,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

La solubilité de  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  dans l'eau est de  $7,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

b) La présence de nitrate de baryum apporte une concentration en ions  $\text{Ba}^{2+}$  de  $0,050 \text{ mol/L}$ . Celle apportée par la dissolution de l'iodate de baryum est beaucoup plus petite ( $< 0,000732 \text{ mol/L}$ ); on peut la négliger devant  $0,050$  et écrire:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{totale}} = 0,050 \text{ mol/L}.$$

$$\text{d'où } [0,050] [\text{IO}_3^-]^2 = 1,57 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{et } [\text{IO}_3^-] = \frac{1,57 \cdot 10^{-9}}{0,05}^{1/2} = 1,772 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{Comme, la quantité de matière } n(\text{Ba}(\text{IO}_3)_2) = \frac{n(\text{IO}_3^-)}{2},$$

la solubilité de l'iodate de baryum dans la solution de nitrate de baryum ( $c = 0,050 \text{ mol/L}$ ),  $S'$ ,

$$\text{est de } \frac{1,772 \cdot 10^{-4}}{2} = 8,86 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La solubilité de l'iodate de baryum est plus petite que dans l'eau pure à cause de l'effet d'ions communs.

## RÉFÉRENCES

- A1 : Collection Durandeaup et Durupthy, Chimie 1ère S, p. 104, Hachette Éducation, 1996
- B1 : question inspirée d'une des questions du Baccalauréat européen 1997
- B2 : Italian Games of Chemistry Regional Selection 1997
- B3 : Slovenian Chemical Society, 2nd grade High-School Students, may 1995
- C1 : Post-test sur les notions de chimie du secondaire, 1ères candidatures 1997-1998, Université de Liège.
- C2 : The Swedish Chemical Society, 27th International Chemistry Olympiad, Final National Competition, Avril 1995.
- C3 : ICAFOC-CHIMIE, Mise en oeuvre du nouveau programme de chimie en 5ème (1P et 3P), Questions d'évaluation des compétences.
- C4 : inspiré des Problèmes préparatoires à la 29th Olympiade internationale de chimie, Montréal 1997
- C6 : inspiré de Italian Games of Chemistry Regional Selection 1997
- C8 : Italian Games of Chemistry Regional Selection 1997
- C9 : Competition to Select the Team to Represent the United Kingdom at the 29th International Chemistry Olympiad, Round 1, 1997
- C10 : inspiré du Pré-test sur les notions de chimie du secondaire, 1ères candidatures 1997-1998, Université de Liège.
- C12 : Question du Baccalauréat européen 1997
- C13 : inspiré de ICAFOC-CHIMIE, Mise en oeuvre du nouveau programme de chimie en 5ème (1P et 3P), Questions d'évaluation des compétences.
- C14 : inspiré de The 36.Latvian Olympiad in Chemistry, 1995
- 
- Problème 1 : The Swedish Chemical Society, 27th International Chemistry Olympiad, Final National Competition, Avril 1995.
- Problème 2 : ABC du Bac, Chimie Terminale S, Exercices-types résolus, Paris, Nathan
- Problème 4 : Collection Durandeaup et Durupthy, Chimie Terminale S, Hachette Éducation, 1996
- Problème 5 : Mc QUARRIE D.A. et ROCK P.A., Traité de chimie générale, Traduction par P. De Povere, Bruxelles, De Boeck Université, 1996.
-



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1999

par R. CAHAY, A. CORNÉLIS, J. FURNÉMONT, H. GUILLAUME-BRICHARD, R. MOUTON-LEJEUNE, M. PETIT-HUSQUINET, R. HULS.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Les élèves pouvaient choisir entre le questionnaire **A** (oxydoréduction) et le questionnaire **B** (pH) mais vous devaient répondre obligatoirement au questionnaire **C** et ils disposaient de 2 heures. L'épreuve était cotée sur 100 points.

### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

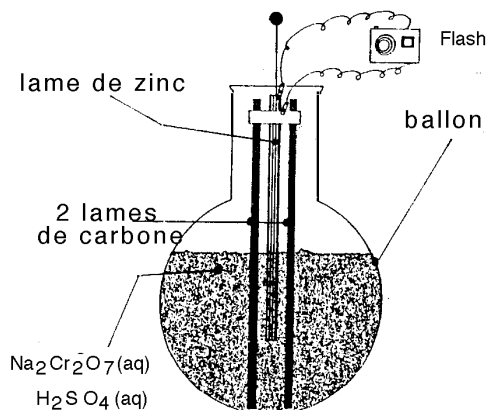
#### QUESTION A1 (redox) (11 points)

En 1856 déjà, GRENET imagina la première pile qui ne s'use que si l'on s'en sert <sup>(1)</sup>

SCHÉMA DE LA PILE

Dans cette pile, une lame de zinc est glissée entre deux lames de carbone plongées dans une solution acide de dichromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) mais on ne plonge la lame de zinc dans la solution que lorsqu'on a besoin de courant électrique.

Après un certain temps de fonctionnement, on détecte dans la solution la présence d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  et la solution devient verdâtre en raison de la formation d'ions  $\text{Cr}^{3+}$ .



En fonctionnement uniquement, la lame de zinc plonge dans la solution

Dans la pile électrochimique ainsi constituée,

a) (4 points) Noter les couples intervenant et les classer.

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant					pouvoir réducteur croissant

b) (1 point) Ecrire l'équation correspondant à la réaction d'oxydation:

c) (2 points) Ecrire l'équation correspondant à la réaction de réduction:

d) (2 points) Ecrire l'équation ionique globale correspondant à la réaction spontanée actionnant cette pile électrochimique:

e) (1 point) Le rôle de borne positive est joué par

f) (1 point) Le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur va:

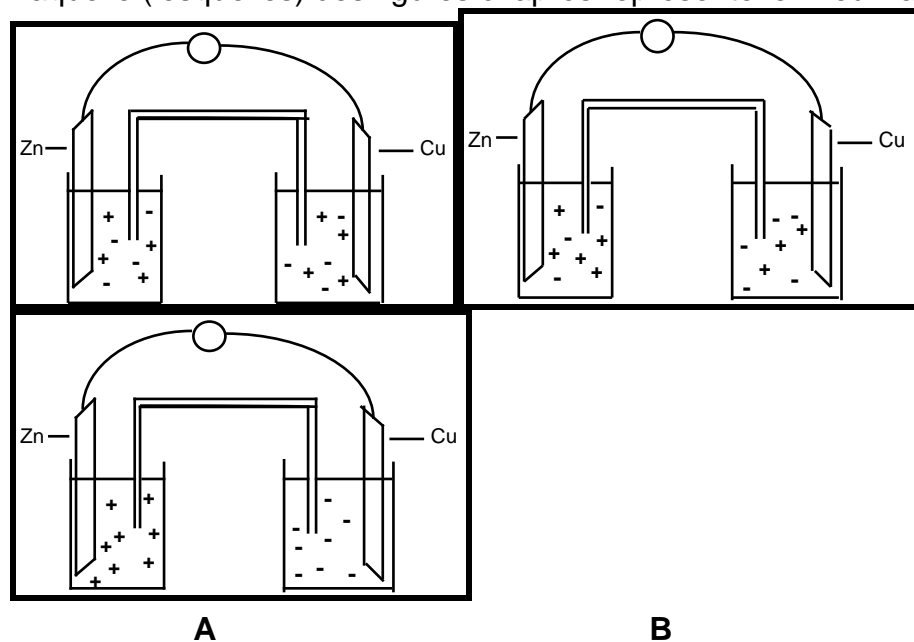
le zinc	le carbone
du zinc vers le carbone	du carbone vers le zinc

(1) R.CAHAY et R.LINARD, Volta...An 2000, livret-guide des démonstrations expérimentales organisées par Science et Culture, Ulg, 1997

**QUESTION A2 (redox)** <sup>(2)</sup> (3 points) .

a) (2 points) Soit la pile de Daniell  $\text{Zn (s)} \quad \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) \quad \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) \quad \text{Cu (s)}$  schématisée ci-après. Lorsqu'elle fonctionne, l'oxydation du zinc introduit des ions  $\text{Zn}^{2+}$  supplémentaires dans le compartiment de gauche tandis que la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  fait diminuer la quantité d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  initialement présents.

Laquelle (lesquelles) des figures ci-après représente le mieux la pile en fonctionnement ?



<b>A</b> uniquement	<b>B</b> uniquement	<b>C</b> uniquement	<b>A et B</b>	<b>B et C</b>
---------------------	---------------------	---------------------	---------------	---------------

b) (1 point) Le pont salin (électrolytique) assure la neutralité électrique

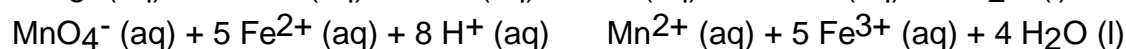
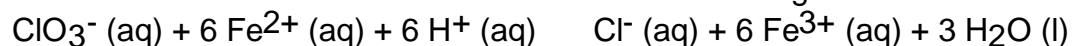
<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
-------------	-------------

**QUESTION A3 (redox)** <sup>3</sup> (6 points)

Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  réduisent en milieu acide les ions chlorate  $\text{ClO}_3^-$  en ions chlorure  $\text{Cl}^-$ , et s'oxydent en ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Ils peuvent être aussi oxydés en ions  $\text{Fe}^{3+}$  par les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ , en milieu acide également.

Il est donc possible de doser les ions chlorate en les réduisant par un excès d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et de doser ensuite "en retour" ces derniers en excès par une solution de permanganate de potassium de concentration connue.

Les bilans des deux réactions intervenant dans le dosage sont :



On a préparé 100 mL d'une solution aqueuse en y dissolvant 0,010 mol d'ions  $\text{ClO}_3^-$ .

<sup>(2)</sup>A.N. Ogude et J.D. Bradley J.Chem.Educ. **71**, 29-35, 1994

<sup>(3)</sup>Inspiré de P. ARNAUD, Exercices résolus de chimie physique, p. 291, Paris, Dunod, 1994

Pour vérifier la concentration de cette solution, on y ajoute un excès d'une solution aqueuse de sulfate de fer (II) fraîchement préparée, à savoir 0,1 mol.

On dose ensuite l'excès d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  au moyen d'une solution aqueuse de permanganate de potassium contenant 0,1 mol par litre de solution.

a) (2 points)

Les nombres d'oxydation du chlore dans  $\text{ClO}_3^-$  et du manganèse dans  $\text{MnO}_4^-$  sont:

N.O. (Cl) =	N.O. (Mn) =
-------------	-------------

b) (4 points) Le volume de la solution de permanganate de potassium à ajouter pour réagir avec l'excès d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  est :

de 83 mL	impossible à déterminer	de 120 mL	de 80 mL
----------	-------------------------	-----------	----------

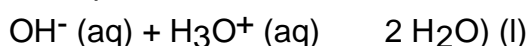
**QUESTIONNAIRE B = choix "pH"**

**QUESTION B 1(pH)** <sup>(4)</sup> (14 points)

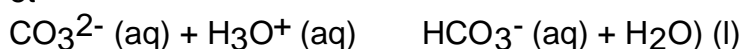
L'utilisation d'indicateurs colorés réagissant dans des zones de pH différentes permet de faire l'analyse quantitative de mélanges acide/base .

Des indicateurs comme le méthylorange et la phénolphtaléine permettent ainsi d'analyser des mélanges contenant  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{NaOH}$  par titrage avec une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (HCl).

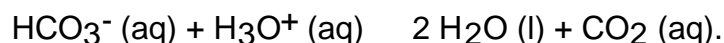
Le changement de couleur de la phénolphtaléine (qui vire entre  $\text{pH} = 8,3$  et  $\text{pH} = 10$ ) permet de titrer quantitativement les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  lors des réactions:



et



Le changement de couleur du méthylorange (qui vire entre  $\text{pH} = 3,1$  et  $\text{pH} = 4,4$ ) permet de titrer quantitativement les ions  $\text{HCO}_3^-$  lors de la réaction:



a) (8 points) Noter et classer les couples acide/base impliqués dans les réactions envisagées ci-dessus sachant qu'il n'y a pas, en solution aqueuse, d'acide plus fort que  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de base plus forte que  $\text{OH}^-$ .

		acide	base		
acide le plus fort					base la plus forte

(4) Problème sélectionné de l'Olympiade nationale de Pologne (1997/1998)

b) (6 points) Un mélange **A** contient des quantités de matière (nombres de moles) identiques de deux solides:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaOH}$

Un mélange **B** contient des quantités de matière (nombres de moles) identiques de deux solides:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{NaHCO}_3$

Un de ces mélanges est dissous dans de l'eau et le volume est amené à 100,0 mL. On prélève 20,0 mL de la solution ainsi obtenue et on la titre avec une solution aqueuse de  $\text{HCl}$  à 0,200 mol/L.

En présence de phénolphthaléine, 30,0 mL de la solution acide sont nécessaires pour faire virer l'indicateur.

En prélevant une nouvelle fraction de 20,0 mL, en présence de méthylorange, il faut 45,0 mL de la solution acide pour faire virer l'indicateur.

Le mélange analysé est:

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------

---

**QUESTION B2 (pH)** (2 points)

Le pH d'une solution aqueuse contenant  $1,0 \times 10^{-8}$  mol/L de chlorure d'hydrogène ( $\text{HCl}$ ) préparée par dilution d'une solution concentrée est égal à:

<b>8</b>	<b>7 - 8</b>	<b>6 - 7</b>	<b>7</b>
----------	--------------	--------------	----------

---

**QUESTION B3 (pH)** <sup>(5)</sup> (4 points)

On fait barboter du dioxyde de carbone gazeux dans une solution en maintenant le pH à 8,35. Laquelle des cases ci-dessous représente le mieux l'(les) espèce(s) majoritaire(s) dans cette solution?

$\text{CO}_2$ (aq)	$\text{CO}_2$ (aq) et $\text{HCO}_3^-$ (aq)	$\text{HCO}_3^-$ (aq)	$\text{HCO}_3^-$ (aq) et $\text{CO}_3^{2-}$ (aq)	$\text{CO}_3^{2-}$ (aq)
--------------------	---	-----------------------	--	-------------------------

Pour  $\text{CO}_2$  (aq) (ou " $\text{H}_2\text{CO}_3$ ")  $K_{a1} = 10^{-6,4}$ ;  $K_{a2} = 10^{-10,3}$

---

---

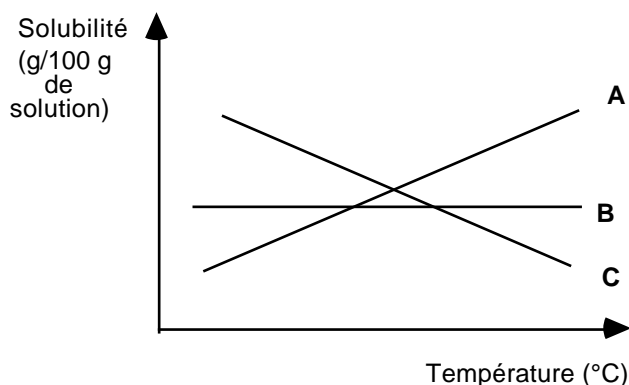
<sup>(5)</sup> inspiré de Olympiad Cam Test 1998 de Nouvelle Zélande



## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### QUESTION C 1 <sup>(6)</sup> (5 points)

La figure ci-contre montre comment évolue la solubilité de trois sels A,B et C en fonction de la température de la solution.



Laquelle de ces courbes représente une dissolution exothermique?

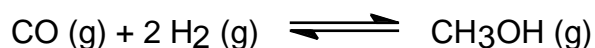
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
----------	----------	----------

### QUESTION C 2 (10 points)

Dans le prototype de la voiture électrique, Neocar III, alimentée par des piles à combustion, le combustible est le dihydrogène préparé au départ de méthanol (CH<sub>3</sub>OH, l'alcool à brûler).

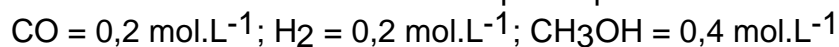
Les conditions de synthèse du méthanol sont semblables à celles de la production d'ammoniac: T = 600 K et P = 15 MPa.

L'équation correspondant à la synthèse est :



La réaction est exothermique dans le sens correspondant à la formation de méthanol.

Les concentrations mesurées lorsque l'équilibre est établi <sup>(7)</sup> sont:



a) (4 points) Calculer la valeur de la constante d'équilibre à la température donnée:

La formation de méthanol à l'équilibre est favorisée par:

b) (3 points) une diminution de la température du système	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
---	-------------	-------------

c) (3 points) une diminution de la pression du système	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
--	-------------	-------------

### QUESTION C 3 <sup>(8)</sup> ((5 x 2 = 10 points)

<sup>(6)</sup> Norvège, Chemistry Olympiad 1996, Final Qualification Test

<sup>(7)</sup> 37th Chemistry Olympiad of Latvia

L'eau de Javel, produit chimique d'utilisation courante, reste l'un des produits désinfectants les plus efficaces contre les contaminations bactériennes et virales.

Son utilisation pose toutefois des problèmes pratiques liés à sa stabilité au cours du temps et aux dangers résultant d'une mauvaise utilisation.

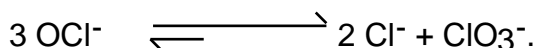
Un jeune chimiste imagine monter une petite unité de production; il recueille les informations suivantes.

Le dichlore dans l'eau, donne lieu à la réaction limitée à un équilibre:



HOCl est un acide faible:  $\text{HOCl} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{OCl}^- (\text{aq})$

Par ailleurs, à chaud, les ions  $\text{OCl}^-$  subissent une dismutation correspondant à la réaction:

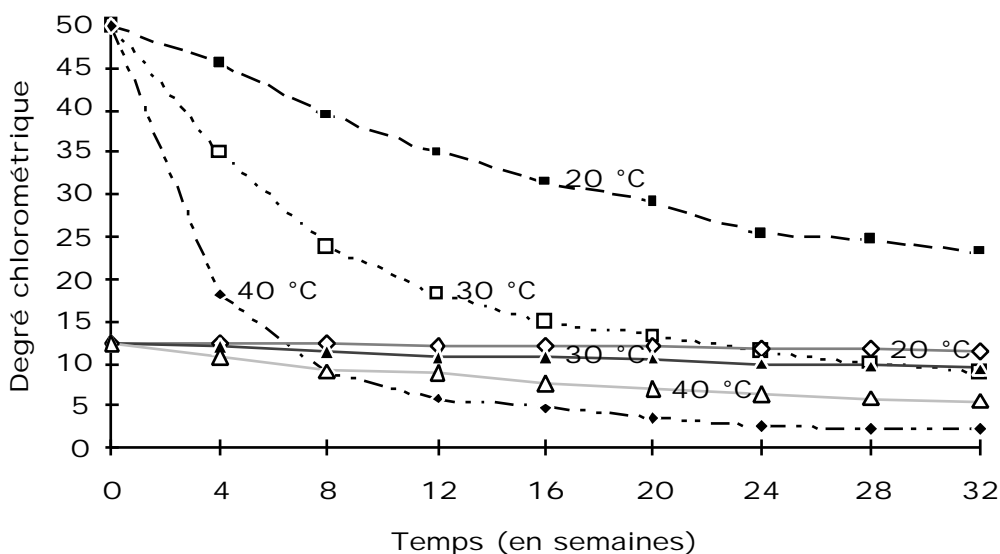


Le chimiste trouve aussi des graphiques donnant l'évolution du degré chlorométrique au cours du temps.

Le degré chlorométrique est le pouvoir oxydant d'un litre d'eau de Javel à 20 °C exprimé en litres de dichlore gazeux à 101 325 Pa à 0°C. Il correspond au dichlore utilisé pour fabriquer l'eau de Javel.

La figure ci-après donne l'évolution du degré chlorométrique de deux eaux de Javel, l'une à 50 ° et l'autre à 12,5 ° chlorométrique à trois températures: 20, 30 et 40 °C.

Evolution du degré chlorométrique en fonction du temps



Pour préparer une solution dans laquelle il parviendra à "dissoudre" le plus de dichlore possible, le chimiste se pose une série de questions.

Aider le chimiste en répondant aux propositions suivantes:	VRAI	FAUX
L'augmentation de la concentration en ions hydrogène $\text{H}^+ (\text{aq})$ est particulièrement bien indiquée		

(8) Question faite à partir de l'article de G.DURLIAT, "L'eau de Javel: sa chimie et son action biochimique", Bulletin de l'Union des Physiciens, 91, 451-471, 1997

L'augmentation de la concentration en ions hydroxyde OH <sup>-</sup> (aq) est particulièrement bien indiquée		
Il vaut mieux travailler à chaud pour réaliser la préparation de la solution d'eau de Javel		
Il vaut mieux conserver la solution d'eau de Javel à chaud		
Il vaut mieux préparer une solution d'eau de Javel concentrée car elle se conserve mieux		

**QUESTION C 4** <sup>(9)</sup> (4 x 2 = 8 points)

Dans chacun des exemples suivants, on présente une règle à respecter dans le travail de laboratoire.

Si vous considérez que la règle est bonne, **choisissez une** des explications a, b ou c.

Si vous considérez que la règle n'est pas bonne, **choisissez la proposition d.**

1) Pour réaliser une solution diluée d'acide sulfurique, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, il faut toujours verser l'eau dans l'acide:

- a) oui, parce que cela évite les éclaboussures d'acide
- b) oui, pour diminuer le gradient de concentration
- c) oui, car l'acide, plus dense, forme la couche inférieure du système
- d) non, il faut toujours verser l'acide dans l'eau.

2) Pour lire le volume d'agent titrant d'une burette, il faut placer les yeux à la même hauteur que

le niveau du liquide dans la burette

- a) oui, c'est la place la plus sûre si la burette casse
- b) oui, pour éviter les erreurs de parallaxe
- c) oui, pour minimiser une correction due à une différence de pression hydrostatique
- d) non, la règle n'est pas bonne.

3) Une solution de nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) doit être stockée dans une bouteille en verre foncé

- a) oui, pour éviter la décomposition du nitrate d'argent à la lumière
- b) oui, pour éviter la formation de peroxydes explosifs
- c) oui, car le verre foncé ne contient pas de composé susceptible de réagir avec les sels d'argent.
- d) non, le verre foncé n'est nécessaire que dans le cas des sels d'argent peu solubles.

4) Avant de commencer une distillation, il est bon d'ajouter quelques "pierres ponce"

- a) oui, pour faciliter la formation d'un mélange homogène
- b) oui, pour augmenter le rendement de la distillation
- c) oui, pour éviter les surchauffes locales du liquide

<sup>(9)</sup> Olympiade nationale de chimie de Pologne 1996

d) non, on ne doit pas ajouter de pierres ponce pour distiller.

**QUESTION C 5** <sup>(10)</sup> (5 x 1 = 5 points)

Le but des médicaments antiacides n'est pas d'amener les liquides de l'estomac à un pH de 7, ce qui empêcherait complètement la digestion.

Un bon antiacide neutralise suffisamment de HCl dans les sucs gastriques pour soulager le mal et la gêne, tout en permettant encore un fonctionnement normal de l'estomac.

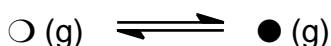
Même en neutralisant 90 % de l'acide HCl de l'estomac, le pH devrait encore être d'environ 2,3

Les bases utilisées comme antiacides doivent combiner sécurité, efficacité, coût

En vous basant sur les critères sécurité, efficacité, les substances ci-dessous peuvent-elles jouer le rôle d'antiacides lorsqu'on les ingère sous forme solide?	OUI	NON
Hydroxyde de magnésium		
Hydrogénocarbonate de potassium		
Acide acétylsalicylique		
Chlorure de sodium		
Hydroxyde de sodium		

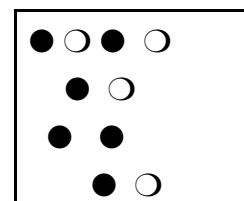
**QUESTION C 6** <sup>(11)</sup> (9 points)

Un équilibre chimique en phase gazeuse où les cercles représentent des molécules différentes est représenté par l'équation schématique suivante:



Cette réaction est exothermique dans le sens gauche-droite.

A un moment donné lorsque l'équilibre est établi, le système est représenté par la figure ci-contre:



a) (3 points) Si on ajoute des molécules ● dans le système à la même température, laquelle des figures ci-dessous représente le système une fois l'équilibre rétabli?

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
----------	----------	----------	----------	----------

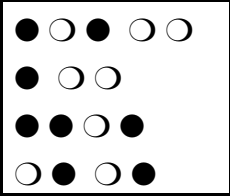
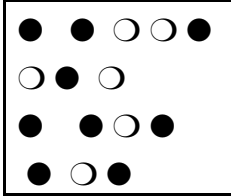
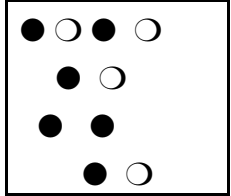
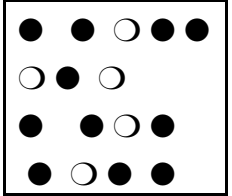
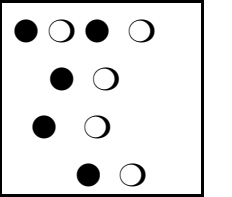
b) (3 points) Si on augmente la température du système, laquelle des figures ci-dessous représente le système une fois l'équilibre rétabli?

<sup>(10)</sup> Question inspirée de C.H.SNYDER, The extraordinary Chemistry of Ordinary Things, p. 283 New York, J. Wiley, 1992

<sup>(11)</sup> B.P. HUDDLE, "Conceptuals Questions" on LeChâtelier's Principle, J. Chem. Educ. 75, 1175, 1998

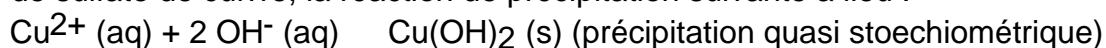
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
----------	----------	----------	----------	----------

c) (3 points) Si on augmente la pression du système à la même température, laquelle des figures ci-dessous représente le système une fois l'équilibre rétabli?

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
				
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>

**QUESTION C 7** <sup>(12)</sup> (5 x 1 = 5 points)

Dès qu'on verse une goutte d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, la réaction de précipitation suivante a lieu :



L'hydroxyde de cuivre (II) est très soluble dans l'eau	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
--	-------------	-------------

On mélange alors 0,03 mol d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et 0,03 mol d'ions  $\text{OH}^{-}$ .

Dans le mélange initial, les réactifs sont en proportions stoechiométriques	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
Tous les ions $\text{OH}^{-}$ réagissent	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
Il apparaît 0,03 mol d'hydroxyde de cuivre (II)	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
Tous les ions $\text{Cu}^{2+}$ réagissent	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>

**QUESTION C 8** <sup>(13)</sup> (3 x 2 = 6 points)

Un des procédés industriels les plus importants est la synthèse de l'ammoniac à partir de dihydrogène et de diazote. L'ammoniac intervient dans la fabrication des engrais azotés, des explosifs (après transformation en acide nitrique) ou est utilisé directement comme réfrigérant ou agent de nettoyage.

Pour étudier la réaction de synthèse, on effectue 3 expériences à partir de mélanges stoechiométriques de diazote et de dihydrogène en maintenant la même pression dans les trois expériences

Dans l'expérience 1,  $T = T_1$

<sup>(12)</sup>M; SONNEVILLE et J. MAUREL, Groupe "Lycée- Post-baccalauréat": bilan d'une année d'activité, Bulletin de l'Union des Physiciens, **92**, 219-245, 1998

<sup>(13)</sup>A. DURUPHTY, O. DURUPHTY et A. JAUBERT, Chimie Terminale D, Paris, Hachette, Collection Eurin-Gié, 1989

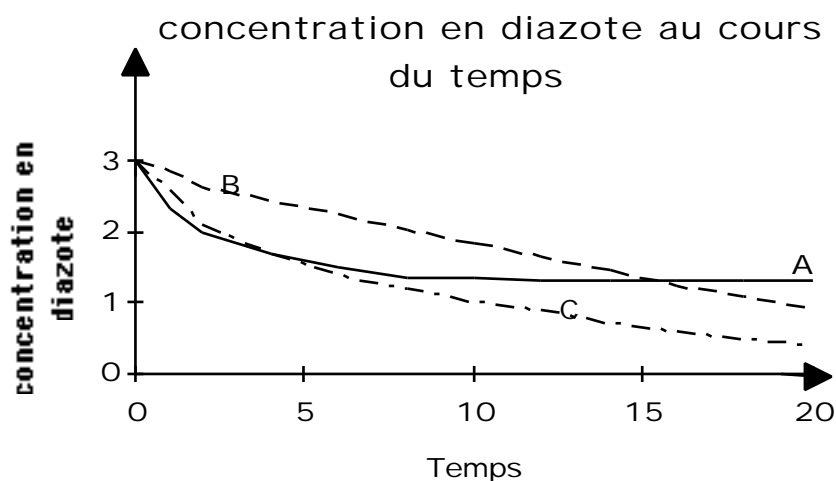
Dans l'expérience 2,  $T = T_2 > T_1$

Dans l'expérience 3,  $T = T_1$  en présence d'un catalyseur à base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Le graphique ci-après rassemble 3 courbes A, B et C reprenant les variations des concentrations en  $\text{N}_2$  en fonction du temps au cours de chacune de ces expériences.

Attribuer à chaque expérience la courbe qui lui correspond.

La courbe A correspond à	l'expérience
La courbe B correspond à	l'expérience
La courbe C correspond à	l'expérience



Les courbes B et C ont la même asymptote horizontale

### QUESTION C 9 <sup>(14)</sup> (16 points)

Les cires sont les plus simples des lipides saponifiables. Elles forment notamment un revêtement protecteur sur les fruits, les feuilles, la fourrure, les plumes ou la peau. La plupart des cires sont des mélanges d'esters formés à partir d'alcools primaires à longue chaîne non ramifiée et d'acides carboxyliques également à longue chaîne non ramifiée.

En général, tant ces acides que ces alcools comptent chacun un nombre pair d'atomes de carbone, typiquement de 26 à 34.

a) (4 points) Les cires sont saponifiables, c'est-à-dire hydrolysées par une base forte comme  $\text{NaOH}$ . Décrivez le bilan du processus évoqué par ce terme au moyen d'une équation chimique équilibrée. Utilisez des formules générales en représentant les différentes chaînes hydrocarbonées par R, R', ... mais détaillant la structure des fonctions présentes dans les réactifs (réactants) et dans les produits.

b) (8 points) Lors de son hydrolyse en milieu acide, un des composants d'une cire d'abeilles fournit deux substances en quantités équimolaires (même nombre de moles). Une de ces substances, A, est de formule moléculaire  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{O}$  et l'autre, B, est de formule moléculaire  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ .

<sup>(14)</sup> Question partiellement inspirée de J.R. Holum, Elements of General and Biological Chemistry, 8<sup>th</sup> Ed. Wiley, New-York 1991, pp 303 et suivantes.

(2 points) La formule de structure de <b>A</b> est: (1 point) Il s'agit d'une fonction:	
(2 points) La formule de structure de <b>B</b> est: (1 point) Il s'agit d'une fonction:	
(2 points) La formule de structure de ce composant de la cire d'abeille est:	

Indiquez les chaînes carbonées par des formules semi-développées ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{C}\dots$ ) en donnant à  $n$  sa valeur et en détaillant la structure du groupement fonctionnel.

c) (2 points) La formule moléculaire d'un des composants d'une cire recouvrant les feuilles d'un arbuste est  $\text{C}_{60}\text{H}_{120}\text{O}_2$ . Parmi les formules semi-développées **C**, **D** et **E** proposées ci-après, entourez celle qui est la plus susceptible de correspondre à ce composant.

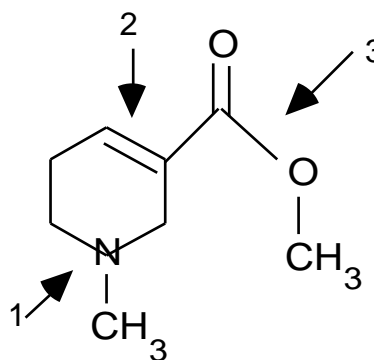
<b>C</b> :	<b>D</b> :	<b>E</b> :
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{56}\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$

d) (2 points) Sur la base de leur structure générale, les cires sont très solubles dans l'eau

<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
-------------	-------------

**QUESTION C 10** <sup>(15)</sup> (3 x 2 = 6 points)

L'arecoline est un des composés physiologiquement actifs de la noix de bétel utilisée comme masticatoire par des millions d'asiatiques et d'habitants des îles du Pacifique. Sa structure en notation simplifiée est représentée ci-contre :



Nommez les fonctions désignées par une flèche :

Fonction 1 :	Fonction 2 :	Fonction 3 :
--------------	--------------	--------------

<sup>(15)</sup> Question partiellement inspirée de J.R. Holum, Elements of General and Biological Chemistry, 8<sup>th</sup> Ed. Wiley, New-York 1991, pp 303 et suivantes.



## DEUXIÈME ÉPREUVE - PROBLÈMES

Les élèves avaient 4 problèmes à résoudre sur les matières suivantes: stoechiométrie, pH, chimie organique et précipitation.

### PROBLÈME 1 (25 points) - STOECHIOMÉTRIE<sup>16</sup>

Dans une maison unifamiliale, on a installé un adoucisseur d'eau. L'eau de la conduite passe ainsi au travers d'une résine échangeuse de cations qui échange les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  de l'eau de la conduite avec les ions  $\text{Na}^+$  fixés sur la résine.

Au départ, on peut schématiser la résine échangeuse d'ions par  $\text{R}^- \text{Na}^+$ .

**a)** Ecrire l'équation chimique correspondant à l'échange des ions  $\text{Ca}^{2+}$  sur la résine.

Tous les deux jours, on doit régénérer la résine échangeuse de cations en la traitant avec du chlorure de sodium, ( $\text{NaCl}$ ). On estime à 25,0 kg par mois la consommation de sel.

Toutefois, le chlorure de sodium est utilisé en excès et on utilise en fait 3 fois la quantité de  $\text{NaCl}$  réellement retenue sur la résine.

On élimine immédiatement l'excès de sel après la régénération de la résine.

Dans cette maison, on estime la consommation d'eau à 300  $\text{m}^3$  par an.

**b)** Calculer la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  de l'eau de la conduite alimentant cette maison en admettant qu'il n'y a que des ions  $\text{Ca}^{2+}$  qui sont échangés avec les ions  $\text{Na}^+$ .

La dureté de l'eau est souvent exprimée en degrés français ou en degrés allemands.

Un degré français correspond à la dureté d'une eau renfermant l'équivalent de 10,0 mg de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) par litre d'eau.

Un degré allemand, par contre, correspond à la dureté d'une eau renfermant l'équivalent de 10,0 mg d'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ) par litre d'eau.

**c)** Calculer la dureté de l'eau alimentant cette habitation:

- en degrés français
- en degrés allemands.

---

### PROBLÈME 2 (25 points) - pH<sup>17</sup>

#### Dosage de l'acide lactique dans le lait

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

---

<sup>16</sup> Problème de sélection de la Suède pour l'Olympiade Internationale de Chimie 1998

<sup>17</sup> 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



Pour que le lait soit consommable, il ne doit pas contenir plus de  $2,40 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide lactique par litre. Au delà de  $5,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , le lait caille.

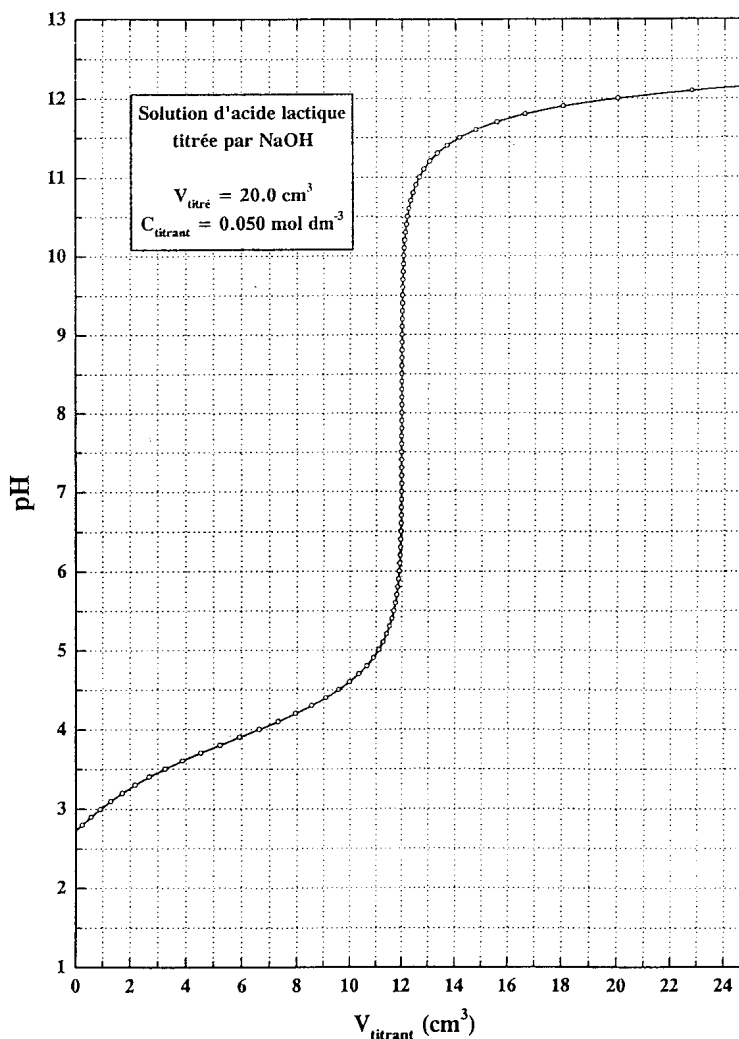
1. L'acide lactique a pour formule  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$

Quels sont les groupes fonctionnels présents dans cette molécule?

Écrire l'équation-bilan du dosage de l'acide lactique par l'hydroxyde de sodium.

2. On dose un échantillon de  $20,0 \text{ mL}$  de lait par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de  $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La courbe des variations du pH en fonction du volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé est donnée ci-contre<sup>18</sup>.



- Faire un schéma **annoté** du montage du dosage.
- Définir le point d'équivalence. Déterminer les coordonnées de ce point.
- Déterminer graphiquement la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple acide lactique/ion lactate.
- Calculer la concentration de l'acide lactique dans le lait étudié.
- Est-ce que le lait est consommable?  
Est-il caillé?

3. On recommence le dosage en diluant un échantillon de  $20,0 \text{ mL}$  dans  $200 \text{ mL}$  d'eau. On détermine l'équivalence en utilisant un indicateur coloré. La solution aqueuse d'hydroxyde de sodium a la même concentration que précédemment.

<sup>18</sup> E. MERCINY, professeur de chimie analytique à l'Université de Liège

a) Parmi les indicateurs mentionnés ci-après, quel 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.

---

### PROBLÈME 3 (25 points) CHIMIE ORGANIQUE

L'hydrogénation catalytique d'une substance pure **A** de formule moléculaire,  $C_8H_{14}$ , consomme 0,10 mole de dihydrogène et conduit à une autre substance pure **B**.

La même quantité de matière (0,050 mol) du même composé **A** soumise à un clivage oxydant au moyen de permanganate de potassium produit 0,1 mol d'acide acétique (éthanoïque) **C** et 0,050 mol d'acide butane-1,4-dioïque (succinique) **D**.

a) Dénombrer les formules semi-développées de 2 isomères de **A** en détaillant la structure des éléments structuraux qui les différencient.

De quel type d'isomérisation s'agit-il?

b) Sur une et une seule des formules possibles de **A**, indiquer toutes les liaisons entre les atomes de carbone dont le clivage oxydant va provoquer la rupture.

Identifier (en les entourant) les motifs structuraux qui donneront naissance à **C** d'une part et à **D**, d'autre part.

Marquer d'un signe tous les atomes de carbone qui se retrouveront à la fin de la réaction dans les groupements fonctionnels acide carboxylique.

c) Indiquer la formule semi-développée et le nom de la molécule **B**

d) Représenter en formule semi-développée, un **isomère de A** qui conduirait à la même substance **B** par hydrogénation, mais à un mélange en proportions 2/1 d'acide propanoïque (propionique) et d'acide éthanedioïque (oxalique) lors du clivage oxydant.

e) Nommer l'isomère **A**

#### PROBLÈME 4 (25 points) - PRÉCIPITATION, STOECHIOMÉTRIE, pH <sup>19</sup>

Pour combattre l'hyperacidité gastrique, on peut ingérer du "lait de magnésie" qui est une suspension homogène d'hydroxyde de magnésium,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , dans l'eau.

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium,  $K_{\text{ps}}$  ou  $K_{\text{s}} = 1,50 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/L)}^3$

- a) Ecrire les équations correspondant aux équilibres chimiques mis en jeu.
  - b) Déterminer la concentration en ions  $\text{OH}^-$  dans une solution saturée d'hydroxyde de magnésium.
  - c) Déterminer le pH de cette solution.
  - d) Déterminer la quantité de matière de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  contenue dans 20,0 mL d'un lait de magnésie contenant 80,0 mg de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  par mL de suspension.
  - e) Quel volume d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (HCl) ( $c = 2,00 \text{ mol/L}$ ) faut-il pour neutraliser 20,0 mL d'un lait de magnésie contenant 80,0 mg de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  par mL de la suspension?
  - f) Quelle masse d'hydroxyde de magnésium contient un flacon de 250 mL de lait de magnésie?
- 

<sup>19</sup> Adapté d'un problème de sélection de la Suisse pour l'Olympiade internationale 1994

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 1999

## RÉPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points: 100

#### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

#### QUESTION A1 (redox) (11 points)

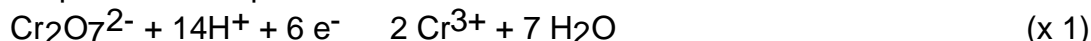
a) (4 points) Les couples intervenant et leur classement est.

	forme oxydée	forme réduite	
pouvoir oxydant croissant	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$2 \text{Cr}^{3+}$	pouvoir réducteur croissant
	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}$	

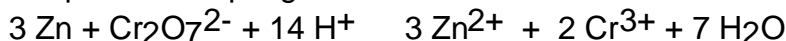
b) (1 point) L'équation correspondant à la réaction d'oxydation est:



c) (2 points) L'équation correspondant à la réaction de réduction est:



d) (2 points) L'équation ionique globale est:



e) (1 point) Le rôle de borne positive est joué par

	le carbone
du zinc vers	
le carbone	

f) (1 point) Le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur va

#### QUESTION A2 (redox) (3 points) .

a) (2 points) La figure qui représente le mieux la pile en fonctionnement est:

A uniquement				
--------------	--	--	--	--

b) (1 point) Le pont salin (électrolytique) assure la neutralité électrique

**VRAI**

#### QUESTION A3 (redox) (6 points) .

a) (2 points) Les nombres d'oxydation sont:

N.O. (Cl) = + V (accepter + 5)	N.O. (Mn) = + VII (accepter + 7)
--------------------------------	----------------------------------

b) (4 points)

Le volume de la solution de permanganate à ajouter est de:

			80 mL
--	--	--	-------

**QUESTIONNAIRE B = choix "pH"**

**QUESTION B 1(pH) (14 points)**

a) (8 points: 1 point par couple correct; 4 points pour un classement correct; 2 points en cas d'inversion)

Les couples acide/base impliqués et leur classement sont:

	acide	base		
acide le plus fort	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O		
	CO <sub>2</sub> (aq) ou "H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> "	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		
	H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>		base la plus forte

b) (6 points) Le mélange analysé est:

A	
---	--

**QUESTION B2 (pH) (2 points)**

Le pH est égal à:

		6 - 7	
--	--	-------	--

**QUESTION B3 (pH) (4 points)**

L'espèce majoritaire est:

		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)		
--	--	------------------------------------	--	--

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### QUESTION C 1 (5 points)

La courbe qui représente une dissolution exothermique est

		<b>C</b>
--	--	----------

### QUESTION C 2 (10 points)

a) (4 points) La valeur de la constante d'équilibre à la température donnée est:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = \frac{0,4}{0,2 \times 0,2^2} = 50 \text{ (mol /L)}^2 \text{ (facultatif)}$$

La formation de méthanol à l'équilibre est favorisée

b) (3 points) par une diminution de la température du système	<b>VRAI</b>	
---	-------------	--

c) (3 points) par une diminution de la pression du système		<b>FAUX</b>
--	--	-------------

### QUESTION C 3 (5 x 2 = 10 points)

	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
Pour préparer une solution d'eau de Javel aussi concentrée que possible		
L'augmentation de la concentration en ions hydrogène H <sup>+</sup> (aq) est particulièrement bien indiquée		<b>X</b>
L'augmentation de la concentration en ions hydroxyde OH <sup>-</sup> (aq) est particulièrement bien indiquée	<b>X</b>	
Il vaut mieux travailler à chaud pour réaliser la préparation de la solution d'eau de Javel		<b>X</b>
Il vaut mieux conserver la solution d'eau de Javel à chaud		<b>X</b>
Il vaut mieux préparer une solution d'eau de Javel concentrée car elle se conserve mieux		<b>X</b>

### QUESTION C 4 (4 x 2 = 8 points)

- 1) **d)** non, il faut toujours verser l'acide dans l'eau.
- 2) **b)** oui, pour éviter les erreurs de parallaxe
- 3) **a)** oui, pour éviter la décomposition du nitrate d'argent à la lumière
- 4) **c)** oui, pour éviter les surchauffes locales du liquide

**QUESTION C 5** (5 x 1 = 5 points)

Les substances ci-dessous peuvent-elles jouer le rôle d'antiacides lorsqu'on les ingère sous forme solide?	OUI	NON
Hydroxyde de magnésium	X	
Hydrogénocarbonate de potassium	X	
Acide acétylsalicylique		X
Chlorure de sodium		X
Hydroxyde de sodium		X

**QUESTION C 6** (3 x 3 = 9 points)

a) Si on ajoute des molécules ● dans le système, la figure qui représente le système une fois l'équilibre rétabli est:

	<b>B</b>			
--	----------	--	--	--

b) Si on augmente la température du système, la figure qui représente le système une fois l'équilibre rétabli est:

				<b>E</b>
--	--	--	--	----------

c) Si on augmente la pression du système, la figure qui représente le système une fois l'équilibre rétabli est:

		<b>C</b>		
--	--	----------	--	--

**QUESTION C 7** (5 x 1 = 5 points)

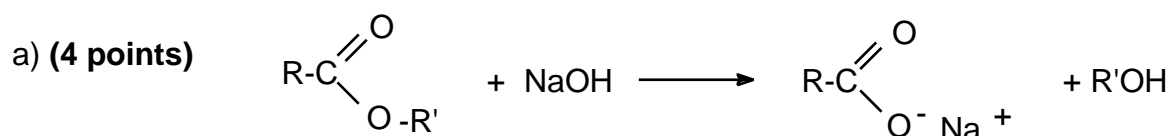
L'hydroxyde de cuivre (II) est très soluble dans l'eau		<b>FAUX</b>
--	--	-------------

On mélange alors 0,03 mol d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et 0,03 mol d'ions  $\text{OH}^-$ .

Dans le mélange initial, les réactifs sont en proportions stoechiométriques		<b>FAUX</b>
Tous les ions $\text{OH}^-$ réagissent	<b>VRAI</b>	
Il apparaît 0,03 mol d'hydroxyde de cuivre (II)		<b>FAUX</b>
Tous les ions $\text{Cu}^{2+}$ réagissent		<b>FAUX</b>

**QUESTION C 8** (3 x 2 = 6 points)

La courbe A correspond à	l'expérience <b>2</b>
La courbe B correspond à	l'expérience <b>1</b>
La courbe C correspond à	l'expérience <b>3</b>

**QUESTION C 9** (16 points)

N.B. Accepter aussi la formule du sel sans spécification des charges.

b) (8 points)

(2 points) La formule de structure de <b>A</b> est:	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CH}_2\text{OH}$
(1 point) Il s'agit d'une fonction:	alcool
(2 points) La formule de structure de <b>B</b> est:	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$
(1 point) Il s'agit d'une fonction:	acide (gras)
(2 points) La formule de structure de ce composant de la cire d'abeille est:	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}-(\text{CH}_2)_{25}-\text{CH}_3 \end{array}$

N.B Accepter aussi des formules moins détaillées mais où l'on reconnaît les fonctions.

c) (2 points) La formule moléculaire la plus susceptible de correspondre à  $\text{C}_{60}\text{H}_{120}\text{O}_2$  est.

		<b>E</b> : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CO}_2(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$
--	--	---

d) (2 points) Sur la base de leur structure générale, les cires ont une forte solubilité dans l'eau

<b>FAUX</b>
-------------

**QUESTION C 10** (3 x 2 = 6 points)

Les fonctions sont:

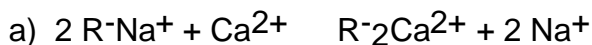
Fonction 1 : amine (tertiaire)	Fonction 2: éthylénique (double liaison)	Fonction 3: ester
--------------------------------	--	-------------------



## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

Total des points : 100

### PROBLÈME 1 (25 points) - STOECHIOMÉTRIE



b) Masse de NaCl réellement retenue sur la résine en un an:  $\frac{25,0 \times 12}{3} = 100,0 \text{ kg}$

Quantité de matière de NaCl :  $\frac{100,0 \cdot 10^3 \text{ g}}{58,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1711,2 \text{ mol}$

Quantité de matière de  $Ca^{2+}$  échangée en 1 an:  $1711,2 / 2 \text{ mol} = 855,6 \text{ mol}$

Concentration en ions  $Ca^{2+}$  de l'eau de la conduite :  $\frac{855,6 \text{ mol}}{300\,000 \text{ L}} = 2,85(2) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

c) Masse de  $CaCO_3$  par litre d'eau :  $2,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 100,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,285 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Dureté de l'eau - en degrés français :  $\frac{0,285 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{10,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 28,5$

c) Masse de CaO par litre d'eau :  $2,852 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 56,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,160 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Dureté de l'eau - en degrés allemands :  $\frac{0,160 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{10,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} = 16,0$

### PROBLÈME 2 (25 points) - pH

1) L'acide lactique contient une fonction carboxylique et une fonction alcool.

2. b) Coordonnées du point d'équivalence:  $V_{NaOH} = 12,0 \text{ mL}$ ;  $pH = 8$

c)  $pK_a = pH$  à demi-neutralisation = 3,9.

d) Concentration de l'acide lactique :  $\frac{c(NaOH) \times V(NaOH)}{V(\text{acide lactique})} =$

$$\frac{5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 12,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{20,0 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Concentration massique de l'acide lactique =  $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 90,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Le lait n'est donc pas consommable mais il n'est pas caillé.

3. a) et b) L'indicateur coloré qui convient le mieux est la naphtholphtaléine qui 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.

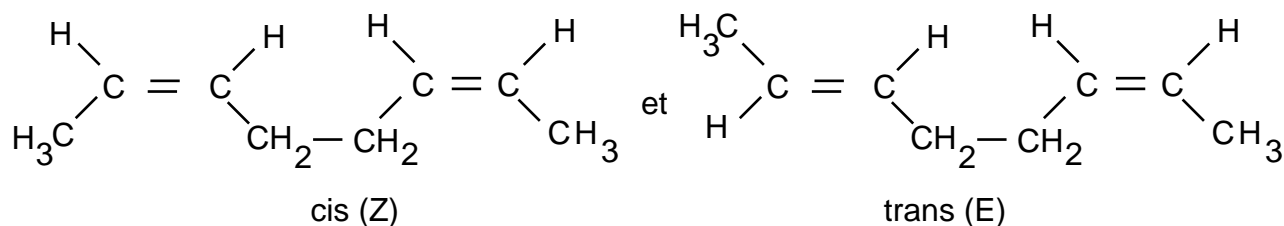
### PROBLÈME 3 (25 points) CHIMIE ORGANIQUE

a) Puisqu'il faut 0,1 mol de H<sub>2</sub> pour hydrogéner 0,05 mol de A, la molécule C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> contient 2 doubles liaisons ou une triple. Comme le clivage oxydant conduit à 3 molécules, il s'agit d'un diène.

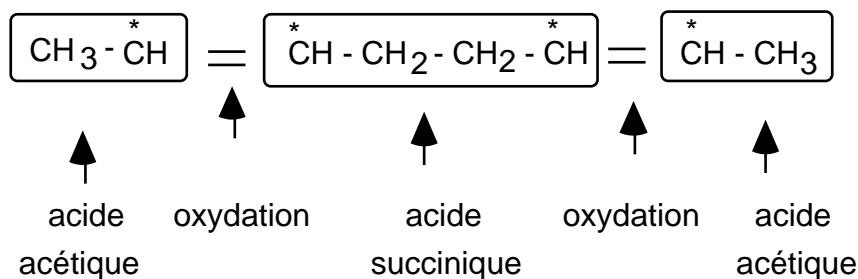
L'oxydation de 0,05 mol de A fournit 0,05 mol d'acide succinique et 0,10 mol d'acide acétique; A contient donc une fois la structure =CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH= et deux fois la structure CH<sub>3</sub>-CH=.

La formule semi-développée de **A** est: CH<sub>3</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub> (octa-2,6-diène).

À cette formule peuvent correspondre plusieurs isomères cis-trans (Z-E) dont:



b)



c) Formule semi-développée de **B** : CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>, octane

d) Formule semi-développée de l'**isomère de A** : CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

e) Nom : octa-3,5-diène.

### PROBLÈME 4 (25 points) - PRÉCIPITATION, STOECHIOMÉTRIE, pH



$$K_{\text{PS}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

b)  $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]$

$$\text{d'où } K_{\text{PS}} = \frac{1}{2} [\text{OH}^-][\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]^3$$

$$1,5 \cdot 10^{-11} = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-] = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

c)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{3,11 \cdot 10^{-4}} = 3,215 \cdot 10^{-11} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$

$$\text{pH} = 10,5$$

d)  $m(\text{Mg}(\text{OH})_2)$  dans 20,0 mL =  $80,0 \text{ mg/mL} \times 20,0 \text{ mL} = 1600,0 \text{ mg} = 1,60 \text{ g.L}^{-1}$ .

$$n(\text{Mg}(\text{OH})_2) \text{ dans } 20,0 \text{ mL} = \frac{1,60 \text{ g}}{M(\text{Mg}(\text{OH})_2)} = \frac{1,60 \text{ g}}{58,31 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,0274 \text{ mol}$$

e) Le volume de la solution de HCl nécessaire doit contenir  $0,0274 \text{ mol} \times 2 = 0,0548 \text{ mol}$ .

$$V(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{c(\text{HCl})} = \frac{0,0548 \text{ mol}}{2,00 \text{ mol.L}^{-1}} = 0,0274 \text{ L} = 27,4 \text{ mL}.$$

f) Masse d'hydroxyde de magnésium dans un flacon de 250 mL =  $80,0 \cdot 10^{-3} \text{ g.mL}^{-1} \times 250 \text{ mL} = 20,0 \text{ g}$ .

---





# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2000

par R. CAHAY, A. CORNÉLIS, J. FURNÉMONT, H. GUILLAUME-BRICHARD, G. KROONEN-JENNES, M.PETIT-HUSQUINET, J.C. WEHREN et R.HULS.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Les élèves pouvaient choisir entre le questionnaire **A** comportant 3 questions relatives à l'oxydoréduction et le questionnaire **B** comportant 3 questions relatives au pH; ils devaient obligatoirement répondre au questionnaire **C** comportant 13 questions relatives à l'ensemble du programme de chimie de l'enseignement secondaire (questions **C1** à **C13**). Ils disposaient de 2 heures pour répondre et l'épreuve, corrigée par les professeurs de l'enseignement secondaire, était cotée sur 100 points.

Les élèves disposaient d'un tableau périodique, des valeurs de quelques constantes et des formules simplifiées de pH.

### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

#### QUESTION A1 (REDOX) (11 points)

Très récemment, on a décrit une nouvelle famille de piles alcalines dans lesquelles un composé du fer remplace le traditionnel dioxyde de manganèse<sup>1</sup>. Ces piles pourraient stocker 50 % d'énergie en plus que les piles alcalines commercialement disponibles actuellement. On les appelle des piles "super-fer" ("super-iron" en anglais).

Un schéma de la pile est donné ci-contre.

La réaction qui a lieu durant la décharge peut être représentée par l'équation bilan:



Les produits de décharge ne posent pas de gros problèmes sur plan environnemental.



(1 point) a) Notez le nombre d'oxydation du fer dans )  $\text{MFeO}_4$


)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

(1 point) b) Notez le nombre d'oxydation du zinc dans )  $\text{ZnO}$


)  $\text{MZnO}_2$

<sup>1</sup> M. FREEMANTLE, "Superbattery has longer life", Chemistry and Engineering 4, 16 Août 1999; S. LICHT, B. WANG and S. GOSH, Science, **285**, 1039-1042, 1999.

Dans cette pile,

(1 point) c) le zinc métallique subit une réaction de

réduction	oxydation
-----------	-----------

(1 point) d) le zinc métallique joue le rôle de borne

positive	négative
----------	----------

(1 point) e)  $MFeO_4$  subit une réaction de

réduction	oxydation
-----------	-----------

(1 point) f)  $MFeO_4$  joue le rôle de borne

positive	négative
----------	----------

(1 point) g) Écrire la demi-équation d'oxydation

(1 point) h) Écrire la demi-équation de réduction

(1 point) i) Les électrons vont du compartiment contenant  $MFeO_4$  vers le zinc métallique

VRAI	FAUX
------	------

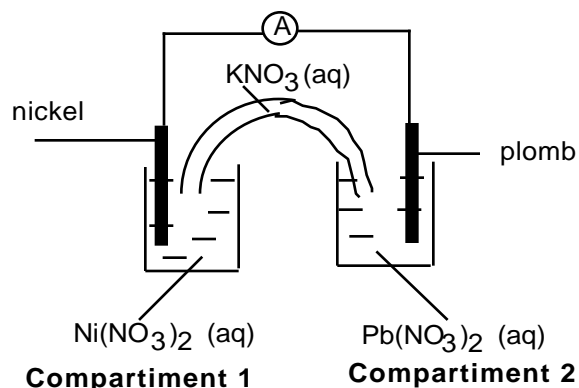
(2 points) L'équation bilan correspondant à la réaction globale peut s'écrire:

**QUESTION A2 (REDOX) (3 x 1 =3 points)**

Dans les tables à la disposition des chimistes, on trouve le classement des couples oxydo-réducteurs  $Ni^{2+}/Ni$  et  $Pb^{2+}/Pb$ .

		forme oxydée	forme réduite		
pouvoir oxydant croissant		$Ni^{2+}$	Ni		pouvoir réducteur croissant
		$Pb^{2+}$	Pb		

On réalise une pile du type Daniell au moyen des deux couples oxydo-réducteurs  $Ni^{2+}/Ni$  et  $Pb^{2+}/Pb$ .



Quand la pile débite,

(1 point) a)

- La concentration en ions  $Ni^{2+}$  augmente
- La concentration en ions  $Ni^{2+}$  diminue
- La concentration en ions  $Ni^{2+}$  ne varie pas.

- (1 point) b)
- Les ions  $NO_3^-$  dans le pont électrolytique migrent vers le compartiment 1
  - Les ions  $NO_3^-$  dans le pont électrolytique migrent vers le compartiment 2
  - Les ions  $NO_3^-$  dans le pont électrolytique ne migrent pas.

(1 point) c) Le métal qui se dépose à une des électrodes est :

le nickel

le plomb

**QUESTION A3<sup>2</sup> (REDOX) (3 x 2 = 6 points)**

L'uranium est un élément dont on parle souvent vu son rôle dans le cycle des combustibles nucléaires. L'uranium naturel contient 3 isotopes  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  dont les pourcentages sont respectivement de 0,008, 0,7 et 99,3%.

Une des méthodes couramment employées pour doser l'uranium nécessite la conversion de l'uranium en ions uranyles  $\text{UO}_2^{2+}$  que l'on réduit ensuite par le zinc métallique en milieu acide pour donner des ions  $\text{U}^{4+}$ . Ces ions  $\text{U}^{4+}$  sont alors réoxydés par les ions permanganate en milieu acide,  $\text{MnO}_4^-$ , pour former des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ .

**Lors du titrage par les ions permanganate,  $\text{MnO}_4^-$ ,**

(2 points) a) Écrire la demi-équation de réduction:

(2 points) b) Écrire la demi-équation d'oxydation:

(2 points) c) Écrire l'équation ionique d'oxydoréduction:

**QUESTIONNAIRE B = choix "pH"**

**QUESTION B 1<sup>3</sup> (pH) (9 points)**

(4 x 2 = 8 points) a) Dans quatre tubes à essai numérotés de 1 à 4, on trouve les solutions aqueuses suivantes:

- Une solution aqueuse **A** obtenue par dilution à 100 mL de 10 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration égale à  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L.
- Une solution aqueuse **B** d'acide hypochloreux,  $\text{HClO}$  dont la concentration est de  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/L. ( $K_a = 4,0 \cdot 10^{-8}$  (mol/L)).
- Une solution aqueuse **C** d'ammoniac,  $\text{NH}_3$  dont la concentration est de  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L ( $K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$  (mol/L)).
- Une solution aqueuse **D** de chlorure de sodium,  $\text{NaCl}$  dont la concentration est de  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L.

Malheureusement, les étiquettes sont tombées et l'élève procède à une série d'essais avec 4 indicateurs de pH. On trouve ci-après un tableau reprenant les colorations prises par les différents indicateurs utilisés lorsqu'on les ajoute dans les tubes 1, 2, 3 et 4.

<sup>2</sup> Adapté d'une question des Australian Science Olympiads - Chemistry Qualifying Examination, 1996.

<sup>3</sup> Adapté d'une question du Final Qualification Test - Norway Chemistry Olympiad 1999.

Indicateur	Tube 1	Tube 2	Tube 3	Tube 4
Méthylorange	rouge	jaune	jaune	jaune
Phénolphtaléine	incolore	rouge	incolore	incolore
Thymolphtaléine	incolore	bleue	incolore	incolore
Rouge de méthyle	rouge	jaune	jaune	orange

Le tableau ci-après donne les couleurs des indicateurs utilisés en fonction du pH

Indicateur	Couleur de la forme acide	Zone de virage	Couleur de la forme basique
Méthylorange	rouge	3,1 - 4,4	jaune
Rouge de méthyle	rouge	4,2 - 6,3	jaune
Phénolphtaléine	incolore	8,0 - 9,6	rouge
Thymolphtaléine	incolore	9,8 - 10,5	bleue

**Notez vos conclusions**

<b>Le tube 1 contient la solution</b>	
<b>Le tube 2 contient la solution</b>	
<b>Le tube 3 contient la solution</b>	
<b>Le tube 4 contient la solution</b>	

**(1 point)** b) Les tests avec tous les indicateurs sont-ils nécessaires pour identifier les 4 solutions? Si ce n'est pas le cas, duquel (desquels) aurait-on pu se passer?

**QUESTION B2<sup>4</sup> (pH) (5 x 1 = 5 points)**

En comparant des volumes égaux d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et d'une solution aqueuse d'acide acétique (éthanoïque) CH<sub>3</sub>COOH, indiquer si les propositions suivantes sont correctes.

- Les deux solutions ont un pH inférieur à 7
- Les deux solutions ont une concentration identique en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>
- L'addition d'un même volume d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L donne une solution dont la concentration en ions sodium est identique

<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>

<sup>4</sup> Collection of Tasks of National Chemistry Olympiad 1999, Taiwan R.O.C.



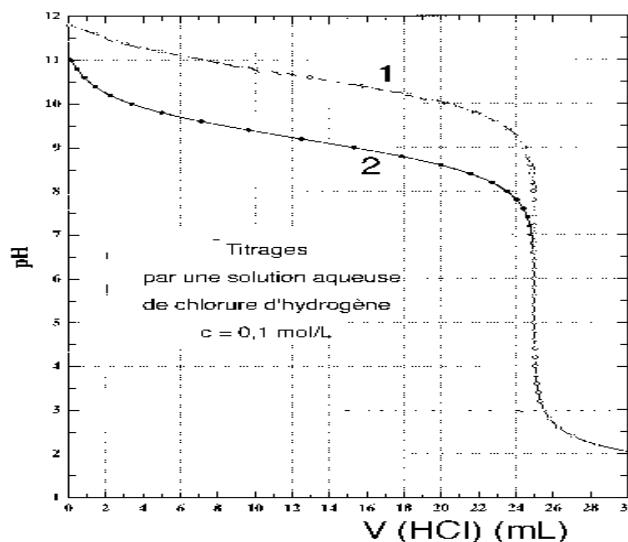
- d) L'addition d'un même volume d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L donne lieu à un phénomène de précipitation
- e) Le titrage par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L nécessite, au point équivalent le même volume de solution titrante

VRAI	FAUX
VRAI	FAUX

**QUESTION B3<sup>5</sup> (pH) (4 x 1;5 = 6 points)**

Les courbes de titrage étiquetées **1** et **2** ont été obtenues par titrage de volumes égaux de deux échantillons de bases différentes avec la même solution aqueuse de chlorure d'hydrogène<sup>6</sup>.

De l'examen des courbes, quelles conclusions peut-on tirer concernant les concentrations et forces relatives des 2 bases.



- a) Les concentrations des 2 bases sont les mêmes mais la base **1** est plus faible que la base **2**.
- b) Les concentrations des 2 bases sont les mêmes mais la base **2** est plus faible que la base **1**.
- c) La base **1** a la même force que la base **2** mais sa concentration est plus grande.
- d) La base **1** a la même force que la base **2** mais est sa concentration est plus faible.

VRAI	FAUX
VRAI	FAUX
VRAI	FAUX
VRAI	FAUX

<sup>5</sup> Adapté d'une question du National Examination Part I - 1997 U.S.A. National Chemistry Olympiad.

<sup>6</sup> Courbes de titrage réalisées par E. MERCINY, Chimie analytique, ULg.

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### QUESTION C 1<sup>7</sup> (4 points)

Une substance organique a comme formule moléculaire  $C_4H_6O_2$ . Elle ne réagit pas avec la liqueur de Fehling mais, dissoute dans l'eau, elle lui confère un caractère acide.

Quelle est la formule semi-développée du composé organique?

- a)  $CH_2OH-CO-CH=CH_2$
- b)  $H_2C=CH-CH(OH)-CHO$
- c)  $CH_3-CH=CH-COOH$
- d)  $CH_3-CO-CH_2-CHO$
- e) Toutes les propositions sont correctes
- f) Aucune des propositions n'est correcte

---

### QUESTION C 2 (8 points)

2,79 g d'un hydrocarbure non cyclique occupe à 27 °C et sous la pression de 100 000 Pa un volume de 1,24 L.

**(3 points)** a) Quelle est la formule moléculaire de l'hydrocarbure? Expliciter brièvement votre raisonnement.

**(5 points)** b) Rechercher toutes les formules développées des composés de même formule moléculaire.

---

### QUESTION C 3 (8 points)<sup>8</sup>

Toutes les huiles alimentaires contiennent des hydrocarbures possédant un nombre pair ou impair d'atomes de carbone (de  $C_{11}$  à  $C_{35}$ ). Les huiles d'olive, de riz et de poisson sont particulièrement riches en ce type de composé. L'hydrocarbure le plus abondant de l'huile d'olive (de 1 à 7 g/kg) et de l'huile de riz (3,3 g/kg) est le squalène  $C_{30}H_{50}$ . Il est présent en concentration nettement plus élevée dans l'huile de poisson : ainsi, l'huile de foie de requin contient 30 % en masse de squalène et 7 % en masse de pristane (c'est-à-dire le 2, 6, 10, 14-tétraméthylpentadécane). Le squalène est un hydrocarbure insaturé non cyclique ne comportant que des liaisons simples ou doubles.

---

<sup>7</sup> Final Qualification Test - Norway Chemistry Olympiad 1999.

<sup>8</sup> Adaptation libre d'un extrait de H.-D. Belitz et W. Grosh, Food Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edn, Springer, Berlin (1999).

(2 points) a) Combien de liaisons doubles C=C y a-t-il par molécule de squalène ?

(1 point) b) Quelle serait la formule moléculaire (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) de l'hydrocarbure saturé à même nombre d'atomes de carbone que le squalène ?

(1 point) c) Quelle est la structure spatiale d'un groupement méthyle ?

(1 point) d) Dessinez la formule semi-développée du pristane:

(2 points) e) Combien de moles de squalène y a-t-il dans 1,0 kg d'huile de foie de requin ? Détaillez votre calcul.

(1 point) f) " Squalène " est un nom trivial. Au vu des informations contenues dans le texte proposé, pourquoi a-t-on donné ce nom trivial à cet hydrocarbure ?

---

**QUESTION C 4<sup>9</sup>** (6 x 1 = 6 points)

(5 x 1 = 5 points) a) Dans le procédé mis au point par Oswald pour préparer l'acide nitrique, HNO<sub>3</sub>, on fait régir l'ammoniac avec le dioxygène suivant la réaction limitée à un équilibre:



Cette réaction est exothermique dans le sens de la formation de monoxyde d'azote.

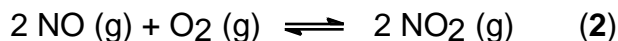
Pour obtenir un rendement plus élevé en monoxyde d'azote:	VRAI	FAUX
- une augmentation de la concentration en dioxygène est particulièrement bien indiquée		
- une augmentation de la pression totale du système est particulièrement bien indiquée		

Pour obtenir un rendement plus élevé en monoxyde d'azote:	VRAI	FAUX
- une augmentation de la température du système est particulièrement bien indiquée		
- une condensation de la vapeur d'eau est particulièrement bien indiquée		
- l'introduction d'un catalyseur est particulièrement bien indiqué		

---

<sup>9</sup> H. DORIN, Chemistry, The Study of the Matter, p. 424, 1987, Allyn and Bacon, Inc.

**(1 point)** b) Dans une seconde étape, on fait réagir le monoxyde d'azote avec le dioxygène suivant la réaction limitée à un équilibre:



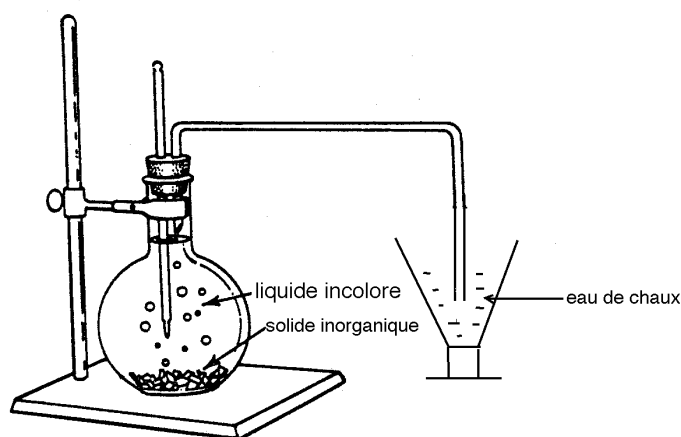
Pour fabriquer le dioxyde, dans l'industrie, on refroidit le produit provenant de la réaction (1) avant de le faire réagir avec le dioxygène dans la deuxième étape.

Si cette opération est basée sur le principe de Le Châtelier, on peut en déduire que la réaction de synthèse du dioxyde d'azote est:

exothermique	endothermique
--------------	---------------

**QUESTION C 5<sup>10</sup>** (3 x 2 = 6 points)

Un étudiant réalise l'expérience correspondant au schéma ci-après:



Il note les observations qu'il a faites:

- Des bulles d'un gaz incolore se forment au voisinage du solide et montent dans le liquide incolore placé dans le ballon.
- Des bulles de gaz sortent du tube plongeant dans le récipient contenant une solution d'hydroxyde de calcium (eau de chaux)
- Cette dernière solution ne se trouble pas immédiatement mais après environ une minute seulement.
- Il n'y a pas de changement notable des niveaux des liquides dans le ballon ou le flacon d'eau de chaux.
- La température du liquide contenu dans le ballon ne varie pratiquement pas.

**A.** Sur la base de ces observations, laquelle des hypothèses suivantes est-elle la plus raisonnable?

- a) Le solide est facilement soluble dans l'eau.
- b) Le solide réagit avec le liquide incolore.
- c) Le gaz se dissout facilement dans le liquide incolore.
- d) Le liquide s'évapore.

**B.** Quelle est l'explication la plus probable du fait que l'eau de chaux ne se trouble pas de suite?

- a) La nature du gaz provenant du solide change au cours du temps.
- b) Les bulles de gaz barbotant au début sont des bulles d'air.
- c) Le gaz produit par la réaction ne réagit pas avec l'eau de chaux.
- d) La température de l'eau de chaux est trop basse au début de l'expérience.

**C.** Laquelle des affirmations suivantes est une interprétation des données plutôt qu'une observation:

- a) La quantité de solide diminue au cours du temps.
- b) Les bulles de gaz venant du solide restent incolore pendant toute l'expérience.
- c) Le trouble dans l'eau de chaux provient du produit de la réaction du gaz incolore avec l'eau de chaux.
- d) Il n'y a pas de transfert de liquide du ballon vers le flacon d'eau de chaux.

---

**QUESTION C 6<sup>11</sup>** (7 points)

L'eau de mer est un mélange complexe ayant la composition reprise dans le tableau ci-après:

Type d'ions	Concentration massique (en mg/L)	Type d'ions	Concentration massique (en mg/L)
sodium	10,600	chlorure	19,000
magnésium	1,900	sulfate	2,700
calcium	0,400	bromure	0,065
potassium	0,380	carbonate	0,140

Un procédé relativement simple pour obtenir du magnésium à partir d'eau de mer est décrit ci-après.

On concentre l'eau de mer et

- A) on élimine les ions calcium par addition contrôlée d'ions carbonate. Le mélange est filtré et
- B) on ajoute des ions hydroxyde au filtrat.
- C) Le précipité d'hydroxyde de magnésium est chauffé et décomposé thermiquement.
- D) L'oxyde est transformé en chlorure de magnésium par action d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.
- E) Enfin, le magnésium métallique est obtenu par électrolyse.

**(4 x 1,5 points)** a) Écrire des équations aussi simples que possible pour les réactions A à D.

A)

---

<sup>11</sup> adapté de Science to the young people movement State competition for young chemists 1994 Higher secondary level 2nd grade

- B)  
C)  
D)

(1 point) b) Que signifie-t-on en A) par addition contrôlée?

---

**QUESTION C7<sup>12</sup>** (5 points)

Une solution aqueuse doit contenir les ions ci-dessous aux concentrations indiquées

Ions	Concentrations (mol/L)
Mg <sup>2+</sup>	0,020
K <sup>+</sup>	0,010
Na <sup>+</sup>	0,030
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,005
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,030
Cl <sup>-</sup>	0,040

La façon la plus simple de réaliser cette solution est de dissoudre dans l'eau les quantités adéquates de:

- 1) Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaCl  
 2) MgSO<sub>4</sub>, KCl et NaNO<sub>3</sub>  
 3) Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 4) MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaNO<sub>3</sub>  
 5) MgCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 6) Toutes les réponses ci-dessus sont correctes  
 7) Aucune des réponses ci-dessus n'est correcte.
- 

**QUESTION C8** (5 x 1 = 5 points) <sup>13</sup>

L'hydroxyde de cadmium, Cd(OH)<sub>2</sub> est faiblement soluble dans l'eau. Noter si les actions suivantes peuvent modifier la concentration en ions Cd<sup>2+</sup> dans une solution formée en mélangeant de l'eau désionisée avec un grand excès d'hydroxyde de cadmium solide (*L'action terminée, il reste toujours de l'hydroxyde de cadmium solide en équilibre avec la solution*).

- a) L'addition de chlorure de cadmium solide à la solution  
b) L'addition d'une solution aqueuse concentrée en hydroxyde de sodium

VRAI	FAUX
VRAI	FAUX

---

<sup>12</sup> Question du projet MOHICAN, CIUF, 1999.

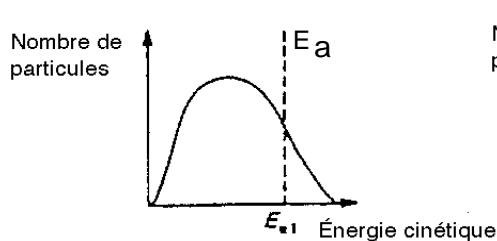
<sup>13</sup> European Chemistry Thematic Network- Evaluation of Core Chemistry- Pre-University Chemistry Level 2.  
<http://teseo.unipg.it/ectn/uk/uni2xtuk.ht>

- c) L'addition d'eau à la solution  
 d) L'addition d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène  
 e) Le changement de température de la solution

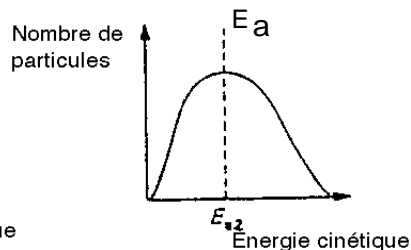
VRAI	FAUX
VRAI	FAUX
VRAI	FAUX

**QUESTION C 9** (6 points) <sup>14</sup>

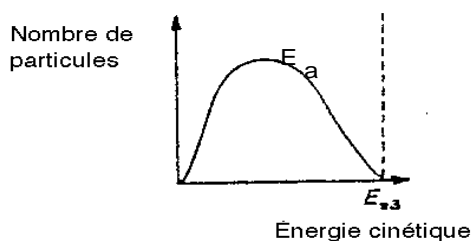
La figure ci-dessous donne les courbes de distribution d'énergie pour 4 réactions différentes se passant à la même température. L'énergie d'activation est notée sur chacune des figures.



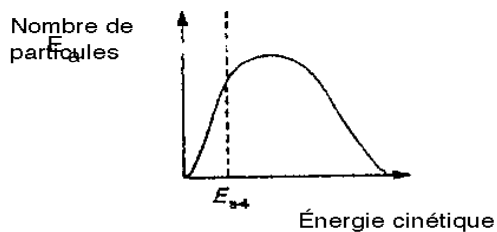
R réaction 1



Réaction 2



R réaction 3



Réaction 4

(4 points) a) Quelle réaction sera vraisemblablement, la plus rapide?

Réaction 1	Réaction 2	Réaction 3	Réaction 4
1	2	3	4

(2 points) b) Sur un des graphiques, tracer la courbe de distribution d'énergie à une température supérieure.

<sup>14</sup> cfr The 31st International Chemistry Olympiad of Sweden - Final National Competition 1999

**QUESTION C 10 (6 points)**

Le dihydrogène que l'on présente parfois comme le combustible du 3<sup>ème</sup> millénaire peut être obtenu par décomposition du méthanol;

L'équation bilan, non équilibrée (pondérée) est



Lorsqu'on introduit 1,5 mol de méthanol dans un ballon de 2,0 litres à une température donnée et qu'on laisse l'équilibre s'établir, on obtient 0,24 mol de dihydrogène.

**(4 x 1 = 4 points)** a) Compléter le tableau ci-après :

	CH <sub>3</sub> OH (g)	CO (g)	H <sub>2</sub> (g)
Quantités de matière introduites dans le ballon	1,5 mol		
Quantités de matière à l'équilibre			0,24 mol

**(2 points)** b) Calculer la valeur de la constante en fonction des concentrations.

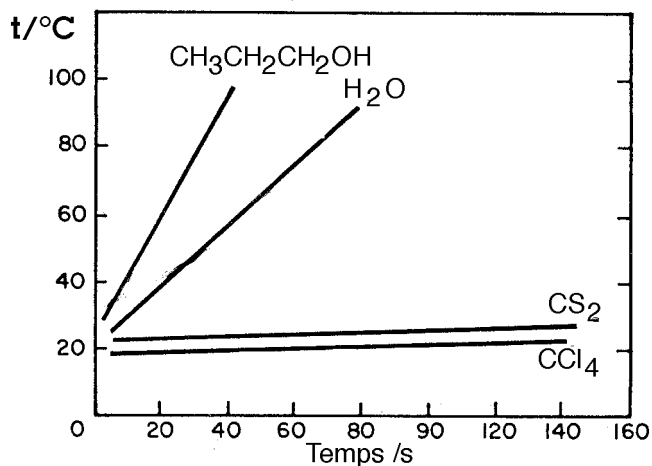
**QUESTION C 11 (3 x 2 = 6 points)**

K.W. WATKINS<sup>15</sup> a étudié l'élévation de température subie par différents liquides dans un four à microondes. Il a chauffé, pendant des intervalles de 20 secondes, 100 mL de chacune des substances suivantes:

CCl<sub>4</sub>; CS<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O; n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH;  
n-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOCH<sub>3</sub>.

Il a reporté les températures mesurées en fonction du temps de chauffage.

Dans le graphique ci-contre, on trouve les résultats obtenus pour les quatre premières substances.



a) **Après 40 secondes,**

1) la substance qui a subi l'élévation de température la plus importante est:

<sup>15</sup> K.W. WATKINS "Heating in Microwave Ovens", J.Chem. Educ. **60**, 1043-1044, 1983



2) la substance qui a subi l'élévation de température la moins importante est:

Dans le tableau ci-dessous, se trouvent quelques données relatives aux substances étudiées.

Substance	Masse molaire (en g.mol <sup>-1</sup> )	Moment dipolaire	Chaleur massique <sup>16</sup> en J/g
CCl <sub>4</sub>	153,82	nul	0,86 J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
CS <sub>2</sub>	76,14	nul	1,0 J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O	18,01	> 0	4,18 J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60,11	> 0	2,4 J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Dans les propositions ci-dessous, entourez la meilleure explication des observations faites:

b) La différence de comportement entre les 4 substances s'explique principalement sur la base de :	leur masse molaire	leur caractère polaire	leur chaleur massique
--	--------------------	------------------------	-----------------------

c) La différence de comportement entre l'eau et le propan-1-ol peut s'expliquer sur la base de:	leur masse molaire	leur caractère polaire	leur chaleur massique
---	--------------------	------------------------	-----------------------

**QUESTION C 12** (4 points) <sup>17</sup>

Dans des tables, un étudiant trouve les constantes d'équilibre K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> relatives aux deux réactions ci-après, limitées à un équilibre chimique:



Désireux de connaître K, la constante d'équilibre relative à la réaction:



<sup>16</sup>C'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme d'échantillon de 1 K.

<sup>17</sup> Australian Science Olympiads - Chemistry Qualifying Examination 1996.

a) $K = K_1 \times K_2$	b) $K = (K_1)^2 \times K_2$	c) $K = K_1 \times (K_2)^2$	d) $K = \frac{1}{K_1 \times (K_2)^2}$	e) $K = \frac{1}{(K_1)^2 \times K_2}$
-------------------------	-----------------------------	-----------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

**QUESTION C 13** (9 points)

L'eau d'une source thermale de la région liégeoise a la composition suivante (en mg/L)

Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
?		65	18	0,4	35	40	305

**(4 points)** a) Calculer dans cette eau le contenu en ions Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> en mmol/L

**(3 points)** b) La dureté temporaire d'une eau dépend de la présence dans l'eau d'ions hydrogénocarbonate, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ainsi que d'ions calcium, Ca<sup>2+</sup> et magnésium, Mg<sup>2+</sup>.

Si on fait bouillir une telle eau, les carbonates alcalinoterreux précipitent selon l'équation:  
 $\text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{HCO}_3^- (\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ .

En considérant que les carbonates précipitent quantitativement sous la forme MCO<sub>3</sub> (où M = Ca, Mg), quelle masse de carbonates solides obtient-on par ébullition d'un litre de l'eau considérée?

**(2 points)** c) On exprime souvent la dureté d'une eau par son degré hydrotimétrique °TH ou degré français.

Un degré correspond à la dureté d'une eau renfermant 10 mg de carbonate de calcium par litre. Quand la dureté est supérieure à 30 degrés français, l'eau est dite dure.

L'eau dont il est question peut être considérée comme dure

VRAI	FAUX
------	------



## DEUXIÈME ÉPREUVE - PROBLÈMES (2000)

Les élèves avaient 4 problèmes à résoudre sur les matières suivantes: stoechiométrie, pH, chimie organique et précipitation.

### PROBLÈME 1 (25 points) - STOECHIMÉTRIE<sup>18</sup>

Un échantillon solide est composé de trois sels d'ammonium cristallisés: le chlorure, le sulfate et le nitrate.

On ignore la composition quantitative de cet échantillon et, pour la déterminer, on réalise, sur trois prélèvements de masses identiques, les tests décrits ci-après.

1) Le premier échantillon est chauffé en présence d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium. Un gaz se dégage du milieu et est recueilli dans 100,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) dont la concentration est de  $2,000 \cdot 10^{-1}$  mol/L.

L'excès d'acide est titré par 41,20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de 0,0987 mol/L.

2) Le second échantillon est chauffé en présence d'un excès de zinc métallique dans une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium. Les anions nitrate réagissent avec le zinc pour former de l'ammoniac et des ions zincate  $Zn(OH)_3^-$ . Le gaz formé est absorbé dans 100,0 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique dont la concentration est de  $2,000 \cdot 10^{-1}$  mol/L. L'excès est titré par 32,15 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de 0,0987 mol/L.

3) Le troisième échantillon est traité par un excès d'une solution aqueuse de chlorure de baryum. La masse du précipité après filtration et séchage est de 0,02334 g.

a) Écrivez toutes les équations correspondant aux réactions chimiques se déroulant dans le traitement de l'échantillon 1.

b) Équilibrez (pondérez) l'équation correspondant à la réaction se passant entre les ions nitrate et le zinc métallique dans le traitement du deuxième échantillon.

c) Équilibrez (pondérez) l'équation correspondant à la réaction se passant lors du traitement du troisième échantillon.

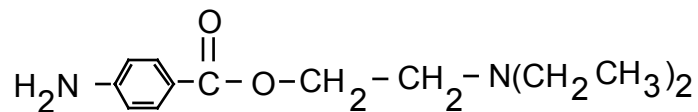
d) Calculez la masse et le pourcentage en masse de chacun des trois sels d'ammonium dans l'échantillon de départ.

---

<sup>18</sup> cfr The XXXV Chemistry Olympiad in Hungary, National Finals, 1996 et Norway Chemistry Olympiad, Final Qualification Test, 1999

## PROBLÈME 2 (25 points) - pH

La novocaïne, utilisée comme anesthésique local en dentisterie, est une base faible répondant à la formule:



que nous symboliserons par R-N-R'<sub>2</sub> et dont la masse molaire est de 236 g.mol<sup>-1</sup>.

Le couple acide-base de la novocaïne est caractérisé par un pK<sub>a</sub> égal à 8,96.

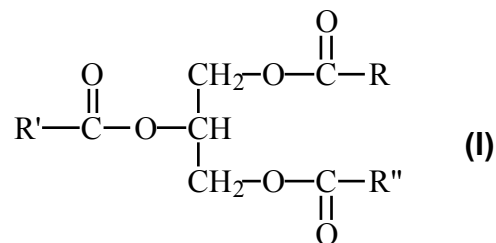
- a) Écrivez l'équation de la réaction qui se produit lorsqu'on dissout la novocaïne dans l'eau.
- b) Lorsque la novocaïne est injectée à un patient, une fraction du produit diffuse dans le plasma sanguin. Quel est le rapport entre la concentration de la base et celle de son acide conjugué, dans le plasma sanguin sachant que celui-ci est tamponné à un pH de 7,4?
- c) On prépare une solution aqueuse saturée de novocaïne en dissolvant 1,00 g de novocaïne dans 100 mL de solution.  
Calculez la concentration de cette solution saturée.
- d) On neutralise complètement les 100 mL de la solution précédente par l'addition d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique),  $c = 2,00 \cdot 10^{-1}$  mol/L.
- α) Écrivez l'équation de la réaction.
  - β) Quel est le volume de la solution d'acide chlorhydrique nécessaire pour opérer la neutralisation de la solution de novocaïne?
  - γ) Répertoriez toutes les espèces présentes dans la solution au point d'équivalence.
  - δ) Quel est le caractère acide-base de la solution au point équivalent ?
- e) α) Que vaudrait le pH de la solution après addition de 10,6 mL de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique,  $c = 2,00 \times 10^{-1}$  mol/L ?
- β) A ce moment, quelles sont les espèces présentes dans la solution ?
  - γ) Quelle serait la variation de pH si, à la solution obtenue, on ajoutait 5,0 mL d'eau ?

---

## PROBLÈME 3 (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).

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 des 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.

- Nommez les fonctions chimiques apparentes dans la formule générale (I)
- Écrivez et équilibrez la réaction de saponification de (I) par KOH.
- Identifiez et nommez les fonctions chimiques autres que celles citées en a) présentes dans les composés organiques qui interviennent dans la réaction b.
- Alors que les triglycérides sont insolubles dans l'eau, leurs produits d'hydrolyse basique le sont. Justifiez 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 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 moléculaires relatives de A et de B ?
- Quel est l'élément structural dont un indice d'iode non nul indique la présence dans les triglycérides ?
- Indiquez sur une formule semi-développée la réaction bilan entre un dihalogène comme le chlore ou le brome (que nous désignerons de façon générale par X<sub>2</sub>) et une molécule (au choix) présentant cet élément structural.

**PROBLÈME 4 (25 points) - PRÉCIPITATION, STOECHIOMÉTRIE, pH<sup>19</sup>**

On ajoute une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium à une solution aqueuse de sulfates contenant 0,05 mol/L d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et 0,04 mol/L d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ .

- Quels sont les précipités susceptibles de se former ; notez les équations chimiques correspondant aux équilibres de précipitation et les expressions des produits de solubilité.
- Quel est l'hydroxyde susceptible de précipiter en premier lieu?
- Quel est le pH amorçant la précipitation du premier hydroxyde?
- Quel est le pH amorçant la précipitation du deuxième hydroxyde?
- Que vaut la concentration résiduelle en cations de l'hydroxyde le moins soluble lorsque l'hydroxyde le plus soluble commence à précipiter?
- Sur les échelles proposées ci-dessous, notez les valeurs des concentrations en ions  $\text{OH}^-$  et des pH correspondant à la précipitation des deux hydroxydes:

3	4	5	6	7	8	9	10	pH □
								[OH <sup>-</sup> (aq)] □
								M(OH) <sub>n</sub>

Positionnez les deux hydroxydes sur l'axe ci-dessus.

- La concentration résiduelle en cations déterminée au point e) permet-elle de considérer que la séparation des deux types de cations est quantitative?

On considère généralement que la séparation de deux espèces de cations  $\text{A}^{n+}$  et  $\text{B}^{m+}$  est quantitative s'il ne reste en solution que 0,1 % (en mol) de  $\text{A}^{n+}$  lorsque l'hydroxyde  $\text{B}(\text{OH})_m$  commence à précipiter.

Les valeurs des produits de solubilité sont:

$K_{PS} (\text{Mn}(\text{OH})_2) : 2,0 \cdot 10^{-13} (\text{mol/L})^3$

$K_{PS} (\text{Cu}(\text{OH})_2) : 4,8 \cdot 10^{-20} (\text{mol/L})^3$

<sup>19</sup> cfr SKOOG, WEST and HOLTER, Chimie Analytique, Editions De Boeck



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2000

## RÉPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points : 100

#### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

#### QUESTION A1 (REDOX) (11 points)

(1 point) a) Le nombre d'oxydation du fer dans ) MFeO<sub>4</sub> est: 

VI (ou + 6)
-------------

  
 ) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est: 

III (ou + 3)
--------------

(1 point) b) Notez le nombre d'oxydation du zinc dans ) ZnO est: 

II (ou + 2)
-------------

  
 ) MZnO<sub>2</sub> est: 

II (ou + 2)
-------------

Dans cette pile,

(1 point) c) le zinc métallique subit une réaction d' 

	oxydation
--	-----------

(1 point) d) le zinc métallique se trouve à la borne 

	négative
--	----------

(1 point) e) MFeO<sub>4</sub> subit une réaction de 

réduction	
-----------	--

(1 point) f) MFeO<sub>4</sub> se trouve à la borne 

positive	
----------	--

(1 point) g) La demi-équation d'oxydation est: 

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$ ou $Zn + 2 OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2 e^-$
---

(1 point) h) La demi-équation de réduction est: 

$Fe(VI) + 3 e^- \rightarrow Fe(III)$ $2 FeO_4^{2-} + 5 H_2O + 6 e^- \rightarrow Fe_2O_3 + 10 OH^-$
---

(1 point) i) Les électrons vont du compartiment contenant MFeO <sub>4</sub> vers le zinc métallique		FAUX
---	--	------

(2 points) L'équation bilan correspondant à la réaction globale peut s'écrire:  
 $2 MFeO_4 + 3 Zn \rightarrow Fe_2O_3 + ZnO + 2 MZnO_2$  (avec M = K<sub>2</sub> ou Ba).

**QUESTION A2 (REDOX) (3 x 1 = 3 points)**

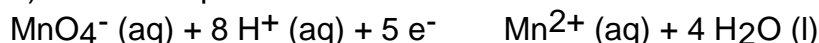
Quand la pile débite,

- a) (1 point)      ■ La concentration en ions  $\text{Ni}^{2+}$  (aq) diminue
- b) (1 point)      ■ Les ions  $\text{NO}_3^-$  dans le pont électrolytique migrent vers le compartiment 2
- c) (1 point)      Le métal qui se dépose à une des électrodes est :

le nickel	
-----------	--

**QUESTION A3 (REDOX) (3 X 2 = 6 points)**Lors du titrage par les ions permanganate,  $\text{MnO}_4^-$ ,

(2 points) a) La demi-équation de réduction est:



(2 points) b) La demi-équation d'oxydation est:



(2 points) c) L'équation ionique d'oxydoréduction est:

**N.B. Ne pas pénaliser l'absence de l'état physique, accepter  $\text{H}_3\text{O}^+$** **QUESTIONNAIRE B = choix "pH"****QUESTION B 1 (pH) (9 points)**

(4 x 2 = 8 points) a)	Le tube 1 contient la solution	A (HCl)
	Le tube 2 contient la solution	C ( $\text{NH}_3$ )
	Le tube 3 contient la solution	D (NaCl)
	Le tube 4 contient la solution	B ( $\text{HClO}$ )

(1 point) b) On aurait pu se passer de la thymolphtaléine (ou de la phénolphthaléine) et du méthylorange. (1 point pour un des 3 indicateurs)

**QUESTION B 2 (pH) (5 x 1 = 5 points)**

- a) Les deux solutions ont un pH inférieur à 7
- b) Les deux solutions ont une concentration identique en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$
- c) L'addition d'un même volume d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L donne une solution dont la concentration en ions sodium est identique

VRAI	
	FAUX
VRAI	



- d) L'addition d'un même volume d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L donne lieu à un phénomène de précipitation
- e) Le titrage par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L nécessite, au point équivalent, le même volume de solution titrante

	FAUX
	FAUX

**QUESTION B 3 (pH) (4 x 1;5 = 6 points)**

- a) Les concentrations des 2 bases sont les mêmes mais la base 1 est plus faible que la base 2.
- b) Les concentrations des 2 bases sont les mêmes mais la base 2 est plus faible que la base 1.
- c) La base 1 a la même force que la base 2 mais sa concentration est plus grande.
- d) La base 1 a la même force que la base 2 mais sa concentration est plus faible.

	FAUX
VRAI	
	FAUX
	FAUX

**QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE**

**QUESTION C 1 (5 points)**

La formule semi-développée du composé organique est

- c) CH<sub>3</sub>-CH=CH-COOH

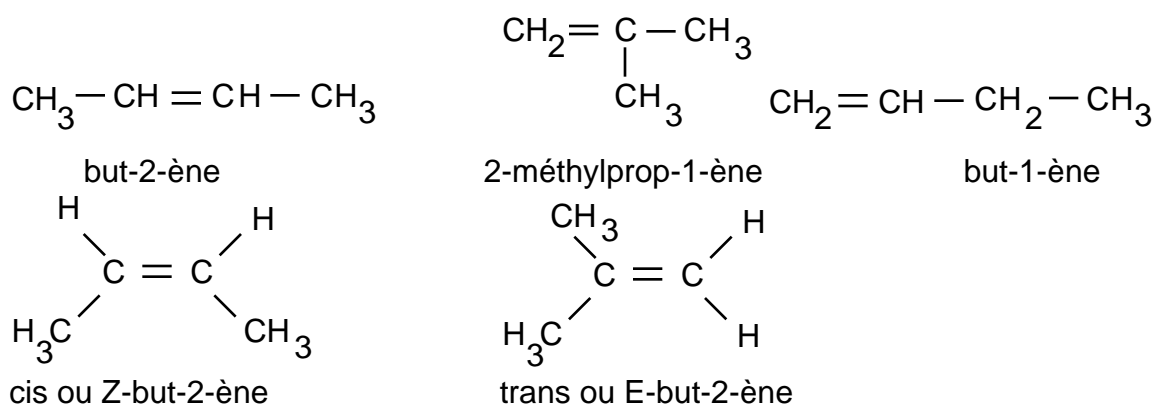
**QUESTION C 2 (8 points)**

(3 points) a) La formule moléculaire de l'hydrocarbure est C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>.

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{2,79\text{g} \times 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{K}}{100000\text{Pa} \times 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 56,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

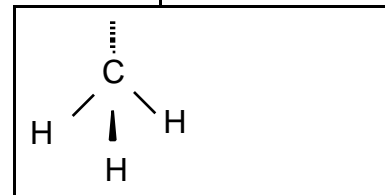
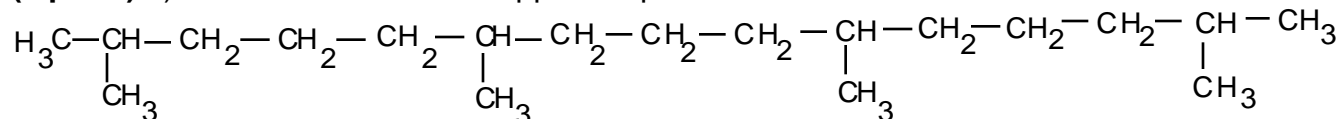
$$4 M(\text{C}) + y M(\text{H}) = 56,1 \text{ d'où } 4 \times 12,01 + y \times 1,01 = 56,1 \text{ d'où } y = 8.$$

(5 points) b) Les formules semi-développées et les noms des composés de formule moléculaire C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> sont:



**QUESTION C3 (8 points)****(2 points)** a) Nombre de liaisons doubles C=C par molécule de squalène ?

6

**(1 point)** b) La formule moléculaire (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) de l'hydrocarbure saturé à même nombre d'atomes de carbone que le squalène est:C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>**(1 point)** c) La structure spatiale d'un groupement méthyle est tétraédrique:**(1 point)** d) La formule semi-développée du pristane est :**(2 points)** e) Le nombre de moles de squalène dans 1,0 kg d'huile de foie de requin est de 0,73 mol.

Dans 1 kg d'huile de requin, il y a 300 g de squalène (M = 410,8 g/mol)

$$n = \frac{300\text{g}}{410,8\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = \mathbf{0,73\text{ mol}}$$

**(1 point)** f) "squalène": squalé parce ce que c'est aussi le nom du requin ; "ène" parce qu'il s'agit d'un hydrocarbure non saturé. **(1 point si squalé = requin)****(QUESTION C4) (8 points)**

<b>(4 x 1,5 = 6 points)</b> a) Pour obtenir un rendement plus élevé en monoxyde d'azote:	VRAI	FAUX
- une augmentation de la concentration en dioxygène est particulièrement bien indiquée	X	
- une augmentation de la pression totale du système est particulièrement bien indiquée		X
- une augmentation de la température du système est particulièrement bien indiquée		X
- une condensation de la vapeur d'eau est particulièrement bien indiquée	X	

**(1 point)** b) La réaction de synthèse du dioxyde d'azote est:

exothermique

**QUESTION C 5 (3 x 2 = 6 points)**

- A. ■ b) Le solide réagit avec le liquide incolore.
- B. ■ b) Les bulles de gaz barbotant au début sont des bulles d'air.
- C. ■ c) Le trouble dans l'eau de chaux provient du produit de la réaction du gaz incolore avec l'eau de chaux.
- 

**QUESTION C 6 (7 points)**

(4 x 1,5 points) a)

- A)  $\text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3 (\text{s})$
- B)  $\text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{s})$
- C)  $\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{s}) \xrightarrow{\text{T}} \text{MgO} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- D)  $\text{MgO} (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{MgCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$   
ou  $\text{MgO} (\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Mg}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

(1 point) b) Addition contrôlée signifie que l'on ajoute juste ce qu'il faut pour précipiter  $\text{CaCO}_3$  sans précipiter  $\text{MgCO}_3$ .

---

**QUESTION C 7 (5 points)**

■ 4)  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaNO}_3$

---

**QUESTION C 8 (5 x 1 = 5 points)**

La concentration en ions  $\text{Cd}^{2+}$  est modifiée par:

- a) l'addition de chlorure de cadmium solide à la solution
- b) l'addition d'une solution aqueuse concentrée en hydroxyde de sodium
- c) l'addition d'eau à la solution
- d) l'addition d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène
- e) le changement de température de la solution

VRAI	
VRAI	
	FAUX
VRAI	
VRAI	

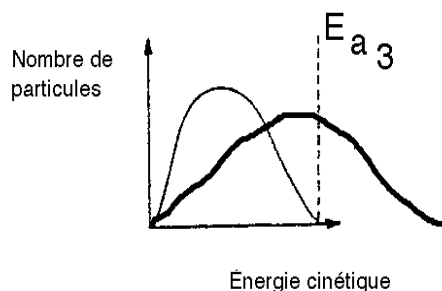
---

**QUESTION C 9 (6 points)**

(4 points) a) La réaction la plus rapide est la

			Réaction 4
--	--	--	---------------

(2 points) b) La courbe de distribution d'énergie à une température supérieure est représentée en trait gras sur la figure ci-contre:

**QUESTION C 10 (6 points)**

(4 x 1 = 4 points) a) Le tableau complété est :

	CH <sub>3</sub> OH (g)	CO (g)	H <sub>2</sub> (g)
Quantités de matière introduites dans le ballon	1,5 mol	0 mol	0 mol
Quantités de matière à l'équilibre	1,5 - 0,12 = 1,38 mol	0,12 mol	0,24 mol

(2 points) b) La valeur de la constante en fonction des concentrations est :

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}{[\text{CH}_3\text{OH}]} = \frac{(0,12\text{mol}/2,0\text{L})(0,24\text{mol}/2,0\text{L})^2}{(1,38\text{mol}/2,0\text{L})} = 1,25 \cdot 10^{-3} (\text{mol/L})^2 \text{ (unité non nécessaire)}$$

**QUESTION C 11 (6 points)**

a) Après 40 secondes,

(1 point) 1) la substance qui a subi l'élévation de température la plus importante est:

n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH

(1 point) 2) la substance qui a subi l'élévation de température la moins importante est:

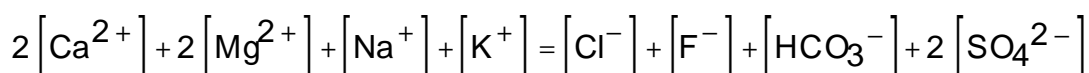
CS<sub>2</sub>

<b>(2 points)</b> b) La différence de comportement entre les 3 substances s'explique principalement sur la base de		leur caractère polaire	
--	--	------------------------	--

<b>(2 points)</b> c) La différence de comportement entre l'eau et le propan-1-ol peut s'expliquer sur la base de:			leur chaleur massique
---	--	--	-----------------------

**QUESTION C 12 (10 points)**

**(8 x 0,25 = 2 points)** a) L'équation d'électroneutralité est:



**b) (4 points: voir détail)**

**(6 x 0,25 = 1,5 points)**  
**(3 x 0,5 = 1,5 points)**  
 pour  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$

ions	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$F^-$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^-$
concentration massique en mg/L	65	18	0,4	35	40	305
masse molaire en mg/mmol	40,08	24,31	19,00	35,4 5	96,07	61,02
concentration molaire en mmol/L	1,62	0,74	0,021	0,99	0,42	5,00
concentration en ions de charges (+ ou -1) en mmol/L	$1,62 \times 2 = 3,24$	$0,74 \times 2 = 1,48$	0,021	0,99	$0,42 \times 2 = 0,84$	5,00

Total des concentrations en ions de charges + 1:  $3,24 + 1,48 = 4,72$  mmol/L

Total des concentrations en ions de charges + - 1:  $0,021 + 0,99 + 0,84 + 5,00 = 6,85$  mmol/L

**(1 point)** Total des concentrations en ions  $Na^+$  et  $K^+$  :  $6,85 - 4,72 = 2,13$  mmol/L.

**c) (3 points: voir détail)**

**(0,5 point)**  $c_{HCO_3^-} > 2 \times [c_{Ca^{2+}} + c_{Mg^{2+}}]$  de sorte que tous les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  précipiteront sous la forme de carbonates.

**(2 x 1 = 2 points pour les masses des 2 carbonates)**

ions	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$
concentration massique en mg/L	65	18
masse molaire en mg/mmol	40,08	24,31
quantité de matière en mmol dans 1 litre	1,62	0,74

masse molaire du carbonate en mg/mmol	100,09	84,32
masse de s carbonates	1,62 mmol x 100,09 mg/mmol = 162 mg	0,74 mmol x 84,32 mg/mmol = 62 mg

**(0,5 point) Masse totale des carbonates** : 162 mg + 62 mg = **224** mg.

**(1 point) c)** L'eau dont il est question peut être considérée comme dure  **FAUX**  
(La dureté est inférieure à 30 °TH = 300 mg CaCO<sub>3</sub> par litre d'eau).

---



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2001

par R. CAHAY, A. CORNÉLIS, A. DEMONCEAU, J. FURNÉMONT, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, R. MOUTON-LEJEUNE,.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Les élèves pouvaient choisir entre le questionnaire **A** (oxydoréduction) et le questionnaire **B** (pH) mais vous devaient répondre obligatoirement au questionnaire **C** et ils disposaient de 2 heures. L'épreuve était cotée sur 100 points.



NOM:

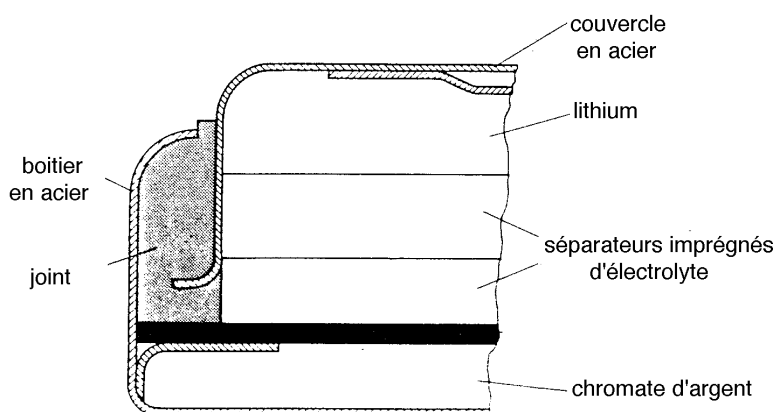
Prénom:

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2001

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

#### QUESTION A1 (REDOX) (10 points)



Le premier stimulateur cardiaque (pacemaker) alimenté par une pile Li/Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> a été implanté en 1974.

Cette pile utilise les couples suivants:



Dans ce cas, comme le lithium réagit avec l'eau, la pile fonctionne avec un électrolyte organique; lors de la décharge, le lithium métallique est transformé en chromate de lithium.

Entourez la bonne réponse ou notez la réponse

Dans cette pile,

(1 point) a) Le nombre d'oxydation du chrome dans Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> est:

(1 point) b) Le lithium métallique subit une réaction de

réduction	oxydation
-----------	-----------

(1 point) c) La formule chimique de l'oxydant est:

(1 point) d) La formule chimique du réducteur est:

(1 point) e) La demi-équation d'oxydation est:

(1 point) f) La demi-équation de réduction est:

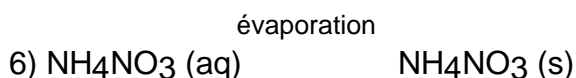
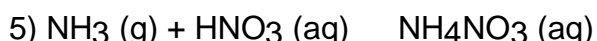
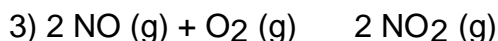
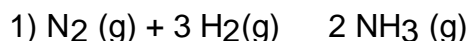
(2 points) g) L'équation bilan correspondant à la réaction globale peut s'écrire:

(1 point) h) Les électrons vont du compartiment contenant $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ vers le lithium métallique	VRAI	FAUX
--	------	------

(1 point) i) Les ions $\text{CrO}_4^{2-}$ vont du compartiment contenant $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ vers le lithium métallique	VRAI	FAUX
---	------	------

**QUESTION A2 (REDOX) (10 points) <sup>1</sup>**

Le nitrate d'ammonium est un composé ionique formé d'ions nitrate,  $\text{NO}_3^-$  et d'ions ammonium,  $\text{NH}_4^+$ . C'est un engrais dont la synthèse peut se résumer aux équations bilans suivantes:



a) Notez les nombres d'oxydation de l'élément azote dans les espèces chimiques rencontrées:

(0,5 point)  $\text{N}_2 (\text{g})$

(0,5 point)  $\text{NH}_3 (\text{g})$

(0,5 point)  $\text{NO} (\text{g})$

(0,5 point)  $\text{NO}_2 (\text{g})$

(0,5 point)  $\text{HNO}_3 (\text{aq})$

(1 point)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$

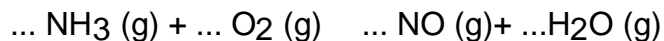
<input type="text"/>	<input type="text"/>
----------------------	----------------------

(0,25 x 6 = 1,5 point) b) Classez les espèces par nombre d'oxydation décroissant:

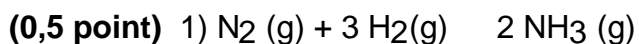
<sup>1</sup> Direction Grossetête, Chimie 1ère S, p 101, Paris, Belin, 1997. Voir aussi Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ème édition



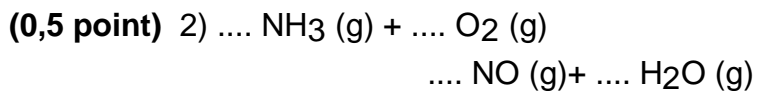
**(2 points)** c) Equilibrez (pondérez) l'équation 2):



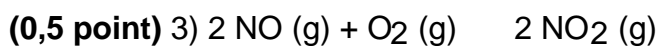
d) Dans chacune des réactions 1 à 6, l'élément azote est-il réduit, oxydé ou n'intervient-il pas dans une réaction d'oxydoréduction?



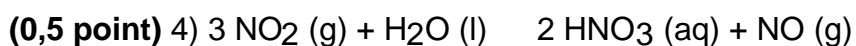
réduit	oxydé	pas rédox
--------	-------	-----------



réduit	oxydé	pas rédox
--------	-------	-----------



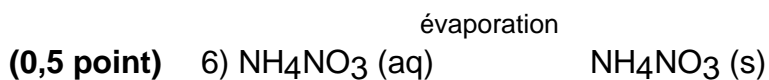
réduit	oxydé	pas rédox
--------	-------	-----------



réduit	oxydé	pas rédox
--------	-------	-----------



réduit	oxydé	pas rédox
--------	-------	-----------



réduit	oxydé	pas rédox
--------	-------	-----------

## QUESTIONNAIRE B = choix "pH"

### QUESTION B 1<sup>2</sup> (pH) ( 5 points)

On mélange des volumes égaux des paires de solutions aqueuses suivantes:

- 1) HCl (aq),  $c = 0,1 \text{ mol/L}$  et  $\text{NH}_3$  (aq),  $c = 0,1 \text{ mol/L}$
- 2)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (aq),  $c = 0,1 \text{ mol/L}$  et NaOH,  $c = 0,05 \text{ mol/L}$
- 3)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (aq),  $c = 0,1 \text{ mol/L}$  et HCl (aq),  $c = 0,05 \text{ mol/L}$
- 4) HCl (aq),  $c = 0,1 \text{ mol/L}$  et NaOH,  $c = 0,05 \text{ mol/L}$
- 5) HCl (aq),  $c = 0,1 \text{ mol/L}$  et  $\text{NH}_3$  (aq),  $c = 0,05 \text{ mol/L}$ .

Quelle(s) paire(s) de solutions aqueuses constitue(nt) une (des) solution(s) tampon(s)?

(Cochez la (les) bonne(s) réponse(s))

A) 1	B) 2	C) 1 et 2	D) 1 et 3	E) 2 et 3	F) 4 et 5	G) 2 et 5
------	------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

### QUESTION B 2<sup>3</sup> (pH) (3 x 2 = 6 points)

Pour un couple acide-base donné, les concentrations des formes acide et base dépendent du pH de la solution.

Lorsqu'une espèce est présente dans la solution à une concentration supérieure à celle de l'autre, on dit que cette espèce est majoritaire ou prédominante, prépondérante.

Une solution contient des ions ammonium,  $\text{NH}_4^+$  et des molécules d'ammoniac,  $\text{NH}_3$ ;  
 $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,2$ .

A pH = 10,5,

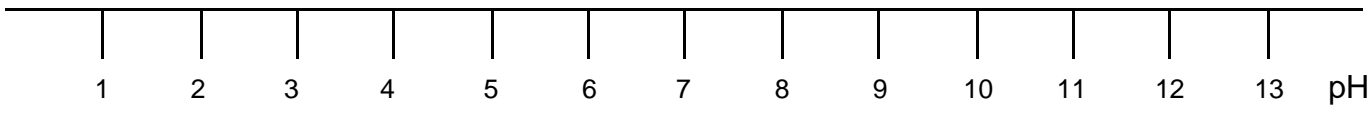
a) Quelle est l'espèce majoritaire du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  dans cette solution?

b) Déterminez le rapport  $\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$  dans cette solution:

<sup>2</sup> adapté d'une question de l'Olympiade nationale de Chypre 2000,

<sup>3</sup> A. Durupthy et coll, Collection Durupthy, Chimie Term, p 152, Paris, Hachette, 1995

c) Sur l'axe horizontal ci-dessous, gradué en unités de pH, reportez la valeur du  $pK_a$ , et le domaine de prépondérance des espèces  $NH_4^+$  et  $NH_3$ .



**QUESTION B 3 (pH)<sup>4</sup> (5 x 1 = 5 points)**

Un chimiste a préparé 1,0 litre de chacune des solutions suivantes:

- 1)  $NH_3$ ,  $c = 0,10 \text{ mol/L}$
- 2)  $CH_3COOH$ ,  $c = 0,25 \text{ mol/L}$  et  $CH_3COONa$ ,  $c = 0,25 \text{ mol/L}$
- 3)  $H_2S$ ,  $c = 0,10 \text{ mol/L}$
- 4)  $CH_3COONH_4 = 0,25 \text{ mol/L}$
- 5)  $CH_3COONa$ ,  $c = 0,010 \text{ mol/L}$ .

Malheureusement, il n'a pas étiqueté directement les bouteilles et a un doute sur l'étiquetage. Pour rendre à chaque bouteille son étiquette, le chimiste mesure le pH des solutions préparées et note

pH de la solution <b>A</b> = 4,0	pH de la solution <b>B</b> = 4,75	pH de la solution <b>C</b> = 7
pH de la solution <b>D</b> = 8,4	pH de la solution <b>E</b> = 11.	

Rendez à chaque solution **1** à **5** la valeur correcte du pH

solution 1	solution 2	solution 3	solution 4	solution 5
pH =	pH =	pH =	pH =	pH =

$pK_a(CH_3COOH) = 4,75$  ;  $pK_a(NH_4^+) = 9,2$  ;  $pK_{a1}(H_2S) = 7,0$

**QUESTION B 4 (pH)<sup>5</sup> (4 points)**

La valeur de la constante d'équilibre de la réaction



Indiquez l'acide le plus fort parmi les espèces figurant dans l'équation:

A. $HCO_3^-$	B. $HPO_4^{2-}$	C. $CO_3^{2-}$	D. $H_2PO_4^-$
--------------	-----------------	----------------	----------------

*Entourez la bonne réponse*

<sup>4</sup> Olympiade nationale de Grèce 2000, partie B

<sup>5</sup> Olympiade nationale de Chypre 2000

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### QUESTION C 1 <sup>6</sup> (6 points)

Le tableau ci-dessous donne les produits de solubilité de quelques sulfates:

	Sulfate	Produit de solubilité ( $K_{ps}$ )
1	CaSO <sub>4</sub>	$9 \cdot 10^{-6}$
2	SrSO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-7}$
3	PbSO <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^{-8}$
4	BaSO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-10}$

Dans quel(s) cas observera-t-on la formation d'un précipité si on mélange un volume donné d'une solution contenant  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L d'ions sulfate, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, avec un même volume d'une solution contenant  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/L d'un des cations figurant dans le tableau?

Entourez la bonne réponse:

<b>A</b> : 1, 2 et 3	<b>B</b> : 1 et 3	<b>C</b> : 2 et 4	<b>D</b> : 4	<b>E</b> : 3 et 4
----------------------	-------------------	-------------------	--------------	-------------------

### QUESTION C 2 <sup>7</sup> (3 x 2 = 6 points)

On mélange 1,0 litre d'une solution aqueuse de nitrate de sodium, NaNO<sub>3</sub>,  $c = 0,10$  mol/L avec 1,0 litre d'une solution aqueuse de nitrate de magnésium, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $c = 0,20$  mol/L.

Les concentrations molaires des différents ions dans la solution obtenue sont:

	$c(\text{Na}^+)/\text{mol.L}^{-1}$	$c(\text{Mg}^{2+})/\text{mol.L}^{-1}$	$c(\text{NO}_3^-)/\text{mol.L}^{-1}$
A	0,050	0,10	0,20
B	0,050	0,10	0,25
C	0,050	0,20	0,15
D	0,050	0,20	0,40
E	0,10	0,10	0,25

Entourez la bonne réponse

### QUESTION C 3<sup>8</sup> (10 points)

Pour mieux concevoir l'évolution des quantités de matière (nombre de moles) au cours des réactions chimiques, B. RENAUD a proposé un support graphique utilisant des diagrammes en bâtons.

<sup>6</sup> Olympiade nationale de Chypre 2000

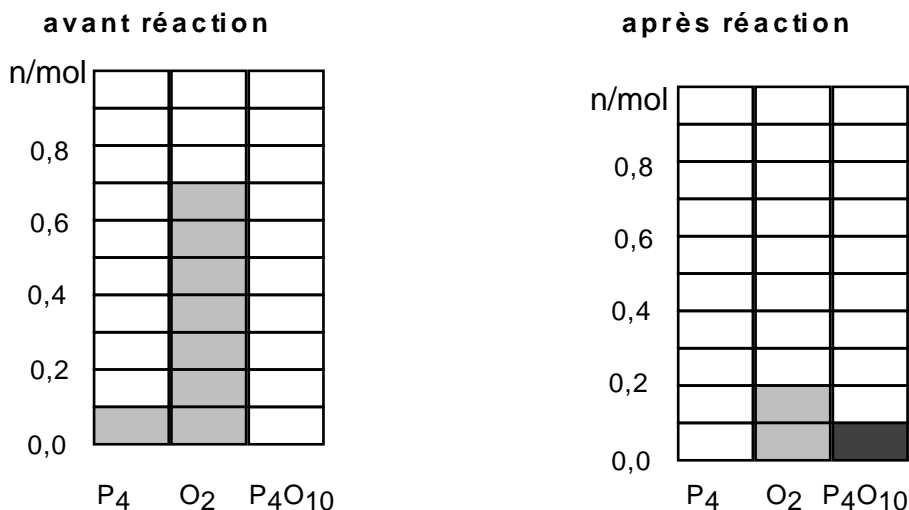
<sup>7</sup> Olympiade nationale de Grèce 2000, partie A

<sup>8</sup> B. Renaud, Un support graphique pour la notion de réaction chimique, Bulletin de l'Union des Physiciens, 94, n° 825, 1109-1121, juin 2000

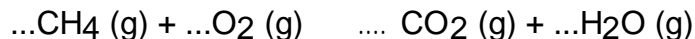
Dans ces diagrammes, l'aire de chaque rectangle est proportionnelle à la quantité de matière de la substance figurant au bas de chaque rectangle. Une même largeur est utilisée pour chaque rectangle.

Ainsi, le tétraphosphore,  $P_4$ , solide réagit avec le dioxygène gazeux,  $O_2$ , pour former du décaoxyde de tétraphosphore,  $P_4O_{10}$ , suivant la réaction:  $P_4 (s) + 5 O_2 (g) \rightarrow P_4O_{10} (s)$

Les deux diagrammes suivants représentent les quantités de matière de  $P_4$ ,  $O_2$  et  $P_4O_{10}$  avant et après réaction. Dans l'exemple figuré, 0,1 mol de  $P_4$  est mise en présence de 0,7 mol d' $O_2$ . Après réaction, il s'est formé 0,1 mol de  $P_4O_{10}$  et il reste 0,2 mol d' $O_2$ .

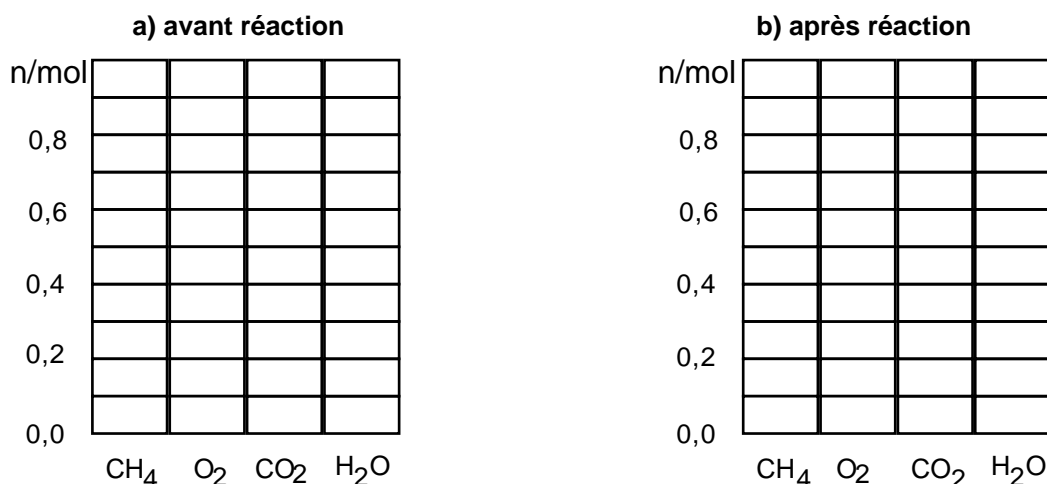


Le méthane et le dioxygène réagissent suivant la réaction (non équilibrée, non pondérée):



On enflamme un mélange contenant 0,3 mol de  $CH_4$  et 0,8 mol d' $O_2$ .

**(8 points) A)** Utilisez les diagrammes ci-après pour représenter les systèmes

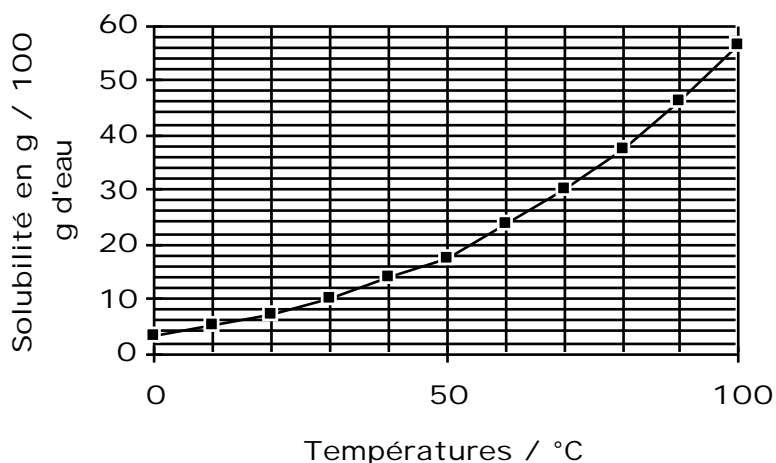


**(2 points) B)** Y a-t-il un réactant (réactif) en excès? Si oui, lequel ?

**QUESTION C 4 (pH)<sup>9</sup> (4 points)**

Considérez la courbe de solubilité (en grammes par 100 grammes d'eau) du chlorate de potassium,  $\text{KClO}_3$ , à différentes températures.

Solubilité du chlorate de potassium en fonction de la température



Une solution contenant 60 g de chlorate de potassium,  $\text{KClO}_3$ , dans 200 grammes d'eau est saturée à la température de:

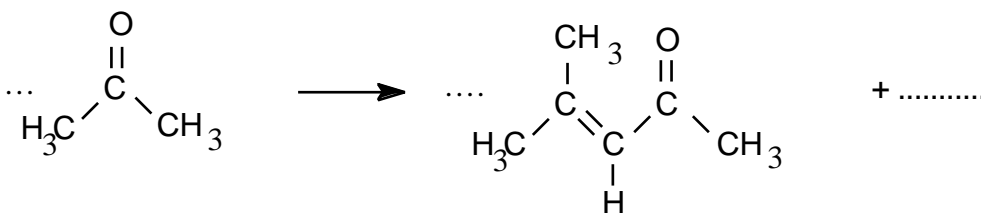
<b>A</b> : 20 °C	<b>B</b> : 35 °C	<b>C</b> : 50 °C	<b>D</b> : 70 °C	<b>E</b> : 80 °C
------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Entourez la bonne réponse

**QUESTION C 5 (4 points)**

Dans une réaction dite de condensation, la réaction de deux molécules organiques simples pour en former une plus complexe s'accompagne de la production d'une petite molécule, souvent inorganique.

Complétez et équilibrez (pondérez) la réaction de condensation ci-dessous:



<sup>9</sup> Olympiade nationale de Grèce 2000, partie A

**QUESTION C 6** (6 points)

Un alcane de formule  $C_5H_{12}$  donne un seul et même dérivé monochloré,  $C_5H_{11}Cl$  par remplacement de n'importe lequel de ses atomes d'hydrogène par un atome de chlore.

(4 points) a) Quelle est la formule développée de cet alcane?

(2 points) b) Nommez cet alcane:

---

**QUESTION C 7** (3 x 2 = 6 points)

a) Les molécules ci-dessous sont-elles identiques ou isomères?



Réponse:

b) Dessinez l'(les) hydrocarbure(s) le(s) plus simple(s) auquel (auxquels) on peut comparer ces molécules à ce point de vue?

c) Nommez-le(s)

---

**QUESTION C 8** (2 x 2 = 4 points)

La température d'ébullition de l'éthanol,  $C_2H_5OH$  (78 °C) est très différente de celle de l'éther diméthylque (méthoxyméthane)  $CH_3OCH_3$  (- 25 °C) bien qu'ils aient la même masse moléculaire.

a) Quelle est l'interaction intermoléculaire qui explique cette différence?

b) Sur cette base, prévoyez-vous pour le butan-1-ol une température d'ébullition

supérieure	égale	inférieure
------------	-------	------------

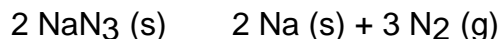
à celle de l'éther diéthylique (éthoxyéthane)?

*Entourez la bonne réponse*

---

**QUESTION C 9** (5 points)

Pour remplir un "air-bag", on peut utiliser la décomposition de l'azoture de sodium,  $\text{NaN}_3$ , solide, ce qui donne lieu à la formation de diazote selon l'équation:



Quelle masse d'azoture de sodium faut-il décomposer pour remplir un ballon de 50,0 litres à la température de 60,0 °C sous une pression de  $2,00 \cdot 10^5$  Pa.

---

**QUESTION C 10**<sup>10</sup> (4 points)

L'eau de mer a la composition suivante:

Type d'ion	Composition massique (en g/L)	Type d'ion	Concentration massique (en g/L)
sodium	10,600	chlorure	19,000
magnésium	1,900	sulfate	2,700
calcium	0,400	bromure	0,065
potassium	0,380	carbonate	0,140

Si on évapore l'eau de mer, quel(s) sel(s) pourrait-on, entre autres, recueillir à l'état solide?

1. NaCl
2.  $\text{MgCl}_2$
3.  $\text{MgSO}_4$
4. KBr
5. Toutes les propositions ci-dessus sont correctes
6. Aucune des propositions ci-dessus n'est correcte.

*Entourez le chiffre correspondant à la bonne réponse*

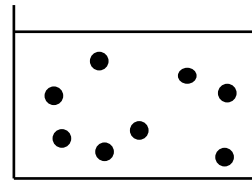
---

<sup>10</sup> Groupe Transition ULg, La dissociation des électrolytes forts en solution aqueuse



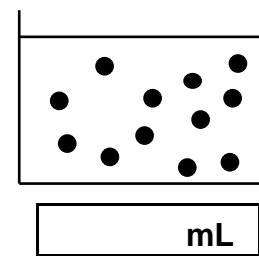
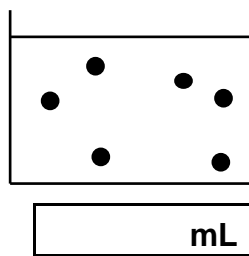
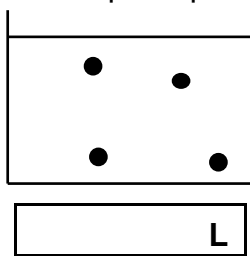
**QUESTION C 11** <sup>11</sup> (3 x 2 = 6 points)

Observez le dessin suivant qui représente une solution A où les molécules dissoutes sont symbolisées par des boules noires. Le volume de la solution est de 0,5 litre.



On veut préparer des solutions de concentration identique à la solution A mais avec un nombre différent de molécules dissoutes.

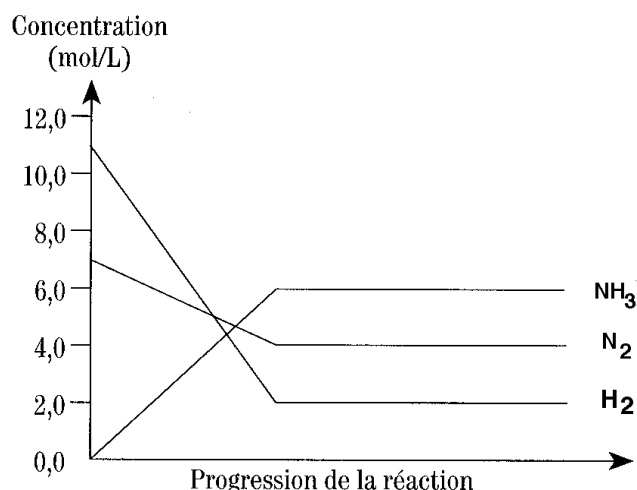
Notez en dessous de chaque récipient figurant ci-après le volume dans lequel les molécules doivent se répartir pour que les trois solutions aient la même concentration.

**QUESTION C 12** <sup>12</sup> (7 points)

L'ammoniac est synthétisé à partir de diazote et de dihydrogène suivant la réaction limitée à un équilibre :



Les variations des concentrations au cours du temps, à la température de l'expérience, sont reprises dans le graphique ci-dessous.



a) Exprimez la constante d'équilibre  $K_c$  de la réaction.

<sup>11</sup> L.Bachan, G. Petit et P. Vanier, Chimie 534, 5e secondaire, Manuel de l'élève, Montréal, Lidec, 1996

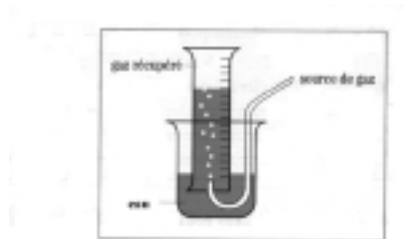
<sup>12</sup> P.Junique, G. Lapointe et P. Valiquette, Objectif, Chimie 534, Cahier d'activités, p. 371, Saint Laurent, Editions du Renouveau pédagogique, 1993

b) Calculez la valeur de la constante d'équilibre  $K_c$  de cette réaction à la même température.

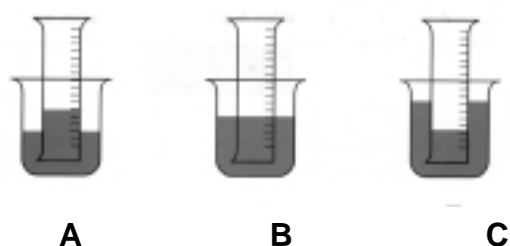
**QUESTION C 13** <sup>13</sup> (4 points)

On recueille, sous eau, dans une éprouvette graduée, un gaz, comme représenté ci-contre.

Pour répondre, complétez le tableau ci-dessous



(2 points) a) Dans les trois montages ci-contre (A, B et C), quel est celui qui représente une situation dans laquelle la pression du gaz est égale à la pression atmosphérique?



(2 x 1 = 2 points) b) Dans les deux autres cas, quelle manipulation faut-il effectuer pour amener la pression du gaz à la pression atmosphérique?

Cochez la bonne case et notez votre réponse

Montage	Le montage dans lequel la pression du gaz est égale à la pression atmosphérique est :	Manipulation à faire pour ramener la pression du gaz à la pression atmosphérique
A		
B		
C		

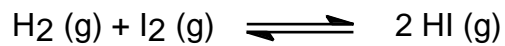
<sup>13</sup> P. Junique, G. Lapointe et P. Valiquette, Objectif, Chimie 534, Cahier d'activités, p. 68, Saint Laurent, Editions du Renouveau pédagogique, 1993

**QUESTION C 14** <sup>14</sup> (4 x 2 = 8 points)

Un mélange de 774 grammes de dihydrogène et de diiode est placé dans un cylindre en acier porté à la température de 440 °C.

n/mol

Les deux substances réagissent suivant l'équation:



Dans le graphique ci-contre, les variations des quantités de matière (nombres de moles) de chacun des trois constituants et du mélange sont portés en fonction du temps.

temps/min

Attribuez à chacun des systèmes la courbe correspondante

1. concentration en I <sub>2</sub> (g)	
2. concentration en H <sub>2</sub> (g)	
3. concentration en HI (g)	
4. mélange de I <sub>2</sub> (g), H <sub>2</sub> (g) et HI (g)	

<sup>14</sup> Inspiré de l'Olympiade nationale de Grèce 2000, partie B.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (25 points) - CHIMIE INORGANIQUE, STœCHIOMÉTRIE<sup>15</sup>

Le manganèse peut former une série de composés dont certains interviennent dans le fonctionnement des piles classiques. L'ion permanganate est un ion d'une couleur violette caractéristique tandis que les solutions aqueuses des sels de manganèse (II) sont d'un rose très pale. Diluées, ces solutions aqueuses sont pratiquement incolores.

a) Notez en dessous de chacun des composés repris ci-dessous les nombres d'oxydation du manganèse:



b) Pour passer de l'ion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> à l'ion Mn<sup>2+</sup>, est-il nécessaire d'utiliser un oxydant ou un réducteur? Justifiez votre réponse au moyen des nombres d'oxydation.

c) Le permanganate de potassium est souvent utilisé en solution aqueuse pour doser certains composés par exemple, certains composés du soufre.

Le tableau ci-dessous donne le classement de deux couples redox.

pouvoir oxydant croissant		MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> (aq)	Mn <sup>2+</sup> (aq)		pouvoir réducteur croissant
		S (solide), H <sup>+</sup> (aq)	H <sub>2</sub> S (aq)		

Écrivez les équations équilibrées (pondérées) correspondant aux demi-réactions et à la réaction globale spontanée qui se produirait lorsque les différentes espèces mentionnées sont en présence.

d) Un échantillon d'eau polluée est analysé dans le but de doser le sulfure d'hydrogène en utilisant une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration connue.

On obtient les résultats suivants:

25,0 mL (cm<sup>3</sup>) d'eau polluée réagissent avec exactement 22,1 mL (cm<sup>3</sup>) de la solution de permanganate de potassium acidifiée contenant 2,52 g de permanganate de potassium par litre de solution.

i) Faites un schéma du montage expérimental que vous utiliseriez pour doser un échantillon de la solution polluée par le sulfure d'hydrogène.

ii) Comment observe-t-on le terme du titrage?

<sup>15</sup> Inspiré du Problème 2 de la Compétition nationale de la 23ème Olympiade autrichienne de Chimie, Landeck, 1997.

iii) Calculez la concentration molaire en disulfure d'hydrogène dans l'eau contaminée.

iv) Quel était le pourcentage en masse de sulfure d'hydrogène dans l'échantillon

(Supposez que la masse volumique de l'eau polluée est la même que celle de l'eau pure).

**PROBLÈME 2 (25 points) - pH<sup>16</sup>**

La qualité de l'eau d'une piscine dépend notamment de son pH qui doit se situer entre 7,0 et 7,6. On trouve dans le commerce des produits qui permettent d'ajuster le pH.

L'étiquette d'un de ces produits indique:

*Granulés de sulfate acide (hydrogénosulfate) de sodium (à 90 % en masse)*

Pour baisser le pH de 0,1 unité, il faut ajouter 500 g de granulés à 50 m<sup>3</sup> d'eau.

L'hydrogénosulfate de sodium (encore appelé sulfate acide de sodium), de formule NaHSO<sub>4</sub>, est un solide ionique qui se dissocie totalement dans l'eau.

On trouve dans les tables les données suivantes:

$$pK_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 2,0 \text{ à } 25 \text{ °C}$$

$$pK_a(\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-) = 15,74 \text{ à } 25 \text{ °C}$$

$$pK_a(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = -1,74 \text{ à } 25 \text{ °C}$$

1. Écrivez l'équation traduisant le phénomène de dissolution de l'hydrogénosulfate dans l'eau pure.
2. a) Écrivez l'équation-bilan correspondant à la réaction des ions hydrogénosulfate avec l'eau.  
b) Précisez les couples acide-base qui interviennent dans cette réaction.  
c) Donnez l'expression et la valeur de la constante de réaction relative à cet équilibre.
3. Un contrôle du pH de l'eau d'une piscine d'un volume de 100 m<sup>3</sup> d'eau montre qu'il est de 7,8. On ajoute alors des granulés à l'eau de la piscine afin d'obtenir un pH rectifié de 7,6.  
a) Calculez la masse d'hydrogénosulfate de sodium qui doit être ajoutée à l'eau de la piscine, suivant les indications de l'étiquette, pour effectuer cette rectification du pH.

<sup>16</sup> Fiches Hatier, Bac TS Chimie

b) Précisez quelle est alors l'espèce chimique prépondérante (dominante) du couple  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$  dans la piscine.

c) Déduisez-en la concentration en ions sulfate dans l'eau de la piscine après rectification du pH en supposant qu'il n'y avait pas d'espèces appartenant au couple  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$  avant l'addition des granulés.

4. On veut vérifier que les granulés contiennent bien 90 % en masse d'hydrogénosulfate de sodium. Pour cela, on dissout une masse  $m_1 = 1,00$  g de granulés dans 100 mL d'eau déminéralisée. On obtient une solution S.

On prélève un volume  $V_A = 20,0$  mL de la solution S que l'on titre, en présence d'un indicateur coloré de pH, avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de  $0,100$  mol/L. Le titrage nécessite un volume de  $15,0$  mL de la solution d'hydroxyde de sodium.

a) Représentez le dispositif expérimental du titrage sous la forme d'un schéma annoté.

b) Écrivez l'équation-bilan de la réaction qui a lieu au cours du titrage. Montrez que la réaction est totale.

c) Calculez la quantité de matière  $n_A$  d'hydrogénosulfate de sodium contenue dans le volume  $V_A$  de la solution S.

d) Calculez le pourcentage en masse d'hydrogénosulfate de sodium présent dans les granulés. L'étiquetage est-il correct?

**PROBLÈME 3<sup>17</sup> (20 points) - PRÉCIPITATION, STOECHIOMÉTRIE, pH**

Certains gisements pétrolifères contiennent des ions iodures.

Ainsi, un échantillon de pétrole s'est avéré contenir 6,50 mg d'ions iodures par litre.

On extrait les ions iodure en agitant un volume " V " de l'échantillon de pétrole avec un même volume " V " d'eau déminéralisée (on considère que tous les ions iodure passent dans la phase aqueuse).

On mélange ce volume " V " d'eau avec un même volume " V " d'une solution contenant à la fois  $1,00 \times 10^{-3}$  mol/L d'ions Pb (II) et  $1,00 \times 10^{-3}$  mol/L d'ions Ag(I).

Déterminez s'il y aura précipitation ou non des ions métalliques sous forme d'iodure dans ces conditions.

Explicitez votre raisonnement.

Les valeurs des produits de solubilité sont:

K<sub>PS</sub> (AgI) :  $8,30 \times 10^{-17}$

K<sub>PS</sub> (PbI<sub>2</sub>) :  $7,10 \times 10^{-9}$

---

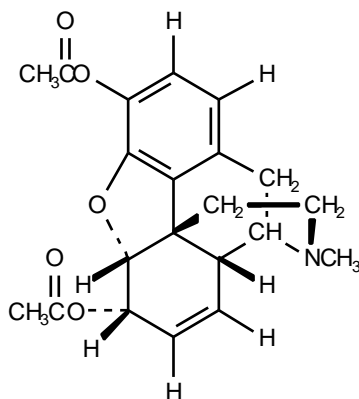
<sup>17</sup> adapté de Mc QUARRIE et ROCK, Chimie générale, 3ème édition, problème 20.98 p. 747, Bruxelles, De Boeck Wesmael, 1992



**PROBLÈME 4 (30 points) CHIMIE ORGANIQUE**

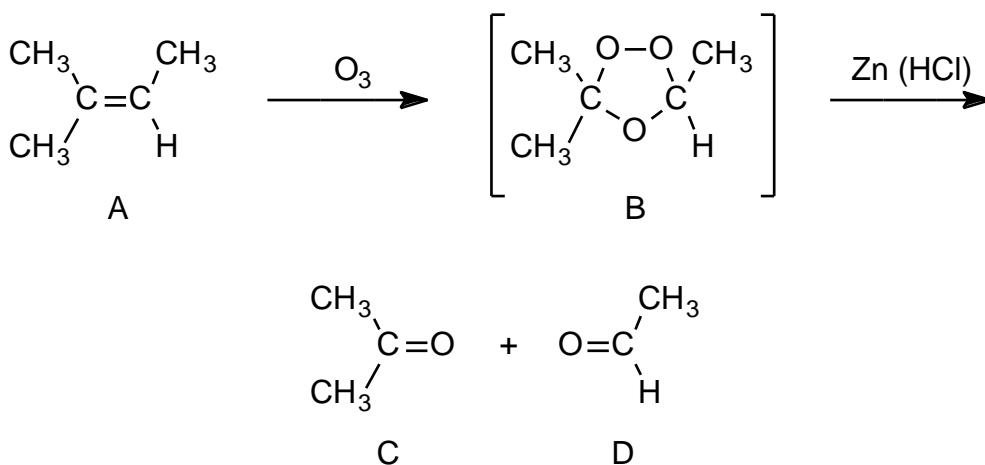
1. Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans l'héroïne?

Entourez-les et donnez leur nom



Héroïne

2. L'ozone,  $O_3$ , est une molécule coudée qui réagit aisément avec le composé A pour donner l'intermédiaire B. Ce dernier est ensuite réduit par le zinc en milieu acide pour donner les produits C et D.



a. Représentez l'ozone selon les conventions de Lewis.

b. Quel est le nom de la molécule A

c. Quelle est la fonction caractéristique de la molécule C?

d. Quelle est la fonction caractéristique de la molécule D?

e. Équilibrez la réaction qui permet de passer de l'intermédiaire B aux produits C et D.

3. Représentez 5 hydrocarbures cycliques isomères de formule moléculaire  $C_5H_{10}$ .

# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2001

## RÉPONSES ET COTATIONS

### PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Total des points : 100

#### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

#### QUESTION A1 (REDOX) (10 points)

Dans la pile lithium/chromate d'argent, (*Entourez la bonne réponse ou notez la réponse*)

(1 point) a) Le nombre d'oxydation du chrome dans est  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  est

+ VI

(1 point) b) Le lithium métallique subit une réaction d'

oxydation

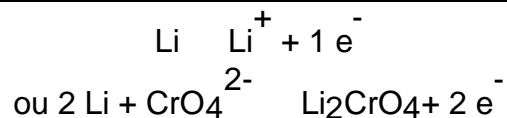
(1 point) c) La formule chimique de l'oxydant est:

$\text{Ag}^+$

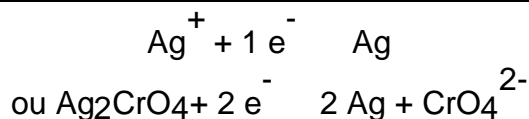
(1 point) d) La formule chimique du réducteur est:

Li

(1 point) e) La demi-équation d'oxydation est:



(1 point) f) La demi-équation de réduction est:



(2 points) L'équation bilan correspondant à la réaction globale peut s'écrire:



(1 point) g) Les électrons vont du compartiment contenant  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  vers le lithium métallique

FAUX

(1 point) h) Les ions  $\text{CrO}_4^{2-}$  vont du compartiment contenant  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  vers le lithium métallique

VRAI

#### QUESTION A2 (REDOX) (10 points)

a) Les nombres d'oxydation de l'élément azote dans les espèces chimiques rencontrées sont:

**Accepter les chiffres romains**

(0.5 point)  $\text{N}_2$  (g)

0

(0.5 point)  $\text{NH}_3$  (g)

-III

(0.5 point)  $\text{NO}$  (g)

II

(0.5 point)  $\text{NO}_2$  (g)

IV

(0.5 point)  $\text{HNO}_3$  (aq)

V

(1 point)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s)

-III      V

(0.25 x 6 = 1,5 point) b) Classez les espèces par nombre d'oxydation décroissant:

$\text{HNO}_3$  et  $\text{NO}_3^-$

$\text{NO}_2$

$\text{NO}$

$\text{N}_2$

$\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$

**Accorder 1,5 point si l'élève a indiqué 2 espèces dans un des deux cas ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{NO}_3^-$ ) ou ( $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$ ); 0 point si confusion entre croissant et décroissant.**

(2 points) c) L'équation 2) pondérée est:



accepter aussi 2  $\text{NH}_3$  et 5/2  $\text{O}_2$

d) Dans chacune des réactions 1 à 6, l'élément azote est:

(0,5 point) 1)  $\text{N}_2$  (g) + 3  $\text{H}_2$ (g) → 2  $\text{NH}_3$  (g)

réduit		
--------	--	--

(0,5 point) 2) ....  $\text{NH}_3$  (g) + ....  $\text{O}_2$  (g)  
.....  $\text{NO}$  (g)+ .....  $\text{H}_2\text{O}$  (g)

	oxydé	
--	-------	--

(0,5 point) 3) 2  $\text{NO}$  (g) +  $\text{O}_2$  (g) → 2  $\text{NO}_2$  (g)

	oxydé	
--	-------	--

(0,5 point si les 2 réponses sont données)



réduit	oxydé	
--------	-------	--

(0,5 point) 5)  $\text{NH}_3$  (g) +  $\text{HNO}_3$  (aq) →  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (aq)

		pas rédox
--	--	-----------

(0,5 point) 6)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (aq)  $\xrightarrow{\text{évaporation}}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (s)

		pas rédox
--	--	-----------

## QUESTIONNAIRE B = choix "pH"

### QUESTION B1 (pH) (5 points)

Les paires de solutions aqueuses qui constituent solutions tampons sont:

				E) 2 et 3		
--	--	--	--	-----------	--	--

### QUESTION B2 (pH) (6 points)

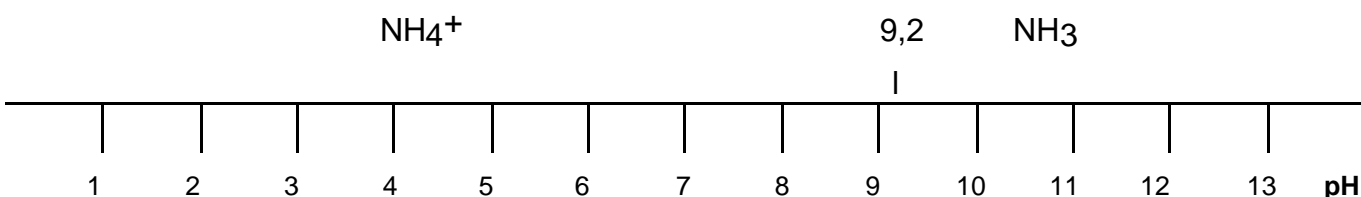
A pH = 10,5,

a) L'espèce majoritaire du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  dans cette solution est  $\text{NH}_3$ .

b) Le rapport  $\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$  dans cette solution est égal à :

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{10^{-10,5}}{10^{-9,2}} = 10^{-1,3} = 0,050$$

c) Sur l'axe horizontal ci-dessous gradué en unités de pH, on a reporté la valeur du  $\text{p}K_a$  et le domaine de prépondérance des espèces  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$ .



### QUESTION B3 (pH) (5 points)

Pour chaque solution 1 à 5, les valeurs correctes du pH sont:

solution 1	solution 2	solution 3	solution 4	solution 5
pH = 11	pH = 4,75	pH = 4,0	pH = 7,0	pH = 8,4

### QUESTION B4 (pH) (4 points)

Parmi les espèces  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , l'acide le plus fort est :

D.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

### QUESTION C 1 (4 points)

On observera la formation d'un précipité dans le cas

		<b>D: 4</b>	
--	--	-------------	--

### QUESTION C 2 (3 x 2 = 6 points)

Les concentrations molaires des différents ions dans la solution obtenue sont:

	c (Na <sup>+</sup> )/mol.L <sup>-1</sup>	c (Mg <sup>2+</sup> )/mol.L <sup>-1</sup>	c (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )/mol.L <sup>-1</sup>
B	0,050	0,10	0,25

### QUESTION C 3 (10 points)

Le méthane et le dioxygène réagissent suivant la réaction :



(A) En mettant en présence 0,3 mol de CH<sub>4</sub> et 0,8 mol d'O<sub>2</sub>, on a

**(2 x 1 = 2 points)** a) avant réaction

n/mol				
0,8				
0,6				
0,4				
0,2				
0,0				
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O

**(4 x 1,5 = 6 points)** b) après réaction

n/mol				
0,8				
0,6				
0,4				
0,2				
0,0				
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O

**(2 points)** B) Il y a un réactant (réactif) en excès: O<sub>2</sub>.

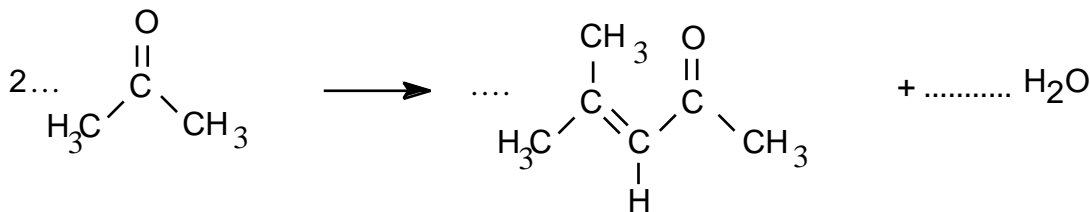
### QUESTION C 4 (4 points)

Une solution contenant 60 g de chlorate de potassium, KClO<sub>3</sub>, dans 200 grammes d'eau est saturée à la température de:

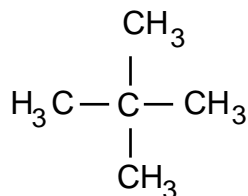
		<b>D: 70 °C</b>	
--	--	-----------------	--

**QUESTION C 5 (4 points)**

La réaction de condensation équilibrée (pondérée) est :

**QUESTION C 6 (6 points)**

(4 points) a) La formule développée du dérivé monochloré,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$  est:



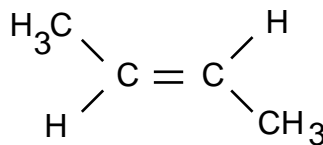
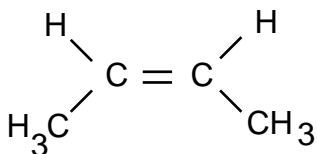
(2 points) Il s'agit du 2,2-diméthylpropane.

---

**QUESTION C 7 (3 x 2 = 6 points)**

(2 points) a) Les molécules représentées sont des isomères (*cis/trans* ou *Z/E*).

(2 points) b) Les formules des hydrocarbures les plus simples auxquels on peut comparer ces molécules sont:



(2 points) c) *cis* (ou *Z*)-but-2-ène

*trans* (ou *E*)-but-2-ène

---

**QUESTION C 8 (2 x 2 = 4 points)**

a) C'est la formation de liaisons hydrogène qui explique la différence entre les températures d'ébullition de l'éthanol et de l'éther diméthylique (méthoxyméthane).

b) Sur cette base, le butan-1-ol aura une température d'ébullition

supérieure		
------------	--	--

à celle de l'éther diéthylique (éthoxyéthane)?

**QUESTION C 9 (5 points)**

La masse d'azoture de sodium qu'il faut-il décomposer pour remplir un ballon de 50,0 litres à la température de 60,0 °C à la pression de  $2,00 \cdot 10^5$  Pa est égale à :

$$m = \frac{2 \times P(N_2) \times V(N_2) \times M(NaN_3)}{3RT} = \frac{2 \times 2,00 \cdot 10^5 \text{ Pa} \times 50,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \times 65,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (NaN_3)}{3 \times 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (333,15) \text{ K}} = 156,5 \text{ g}$$

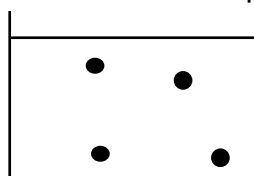
ou 156 g en tenant compte des chiffres significatifs

**QUESTION C 10 (4 points)**

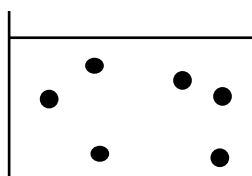
5. Toutes les propositions ci-dessus sont correctes

**QUESTION C 11 (3 x 2 = 6 points)**

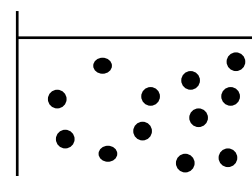
Les volumes dans lesquels les molécules doivent se répartir sont :



0,25 L



375 mL



750 mL

**QUESTION C 12 (7 points)**

(2 points) a)  $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]}$

(3 x 1 point pour l'indication des concentrations et 2 points pour le calcul de  $K_c$ )

b)  $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]} = \frac{(6,0)^2}{(2,0)^3 \times 4,0} = 1,125$  ou 1,1 en tenant compte des chiffres significatifs.

Les unités ne sont pas requises.



---

**QUESTION C 13** (4 points)

2 points

2 x 1 point

Montage	Le montage dans lequel la pression du gaz est égale à la pression atmosphérique est :	Manipulation à faire pour ramener la pression du gaz à la pression atmosphérique
A		ajouter de l'eau (enfoncer l'éprouvette)
B	X	
C		relever l'éprouvette (ou retirer de l'eau)

---

**QUESTION C 14** (4 x 2 = 8 points)

1. concentration en $I_2$ (g)	courbe <b>D</b>
2. concentration en $H_2$ (g)	courbe <b>C</b>
3. concentration en HI (g)	courbe <b>B</b>
4. mélange de $I_2$ (g), $H_2$ (g) et HI (g)	courbe <b>A</b>

N.B. Pour obtenir un mélange de 774 g il faut utiliser 3 mol de  $I_2$  et 6 mol de  $H_2$

---

## DEUXIÈME ÉPREUVE : PROBLÈMES

Total des points: 100

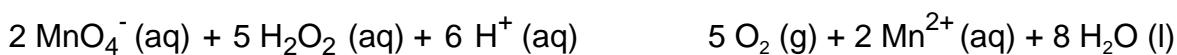
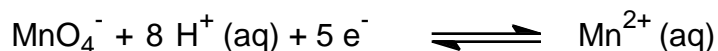
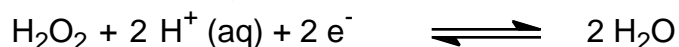
### PROBLÈME 1 (25 points) - CHIMIE INORGANIQUE, STœCHIMÉTRIE

(2 points) a) Les nombres d'oxydation du manganèse sont :

Mn	MnSO <sub>4</sub>	MnO(OH)	MnO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>
0	II	III	IV	VI	VII

(1 point) b) Pour passer de l'ion MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> à l'ion Mn<sup>2+</sup>, il faut utiliser un réducteur car le manganèse qui passe du nombre d'oxydation VII à II doit être réduit.

(6x1,5 points) c) Les équations équilibrées (pondérées) correspondant aux demi-réactions et aux réactions globales spontanées sont :



(3 points) d) Le schéma du montage expérimental pour doser l'échantillon de l'eau oxygénée à analyser est :

Burette graduée avec la solution de KMnO<sub>4</sub>

Erlenmeyer avec la solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à titrer  
Barreau magnétique  
Agitateur magnétique



(2 points) e) Le terme du titrage s'observe quand la solution incolore dans l'erlenmeyer devient légèrement violette.

**(4 points)** f) La concentration molaire en peroxyde d'hydrogène est égale à

$$\frac{45,2 \text{ mL} \times 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{5}{2} \times \frac{250 \text{ mL}}{25,0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{25,0 \text{ mL}} = 0,904 \text{ mol.L}^{-1}$$

**(2 points)** g) La concentration massique en peroxyde d'hydrogène est égale à :  
 $0,904 \text{ mol.L}^{-1} \times 34,02 \text{ g.mol}^{-1} = 30,75 \text{ g/L}$ .

**(2 points)** h) Le volume de dioxygène dégagé si on décompose 1,00 litre de cette eau oxygénée peut être calculé comme suit :



1 litre d'eau oxygénée donne donc  $0,904/2 = 0,452 \text{ mol d'O}_2$

soit  $0,452 \text{ mol} \times 22,4 = 10,124 \text{ litres d'O}_2$  ou  $10,1 \text{ L}$  en tenant compte des chiffres significatifs.

Le pharmacien n'a pas été trompé sur la marchandise fournie.

## PROBLÈME 2 (25 points) - pH

**(1 points)** 1.  $\text{NaHSO}_4 (\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq})$

**(1 points)** 2. a)  $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

**(2 points)** b) Les couples acide/base sont :  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

**(3 points)** c)  $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-4}$

3. **(2 points)** a) Masse des granulés :  $\frac{500 \text{ g}}{50 \text{ m}^3} \times 100 \text{ m}^3 \times \frac{7,8 - 7,6}{0,1} = 2000 \text{ g}$

Masse de  $\text{NaHSO}_4$  :  $2000 \times \frac{90}{100} = 1800 \text{ g}$ .

**(2 points)** b) À  $\text{pH} = 7,6$  ce sont les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  qui dominent. En effet, à  $\text{pH} = 7,6$ ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \text{ d'où } K_a = 1,0 \cdot 10^{-2} = \frac{2,5 \cdot 10^{-8} [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-8}} [\text{HSO}_4^-] = 4,0 \cdot 10^5 [\text{HSO}_4^-]$$

**(2 points)** c) Quantité de matière de  $\text{NaHSO}_4$  ajouté :  $= \frac{1800 \text{ g}}{120,07 \text{ g.mol}^{-1}} = 14,99 \text{ mol}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = \frac{14,99 \text{ mol}}{100 \text{ m}^3 \cdot 10^3 \text{ L.m}^{-3}} = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme vu en 3b, ce sont les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  qui prédominent et on peut écrire :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

(3 points) 4 a)

Burette avec la solution titrée de NaOH (aq)

Erlenmeyer avec NaHSO<sub>4</sub> à titrer  
Barreau magnétique  
Agitateur magnétique



(3 points) 4 b)  $\text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HSO}_4^-][\text{OH}^-]} ; \text{ en multipliant chaque}$$

membre par  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , on a :

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HSO}_4^-][\text{OH}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a(\text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{H}_2\text{O})}$$

$$K = 1,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{1}{10^{-15,74}} = 5,6 \cdot 10^{13} ; K \text{ étant très grand, la réaction est bien complète.}$$

(3 points) 4 c).  $n_A = 0,100 \times 0,0150 = 1,50 \cdot 10^{-3}$  mol de NaHSO<sub>4</sub> dans V<sub>A</sub> mL de la solution S.

(3 points) 4 d) Masse de NaHSO<sub>4</sub> dans 1 g de granulés :

$$1,50 \cdot 10^{-3} \times \frac{100}{20} \times 120,07 = 0,900 \text{ ; soit } \frac{0,900 \text{ g}}{1,00 \text{ g}} \times 100 = 9,00 \% \text{ l'étiquetage est}$$

correct.

### PROBLÈME 3 (20 points) - PRÉCIPITATION, STœCHIMÉTRIE, pH

(2 points) Concentration en ions iodure dans le pétrole :

$$[\text{I}^-] = \frac{6,50 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}}{126,90 \text{ g.mol}^{-1}} = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Comme tous les ions iodure passent dans la solution aqueuse :

$$[\text{I}^-](\text{solution aqueuse}) = 5,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Après mélange d'un volume V de cette solution avec un même volume de la solution contenant les ions Pb<sup>2+</sup> et Ag<sup>+</sup>, on a :

$$(2 \text{ points}) [\text{I}^-] = \frac{5,12 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}{2}$$

$$(2 \text{ points}) [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}{2}$$

$$(2 \text{ points}) [\text{Ag}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}{2}.$$

D'où :

$$(6 \text{ points}) a) [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = \frac{1,00 \cdot 10^{-3}}{2} \times \left(\frac{5,12 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 = 3,28 \cdot 10^{-13} \text{ (mol/L)}^3$$

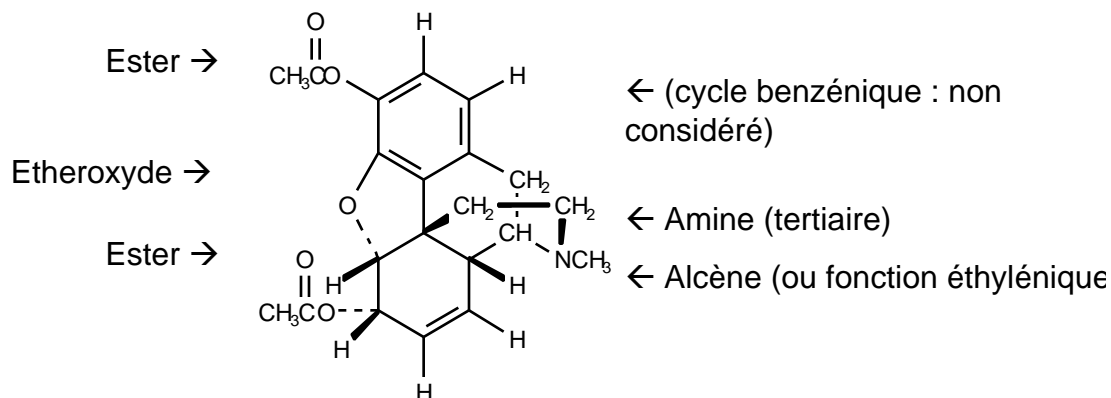
$3,28 \cdot 10^{-13}$  étant inférieur à  $K_{PS}(\text{PbI}_2) = 7,10 \cdot 10^{-9}$ , PbI<sub>2</sub> ne précipitera pas.

(6 points) b)  $[Ag^+][I^-] = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{2} \times \left(\frac{5,12 \cdot 10^{-5}}{2}\right) = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ (mol / L}^3\text{)}$

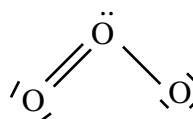
$1,28 \cdot 10^{-8}$  étant supérieur à  $K_{PS}(\text{AgI}) = 8,30 \cdot 10^{-17}$ , AgI précipitera.

### PROBLÈME 4 (30 points) CHIMIE ORGANIQUE

(5 x 1 point) 1. Les fonctions dans la molécule d'héroïne sont :



(2 points) 2.a) La formule de Lewis de l'ozone est :

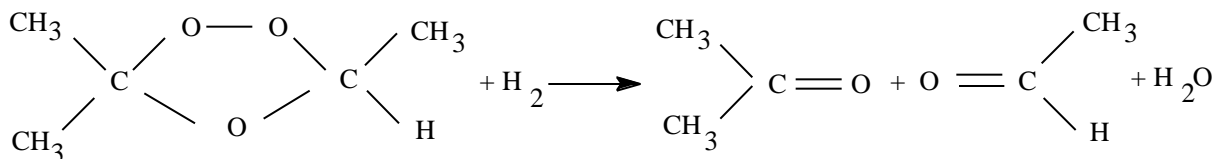


(2 points) b) Le nom de la molécule A est cis-2-méthylbut-2-ène  
ou Z-2-méthylbut-2-ène.

(3 points) c) C est une cétone.

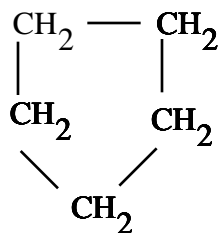
(3 points) d) D est un aldéhyde

(4 points) e)

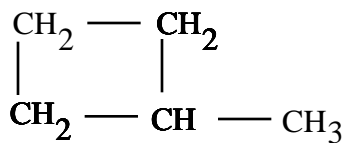


On peut aussi remplacer  $+ \text{H}_2$  par  $\text{Zn} + 2 \text{HCl}$   $\text{Zn} + 2 \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ .

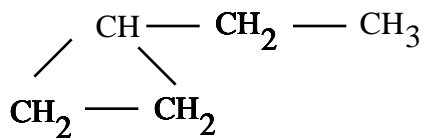
(10 points) 3.



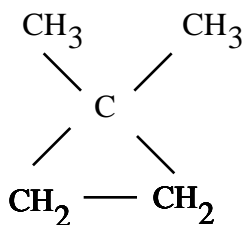
Cyclopentane



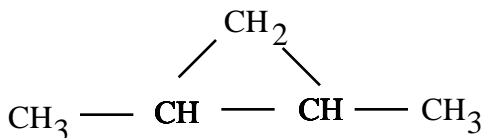
méthylcyclobutane



éthylcyclopropane



1,1-diméthylcyclopropane



1,2-diméthylcyclopropane

et pour ce dernier composé, on peut encore distinguer les isomères Z et E.



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2002<sup>1</sup>

par R. CAHAY, A. CORNELIS, A. DEMONCEAU, V. FRANCAERT, J. FURNEMONT, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, G. KROONEN-JENNES, L. MERCINY, R. MOUTON-LEJEUNE.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Les élèves pouvaient choisir entre le questionnaire **A** (oxydoréduction) et le questionnaire **B** (pH) mais vous devaient répondre obligatoirement au questionnaire **C** comportant 12 questions et ils disposaient de 1 h 40. L'épreuve était cotée sur 100 points.

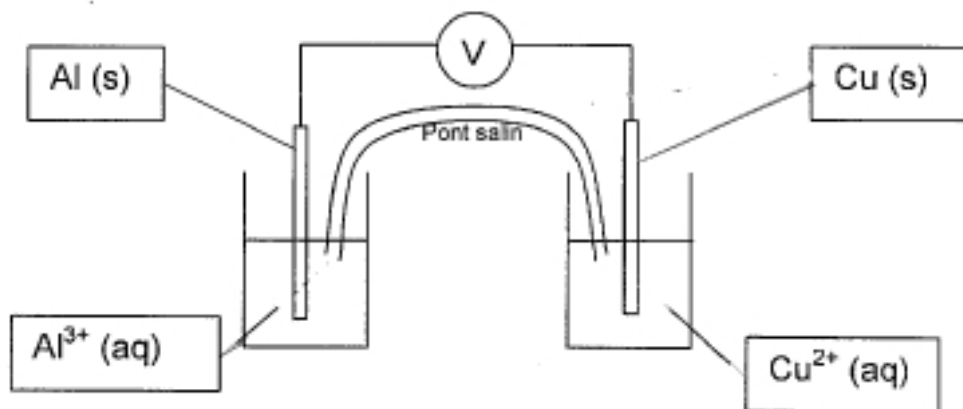
### QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

#### QUESTION A1 (REDOX)<sup>2</sup> (4x1,5 = 6 points)

Dans les tables à la disposition des chimistes, on trouve le classement des couples oxydo-réducteurs  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$  et  $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$ .

	forme oxydée	forme réduite	
pouvoir oxydant croissant	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Cu}(\text{s})$	pouvoir réducteur croissant
	$\text{Al}^{3+}(\text{aq})$	$\text{Al}(\text{s})$	

On réalise une pile du type Daniell comme suit :



Il faut rendre à chaque substance sa fonction :

1. $\text{Cu}(\text{s})$	a) Oxydant
2. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	b) Donneur d'électrons

<sup>1</sup> Avec le soutien de la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon-Rupel ; Les Editions De Boeck , Larcier, Tondeur ;Walchim ; Bruchim ; BBL,La Société Royale de Chimie.

<sup>2</sup> P. ARNOULD, J. FURNEMONT et P. COLLETTE, Tests d'évaluation de chimie, 4-5-6 G, AGERS-CAF, 2001 (réf : D/0937/2001/34)

3. Al (s)	c) Electrode positive (cathode)
4. Al <sup>3+</sup> (aq)	d) Aucune des fonctions précédentes

(4 x 1,5 point) Noter les réponses	1 et ...	2 et ...	3 et ...	4 et ...
------------------------------------	----------	----------	----------	----------

**QUESTION A2 (REDOX)<sup>1</sup> (6 points)**

Lors d'une dismutation, une même entité chimique joue simultanément le rôle d'oxydant et de réducteur. Ainsi, en milieu aqueux acidifié par l'acide sulfurique, les ions nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) se transforment en ions nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et on observe simultanément un dégagement de monoxyde d'azote (NO).

a) Écrire les deux demi-équations des réactions qui interviennent dans ce phénomène.

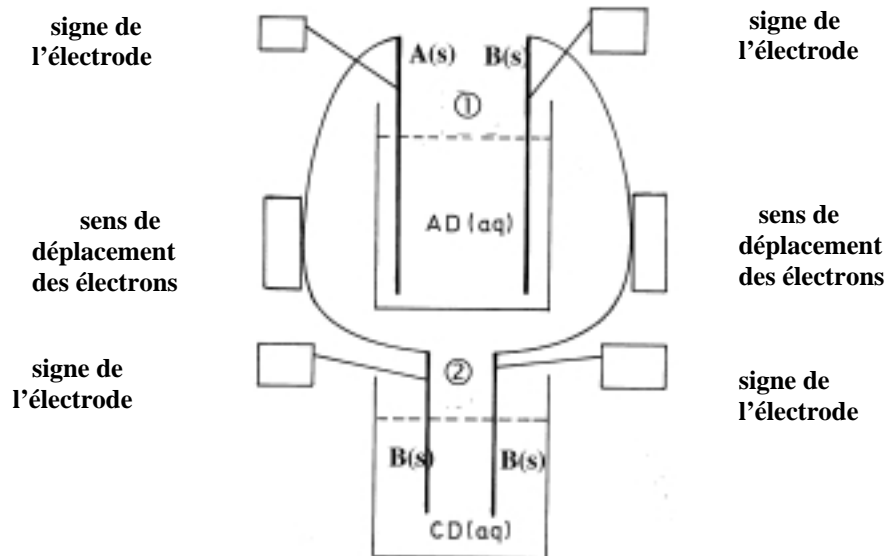
) Oxydation :

) Réduction :

b) Établir l'équation-bilan sous forme ionique :

**QUESTION A3 (REDOX)<sup>3</sup> (8 points)**

Soit le circuit fermé suivant :



La pile ① alimente un électrolyseur ② .

La pile ① est constituée de 2 métaux A(s) et B(s) plongeant dans une solution aqueuse d'un électrolyte AD.

L'électrolyseur ② est constitué de 2 électrodes B(s) plongeant dans une solution aqueuse d'un électrolyte CD.

<sup>3</sup> Ulg, Recherche FRSFC-IM, LEM



Dans la solution aqueuse de la pile, la concentration en ions  $A^+$  (aq) augmente après quelques instants de fonctionnement.

(4x0,5 = 2 points) a) Indiquer sur les schémas ① et ② le signe des électrodes.

(2x1 = 2 points) b) Indiquer le sens de déplacement des électrons dans les deux cases prévues à cet effet.

(1 point) c) Dans la pile ①, un phénomène d'oxydation a lieu à l'électrode

A	B
---	---

(1 point) d) Cette électrode joue le rôle d'électrode

positive	négative
----------	----------

(2 points) e) Dans la pile ①, les ions négatifs se déplacent

- ) dans la solution, de la borne **A** à la borne **B**
- ) dans la solution, de la borne **B** à la borne **A**
- ) dans les fils, de la borne **A** à la borne **B**
- ) dans les fils, de la borne **B** à la borne **A**.

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

---

## QUESTIONNAIRE B = choix "pH"

### QUESTION B (pH)

(20 points)

La réaction entre l'acide méthanoïque,  $HCOOH$ , et l'hydroxyde de potassium,  $KOH$ , peut être considérée comme quantitative (complète) et instantanée. La constante d'acidité  $K_a$  de l'acide méthanoïque est égale à  $1,8 \times 10^{-4}$  (mol/L).

(2x1 = 2 points) a) Écrire et équilibrer les équations ionique et moléculaire de la réaction.

b) A l'aide d'une pipette jaugée, on prélève 50,0 mL ( $cm^3$ ) d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration  $c = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) que l'on introduit dans un becher.

A l'aide d'un pH-mètre, on mesure le **pH exact** de la solution.

(4x1 = 4 points) Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? *Entourer la bonne réponse.*

) Le becher dans lequel on introduit les 50,0 mL ( $cm^3$ ) de la solution d'acide méthanoïque doit être sec.

) Avant de plonger l'électrode du pH-mètre dans la solution aqueuse d'acide méthanoïque, il faut la rincer à l'eau distillée.

) On ne doit pas « souffler » la dernière goutte contenue dans la pipette.

) L'addition de 50,0 mL ( $cm^3$ ) d'eau à la solution contenue dans le becher entraîne une augmentation du pH de la solution.

VRAI	FAUX
VRAI	FAUX
VRAI	FAUX
VRAI	FAUX

**(2 points)** c) Parmi les valeurs suivantes, celle qui correspond le mieux à l'indication fournie par le pH-mètre est :

1,7	2,0	2,2	2,7
-----	-----	-----	-----

*Entourer la bonne réponse*

**(3 points)** d) On ajoute 10,0 mL ( $\text{cm}^3$ ) d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration  $c = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) aux 50,0 mL ( $\text{cm}^3$ ) de la solution aqueuse d'acide méthanoïque,  $c = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Après réaction, citer les espèces présentes dans la solution :

**(2 points)** e) Le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration  $c = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) à ajouter aux 50,0 mL ( $\text{cm}^3$ ) de la solution d'acide méthanoïque,  $c = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ), pour atteindre l'équivalence au terme du titrage est de :

40,0 mL ( $\text{cm}^3$ )	62,5 mL ( $\text{cm}^3$ )	50,0 mL ( $\text{cm}^3$ )	41,0 mL ( $\text{cm}^3$ )
---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

*Entourer la bonne réponse.*

f) Au point d'équivalence du titrage,

- (1 point)** A) Le pH de la solution contenue dans le becher est :
- a) égal à 7,0
  - b) supérieur à 7,0
  - c) inférieur à 7,0.

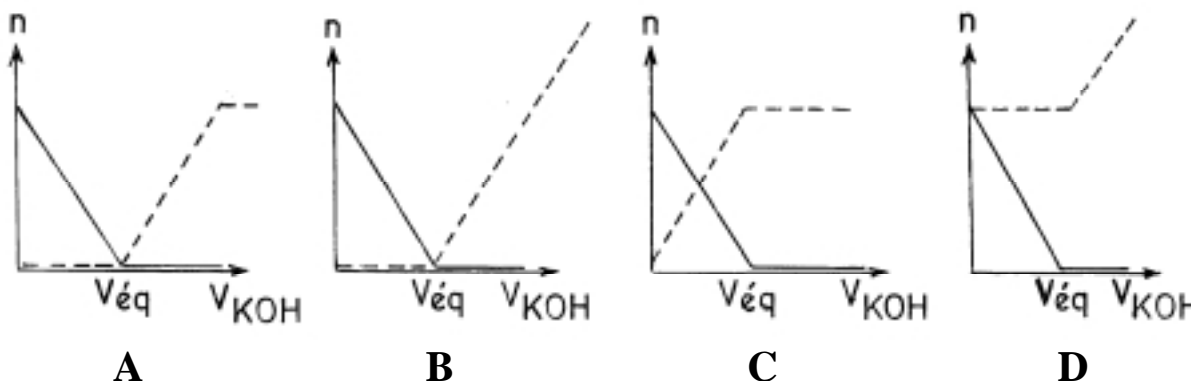
*Entourer la bonne réponse.*

**(1 point)** B) l'addition de 25,0 mL ( $\text{cm}^3$ ) d'eau à la solution du becher :

- a) entraîne une augmentation du pH de la solution ;
- b) entraîne une diminution du pH de la solution
- c) n'entraîne pas de variation sensible du pH de la solution.

*Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse.*

**(3 points)** g) Parmi les graphiques suivants **A, B, C** et **D**, quel est celui qui représente le mieux l'évolution de la quantité de matière (nombre de moles) d'acide méthanoïque et de la quantité de matière (nombre de moles) de sa base conjuguée en fonction du volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ajouté ?



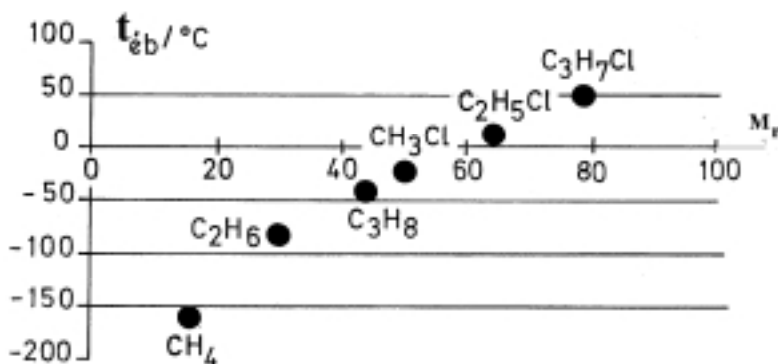
Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse.

(2 points) h) Sur le graphique choisi, indiquer par le chiffre ① la courbe représentant l'évolution de la quantité de matière (nombre de moles) d'acide méthanoïque et par le chiffre ② la courbe représentant l'évolution de la quantité de matière (nombre de moles) de sa base conjuguée.

### QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

#### QUESTION C1<sup>4</sup> (5 x 1 = 5 points)

Dans le graphique ci-après, les températures d'ébullition ( $t_{eb}$ ) de différents composés organiques sont classées en fonction de la masse moléculaire relative ( $M_r$ ) de ces composés.



Température d'ébullition ( $t_{eb}$ ) de différents composés en fonction de leur masse moléculaire relative ( $M_r$ )

Pour chacune des propositions suivantes, indiquer si elle est vraie ou fausse. Entourer la bonne réponse

a) La température d'ébullition d'un alcane diminue quand la masse moléculaire relative $M_r$ augmente.	VRAI	FAUX
b) Pour un même nombre d'atomes de carbone, le chlorodérivé a une température d'ébullition supérieure à celle de l'alcane correspondant	VRAI	FAUX
c) Tous les halogénoalcane cités sont liquides à 0 °C.	VRAI	FAUX
d) Les trois alcanes mentionnés ci-dessus sont gazeux à température ordinaire.	VRAI	FAUX
e) L'existence de ponts « hydrogène » entre les molécules de chlorodérivés peut expliquer leurs températures d'ébullition supérieures à celles des alcanes correspondants.	VRAI	FAUX

#### QUESTION C2 (5 points)

Parmi les hydrocarbures suivants : 2,3-diméthylpent-2-ène,  
diméthylpropane,

<sup>4</sup> P. ARNOULD, J. FURNEMONT et P. COLLETTE, Tests d'évaluation de chimie, 4-5-6 G, AGERS-CAF, 2001 (réf : D/0937/2001/34)

3,3-diméthylcyclopentène,  
4-méthylpent-2-ène,  
3-éthyl-4-méthylpent-1-ène  
et 2-méthylpent-2-ène,

trouver l'hydrocarbure correspondant aux critères suivants :

- appartient à la famille des alcènes ;
- n'est pas cyclique ;
- est un isomère de constitution du 2-éthylbut-1-ène ;
- ne possède pas d'isomères cis-trans (Z-E).

Noter les réponses ci-après :

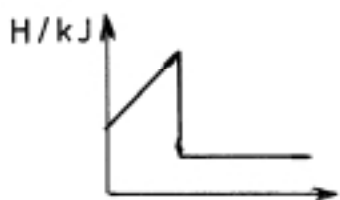
Nom :

Formule semi-développée :

---

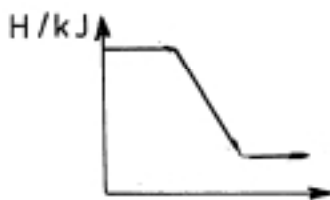
**QUESTION C3<sup>5</sup>** (5 points)

Parmi les graphiques **A**, **B** et **C** proposés ci-après, identifier celui qui représente le diagramme enthalpique correspondant à une réaction explosive.



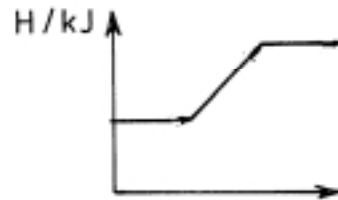
degré d'avancement  
de la réaction

**A**



degré d'avancement  
de la réaction

**B**



degré d'avancement  
de la réaction

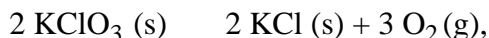
**C**

Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse.

---

**QUESTION C4<sup>6</sup>** (5 points)

Lors de la décomposition thermique d'une certaine masse de chlorate de potassium,  $\text{KClO}_3$  (s), suivant l'équation correspondant à la réaction :



il y a production de 12,6 mol de dioxygène gazeux.

Quelle quantité de matière (nombre de moles) de KCl sera produite ?

- |             |             |             |             |                            |
|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|
| a) 4,20 mol | b) 8,40 mol | c) 18,9 mol | d) 25,2 mol | e) aucune de ces réponses. |
|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|

Entourer la bonne réponse

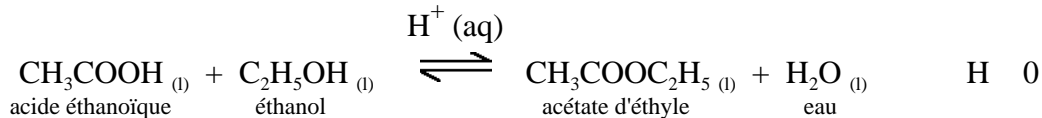
---

<sup>5</sup> P. ARNOULD, J. FURNEMONT et P. COLLETTE, Tests d'évaluation de chimie, 4-5-6 G, AGERS-CAF, 2001 (réf : D/0937/2001/34)

<sup>6</sup> Baccalauréat International, Chemistry Standard Level,

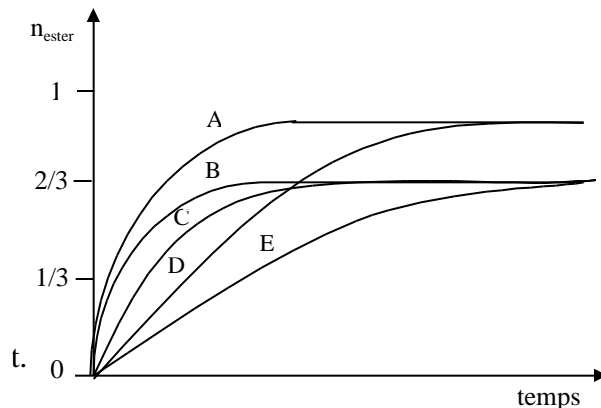
**QUESTION C57** (5 x 2 = 10 points)

On réalise la réaction ci-après selon cinq modes opératoires différents (voir tableau plus loin):



La quantité d'acétate d'éthyle ( $n_{\text{ester}}$ ) formé au cours du temps ( $t$ ) est représentée dans le graphique ci-dessous:

	éthanoïque	éthanol	+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	température
expérience 1	1 mol	1 mol		70 °C
expérience 2	1 mol	1 mol	2 mL	80 °C
expérience 3	1 mol	1 mol	2 mL	70 °C
expérience 4	1 mol	3 mol	2 mL	70 °C
expérience 5	1 mol	3 mol		70 °C



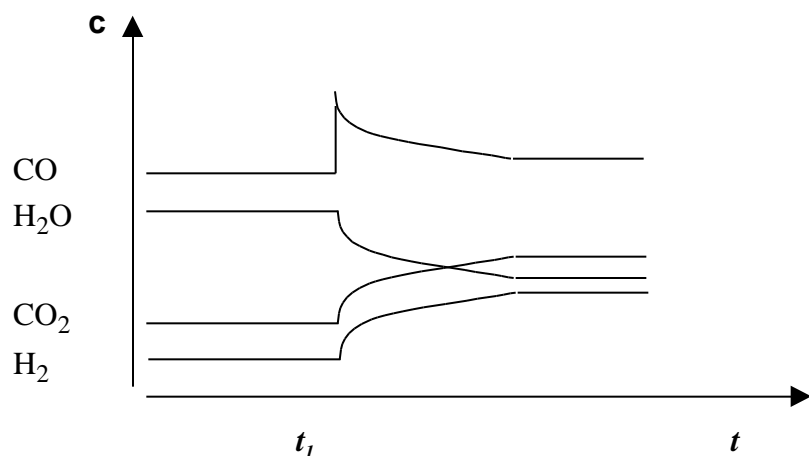
Courbe A	Expérience ....
Courbe B	Expérience ....
Courbe C	Expérience ....
Courbe D	Expérience ....
Courbe E	Expérience ....

Noter dans le tableau le numéro de l'expérience correspondante.

**QUESTION C6** (7 points)

Soit l'équilibre  $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2_{(g)}$   $H = -41 \text{ kJ}$ .

Les substances participant à cet équilibre sont enfermées dans une enceinte (indéformable et isolée) à une certaine température T ; leurs concentrations,  $c$ , à l'équilibre sont mesurées au cours du temps ( $t$ ) :



(3 points) A) A l'instant  $t_1$ , on a déplacé l'équilibre :

- en diminuant la température
- en augmentant la pression
- en retirant des produits ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ ) à la température T
- en injectant des produits ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$ ) à la température T
- en injectant du CO
- en retirant de l' $\text{H}_2\text{O}$
- en n'effectuant aucune des opérations précédentes.

Choisir la (les) bonne(s) réponse(s) en entourant la (les) lettre(s) correspondante(s).

(4 x 1 = 4 points) B) La température et le volume restant constants, l'(les) action(s) réalisée(s) au temps  $t_1$  a (ont) eu comme résultat :

a) une augmentation de la pression totale	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
b) une diminution de la pression totale	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
c) une diminution de la concentration en CO	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
d) aucune des résultats précités	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>

Pour chaque proposition, indiquer si elle est vraie ou fausse en entourant la bonne réponse.

**QUESTION C7<sup>8</sup>** (5 points)

5,0 dm<sup>3</sup> (L) d'une solution aqueuse contiennent 1,0 mol de phosphate de sodium ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ).

1 dm<sup>3</sup> (L) de cette solution contient donc :

- 0,40 mol d'ions phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ )
- 3,0 mol d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ )
- 1,0 mol d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ )

<sup>8</sup> cfr Ulg, Pré-test des bases de chimie, septembre 2001.

- 4) 0,20 mol d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ )  
5) 0,60 mol d'ions sodium ( $\text{Na}^+$ )  
6) Aucune des propositions ci-dessus n'est correcte.  
*Entourer la bonne réponse*
- 

**QUESTION C8<sup>7</sup>** (5 points)

Le diazote gazeux,  $\text{N}_2$  (g), réagit avec le dioxygène gazeux,  $\text{O}_2$  (g), pour former du monoxyde d'azote NO (g).

Parmi les expressions suivantes, quelle est celle qui correspond à la constante d'équilibre,  $K_c$ , de cette réaction ?

1.  $K_c = \frac{[\text{NO}]}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$

2.  $K_c = \frac{2[\text{NO}]}{[\text{N}]^2[\text{O}]^2}$

3.  $K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}][\text{O}]}$

4.  $K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]}$

5.  $K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] + [\text{O}_2]}$

6. Toutes les propositions ci-dessus sont correctes.  
7. Aucune des propositions ci-dessus n'est correcte.

*Entourer la bonne réponse*

---

**QUESTION C9<sup>9</sup>** (6 points)

La totalité de l'hélium et de l'hydrogène présents à l'origine dans l'atmosphère terrestre lors de la formation de notre planète a disparu ; néanmoins, on détecte la présence de traces d'hélium dans l'atmosphère de la Terre. La présence, à notre époque, de ces traces dans l'atmosphère doit forcément être le résultat d'une désintégration radioactive qui est toujours en cours.

**Laquelle, parmi les propositions suivantes, constitue l'argument le plus plausible pour accepter ou rejeter l'hypothèse formulée ?**

---

<sup>9</sup> cfr J. GARRATT, T. OVERTON et T. THRELFALL, Chimie, l'art de se poser les bonnes questions, p.20-21, Bruxelles, De Boeck Université, 2000.

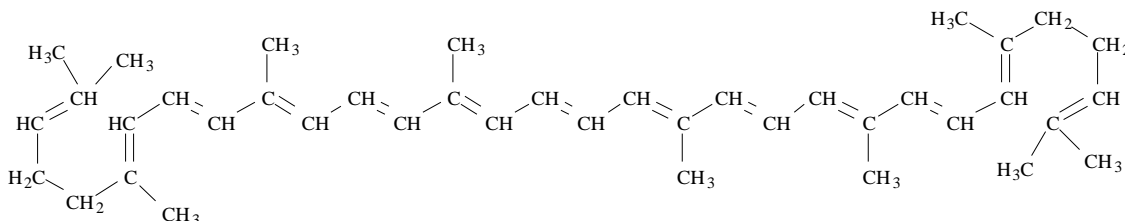
- a) Aucun mécanisme plausible ne permet d'expliquer la manière dont la totalité de l'hélium et de l'hydrogène formés à l'origine ait pu s'échapper de l'atmosphère.  
 b) Le champ gravitationnel terrestre n'est pas suffisamment fort pour retenir des gaz aussi légers que l'hélium et l'hydrogène, de sorte que ceux-ci se perdent en définitive par diffusion dans l'espace.  
 c) L'hydrogène est un élément plus léger que l'hélium .  
 d) L'hélium est le premier élément de la famille des gaz nobles.

Entourer la lettre correspondant à la proposition qui constitue l'argument le plus plausible.

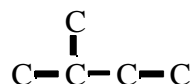
**QUESTION C10 (15 points)**

Les polyènes.

Les hydrocarbures insaturés possédant plusieurs liaisons doubles C=C, les polyènes, sont des substances importantes. Certains sont d'origine naturelle. Beaucoup sont des produits intensément colorés. C'est le cas du lycopène, dont la formule moléculaire est C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Ce polyène comportant 13 liaisons doubles C=C confère aux tomates leur couleur rouge intense. Sa formule de structure est la suivante :



On remarquera que le squelette carboné du lycopène est constitué d'un assemblage répétitif d'unités à 5 carbones. Cette unité est représentée ci-dessous sous la forme d'un squelette carboné qui fait abstraction des types de liaison entre ces carbones ainsi que des hydrogènes qu'ils portent.

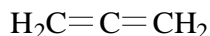


Ce squelette carboné de base est appelé « unité isoprénique », par référence au nom « isoprène », nom commun du 2-méthylbuta-1,3-diène, qui possède précisément le squelette carboné représentée ci-dessus. De tels assemblages d'unités isopréniques sont communs à de nombreuses substances naturelles appelées terpènes.

L'industrie produit de nombreux polyènes, souvent à chaîne plus courte. Ce sont des substances de départ ou des intermédiaires très utiles en synthèse organique.

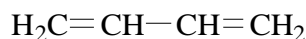
Les polyènes les plus simples, les diènes, comportent deux liaisons doubles C=C. Cette particularité est à l'origine de leur appellation. Parmi ces diènes, les chimistes distinguent principalement :

1) **les allènes**, dont les liaisons doubles possèdent un atome de carbone commun (on dit qu'elles sont « cumulées »). L'allène le plus simple est le propadiène :



2) **les diènes conjugués**, dont l'exemple le plus simple est le buta-1,3-diène :





Des liaisons doubles sont dites « conjuguées » lorsqu'elles sont séparées les unes des autres par une et une seule liaison simple C-C.

3) **les diènes à liaisons doubles isolées**, dont l'exemple le plus simple est le penta-1,4-diène :



Des liaisons doubles sont dites « isolées » lorsqu'elles sont séparées les unes des autres par au moins deux liaisons simples C-C.

Les caractéristiques structurales qui viennent d'être évoquées ne se limitent pas aux seuls diènes. On en rencontre les équivalents (généralisés à un plus grand nombre de liaisons C=C) dans les polyènes supérieurs. Les colorations intenses dont il a été fait état plus haut sont souvent liées à la présence d'une succession ininterrompue de nombreuses liaisons doubles mutuellement conjuguées.

N.B. On appelle **formule brute** la formule donnant les proportions des différents éléments avec les coefficients stœchiométriques les plus petits possibles ; la **formule moléculaire**, par contre, donne le nombre exact de chaque type d'atomes.

#### Questions sur les polyènes

**(2 points)** 1) : Ecrire la formule moléculaire d'un diène non cyclique possédant 6 carbones.

**(3x2 =6 points)** 2) : La question 1 portait sur la formule moléculaire d'un diène non cyclique à six atomes de carbone. Représenter maintenant la formule semi-développée d'un tel diène non cyclique à six atomes de carbone de chacune des catégories évoquées plus haut (allène, diène conjugué, diène à liaisons doubles isolées).

(2points) 2a) : Formule semi-développée d'un allène à 6 atomes de carbone :

(2points) 2b) : Formule semi-développée d'un diène conjugué à 6 atomes de carbone :

(2points) 2c) : Formule semi-développée d'un diène à liaisons doubles isolées à 6 atomes de carbone:

**(2 points)** 3) : La formule moléculaire demandée à la question 1 est aussi celle d'autres hydrocarbures que les diènes non cycliques. Proposer une structure à la fois non cyclique et sans liaison double C=C répondant à la même formule moléculaire :

**(1 point)** 4) : Combien de liaisons doubles « cumulées » le lycopène possède-t-il ?

**(1 point)** 5) : Combien de liaisons doubles « conjuguées » le lycopène possède-t-il?

**(1 point)** 6) : Combien de liaisons doubles « isolées » le lycopène possède-t-il?

**(1 point)** 7) : Quelle serait la formule moléculaire de l'hydrocarbure saturé correspondant au lycopène ?

**(1 point)** 8) : Quelle est la formule semi-développée de l'isoprène ?

**QUESTION C11<sup>10</sup>** (6 points)

La réaction entre le dioxygène et le diazote de l'atmosphère, dans les conditions normales de température et de pression, est extrêmement faible ;

Quelle proposition explique le mieux ce fait ? *Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse.*

- a) La concentration de l'air en dioxygène est beaucoup plus faible que sa concentration en diazote.
- b) La fréquence des collisions entre les molécules de diazote et les molécules de dioxygène est plus faible que la fréquence des collisions entre molécules de diazote.
- c) La masse molaire du diazote est inférieure à celle du dioxygène.
- d) Il y a très peu de molécules de dioxygène et de diazote qui ont une énergie suffisante pour réagir.
- e) Aucune des propositions précédentes n'est correcte.

**QUESTION C12<sup>11</sup>** (6x1 = 6 points)

Au départ de magnésium métallique, on peut obtenir différents composés de magnésium.

Dans la suite des réactions permettant d'obtenir ces composés, noter dans la case située au dessus de la flèche le(s) réactif(s) à utiliser ou les conditions expérimentales à mettre en œuvre (chauffage, par exemple).

Mg (s)	<input type="text"/>	MgO (s)
MgO (s)	<input type="text"/> →	MgSO <sub>4</sub> (aq)
MgSO <sub>4</sub> (aq)	<input type="text"/> →	Mg(OH) <sub>2</sub> (aq)
Mg(OH) <sub>2</sub> (aq)	<input type="text"/> →	MgCl <sub>2</sub> (aq)
MgCl <sub>2</sub> (aq)	<input type="text"/> →	MgCO <sub>3</sub> (s)
MgCO <sub>3</sub> (s)	<input type="text"/> →	MgO (s)

<sup>10</sup> Baccalauréat International, Chemistry Standard Level, Paper 1, p.5, mai 2001.

<sup>11</sup> Olympiade de Chimie, Allemagne, Dritte Runde, Question 3-2a, 2001



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2002<sup>1</sup>

par R. CAHAY, A. CORNELIS, A. DEMONCEAU, V. FRANCAERT, J. FURNEMONT, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, G. KROONEN-JENNES, L. MERCINY, R. MOUTON-LEJEUNE.

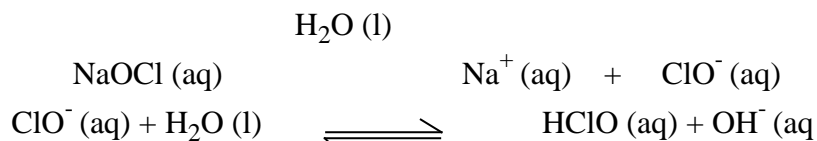
## DEUXIÈME ÉPREUVE - PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (20 points) - CHIMIE INORGANIQUE, STÉCHIOMÉTRIE

À l'occasion d'accidents survenus dans les piscines, le chlore est régulièrement mis en cause<sup>2</sup>. En fait, dans les piscines, on ajoute souvent de l'hypochlorite de sodium, NaClO qui agit comme désinfectant et oxydant.

Comme oxydant, l'hypochlorite de sodium détruit certaines substances indésirables dissoutes dans l'eau de piscine et amenées par les baigneurs (transpiration, urine, restes de savons...).

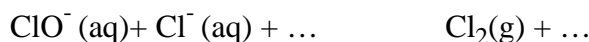
Comme désinfectant, on l'ajoute pour tuer les bactéries. Les réactions qui ont lieu peuvent être décrites par les équations :



La constante d'acidité  $K_a$  de l'acide hypochloreux vaut  $10^{-7,5}$  (mol.L<sup>-1</sup>)

L'acide hypochloreux dérègle le métabolisme des bactéries et provoque leur mort ; il exerce un effet désinfectant réel à l'opposé des ions ClO<sup>-</sup> (aq). La concentration en HClO sera donc maintenue la plus élevée possible lors de l'usage de l'hypochlorite de sodium en piscine. L'acide hypochloreux est aussi appelé « *chlore actif libre* »

A. En milieu acide, en présence d'ions Cl<sup>-</sup>, les ions ClO<sup>-</sup> donnent lieu à la formation de dichlore, Cl<sub>2</sub> suivant la réaction :



*Equilibrer (pondérer) l'équation*

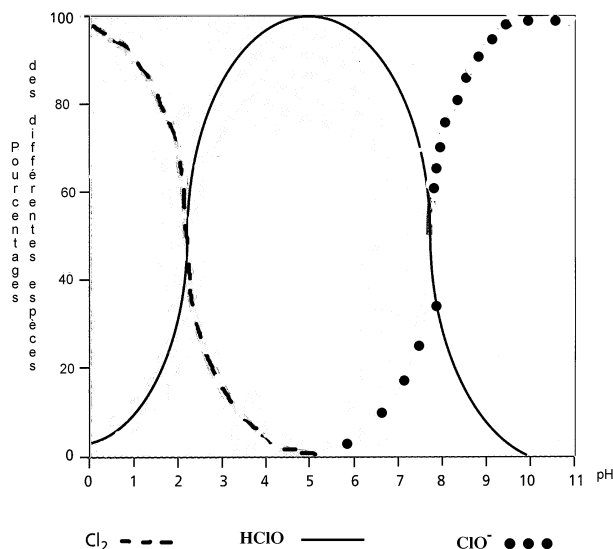
B. Le dégagement accidentel de dichlore gazeux est généralement à l'origine des problèmes de suffocation survenus en piscine.

Le contrôle du pH de l'eau des piscines est donc absolument indispensable.

La figure ci-après montre l'évolution des pourcentages des espèces HClO (aq), ClO<sup>-</sup> (aq) et Cl<sub>2</sub> (aq) en fonction du pH.

<sup>1</sup> Avec le soutien de la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon-Rupel ; Les Editions De Boeck , Larcier, Tondeur ;Walchim ; Bruchim ; BBL,La Société Royale de Chimie.

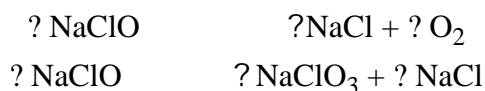
<sup>2</sup> Les informations sont extraites de la brochure « Produits chimiques en piscines », Documentation Solvay ; voir aussi l'article « Réactifs chimiques en piscines » paru dans le Bulletin de l'ABPPC, n° 150, PP.155-164, juillet 2001.



En se référant au graphique,

- Dans quelle zone de pH les ions  $\text{ClO}^-$  (aq) existent-ils ?
- Dans quelle zone de pH se forme-t-il du dichlore ?
- Dans quelle zone de pH y a-t-il plus de 50 % d'acide hypochloreux  $\text{HClO}$ , « chlore actif libre » ?
- Dans les piscines, on désire que 50 à 75 % du chlore soit sous forme de  $\text{HClO}$ . En tenant compte des réactions possibles, quelle est la zone de pH optimale dans laquelle il faut se situer ?

C. Dans le manuel d'utilisation, on note que l'hypochlorite de sodium peut aussi donner lieu à des réactions de décomposition qui dépendent de divers facteurs (température, lumière, concentration...)



Equilibrer les deux équations.

D. Un excès de « chlore actif libre » dans l'eau des piscines peut être rectifié par décomposition à l'aide soit de sulfite de sodium, soit de thiosulfate de sodium.

Dans le manuel d'utilisation de l'hypochlorite de sodium, on lit qu'il faut ajouter environ 1 kg de sulfite de sodium anhydre pour décomposer 410 g de « chlore actif libre »

Dans la réaction du « chlore actif libre » avec le sulfite de sodium,

- Quel est l'oxydant ?
- Quel est le réducteur ?
- Ecrire la demi-équation ionique de réduction :
- Ecrire la demi-équation ionique d'oxydation :
- Ecrire l'équation ionique bilan :
- Vérifier par calcul qu'il faut bien approximativement 1 kg de sulfite de sodium pour transformer 410 grammes de  $\text{HClO}$  en  $\text{Cl}^-$ .

E. Si une piscine de  $750 \text{ m}^3$  d'eau a une teneur en « chlore actif libre » de 3,5 mg/L et qu'il faut ramener cette teneur à 1,5 mg/L, quelle masse de sulfite de sodium faudra-t-il ajouter ?

## PROBLÈME 2 (30 points) - pH<sup>3</sup>

La concentration du vinaigre commercial est généralement exprimée en « degré ». Le degré d'acidité d'un vinaigre exprime la masse, en grammes, d'acide éthanoïque (acétique)  $\text{H}_3\text{CCOOH}$  contenu dans 100 grammes de vinaigre, même si l'acide éthanoïque n'est pas le seul acide présent. On estime que la masse volumique du vinaigre est identique à celle de l'eau.

<sup>3</sup> Inspiré de Chimie TS, Collection Durupthy, Hachette, 1995

Certains fabricants pourraient être tentés d'ajouter des acides forts, moins coûteux afin de relever artificiellement le degré d'acidité du vinaigre.

Pour déterminer s'il est possible de repérer le fraudeur, on étudie un vinaigre de 8 degrés dans lequel on a introduit de l'acide chlorhydrique (ou solution aqueuse de chlorure d'hydrogène) dans le but de déterminer son degré d'acidité effectif.

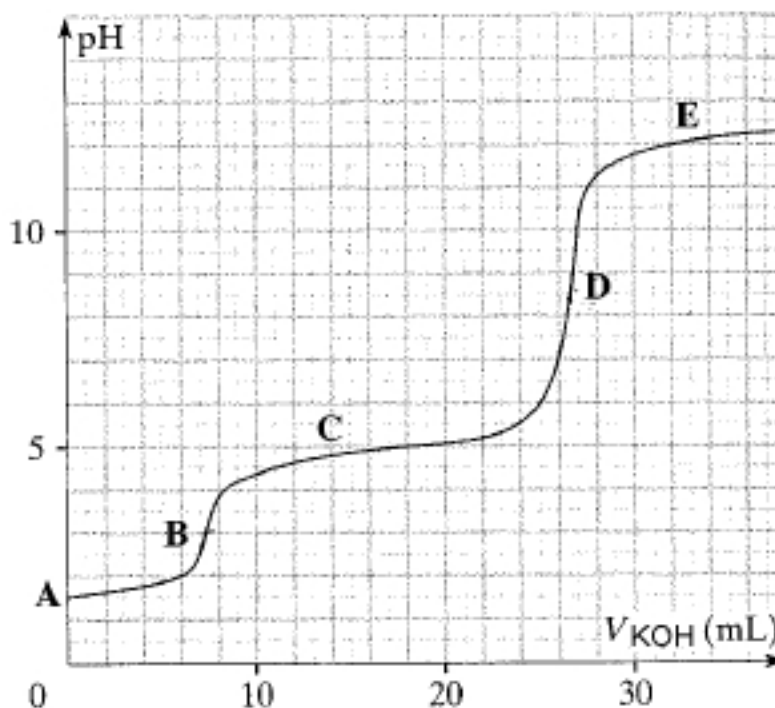
- 1) On prépare 100,0 mL d'une solution **S** en diluant exactement 10 fois le vinaigre commercial. Expliquer comment il faut procéder pour préparer le volume de la solution **S** à partir de vinaigre commercial.
- 2) À l'aide d'une pipette jaugée, on prélève 20,0 mL de la solution **S** et on l'introduit dans un becher de 250 mL.

Le becher peut être rincé à l'eau désionisée	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
Le becher peut être parfaitement sec	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
Le becher peut être rincé avec la solution <b>S</b> que l'on va y introduire	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>

Entourer les réponses correctes

- 3) On titre ensuite cette solution **S** par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration  $c_{\text{KOH}} = 0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

On suit l'évolution du pH tout au long du dosage à l'aide du pH-mètre et on obtient le graphique ci-après :



- a) Pourquoi observe-t-on deux sauts de pH ?
- b) Ecrire les équations (ioniques **ou** moléculaires) relatives aux réactions de neutralisation.
- c) Calculer les constantes d'équilibre de chacune des réactions sachant que :

$$pK_a(\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOO}^-) = 4,74$$

- d) Quelles sont les espèces présentes dans la solution aux points suivants :

**A**  
**B**  
**D** ?

- e) Sur le graphique, noter dans quel(s) domaine(s) la solution contient un mélange tampon ? Quel est ce mélange tampon ?

- f) On peut aussi effectuer ce dosage en utilisant des indicateurs colorés pour déterminer les points équivalents. Parmi les indicateurs donnés ci-après, lesquels devrait-on choisir ? Comment faut-il procéder expérimentalement pour bien observer les deux virages en utilisant les indicateurs?

Indicateur	Zone de virage et couleurs		
Orangé de benzyle	Rouge	2,0 – 3,3	jaune
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	jaune
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 – 6,2	jaune
-Naphtholphtaléine	Jaune	7,5 - 8,6	bleu-vert
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 – 10,0	rose, magenta

---

### PROBLÈME 3 (20 points) - PRÉCIPITATION, STÉCHIOMÉTRIE, pH

Soient trois sels peu solubles dans l'eau:

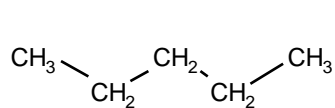


- 1) Pour chacun de ces sels, écrire les équilibres de solubilité :
  - 2) Pour chacun de ces sels, calculer la solubilité dans l'eau pure :
  - 3) Sur la base de ces valeurs de solubilité dans l'eau pure, classer les trois sels par ordre croissant de solubilité.
  - 4) Quelle est l'influence d'une diminution de pH sur la solubilité de l'acétate d'argent,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  ? Justifier la réponse.
  - 5) Quelle est l'influence d'une diminution de pH sur la solubilité du chlorure d'argent,  $\text{AgCl}$  ? Justifier la réponse.
  - 6) Sachant que le  $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,74$ , calculer la solubilité de l'acétate d'argent,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  à  $\text{pH} = 4,0$ .
-

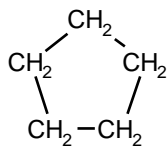
## PROBLÈME 4 (30 points) CHIMIE ORGANIQUE

### Première partie (15 points)

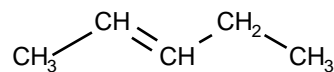
Soient les molécules A-I :



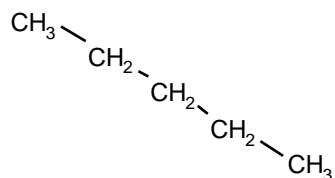
**A**



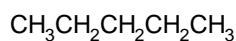
**B**



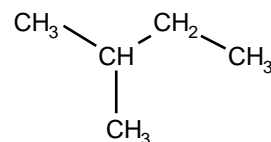
**C**



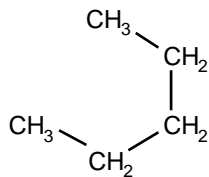
**D**



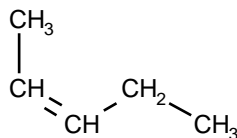
**E**



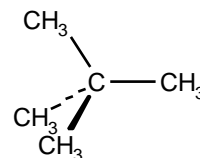
**F**



**G**



**H**

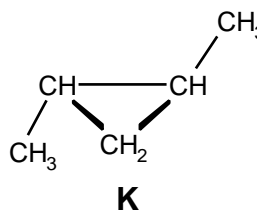
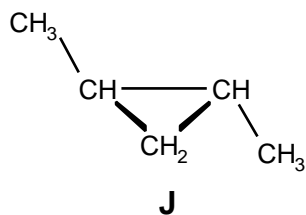


**I**

Les molécules suivantes sont-elles (a) identiques, (b) isomères, ou (c) ni l'un, ni l'autre ? Cocher la case adéquate.

	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
<b>A et B</b>			
<b>A et D</b>			
<b>A et F</b>			
<b>A et G</b>			
<b>A et I</b>			
<b>B et C</b>			
<b>C et H</b>			
<b>D et E</b>			
<b>F et G</b>			

Les deux molécules **J** et **K** sont appelées *trans*-1,2-diméthylcyclopropanes.



Les molécules suivantes sont-elles (a) identiques, (b) isomères, ou (c) ni l'un, ni l'autre ?

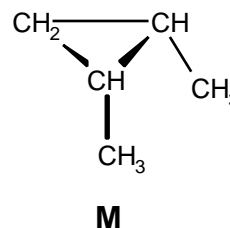
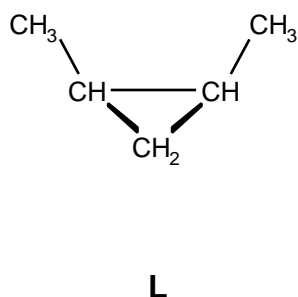
Cocher la case adéquate.

	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
<b>B</b> et <b>J</b>			
<b>C</b> et <b>K</b>			
<b>J</b> et <b>K</b>			

Les molécules **J** et **K** sont-elles superposables ? Entourer la réponse exacte.

oui	non
-----	-----

Les deux molécules **L** et **M** sont appelées *cis*-1,2-diméthylcyclopropanes.



Les molécules **L** et **M** sont-elles (a) identiques, (b) isomères, ou (c) ni l'un, ni l'autre ?

Cocher la case adéquate.

	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
<b>L</b> et <b>M</b>			

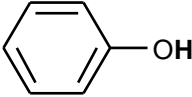
Les molécules **L** et **M** sont-elles superposables ? Entourer la réponse exacte.

oui	non
-----	-----



## Deuxième partie (15 points)

a) Classer les molécules suivantes par ordre d'acidité croissante :

Acétone	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	$pK_a = 19$
Acide acétique	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	$pK_a = 4,76$
Méthanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	$pK_a = 15,5$
Pentane-2,4-dione	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	$pK_a = 9,0$
Phénol		$pK_a = 9,9$

- b) Parmi les molécules ci-dessus, laquelle est un acide suffisamment fort (ou lesquelles sont des acides suffisamment forts) pour réagir presque totalement avec NaOH? (Les  $pK_a$  des couples  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  de l'eau sont respectivement de -1,74 et 15,74). Justifier.
- c) Pour l'un des cas, équilibrer la réaction.
- d) Est-ce que l'ion hydrogencarbonate (bicarbonate)  $\text{HCO}_3^-$  est une base assez forte pour réagir avec le méthanol? (Les  $pK_{a1}$  et  $pK_{a2}$  de l'acide carbonique  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  (aq) ou  $\text{H}_2\text{CO}_3$  sont respectivement de 6,37 et 10,25). Justifier la réponse par calcul.
-

# RÉPONSES AUX QUESTIONS

## QUESTIONNAIRE A = choix "oxydoréduction"

### QUESTION A1 (REDOX) ((4 x 1,5 point = 6 points)

(4 x 1,5 point) Les substances ont comme fonction

1 et c	2 et a	3 et b	4 et d
--------	--------	--------	--------

### QUESTION A2 (REDOX) (6 points)

a) Les deux demi-équations des réactions qui interviennent dans la dismutation des ions nitrites ( $\text{NO}_2^-$ )

sont : (2 points) ) Oxydation :  $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

(2 points) ) Réduction :  $\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (x 2)

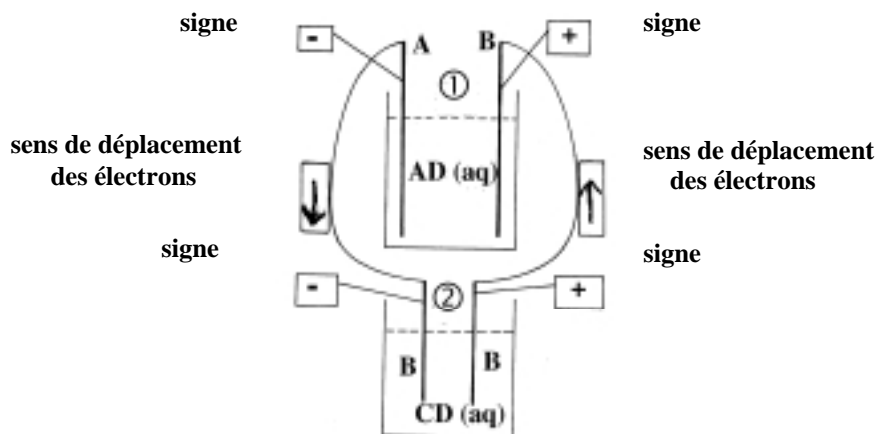
(2 points) b) L'équation-bilan sous forme ionique est :



### QUESTION A3 (REDOX) (8 points)

(4x0,5 = 2 points) a) Le signe des bornes est indiqué sur les schémas ① et ②.

(2x1 = 2 points) b) Le sens de déplacement des électrons est indiqué sur le schéma.



(1 point) c) Dans la pile ①, un phénomène d'oxydation a lieu à l'électrode

A	
---	--

(1 point) d) Cette électrode joue le rôle d'électrode

	négative
--	----------

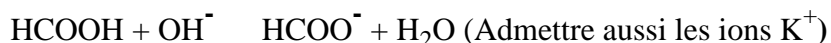
(2 points) e) Dans la pile ①, les ions négatifs se déplacent

) dans la solution, de la borne B à la borne A

## QUESTIONNAIRE B = choix "pH"

### QUESTION B (pH) (20 points)

(2x1 = 2 points) a) Les équations ionique et moléculaire de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'hydroxyde de potassium sont :



(4x1 = 4 points) b) Pour mesurer le pH exact de la solution

) Le becher dans lequel on introduit les 50,0 mL (cm<sup>3</sup>) de la solution d'acide méthanoïque doit être sec.

) Avant de plonger l'électrode du pH-mètre dans la solution aqueuse d'acide méthanoïque, on doit la rincer à l'eau distillée.

) On ne doit pas « souffler » la dernière goutte contenue dans la pipette.

) L'addition de 50,0 mL (cm<sup>3</sup>) d'eau à la solution contenue dans le becher entraîne une augmentation du pH de la solution.

<b>VRAI</b>	
<b>VRAI</b>	
<b>VRAI</b>	
<b>VRAI</b>	

(2 points) c) La valeur qui correspond le mieux à l'indication fournie par le pH-mètre est:

			<b>2,7</b>
--	--	--	------------

**Total a-c (sur 8 points) :**

(3 points) d) Après addition de 10,0 mL (cm<sup>3</sup>) d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium, les espèces présentes dans la solution sont :

H<sub>2</sub>O (l), HCOOH (aq), HCOO<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> et K<sup>+</sup>.

(2 points) e) Le volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium pour atteindre l'équivalence au terme du titrage est de :

<b>40,0 mL</b>			
----------------	--	--	--

f) Au point d'équivalence du titrage,

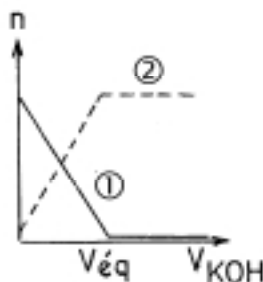
(1 point) A) Le pH de la solution contenue dans le becher est : b) supérieur à 7

(1 point) B) l'addition de 25 ml d'eau à la solution du becher :

b) entraîne une diminution du pH de la solution

**Total d-f (sur 7 points) :**

(3 points) g) Le diagramme qui représente le mieux l'évolution de la quantité de matière (nombre de moles) d'acide méthanoïque et de la quantité de matière (nombre de moles) de sa base conjuguée en fonction du volume de la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ajouté est **C**.



(2 points) h) La courbe ① en trait plein représente la variation de la quantité de matière (nombre de moles) d'acide méthanoïque et celle en traits pointillés ② représente la variation de la quantité de matière (nombre de moles) de sa base conjuguée.

**Total g-h (sur 5 points) :**

### QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

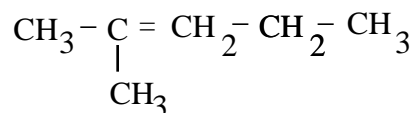
#### QUESTION C1 (5 x 1 = 5 points)

a) La température d'ébullition d'un alcane diminue quand la masse moléculaire relative $M_r$ augmente.		FAUX
b) Pour un même nombre d'atomes de carbone, le chlorodérivé a une température d'ébullition supérieure à celle de l'alcane correspondant	VRAI	
c) Tous les halogénoalcane cités sont liquides à 0 °C.		FAUX
d) Les trois alcanes mentionnés ci-dessus sont gazeux à température ordinaire.	VRAI	
e) L'existence de ponts « hydrogène » entre les molécules de chlorodérivés peut expliquer leurs températures d'ébullition supérieures à celles des alcanes correspondants.		FAUX

#### QUESTION C2 (5 points)

(3 points) Nom de l'hydrocarbure est le 2-méthylpent-2-ène:

(2 points) Formule semi-développée :



**QUESTION C3 (5 points)**

Le graphique qui représente le diagramme enthalpique correspondant à une réaction explosive est **A**.

---

**QUESTION C4 (5 points)**

Lors de la décomposition d'une certaine masse de chlorate de potassium,  $\text{KClO}_3$ , la quantité de matière (nombre de moles) de  $\text{KCl}$  produite est de :

	b) 8,40 mol			
--	-------------	--	--	--

---

**QUESTION C5 (5 x 2 = 10 points)**

La correspondance entre les courbes et les modes opératoires des expériences est la suivante :

Courbe A	Expérience <b>4</b>
Courbe B	Expérience <b>2</b>
Courbe C	Expérience <b>3</b>
Courbe D	Expérience <b>5</b>
Courbe E	Expérience <b>1</b>

---

**QUESTION C6 (7 points)**

Lors de l'équilibre  $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2(g) \quad H = -41 \text{ kJ}$ .

**(3 points) A)** Au moment  $t_1$ , on a déplacé l'équilibre en

e) injectant du  $\text{CO}$

**(4 x 1 = 4 points) B)** La température et le volume restant constants, l'(les) action(s) réalisée(s) au temps  $t_1$  a (ont) eu comme résultat :

a) une augmentation de la pression totale	<b>VRAI</b>	
b) une diminution de la pression totale		<b>FAUX</b>
c) une diminution de la concentration en $\text{CO}$		<b>FAUX</b>
d) aucun des résultats précités		<b>FAUX</b>

---

**QUESTION C7** (5 points)

1 dm<sup>3</sup> (L) de la solution contient :

f) 0,60 mol d'ions sodium (Na<sup>+</sup>) par litre.

---

**QUESTION C8** (5 points)

L'expression qui correspond à la constante d'équilibre  $K_c$  est :

$$4. K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{O}_2]}$$


---

**QUESTION C9** (6x1 = 6 points)

Parmi les propositions données, celle qui constitue l'argument le plus est :

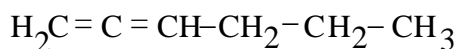
7) Le champ gravitationnel terrestre n'est pas suffisamment fort pour retenir des gaz aussi légers que l'hélium et l'hydrogène, de sorte que ceux-ci se perdent en définitive par diffusion dans l'espace.

---

**QUESTION C10** (15 points)**Questions sur les polyènes**

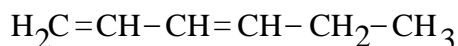
*N.B. pour les questions 2 et 3, accepter évidemment les autres formules correctes.*

(2 points) 1): La formule moléculaire d'un diène acyclique possédant 6 carbones est : C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>



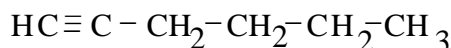
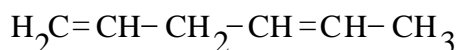
(2 points) 2a) : Formule semi-développée d'un allène à 6 atomes de carbone :

(2 points) 2b) : Formule semi-développée d'un diène conjugué à 6 atomes de carbone :



(2 points) 2c) : Formule semi-développée d'un diène à liaisons doubles isolées à 6 atomes de carbone:

(2 points) 3) : Une structure à la fois acyclique et sans liaison double C=C correspondant à la formule



moléculaire du point 1, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> est :

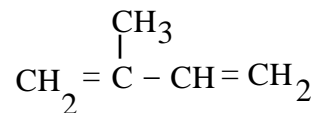
(1 point) 4) : Combien le lycopène possède-t-il de liaisons doubles « cumulées » ? **zéro**

(1 point) 5) : Combien le lycopène possède-t-il de liaisons doubles « conjuguées » ? **11**

(1 point) 6) : Combien le lycopène possède-t-il de liaisons doubles « isolées » ? **2**

(1 point) 7) : Formule moléculaire de l'hydrocarbure saturé correspondant au lycopène : **C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>**

(1 point) 8) : Formule semi-développée de l'isoprène ?



**QUESTION C11** (6 points)

La réaction entre le dioxygène et le diazote de l'atmosphère, dans les conditions normales de température et de pression, est extrêmement faible car :

d) Il y a très peu de molécules de dioxygène et de diazote qui ont une énergie suffisante pour réagir.

**QUESTION C12** (6x1 = 6 points)

Réactif à utiliser ou conditions expérimentales à mettre en œuvre

Mg (s)	$\xrightarrow{\text{O}_2 \text{ (g) } \text{chaleur}}$	MgO (s)
MgO (s)	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}}$	MgSO <sub>4</sub> (aq)
MgSO <sub>4</sub> (aq)	$\xrightarrow{\text{NaOH (aq)}}$	Mg(OH) <sub>2</sub> (aq)
Mg(OH) <sub>2</sub> (aq)	$\xrightarrow{\text{HCl (aq)}}$	MgCl <sub>2</sub> (aq)
MgCl <sub>2</sub> (aq)	$\xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}}$	MgCO <sub>3</sub> (s)
MgCO <sub>3</sub> (s)	$\xrightarrow{\text{chaleur}}$	MgO (s)

Accepter les autres propositions raisonnables par exemple : MgO (s) + SO<sub>3</sub> (g)

# RÉPONSES AUX PROBLÈMES

## PROBLÈME 1 (20 points)

1 pt	A. $\text{ClO}^- (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ ou $\text{ClO}^- (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$		
1 pt 1 pt 1 pt 2 pts	B. a) Les ions $\text{ClO}^- (\text{aq})$ existent dans la zone de pH de 5 à 11 b) Le dichlore existe dans la zone de pH de 0 à 5. c) Il y a plus de 50 % de $\text{HClO}$ dans la zone de pH de 2,3 à 7,8. d) La zone optimale de pH est de 7,4 à 7,75. (1 pt pour une zone de 7 à 7,5)		
1 pt 1 pt	C. $2 \text{NaClO} \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{O}_2$ $3 \text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 2 \text{NaCl}$		
1 pt 1 pt 1 pt 1 pt 1 pt 4 pts	D. a) L'oxydant est $\text{HClO}$ ("chlore actif") b) Le réducteur est $\text{Na}_2\text{SO}_3$ (sulfite de sodium) c) $\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ d) $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ e) $\text{ClO}^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ f) $M(\text{HClO}) = 52,5 \text{ g mol}^{-1}$ ; $M(\text{Na}_2 \text{SO}_3) = 126 \text{ g mol}^{-1}$ $410 \text{ g de HClO correspondent à } (410 \text{ g} / 52,5 \text{ g mol}^{-1}) \times 126 \text{ g mol}^{-1} =$ $1003 \text{ g ( 1 kg) de Na}_2 \text{SO}_3$		
3 pts	E. Masse de $\text{HClO}$ à transformer : $(3,5 - 1,5) \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} \times 10^3 \text{ L m}^{-3} \times 750 \text{ m}^3 = 1500 \text{ g}$ Masse de sulfite de sodium à ajouter (selon les instructions) : $1500/410 = 3,66 \text{ kg}$ .		

## PROBLÈME 2 (22 points)

2 pts	1) a) On prélève à la pipette 10 mL de vinaigre commercial b) On transfère ces 10 mL dans un ballon jaugé de 100 mL (sec ou rincé à l'eau désionisée) c) On complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau désionisée.		
1,5 pt	2) Le becher peut être rincé à l'eau désionisée	VRAI	
	Le becher peut être parfaitement sec	VRAI	
	Le becher peut être rincé avec la solution S que l'on va y introduire.		FAUX



1,5 pt	3) a) O observe deux sauts de pH parce qu'il y a deux acides (un fort et un faible)
1 pt	b) $\text{HCl} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{HCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (1)
1 pt	$\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOK} + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ (2)
5 pts	c) La réaction (2) ci-dessus est l'inverse de l'équilibre de basicité de $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ , base conjuguée de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ . Dans l'eau, on doit avoir : $K_a \times K_b = 10^{-14}$ , donc $K_b$ pour $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ vaut $10^{-14} / 10^{-4,74} = 10^{-9,26}$ . La constante d'équilibre vaut donc $1/K_b = 10^{9,26}$ .  $\text{HCl}$ est un acide fort ; dans l'eau, sa force est celle de $\text{H}_3\text{O}^+$ ; la réaction
3 pts	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (1) est l'inverse de l'équilibre de basicité de $\text{H}_2\text{O}$ , base conjuguée de $\text{H}_3\text{O}^+$ ; comme $K_a \times K_b = 10^{-14}$ , $K_b (\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14}/[\text{H}_2\text{O}] = 10^{-14}/55 = 10^{-14}/10^{1,74} = 10^{-15,74}$ et la constante d'équilibre pour la réaction (1) est $1/K_b = 10^{15,74}$ . (55 est la concentration molaire $[\text{H}_2\text{O}]$ de l'eau pure)
2 pts	d) A : $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{CH}_3\text{-COOH}, \text{Cl}^-$ B : $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{CH}_3\text{-COOH}, \text{CH}_3\text{-COO}^-, \text{K}^+, \text{Cl}^-$ C : $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{CH}_3\text{-COO}^-, \text{K}^+, \text{Cl}^-$
5 pts	e) Mélange tampon $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-COO}^-$ entre 10 et 22 mL de $\text{KOH}$ ajoutés
	f) Pour bien observer les deux virages (points B et D), on peut procéder à deux titrages séparés : (1) en présence d'hélianthine (rouge → jaune en B) ; (2) en présence de phénolphthaléine (incolore → magenta en D).  On pourrait aussi faire un seul titrage en présence d'un mélange de deux indicateurs (hélianthine et -naphtolphtaléine par exemple). On aurait : au point B, un virage du rouge au jaune (hélianthine) ; la solution reste jaune jusqu'en D où le jaune se mélange au bleu-vert de l' -naphtolphtaléine ce qui donne un virage au vert.

**PROBLÈME 3 (20 points)**

3 pts	<p>1) <math>(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb (s)} \rightleftharpoons 2 \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{(aq)} + \text{Pb}^{2+} \text{(aq)}</math>  <math>\text{CH}_3\text{-COOAg (s)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{(aq)} + \text{Ag}^+ \text{(aq)}</math>  <math>\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}</math></p>
3 pts	<p>2) Solubilité de <math>(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb} = ((1/4) \times 10^{-2,8})^{1/3} = 0,0735 \text{ mol L}^{-1}</math>  Solubilité de <math>\text{CH}_3\text{-COOAg} = (10^{-2,7})^{1/2} = 0,0447 \text{ mol L}^{-1}</math>  Solubilité de <math>\text{AgCl} = (10^{-9,75})^{1/2} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}</math></p>
1 pt	<p>3) <math>S_{\text{AgCl}} &lt; S_{\text{CH}_3\text{-COOAg}} &lt; S_{(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb}}</math></p>
4 pts	<p>4) <math>\text{CH}_3\text{-COOAg (s)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{(aq)} + \text{Ag}^+ \text{(aq)} \quad (1)</math>  La solubilité augmente car une diminution de pH provoque la transformation de <math>\text{CH}_3\text{-COO}^-</math> en <math>\text{CH}_3\text{-COOH}</math> (acide faible) et l'équilibre (1) est déplacé vers la droite.</p>
4 pts	<p>5) <math>\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)} \quad (2)</math>  L'influence d'une diminution de pH sur l'équilibre (2) est nulle car HCl est un acide fort ; une diminution de pH ne change pas la concentration en <math>\text{Cl}^-</math>.</p>
5 pts	<p>6) <math>K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 10^{-2,7} \quad (1)</math>  <math display="block">K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = 10^{-4,74}</math> A pH=4, <math>[\text{CH}_3\text{-COO}^-] / [\text{CH}_3\text{-COOH}] = 10^{-4,74} / 10^{-4} = 10^{-0,74} \quad (2)</math>  On a donc : <math>[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] + [\text{CH}_3\text{-COOH}]</math>  Remplaçons <math>[\text{CH}_3\text{-COOH}]</math> suivant (2) :  <math display="block">[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] + ([\text{CH}_3\text{-COO}^-]/10^{-0,74})</math> <math display="block">= [\text{CH}_3\text{-COO}^-]\{1 + (1/10^{-0,74})\} = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \times 6,495</math> Remplaçons <math>[\text{CH}_3\text{-COO}^-]</math> selon (1) :  <math display="block">[\text{Ag}^+] = (10^{-2,7}/[\text{Ag}^+]) \times 6,495</math> <math display="block">[\text{Ag}^+]^2 = 10^{-2,7} \times 6,495 = 0,01295</math> <math display="block">S = [\text{Ag}^+] = 0,114 \text{ mol L}^{-1}</math></p>

**PROBLÈME 4 (30 points)****1<sup>ère</sup> Partie (15 points)**

	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
<b>A et B</b>			X
<b>A et D</b>	X		
<b>A et F</b>		X	
<b>A et G</b>	X		
<b>A et I</b>		X	
<b>B et C</b>		X	
<b>C et H</b>	X		
<b>D et E</b>	X		
<b>F et G</b>		X	

Les molécules suivantes sont-elles (a) identiques, (b) isomères, ou (c) ni l'un, ni l'autre ?

	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
<b>B et J</b>		X	
<b>C et K</b>		X	
<b>J et K</b>		X	

Les molécules **J** et **K** sont-elles superposables ? Entourer la réponse exacte.

	non
--	-----

Les molécules **L** et **M** sont-elles (a) identiques, (b) isomères, ou (c) ni l'un, ni l'autre ?

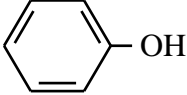
	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
<b>L et M</b>		isomères cis	

Les molécules **L** et **M** sont-elles superposables ? Entourer la réponse exacte.

oui	
-----	--

**2<sup>ème</sup> Partie (15 points)**

5 pts	a) acétone < méthanol < phénol < pentane-2,4-dione < acide acétique (zéro point s'il y a la moindre inversion)
-------	---

3 pts	<p>b) <math>\text{CH}_3\text{-COOH}</math>  <math>\text{CH}_3\text{-COCH}_2\text{CH}_3</math></p>  <p>Reagiront presque totalement avec <math>\text{OH}^-</math> (NaOH) les composés dont le <math>\text{pK}_a</math> est nettement plus petit que 15,74.</p>
2 pts	<p>c) <math>\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}</math></p>
5 pts	<p>d) La réaction considérée est :</p> $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{CO}_3 \quad (1)$ <p>pour laquelle la constante d'équilibre s'écrit :</p> $K_{\text{éq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{O}^-][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCO}_3^-]} \quad (2)$ <p>D'autre part, on a :</p> $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{avec } K_{a_3} = \frac{[\text{CH}_3\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} = 10^{-15,5} \quad (3)$ $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad \text{avec } K_{a_4} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,37} \quad (4)$ <p>On voit que <math>(2) = K_{a_3} / K_{a_4} = 10^{-15,5} / 10^{-6,37} = 10^{-9,13}</math></p> <p>Cette valeur est très petite ; donc la réaction (1) est pratiquement nulle vers la droite.</p>



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2003<sup>1</sup>

par R. CAHAY, A. CORNELIS, A. DEMONCEAU, J. FURNEMONT, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, G. KROONEN-JENNES, R. MOUTON-LEJEUNE, J. C. WEHREN.

## PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS

Les élèves pouvaient choisir entre le questionnaire **A** (oxydoréduction) et le questionnaire **B** (pH) mais vous devaient répondre obligatoirement au questionnaire **C** comportant 13 questions et ils disposaient de 1 h 40. L'épreuve était cotée sur 100 points.

### QUESTIONNAIRE A = choix « oxydoréduction »

Barème	QUESTION A (REDOX) <sup>2</sup> (20 points)
1 point 1 point 3 points	<p>Dans l'industrie, pour préparer le dichlore, Cl<sub>2</sub>, et l'hydroxyde de sodium, NaOH, on utilise encore le procédé dit « au mercure ».</p> <p>a) Dans une première étape, on électrolyse une solution aqueuse de chlorure de sodium sous une tension électrique de 4,00 volts. A l'une des électrodes, on obtient du dichlore gazeux. L'autre électrode est en mercure. Le sodium métallique formé se dissout dans le mercure pour donner un alliage liquide, appelé amalgame de sodium.</p> <p>Dans les équations chimiques demandées, il n'est pas nécessaire de faire apparaître le mercure.</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Écrire la demi-équation de la réaction qui a lieu à l'électrode positive :</li><li>2. Écrire la demi-équation de la réaction qui a lieu à l'électrode négative :</li><li>3. Quel volume de dichlore peut-on espérer obtenir en réalisant cette électrolyse pendant une heure avec un courant d'une intensité de 10,0 kA ? Dans les conditions de cette électrolyse, le volume molaire du gaz vaut 24,0 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (L mol<sup>-1</sup>).</li></ol>
1 point 1 point 1 point 2 points	<p>b) Dans une deuxième étape, on fait réagir le sodium de l'amalgame avec de l'eau. On obtient ainsi une solution d'hydroxyde de sodium et un dégagement de dihydrogène.</p> <p><i>Dans les équations chimiques demandées, il n'est pas nécessaire de faire apparaître le mercure.</i></p> <ol style="list-style-type: none"><li>1 Écrire la demi-équation d'oxydation de cette étape:</li><li>2 Écrire la demi-équation de la réduction de cette étape:</li><li>3 En déduire l'équation ionique bilan :</li><li>4. En utilisant le classement des couples redox donné page suivante, expliquer pourquoi cette réaction a lieu.</li></ol>

<sup>1</sup> Avec le soutien de la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon-Rupel ; Les Editions De Boeck , Larcier, Tondeur ;Walchim ; Bruchim ; BBL,La Société Royale de Chimie.

<sup>2</sup> Question inspirée de la question A2 du Baccalauréat européen 2002

	<p>c) On peut utiliser le dichlore et l'hydroxyde de sodium pour fabriquer de l'eau de Javel. L'équation-bilan de la réaction de préparation est :</p> $2 \text{OH}^- (\text{aq}) + \text{Cl}_2 (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{ClO}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$ <p>1. Déterminer le nombre d'oxydation du chlore dans les trois espèces chimiques <math>\text{Cl}_2</math>, <math>\text{Cl}^-</math> et <math>\text{ClO}^-</math> :</p>					
3 x 0,5 =1,5pts	NO de Cl dans $\text{Cl}_2$		NO de Cl dans $\text{Cl}^-$ :		NO de Cl dans $\text{ClO}^-$	
1 point	2. Dans cette réaction, l'oxydant est :					
1 point	3. Dans cette réaction, le réducteur est :					
1 point	4. Écrire la demi-équation d'oxydation de cette étape:					
1 point	5. Écrire la demi-équation de réduction de cette étape:					
1,5 pts	6. Ce type de réaction d'oxydo-réduction est appelé DISMUTATION. Quelle est la caractéristique d'une réaction de dismutation ?					
	<p>d) Pour doser l'eau de Javel, on peut utiliser un procédé qui met en œuvre la réaction de l'eau de Javel avec une solution d'iodure de potassium en milieu acide. Lors de cette réaction, on obtient du diiode que l'on dose par la suite.</p>					
1 point	1. Ecrire la demi-réaction de réduction :					
1 point	2. Ecrire la demi-réaction d'oxydation :					
1 point	3. Ecrire l'équation ionique bilan qui correspond à la réaction:					

### Classement des couples oxydo-réducteurs

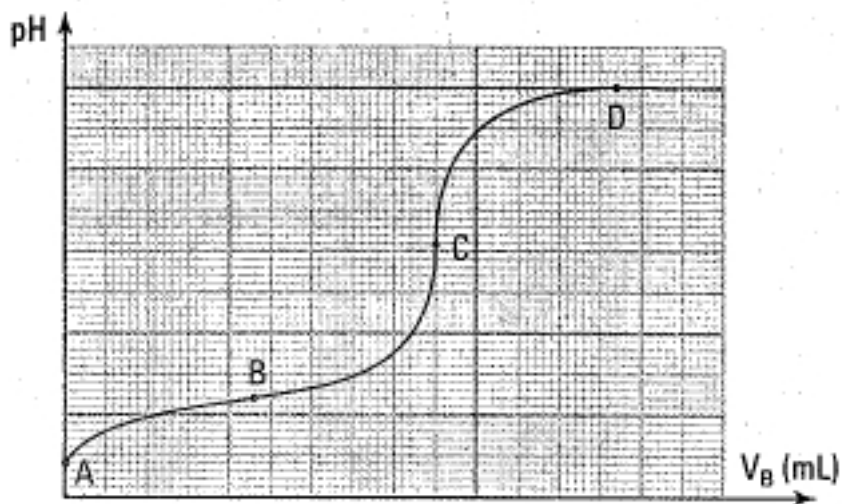
		$\text{ClO}^- (\text{aq})^*$	$\text{Cl}^- (\text{aq})^*$		
		$\text{Cl}_2(\text{aq})$	$\text{Cl}^- (\text{aq})$		
		$\text{I}_2(\text{aq})$	$\text{I}^- (\text{aq})$		
		$\text{ClO}^- (\text{aq})^{**}$	$\text{Cl}_2 (\text{aq})^{**}$		
		$\text{H}_2\text{O}(\text{l})^{**}$	$\text{H}_2^{**}$		
		$\text{Na}^+ (\text{aq})$	Na (amalgamé)		
pouvoir oxydant croissant					pouvoir réducteur croissant

\* = en milieu acide ; \*\* = en milieu basique

## QUESTIONNAIRE B = choix « pH »

**Barème** QUESTION B1<sup>3</sup> (pH) (4 x 2 = 8 points)

Soit la courbe de pH en fonction du volume de base ajoutée correspondant au dosage d'un acide HA par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.



Attribuer aux points A, B, C et D de cette courbe un des diagrammes de quantités de matière représentés ci-dessous.

**D  
I  
A  
G  
R  
A  
M  
M  
E  
S**

Légende

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	$n(\text{OH}^-) =$	$n(\text{HA}) =$	$n(\text{A}^-) =$	$n(\text{Na}^+) =$

<sup>3</sup> Inspiré de J. MESPLEDE et coll., Chimie Terminale S, p. 152, Rossy sous Bois, Breal, 2002

	Point de la courbe	Numéro du diagramme
2 points	A	
2 points	B	
2 points	C	
2 points	D	

**Barème QUESTION B2<sup>4</sup> (pH) (12 points)**

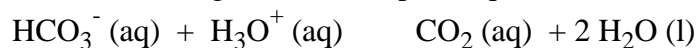
Le bicarbonate de soude officinal utilisé en cas d'acidité excessive de l'estomac est l'hydrogénocarbonate de sodium, NaHCO<sub>3</sub>.

On se propose de vérifier le degré de pureté d'un échantillon officinal défini par  $\frac{m}{100}$ , m étant

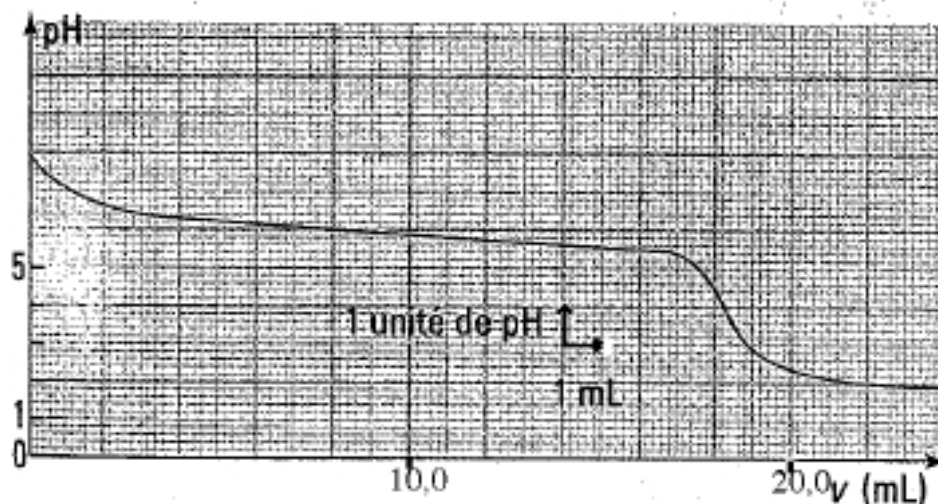
la masse (en g) de NaHCO<sub>3</sub> contenu dans 100 g d'échantillon officinal.

Pour cela, on introduit un échantillon de 0,800 g de bicarbonate de soude dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. On prélève ensuite 20,0 mL de cette solution et on suit avec un pH-mètre l'évolution du pH lors de l'addition progressive d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, HCl (aq), de concentration égale à 0,100 mol dm<sup>-3</sup>.

La réaction ayant lieu lors de ce dosage est traduite par l'équation :



On trace ensuite la courbe représentative de la fonction pH = f (v) où v est le volume d'acide versé (exprimé en cm<sup>3</sup> (mL)).



<sup>4</sup> Inspiré de J. MESPLEDE et coll., Chimie Terminale S, p. 161, Rossy sous Bois, Breal, 2002



2 points	1. Faire le schéma annoté (nom du matériel, nature des solutions) du dispositif de dosage.	
1 point	2. En utilisant la courbe de la page 7, déterminer :	
	i) le pH de la solution initiale d'hydrogénocarbonate de sodium	
2 points	ii) les coordonnées du point équivalent	
3 points	3. Quel(s) indicateur(s) coloré(s) cités ci-après aurait-on pu employer en l'absence de pH-mètre pour déterminer le volume équivalent ? <i>Entourer le(s) indicateur(s) choisi(s)</i>	
	<b>Indicateur coloré de pH</b>	<b>Zone de virage (unité de pH)</b>
	Hélianthine	3,1 – 4,4
	Rouge de méthyle	4,2 – 6,2
	Bleu de bromothymol	6,0 – 7,8
	Phénolphtaléine	8,2 - 10,0
1 point	4. Quelle est la quantité de matière de HCl utilisée au terme du titrage (point d'équivalence) ?	
1 point	5. Quelle est la quantité de matière de $\text{HCO}_3^-$ dans l'échantillon (0,800 g) de bicarbonate de soude ?	
1 point	6. Quelle est la masse de $\text{NaHCO}_3$ correspondante?	
1 point	7. Quel est le degré de pureté du bicarbonate de soude commercial?	

## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C1<sup>5</sup> (3 x 1 = 3 points)</b>		
	<p>Soit la réaction <math>\text{CaCO}_3 (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{aq}) \rightarrow \text{CaCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{g})</math>                      Noter par vrai ou faux si les modifications suivantes ont pour effet d'augmenter la vitesse de la réaction lorsque <math>50 \text{ cm}^3</math> d'une solution aqueuse de HCl, <math>c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}</math>, sont ajoutés à 1,0 g de chlorure de calcium. <i>Entourer la bonne réponse</i></p>		
1 point	2. Une diminution de la concentration en HCl	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
1 point	2. Une réduction de la taille des particules de $\text{CaCO}_3$ solide	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
1 point	3. Une augmentation de la pression de $\text{CO}_2$	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C2<sup>6</sup> (3 points)</b>		
	<p>Parmi les substances suivantes, quelle est celle qui est solide à température ordinaire (<math>20 \text{ }^\circ\text{C}</math>) et à la pression atmosphérique normale (<math>100\,000 \text{ Pa}</math>) ?</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <math>\text{H}_2</math></li> <li>2. <math>\text{O}_2</math></li> <li>3. <math>\text{CO}_2</math></li> <li>4. <math>\text{SO}_2</math></li> <li>5. <math>\text{I}_2</math></li> </ol> <p><i>Entourer la bonne réponse</i></p>		
3 points			
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C3 (4 points)</b>		
	<p>On dispose d'une solution aqueuse de phosphate de sodium, <math>\text{Na}_3\text{PO}_4 (\text{aq})</math> à raison de 32,79 g par litre de solution.                      On désire engager 0,050 mol d'ions phosphate, <math>\text{PO}_4^{3-} (\text{aq})</math>, dans une réaction chimique.                      Pour ce faire, le volume de solution que l'on doit prélever est de :</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 750 mL</li> <li>2. 327,9 mL</li> <li>3. 50,0 mL</li> <li>4. 250 mL</li> <li>5. 75 mL</li> </ol> <p><i>Entourer la bonne réponse</i></p>		
4 points			
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C4 (4 x 1 = 4 points)</b>		
	<p>Indiquer si les molécules suivantes ont une structure linéaire.</p> <p><i>Entourer la bonne réponse</i></p>		
1 point			

1 point \_\_\_\_\_

<sup>5</sup> Inspiré du Programme du Diplôme du Bac International 2002, question 22 (réf M02/420/H(1)F)

<sup>6</sup> Inspiré d'une question de l'Olympiade nationale 2002 de l'Italie

1 point

1 point

	1. L'ozone, O <sub>3</sub>	VRAI	FAUX				
	2. L'eau, H <sub>2</sub> O	VRAI	FAUX				
	3. L'ammoniac, NH <sub>3</sub>	VRAI	FAUX				
	4. Le dioxyde de carbone, CO <sub>2</sub>	VRAI	FAUX				
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C5<sup>7</sup> (5 points)</b>						
	Une solution a été réalisée en dissolvant dans l'eau du nitrate de magnésium, du chlorure de potassium et du sulfate de sodium. Parmi les analyses suivantes, quelle est celle qui pourrait correspondre à cette solution ? <i>Entourer le chiffre correspondant à la bonne réponse.</i>						
5 points	<b>1.</b>	<b>Ion</b>	<b>Concentration (mol/L)</b>		<b>3.</b>	<b>Ion</b>	<b>Concentration (mol/L)</b>
		Mg <sup>2+</sup>	0,030			Mg <sup>2+</sup>	0,030
		K <sup>+</sup>	0,040			K <sup>+</sup>	0,030
		Na <sup>+</sup>	0,020			Na <sup>+</sup>	0,030
		Cl <sup>-</sup>	0,060			Cl <sup>-</sup>	0,060
		(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	0,010			(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	0,015
		(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0,040			(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0,030
	<b>2.</b>	<b>Ion</b>	<b>Concentration (mol/L)</b>		<b>4.</b>	<b>Ion</b>	<b>Concentration (mol/L)</b>
		Mg <sup>2+</sup>	0,030			Mg <sup>2+</sup>	0,030
		K <sup>+</sup>	0,040			K <sup>+</sup>	0,040
		Na <sup>+</sup>	0,020			Na <sup>+</sup>	0,020
		Cl <sup>-</sup>	0,040			Cl <sup>-</sup>	0,040
		(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	0,030			(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	0,010
	(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0,020			(NO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	0,060	

<sup>7</sup> Inspiré d'une question extraite du Test des Prérequis de Chimie, Université de Liège, Propédeutique d'été 2002  
A.C.Lg. Olympiade francophone de chimie - 7

Barème	QUESTION C6 <sup>8</sup> (11,5 points)			
	On se propose d'identifier trois eaux minérales E <sub>1</sub> (San Pellegrino), E <sub>2</sub> (Valvert) et E <sub>3</sub> (Volvic), dont la composition figure ci-dessous.			
	Ions présents	E <sub>1</sub> (San Pellegrino) (en mg/L)	E <sub>2</sub> (Valvert) (en mg/L)	E <sub>3</sub> (Volvic) (en mg/L)
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	534	18	6,7
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	222,7	204,0	64,0
	Ca <sup>2+</sup>	208,0	67,4	10,4
	Cl <sup>-</sup>	68,0	4,0	7,5
	Mg <sup>2+</sup>	53,5	2,0	6,0
	Na <sup>+</sup>	42,0	1,9	8,0
	Ces eaux ont été versées, dans un ordre quelconque, dans trois flacons étiquetés : A, B, C. Afin d'identifier l'eau contenue dans chaque flacon, on procède à une série de tests dont les résultats figurent dans le tableau ci-dessous. Pour chaque test, on a ajouté 1 mL de réactif à 2 mL d'eau.			
	Réactif ajouté	Solution A	Solution B	Solution C
	AgNO <sub>3</sub> (aq)	Léger trouble blanc	Léger trouble blanc	Abondant précipité blanc
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (aq)	Léger précipité blanc	Trouble blanc	Abondant précipité blanc
	BaCl <sub>2</sub> (aq)	Trouble blanc	Rien d'observable	Important précipité blanc
	HCl (aq)	Dégagement gazeux	Pas de dégagement gazeux observable	Dégagement gazeux
	<u>Données</u> : Le tableau suivant donne une série de tests permettant d'identifier quelques ions et les observations faites lorsque les ions sont en concentrations suffisantes.			
0,5 point	Réactif ajouté	Ion identifié	Observations	Formule du précipité ou du produit volatil
0,5 point	Nitrate d'argent	Cl <sup>-</sup> ou SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Précipité blanc Précipité blanc	

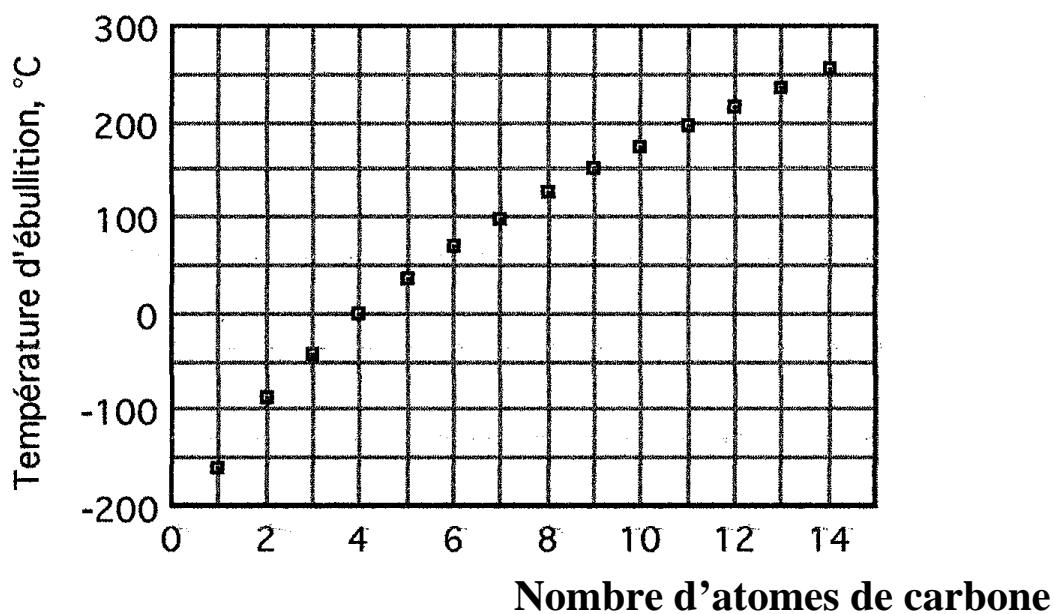
<sup>8</sup> Inspiré de "Chimie 1S" Collection DURUPTY, Paris, Hachette Education, 2001.

	Réactif ajouté	Ion identifié	Observations	Formule du précipité ou du produit volatil	
0,5 point	Oxalate d'ammonium	Ca <sup>2+</sup>	Précipité blanc		
0,5 point	Chlorure de baryum	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Précipité blanc		
0,5 point	Chlorure d'hydrogène	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Dégagement gazeux		
	1 Compléter le tableau ci-dessus, en notant dans chaque cas la formule du précipité ou du produit volatil formé.				
	b) Identifier l'eau contenue dans chaque flacon				
3 points	Flacon A				
3 points	Flacon B				
3 points	Flacon C				
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C7<sup>9</sup> (6 points)</b>				
	A 10 °C, on mélange 50,0 cm <sup>3</sup> (mL) d'éthanol pur (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) et 50,0 cm <sup>3</sup> (mL) d'eau pure. On sait qu'à 10 °C, les masses volumiques de l'eau, de l'éthanol et de la solution obtenue sont respectivement de 1,00 ; 0,79 et 0,93 g cm <sup>-3</sup>				
	1. Quel est le volume (en cm <sup>3</sup> (mL) ) de la solution obtenue après mélange ? <i>Entourer la bonne réponse</i>				
4 points	79,0	89,5	93,0	96,2	100,0
	2. Quelle est la concentration (en mol dm <sup>-3</sup> ) de l'éthanol dans la solution obtenue ? <i>Entourer la bonne réponse</i>				
2 points	0,85	8,57	8,91	9,62	10,85

Barème	QUESTION C8 (6 points)		
	L'action d'une solution aqueuse d'hydroxyde sur un sel d'ammonium est une réaction limitée à un équilibre si la réaction s'effectue en système fermé et isolé. $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ Une élévation de température provoque une augmentation de la pression relative d'ammoniac lorsque le système est fermé.		
3 points	1. Déterminer si cette formation d'ammoniac est	endothermique	exothermique.
	<i>Entourer la bonne réponse</i>		
1,5 pts	2. Pour rendre cette réaction la plus complète possible, doit-on travailler?	en système ouvert ?	en système fermé ?
	<i>Entourer la bonne réponse</i>		
1,5 pts	Justifier la réponse 2.		
Barème	QUESTION C9 (6 points)		
	Le processus industriel de fabrication de l'éthanol consiste à faire réagir de l'éthène avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur: $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ À 127 °C, $K_c = 285,86$ et à 327 °C, $K_c = 63,3$ .		
3 points	1. Écrire l'expression de la constante d'équilibre :		
1,5 pts	2. La réaction de formation de l'éthanol est-elle :	endothermique ?	exothermique ?
1,5 pts	Justifier.		
Barème	QUESTION C10 (4 x 1= 4 points)		
	Utiliser la convention $^+ / ^-$ pour indiquer la polarisation des liaisons représentées par un trait :		
2 points	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_3$	$\text{Li} - \text{CH}_3$	
2 points	$\text{HO} - \text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C} - \text{F}$	

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C11 (5 x 1,5 = 7,5 points)</b>		
	<p>L'acétaldéhyde (ou éthanal) gazeux, <math>\text{CH}_3\text{CHO}</math> (g), se décompose en méthane gazeux, <math>\text{CH}_4</math> (g), et en monoxyde de carbone gazeux, <math>\text{CO}</math>(g). La réaction inversible, est exothermique dans le sens ci-dessus. On part d'un système où l'équilibre est établi et on cherche à le modifier en changeant seulement la température ou le volume du système.</p> <p>Pour chacune des propositions suivantes, indiquer si elle est vraie ou fausse.</p> <p><i>Entourer la bonne réponse</i></p>		
1,5 point	1. Lorsqu'on augmente la température, la réaction évolue vers un nouvel état d'équilibre avec augmentation de la quantité de méthane et diminution de la quantité d'acétaldéhyde par rapport à l'équilibre initial.	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
1,5 point	2. Lorsqu'on diminue la température, la réaction évolue vers un nouvel état d'équilibre avec augmentation des quantités de méthane et d'acétaldéhyde par rapport à l'équilibre initial.	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
1,5 point	3. Lorsqu'on diminue la pression, on observe un déplacement de l'équilibre en faveur des produits de la réaction, à savoir, $\text{CH}_4$ (g), et $\text{CO}$ (g).	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
1,5 point	4. Lorsqu'on modifie le volume du système, la somme des quantités de matière de toutes les substances présentes reste constante.	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
1,5 point	5. La composition du mélange à l'équilibre n'est sensible ni à une variation de volume, ni à une variation de température.	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C12 (16 points)</b>		
1 point	<p>En chimie organique, on appelle <i>série homologue</i> une série de composés qui diffèrent l'un de l'autre par le seul nombre de groupes méthylène <math>-\text{CH}_2-</math> de leur chaîne carbonée.</p> <p>Dans la série homologue des alcanes linéaires, le premier terme, appelé homologue inférieur, est le méthane. Les alcanes dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à un sont les homologues supérieurs de la série.</p> <p>On envisage le huitième terme de cette série.</p>		
1 point	Quel est son nom ?		
	Quelle est sa formule semi-développée ?		

En utilisant le graphique ci-après, déterminer le point d'ébullition (en °C) de cet hydrocarbure



1 point

Point d'ébullition de l'hydrocarbure

1 point

Donner la formule semi-développée et le nom d'un isomère de ce huitième terme

Formule semi-développée :

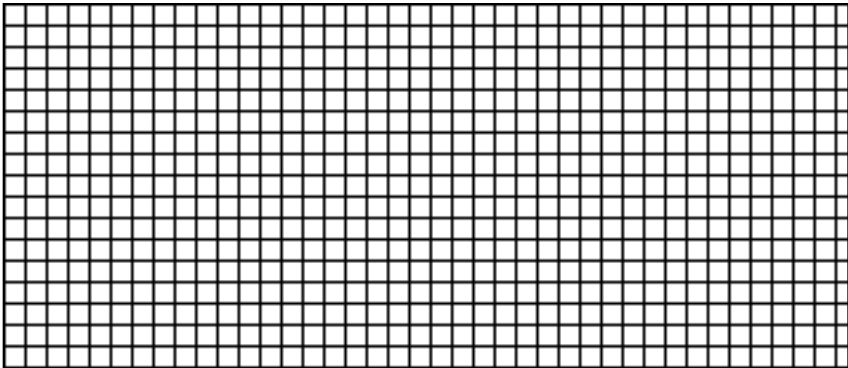
1 point

Nom :

Un autre exemple de série homologue est celui des cycloalcanes. Le tableau ci-après donne (en °C) les points de fusion et les points d'ébullition des premiers membres de la série.

Nom	$T_f$ (°C)	$T_{éb}$ (°C)
Cyclopropane	-128	-33
Cyclobutane	-50	12
Cyclopentane	-94	49
Cyclohexane	7	81
Cycloheptane	-12	118
Cyclooctane	14	149



4 points	Dessiner les formules semi-développées du (ou des) cycloalcane(s) qui est (sont) gazeux dans les conditions habituelles au laboratoire (20°C et pression atmosphérique normale).		
7 points	Porter en graphique les températures de fusion de ces cycloalcane(s) en fonction de leur nombre d'atomes de carbone. Votre graphique doit s'inscrire dans le cadre ci-dessous.		
			
<b>Barème</b>	<b>QUESTION 13<sup>10</sup> (4 x 1 = 4 points)</b>		
	On ajoute 6,355 g de cuivre métallique dans 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent, $c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , ce qui donne lieu à la formation d'argent métallique et d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II). Quand la réaction est terminée,		
1 point	1. Il reste un excès de cuivre métallique	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
1 point	2. Tout le cuivre métallique s'est dissous et il reste des ions argent en solution.	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
1 point	3. Tout le cuivre métallique s'est dissous et il ne reste pas d'ions argent en solution.	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
1 point	4. La masse d'argent métallique formé est égale à la masse de cuivre métallique qui a réagi.	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>

<sup>10</sup> Question extraite du Programme du Diplôme du Bac International 2002, question 3 (réf M02/420/H(1))



# OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2003<sup>1</sup>

par R. CAHAY, A. CORNELIS, A. DEMONCEAU, J. FURNEMONT, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, G. KROONEN-JENNES, R. MOUTON-LEJEUNE, J. C. WEHREN.

## DEUXIÈME ÉPREUVE – PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (30 points) - CHIMIE INORGANIQUE, STECHIOMÉTRIE<sup>2</sup>

Beaucoup de personnes sont allergiques au nickel.

L'eczéma commence souvent lorsque la peau entre en contact avec des objets contenant du nickel métallique.

Dans un laboratoire, on désire déterminer la concentration en nickel d'un alliage dont est fait un bouton de pantalon.

Le bouton a une masse de 3,537 g.

On attaque le bouton au moyen de 60 cm<sup>3</sup> (mL) d'acide nitrique concentré de concentration  $c = 14 \text{ mol dm}^{-3}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ). Durant la réaction, les métaux sont oxydés et les ions nitrates de l'acide nitrique sont réduits en dioxyde d'azote.

a) L'équation, non équilibrée (pondérée), correspondant à la réaction d'attaque du nickel par l'acide nitrique est :



	1. Dans cette réaction, l'oxydant est :	
	2. Dans cette réaction, le réducteur est :	
	2. Écrire la demi-équation de réduction de cette étape :	
	4. Écrire la demi-équation d'oxydation de cette étape :	
	2. Ecrire l'équation ionique globale équilibrée (pondérée):	

b) Pour déterminer la concentration en ions nickel, on réalise un titrage au moyen d'une solution aqueuse obtenue par dissolution du sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique que l'on peut représenter par la formule  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  ; ce dernier est un solide dont la formule moléculaire est  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$  et la masse molaire moléculaire,  $336,24 \text{ g mol}^{-1}$ .

Pour réaliser la solution titrante, on introduit 2,562 g de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  dans un flacon jaugé de 100 cm<sup>3</sup> (mL), puis on ajoute de l'eau déminéralisée pour dissoudre le sel ; on complète avec de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge et on agite pour homogénéiser la solution.

	3. Déterminer la concentration de la solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ .
--	---

c) On transfère ensuite la solution d'attaque du bouton dans un flacon jaugé de 1,00 dm<sup>3</sup> (1,00 L) et on complète avec de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge.

<sup>1</sup> Avec le soutien de la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon-Rupel ; Les Editions De Boeck , Larcier, Tondeur ;Walchim ; Bruchim ; BBL,La Société Royale de Chimie.

<sup>2</sup> Inspiré du problème 3 de l'Olympiade nationale de Suède 2002

On désigne cette solution par **A**.

Pour déterminer la concentration en ions  $\text{Ni}^{2+}$  (aq), on procède comme suit :

On prélève, au moyen d'une pipette graduée,  $100,0 \text{ cm}^3$  (mL) de la solution **A** puis on ajoute une solution tampon pour fixer le pH.

Ensuite, on ajoute quelques gouttes d'un indicateur puis on titre avec la solution de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , l'équation pondérée (équilibrée) correspondant à la réaction de titrage étant :



ou



Dans les conditions expérimentales utilisées, aucun autre métal ne réagit avec l'EDTA.

On fait trois fois le titrage et, dans le tableau ci-dessous, on trouve les volumes lus sur la burette avant et après chaque addition de la solution d'EDTA.

Numéro du titrage	Volume lu sur la burette au début du titrage	Volume lu sur la burette à la fin du titrage
1	$0,0 \text{ cm}^3$	$11,5 \text{ cm}^3$
2	$11,5 \text{ cm}^3$	$23,1 \text{ cm}^3$
3	$23,1 \text{ cm}^3$	$34,6 \text{ cm}^3$

	4. Sur la base des résultats obtenus sachant que l'on utilise la moyenne des volumes lus lors des différents titrages, calculer le pourcentage en masse de nickel dans le bouton analysé.
--	---

d) Avant d'écarter, dans tourie de récupération, la solution **A** restante, fortement acide, on la neutralise au moyen d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

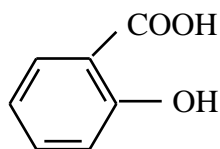
	8. Calculer la masse d'hydroxyde de sodium nécessaire pour neutraliser la solution <b>A</b> restante en ne tenant pas compte de la réaction d'attaque du bouton par l'acide nitrique.
--	---

## PROBLÈME 2 (30 points) – pH, stœchiométrie<sup>3</sup>

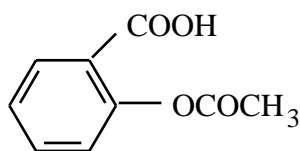
Extrait d'un article scientifique

«Célèbre pour ses propriétés antiseptiques et antalgiques, l'acide salicylique l'était aussi pour les terribles brûlures d'estomac qu'il infligeait. L'aspirine restreignit cette agressivité mais ne la supprima pas : l'aspirine solide irrite la muqueuse gastrique. C'est d'ailleurs pour éviter tout contact prolongé entre l'acide acétylsalicylique solide et la muqueuse que les laboratoires ont travaillé à diverses formulations de l'aspirine».

La formule semi-développée de l'acide salicylique,  $C_7O_3H_6$ , (masse molaire moléculaire =  $138,13 \text{ g mol}^{-1}$ ) est :



Celle de l'acide acétylsalicylique,  $C_9O_4H_8$ , (masse molaire moléculaire =  $180,17 \text{ g mol}^{-1}$ ) est :



La solubilité de l'acide acétylsalicylique dans l'eau est de  $3,4 \text{ g dm}^{-3}$  ( $\text{g L}^{-1}$ ).

Pour simplifier l'écriture, on notera par HA la formule de l'acide acétylsalicylique.

	1. Nommer les deux fonctions fixées sur le cycle benzénique:		
	de l'acide salicylique :		
	de l'acide acétylsalicylique :		

Un comprimé d'aspirine simple contient 500 mg d'acide acétylsalicylique. Il est agité dans un verre avec  $50 \text{ cm}^3$  (mL) d'eau et la solution obtenue ( $V = 50 \text{ cm}^3$ ) a un pH de 2,6.

	2. Calculer la masse d'acide acétylsalicylique que l'on peut effectivement dissoudre dans $50 \text{ cm}^3$ (mL) d'eau.
	3. Le comprimé est-il tout à fait soluble dans le verre d'eau ? Sinon, calculer ce qu'il reste comme masse non soluble.
	4. Justifier, à partir de l'extrait d'article ci-dessus, que cette préparation de l'aspirine peut irriter la muqueuse gastrique.
	5. a) Ecrire la réaction de l'acide acétylsalicylique avec l'eau : b) A partir de la mesure du pH, établir par calcul si la réaction de l'acide HA avec l'eau est partielle ou complète (quantitative). c) Montrer, par calcul, que la valeur du $pK_a$ de l'acide acétylsalicylique correspond bien à celle qui est mentionnée dans la table des constantes d'acidité et des $pK_a$ figurant à la fin du problème.

<sup>3</sup> Inspiré de J. MESPLEDE et coll., Chimie Terminale S, p. 152, Rossy sous Bois, Breal, 2002

Pour éviter les inconvénients de l'aspirine, on vend des poudres moins agressives contenant non plus de l'acide acétylsalicylique mais de l'acétylsalicylate de sodium et du bicarbonate (hydrogénocarbonate) de sodium. En France, une de ces préparations est vendue sous le nom Catalgine. Dans les concentrations utilisées, l'hydrogénocarbonate (bicarbonate) de sodium et l'acétylsalicylate de sodium sont totalement solubles dans l'eau.

Pour simplifier l'écriture, on notera par NaA, l'acétylsalicylate de sodium.

Lorsqu'un sachet de Catalgine porte l'indication « Catalgine 0,50 g », cela signifie que le principe actif a été fabriqué par réaction complète (quantitative) de 0,50 g l'acide acétylsalicylique avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH)

	6. Ecrire l'équation de neutralisation de l'acide acétylsalicylique :
	7. Comme un sachet de « Catalgine 0,50 g » contient 0,80 g d'un mélange d'acétylsalicylate de sodium et d'hydrogénocarbonate de sodium, calculer les quantités de matière et les masses : a) d'acétylsalicylate de sodium (masse molaire moléculaire = $202,15 \text{ g mol}^{-1}$ ) b) d'hydrogénocarbonate de sodium (masse molaire moléculaire = $84,01 \text{ g mol}^{-1}$ )

Par dissolution d'un sachet de « Catalgine 0,50 g » dans un demi verre d'eau déminéralisée, on obtient une solution **S** dont le pH est égal à 8,3.

	8. a) Montrer que, dans la solution <b>S</b> , le principe actif, à savoir l'acide acétylsalicylique, HA, n'est pas une espèce prédominante. b) Quelles sont les 3 espèces prédominantes, en excluant l'eau?
--	---

Le verre est bu. La solution **S** se trouve alors dans l'estomac, milieu assimilé à une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) dont le pH est voisin de 2. L'estomac contient alors un volume **V'** égal à 100 mL de solution gastrique.

	9. Classer, dans l'ordre des $pK_a$ croissants, les couples acide/base des espèces qui interviennent au niveau de l'estomac.
	10. Ecrire l'équation correspondant à la réaction qui, à partir de ce médicament, produit le principe actif, à savoir l'acide acétylsalicylique, HA.

## Constantes d'acidité et $pK_a$ de quelques couples acide-base en solution aqueuse à 298 K

Couples	$K_a$ en (mol/L)	$pK_a$
HBr/Br <sup>-</sup>	$1,0 \cdot 10^9$	-9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1,0 \cdot 10^9$	-9
HClO <sub>4</sub> /ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1,0 \cdot 10^8$	-8
HCl/Cl <sup>-</sup>	$1,0 \cdot 10^7$	-7
HClO <sub>3</sub> /ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$5,0 \cdot 10^2$	-2,7
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	55	-1,74
HNO <sub>3</sub> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25	-1,4
HIO <sub>3</sub> /IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,8
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,1
HF/F <sup>-</sup>	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,2
HNO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,2
C <sub>9</sub> O <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>9</sub> O <sub>4</sub> H <sub>7</sub> (aspirine)	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,5
HCOOH/HCOO <sup>-</sup>	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,8
CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
CO <sub>2</sub> aq./HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,4
H <sub>2</sub> S/HS <sup>-</sup>	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
HClO/ClO <sup>-</sup>	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
HBrO/BrO <sup>-</sup>	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,6
HCN/CN <sup>-</sup>	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub>	$5,7 \cdot 10^{-10}$	9,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,3
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$4,3 \cdot 10^{-13}$	12,4
HS <sup>-</sup> /S <sup>2-</sup>	$1,2 \cdot 10^{-13}$	12,9
H <sub>2</sub> O/OH <sup>-</sup>	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
OH <sup>-</sup> / O <sup>2-</sup>	$< 1 \cdot 10^{-29}$	29
NH <sub>3</sub> /NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$< 1 \cdot 10^{-35}$	35

### PROBLÈME 3<sup>4</sup> (20 points) - PRÉCIPITATION, STECHIOMÉTRIE, pH

Les calculs rénaux sont principalement constitués d'oxalate de calcium, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (masse molaire moléculaire = 128,1 g mol<sup>-1</sup>). La solubilité dans l'eau de l'oxalate de calcium vaut  $6,0 \cdot 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> (mol L<sup>-1</sup>) à 25°C.

a)	Ecrire l'équation correspondant à l'équilibre de solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau en spécifiant l'état physique des espèces chimiques intervenant.
b)	Calculer le produit de solubilité (ou constante de produit de solubilité) de l'oxalate de calcium à 25°.
c)	Que valent les concentrations des ions présents dans une solution saturée d'oxalate de calcium à 25°C ?

<sup>4</sup> Collection DURUPTY, "Chimie 1S", Paris, Hachette Education, 2001

	d) Quel volume d'eau, à 25°C, faudrait-il au moins utiliser pour dissoudre complètement un calcul rénal contenant 0,65 g d'oxalate de calcium ?
	e) Calculer la solubilité (en g dm <sup>-3</sup> (g L <sup>-1</sup> )) de l'oxalate de calcium dans une solution aqueuse d'oxalate de sodium, c = 0,10 mol dm <sup>-3</sup> (mol L <sup>-1</sup> )
	f) Selon la règle de Le Châtelier, la solubilité de l'oxalate de calcium dans une solution aqueuse d'oxalate de sodium doit-elle être supérieure ou inférieure à sa solubilité dans l'eau pure à 25 °C? Justifier brièvement.

L'acide oxalique H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dont dérivent les ions oxalates est un acide faible.

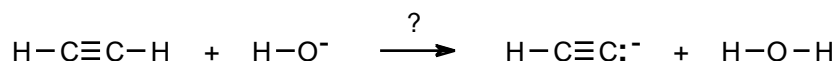
	g) A 25 °C, la solubilité de l'oxalate de calcium dans une solution de pH = 7 est-elle supérieure ou inférieure à sa solubilité dans une solution de pH = 2? Justifier brièvement.
--	---

### PROBLÈME 4 (20 points) CHIMIE ORGANIQUE

#### Question 1 (7 points)

Les pK<sub>a</sub> de l'eau et de l'acétylène sont respectivement de 15,74 et de 25. Lequel de ces deux composés est-il le plus acide ? (1 point)

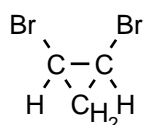
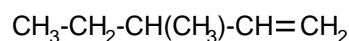
L'ion hydroxyde réagit-il avec l'acétylène ? Expliquez brièvement. (3 points)



De même, peut-on synthétiser le méthyllithium (Li-CH<sub>3</sub>) en faisant barboter du méthane dans une solution aqueuse de chlorure de lithium (pK<sub>a</sub> (CH<sub>4</sub>) = 60) ? Expliquez brièvement. (3 points)

#### Question 2 (13 points)

Quel est le nom des composés suivants ? (2 points)



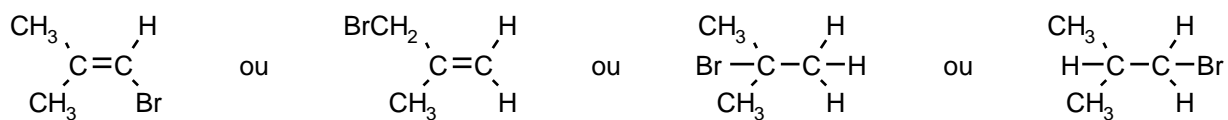
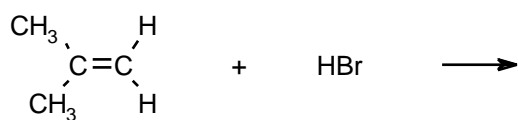
Représentez : (3 points)

- le *trans*-1,4-diméthylcyclohexane

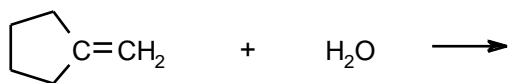
- l'éthanol

1 le cyclohexène

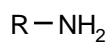
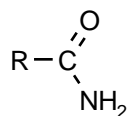
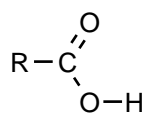
Entourez le produit formé lors de la réaction suivante : (1 point)



Complétez : (4 points)



Quelles sont les fonctions suivantes ? (3 points)





## RÉPONSES AUX QUESTIONS

<b>QUESTIONNAIRE A = choix « oxydoréduction »</b>						
<b>Barème</b>	<b>QUESTION A (REDOX) (20 points)</b>					
1 point	a) Dans le procédé dit « au mercure ».					
1 point	1. La demi-équation de la réaction qui a lieu à l'électrode positive est:					
	$\text{Cl}^- (\text{aq}) \quad \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$					
1 point	2. La demi-équation de la réaction qui a lieu à l'électrode négative :					
	$\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \quad \text{Na} (\text{amalgamé}) \quad (\text{x } 2)$					
3 points	3. Le volume de dichlore que l'on peut espérer obtenir est :					
	$Q = it = 10000 \text{ A} \times 3600 \text{ s} = 3,6 \cdot 10^7 \text{ C}$					
	$n_{\text{Cl}_2} = \frac{3,6 \cdot 10^7 \text{ C}}{2 \times 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}} = 186,53 \text{ mol}$					
	$V = 186,5 \text{ mol} \times 24,0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 4476,7 \text{ (arrondi à 4480) dm}^3.$					
1 point	b) Dans la réaction du sodium avec l'eau,					
1 point	1. La demi-équation d'oxydation est :					
	$\text{Na} (\text{amalgamé}) \quad \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \quad (\text{x } 2)$					
1 point	2. La demi-équation de la réduction est:					
	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \quad \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$					
1 point	3. L'équation ionique bilan est :					
	$\text{Na} (\text{amalgamé}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \quad \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq}) + 2 \text{Na}^+ (\text{aq})$					
2 points	4. Sur la base du classement des couples redox donné, on voit que cette réaction a lieu parce que H <sub>2</sub> O, forme oxydée du couple le plus oxydant oxyde Na <sup>0</sup> , forme réduite du couple le moins oxydant ou le plus réducteur.					
3 x 0,5 =1,5 pts	c) Dans la préparation de l'eau de Javel,					
	1. Les nombres d'oxydation du chlore dans les trois espèces chimiques Cl <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup> et ClO <sup>-</sup> sont:					
	NO de Cl dans <b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>0</b>	NO de Cl dans <b>Cl<sup>-</sup></b> :	<b>- I</b>	NO de Cl dans <b>ClO<sup>-</sup></b>	<b>+ I</b>

1 point	2. Dans cette réaction, l'oxydant est : <b>Cl<sub>2</sub></b>
1 point	3. Dans cette réaction, le réducteur est : <b>Cl<sub>2</sub></b>
1 point	4. La demi-équation d'oxydation est: $\text{Cl}_2 (\text{g}) + 4 \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ClO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^-$
1 point	5. La demi-équation de réduction est: $\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$
1,5 point	6. Une réaction d'oxydo-réduction de DISMUTATION est une réaction au cours de laquelle une même espèce chimique joue à la fois les rôles d'oxydant et de réducteur.

1 point	d) Dans le dosage de l'eau de Javel, en utilisant une solution d'iodure de potassium, 1. La demi-réaction de réduction est: $\text{ClO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
1 point	2. La demi-réaction d'oxydation est : $2 \text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
1 point	3. L'équation ionique bilan qui correspond à la réaction est: $\text{ClO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{I}_2 (\text{aq})$

### QUESTIONNAIRE B = choix « pH »

Barème	QUESTION B1 (pH) (4 x 2 = 8 points)	
	Point de la courbe	Numéro du diagramme
2 points	A	<b>1</b>
2 points	B	<b>3</b>
2 points	C	<b>2</b>
2 points	D	<b>4</b>

Barème	QUESTION B2 (pH) (12 points)		
2 points	Le schéma annoté (nom du matériel, nature des solutions) du dispositif de dosage est le suivant :		
	<p>Diagram labels: vers pH-mètre, Electrode de pH, Solution de bicarbonate à titrer, Burette graduée avec HCl (aq), c = 0,10 mol/L, Becher, Barreau aimanté, Agitateur magnétique.</p>		
1 point	2. i) Le pH de la solution initiale d'hydrogénocarbonate de sodium est :	<b>8</b>	
2 points	ii) les coordonnées du point équivalent sont <sup>11</sup> :	<b>V = 18,3 mL</b>	<b>pH = 3,9</b>
3 points	3. L'indicateur(s) coloré(s) que l'on aurait pu employer en l'absence de pH-mètre est :		
	<b>L'hélianthine</b>	dont la zone de virage (3,1 – 4,4) est comprise dans le saut de pH	
1 point	4. La quantité de matière de HCl utilisée au terme du titrage est :	$n = 18,3 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \times 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ $= 1,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	
1 point	5. La quantité de matière de $\text{HCO}_3^-$ dans l'échantillon de bicarbonate de soude est :	$n = 1,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 5 =$ $9,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	
1 point	6. La masse de $\text{NaHCO}_3$ correspondante est :	$m = 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 84,01 \text{ g mol}^{-1} = 0,7687 \text{ g}$	
1 point	7. Le degré de pureté du bicarbonate de soude commercial est :	$m = \frac{0,7687 \text{ g}}{0,800 \text{ g}} \times 100 = 96,1 \%$	

<sup>11</sup> Accepter 0,25 unité d'écart

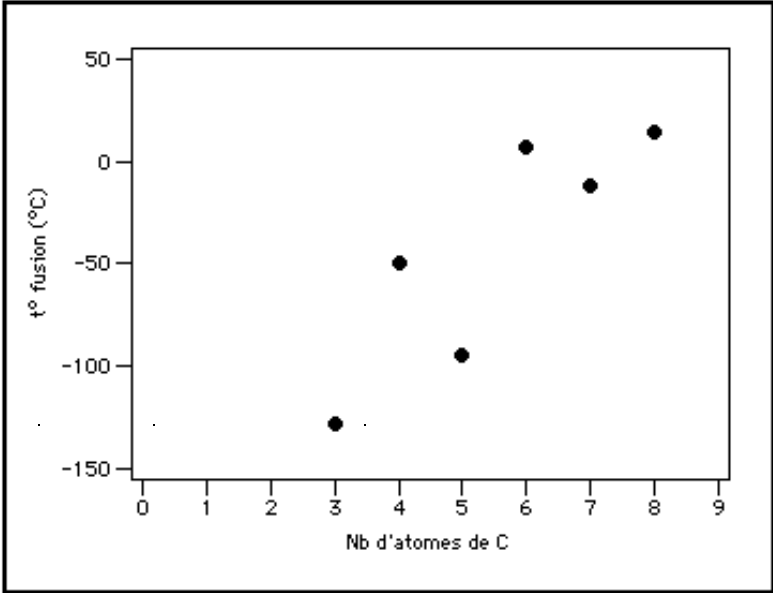
## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C1 (3 x 1 = 3 points)</b>		
	Les modifications suivantes ont pour effet d'augmenter la vitesse de la réaction :		
1 point	1. Une diminution de la concentration en HCl		<b>FAUX</b>
1 point	2. Une réduction de la taille des particules de CaCO <sub>3</sub> solide	<b>VRAI</b>	
1 point	3. Une augmentation de la pression de CO <sub>2</sub>		<b>FAUX</b>
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C2 (3 points)</b>		
3 points	La substance solide à température ordinaire (20 °C) et à la pression atmosphérique (100 000 Pa) est :		
	5. I <sub>2</sub>		
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C3 (4 points)</b>		
4 points	Le volume de solution que l'on doit prélever est de :		
	4. 250 mL		
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C4 (4 x 1 = 4 points)</b>		
	Les molécules suivantes ont une structure linéaire :		
1 point	1. L'ozone, O <sub>3</sub>		<b>FAUX</b>
1 point	2. L'eau, H <sub>2</sub> O		<b>FAUX</b>
1 point	3. L'ammoniac, NH <sub>3</sub>		<b>FAUX</b>
1 point	4. Le dioxyde de carbone, CO <sub>2</sub>	<b>VRAI</b>	

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C5 (5 points)</b>			
5 points	La solution réalisée en dissolvant dans l'eau du nitrate de magnésium, du chlorure de potassium et du sulfate de sodium est la solution: <b>4.</b>			
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C6 (11,5 points)</b>			
	a) Les formules des précipités ou produit volatil formés sont :			
	<b>Réactif ajouté</b>	<b>Ion identifié</b>	<b>Observations</b>	<b>Formule du précipité ou du produit volatil</b>
0,5 point	Nitrate d'argent	$\text{Cl}^-$	Précipité blanc	$\text{AgCl (s)}$
0,5 point		ou $\text{SO}_4^{2-}$	Précipité blanc	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ (s)}$
0,5 point	Oxalate d'ammonium	$\text{Ca}^{2+}$	Précipité blanc	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \text{ (s)}$
0,5 point	Chlorure de baryum	$\text{SO}_4^{2-}$	Précipité blanc	$\text{BaSO}_4 \text{ (s)}$
0,5 point	Chlorure d'hydrogène	$\text{HCO}_3^-$	Dégagement gazeux	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$
	b) Les eaux contenues dans les flacons sont :			
3 points	Flacon A	$\text{E}_2$ (Valvert)		
3 points	Flacon B	$\text{E}_3$ (Volvic)		
3 points	Flacon C	$\text{E}_1$ (San Pellegrino)		
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C7 (6 points)</b>			
4 points	1. Le volume (en $\text{cm}^3$ (mL) de la solution obtenue après mélange est de :			
				96,2
2 points	2. La concentration (en $\text{mol dm}^{-3}$ ) de l'éthanol dans la solution obtenue est de :			
			8,91	

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C8 (6 points)</b>		
3 points	1. La formation d'ammoniac est :	endothermique	
1,5 pts	2. Pour rendre cette réaction la plus complète possible, on doit travailler	en système ouvert	
1,5 pts	De cette manière, on déplace l'équilibre dans le sens correspond à la formation de l'ammoniac, seul constituant gazeux du système.		
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C9 (6 points)</b>		
3 points	1. L'expression de la constante d'équilibre est $K_c = \frac{[C_2H_5OH]}{[CH_2 = CH_2][H_2O]}$		
1,5 pts	2. La réaction de formation de l'éthanol est :		exothermique
1,5 pts	Comme la valeur de la constante d'équilibre diminue avec l'augmentation de la température, c'est que la réaction est contrecarrée par une élévation de température. Selon le principe de Le Châtelier, la réaction est donc exothermique dans le sens de la formation de l'éthanol..		
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C10 (4 x 1= 4 points)</b>		
	La polarisation des liaisons est la suivante :		
2 points	$H_2N^- - ^+CH_3$	$Li^+ - ^-CH_3$	
2 points	$HO^- - ^+CH_3$	$H_3C^+ - ^-F$	

Barème	QUESTION C11 (5 x 1,5 = 7,5 points)		
1,5 point	1. Lorsqu'on augmente la température, la réaction évolue vers un nouvel état d'équilibre avec augmentation de la quantité de méthane et diminution de la quantité d'acétaldéhyde par rapport à l'équilibre initial.		<b>FAUX</b>
1,5 point	2. Lorsqu'on diminue la température, la réaction évolue vers un nouvel état d'équilibre avec augmentation des quantités de méthane et d'acétaldéhyde par rapport à l'équilibre initial.		<b>FAUX</b>
1,5 point	3. Lorsqu'on diminue la pression, on observe un déplacement de l'équilibre en faveur des produits de la réaction, à savoir, CH <sub>4</sub> (g), et CO(g).	<b>VRAI</b>	
1,5 point	4. Lorsqu'on modifie le volume du système, la somme des quantités de matière de toutes les substances présentes reste constante.		<b>FAUX</b>
1,5 point	5. La composition du mélange à l'équilibre n'est sensible ni à une variation de volume, ni à une variation de température.		<b>FAUX</b>
Barème	QUESTION C12 (16 points)		
1 point	Le nom du huitième terme est :	L'octane	
1 point	Sa formule semi-développée est :	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	
1 point	Le point d'ébullition de l'hydrocarbure est :	125 °C	
1 point	Sa formule semi-développée est :	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (accepter toutes les propositions correctes)	
1 point	Nom d'un isomère :	2-méthylheptane	
2 x 2 = 4 points	Les formules semi-développées des deux cycloalcanes qui est sont gazeux dans les conditions habituelles au laboratoire (20°C et pression atmosphérique normale) sont :		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \text{ — } \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{cc} \text{CH}_2 & \text{—} & \text{CH}_2 \\   & &   \\ \text{CH}_2 & \text{—} & \text{CH}_2 \end{array}$	

<p>7 points soit :</p> <p>axes identifiés : 2 points</p> <p>échelle : 2 points</p> <p>points reportés : 6 x 0,5 = 3 pts</p>	<p>Le graphique donnant les températures de fusion de ces cycloalcanes en fonction de leur nombre d'atomes de carbone est :</p> <div style="text-align: center;">  <table border="1" style="margin: 10px auto;"> <caption>Données du graphique</caption> <thead> <tr> <th>Nb d'atomes de C</th> <th>t° fusion (°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>3</td><td>-125</td></tr> <tr><td>4</td><td>-50</td></tr> <tr><td>5</td><td>-95</td></tr> <tr><td>6</td><td>5</td></tr> <tr><td>7</td><td>-10</td></tr> <tr><td>8</td><td>15</td></tr> </tbody> </table> </div>	Nb d'atomes de C	t° fusion (°C)	3	-125	4	-50	5	-95	6	5	7	-10	8	15
Nb d'atomes de C	t° fusion (°C)														
3	-125														
4	-50														
5	-95														
6	5														
7	-10														
8	15														

Barème	QUESTION C13 (4 x 1 = 4 points)		
	Dans la réaction du cuivre métallique avec la solution aqueuse de nitrate d'argent,		
1 point	1. Il reste un excès de cuivre métallique	<b>VRAI</b>	
1 point	2. Tout le cuivre métallique s'est dissous et il reste des ions argent en solution.		<b>FAUX</b>
1 point	3. Tout le cuivre métallique s'est dissous et il ne reste pas d'ions argent en solution.		<b>FAUX</b>
1 point	4. La masse d'argent métallique formé est égale à la masse de cuivre métallique qui a réagi.		<b>FAUX</b>



## RÉPONSES AUX PROBLÈMES

### PROBLÈME 1 (30 points) - CHIMIE INORGANIQUE, STÉCHIOMÉTRIE<sup>5</sup>

a) L'équation, non équilibrée (pondérée), correspondant à la réaction d'attaque du nickel par l'acide nitrique est :



2 pts	1. Dans cette réaction, l'oxydant est :	$\text{NO}_3^-$
2 pts	2. Dans cette réaction, le réducteur est :	$\text{Ni (s)}$
3 pts	7. Écrire la demi-équation de réduction de cette étape :	$\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 e^- \rightarrow \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O (l)}$
3 pts	4. Écrire la demi-équation d'oxydation de cette étape :	$\text{Ni (s)} \rightarrow \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$
4 pts	11. Ecrire l'équation ionique globale équilibrée (pondérée):	$\text{Ni (s)} + 2 \text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{NO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O (l)}$

b)

2 pts	12. Déterminer la concentration de la solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ .
	$c = \frac{2,562 \text{ g}}{336,24 \text{ g mol}^{-1} \times 0,1 \text{ L}} = 0,0762 \text{ mol L}^{-1}$

c)

6 pts	13. Sur la base des résultats obtenus, sachant que l'on utilise la moyenne des volumes lus lors des différents titrages, calculer le pourcentage en masse de nickel dans le bouton analysé.
	$n(\text{H}_2\text{EDTA}) \text{ utilisé par titrage} : 0,0762 \text{ mol L}^{-1} \times \frac{0,0346 \text{ L}}{3} = 8,79 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $n(\text{Ni}^{2+}) \text{ dans la solution A} : 8,79 \times 10^{-4} \times 10 = 8,79 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $\% (\text{en masse de Ni}) = \frac{8,79 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 58,69 \text{ g mol}^{-1}}{3,537 \text{ g}} \times 100 = 14,6 \%$

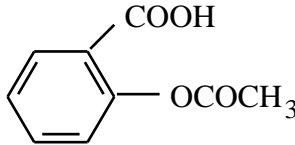
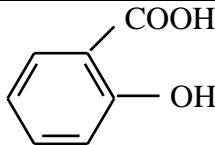
d)

8 pts	8. Calculer la masse d'hydroxyde de sodium nécessaire pour neutraliser la solution A restante en ne tenant pas compte de la réaction d'attaque du bouton par l'acide nitrique. La solution A (1L) contient $14 \text{ mol L}^{-1} \times 0,060 \text{ L} = 0,84 \text{ mol}$ de $\text{HNO}_3$ Le volume de la solution restante (après prélèvement de $3 \times 100 \text{ mL}$ pour le titrage) est de $1,00 - 0,300 = 0,70 \text{ L}$ .
-------	--

<sup>5</sup> Inspiré du problème 3 de l'Olympiade nationale de Suède 2002

Quantité de  $\text{HNO}_3$  dans la solution restante :  $0,84 \times 0,70 \text{ mol}$ .  
 Masse de  $\text{NaOH}$  nécessaire pour la neutralisation :  $(0,84 \times 0,7) \text{ mol} \times 40,00 \text{ g mol}^{-1} = 23,5 \text{ g}$

## PROBLÈME 2 (30 points) – pH, stœchiométrie<sup>6</sup>

La formule semi-développée de l'acide salicylique, $\text{C}_7\text{O}_3\text{H}_6$ , (masse molaire moléculaire = $138,13 \text{ g mol}^{-1}$ ) est :	
Celle de l'acide acétylsalicylique, $\text{C}_9\text{O}_4\text{H}_8$ , (masse molaire moléculaire = $180,17 \text{ g mol}^{-1}$ ) est :	

2 pts	1. Nommer les deux fonctions fixées sur le cycle benzénique:		
	de l'acide salicylique :	<i>phénol</i>	<i>acide carboxylique</i>
2 pts	de l'acide acétylsalicylique :	<i>ester</i>	<i>acide carboxylique</i>

Un comprimé d'aspirine simple contient 500 mg d'acide acétylsalicylique. Il est agité dans un verre avec  $50 \text{ cm}^3$  (mL) d'eau et la solution obtenue ( $V = 50 \text{ cm}^3$ ) a un pH de 2,6.

1 pt	2. Calculer la masse d'acide acétylsalicylique que l'on peut effectivement dissoudre dans $50 \text{ cm}^3$ (mL) d'eau. $m(\text{HA}_{\text{dissous}}) : 3,4 \text{ g L}^{-1} \times 0,050 \text{ L} = 0,17 \text{ g}$
1 pt	3. Le comprimé est-il tout à fait soluble dans le verre d'eau ? Sinon, calculer ce qu'il reste comme masse non soluble. <i>Le comprimé n'est pas tout à fait soluble.</i> $\text{Masse non dissoute} : 0,500 \text{ g} - 0,17 \text{ g} = 0,33 \text{ g}$
1 pt	4. Justifier, à partir de l'extrait d'article ci-dessus, que cette préparation de l'aspirine peut irriter la muqueuse gastrique. <i>L'aspirine restée non dissoute (0,33 g) peut irriter la muqueuse gastrique.</i>

<sup>6</sup> Inspiré de J. MESPLEDE et coll., Chimie Terminale S, p. 152, Rossy sous Bois, Breal, 2002

1 pt	5. a) Ecrire la réaction de l'acide acétylsalicylique avec l'eau : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad (1)$
2,5 pts	b) A partir de la mesure du pH, établir par calcul si la réaction de l'acide HA avec l'eau est partielle ou complète (quantitative).  <i>D'après (1), <math>[H_3O^+] = [A^-]</math> et comme <math>pH = 2,6</math>, <math>[A^-] = 1 \times 10^{-2,6} \text{ mol L}^{-1}</math></i> $[HA]_{\text{initiale}} (\text{solution saturée}) = \frac{3,4 \text{ g L}^{-1}}{180,17 \text{ gmol}^{-1}} = 0,0189 \text{ mol L}^{-1}$ Comme $1 \times 10^{-2,6} \text{ mol L}^{-1} = 0,00251$ $0,0189$ , la réaction (1) est partielle.
2,5 pts	c) Montrer, par calcul, que la valeur du $pK_a$ de l'acide acétylsalicylique correspond bien à celle qui est mentionnée dans la table des constantes d'acidité et des $pK_a$ figurant à la fin du problème <sup>7</sup> .  <i>D'après b) ci-dessus, HA est un acide faible : <math>pH = : 1/2 pK_a - 1/2 \log [HA]_0</math>,</i> <i>soit <math>2,6 = 1/2 pK_a - 1/2 \log 0,0189</math>, d'où :</i> $pK_a = 3,48 \text{ et } K_a = 3,3 \times 10^{-4}$ <i>On peut aussi calculer <math>K_a</math> et <math>pK_a</math> à partir de la relation de la constante d'équilibre.</i>
1 pt	6. Ecrire l'équation de neutralisation de l'acide acétylsalicylique : $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$
2,5 pts	7. Calculer les quantités de matière et les masses : a) d'acétylsalicylate de sodium (masse molaire moléculaire = $202,15 \text{ g mol}^{-1}$ ) $n(NaA) = \frac{0,50 \text{ g}}{180,17 \text{ gmol}^{-1}} = 0,00278 \text{ mol}$ $m(NaA) = 0,00278 \text{ mol} \times 202,15 \text{ g mol}^{-1} = 0,562 \text{ g}$
2,5 pts	b) d'hydrogénocarbonate de sodium (masse molaire moléculaire = $84,01 \text{ g mol}^{-1}$ ) $m(NaHCO_3) = 0,80 \text{ g} - 0,562 \text{ g} = 0,238 \text{ g arrondi à } 0,24 \text{ g}$ $n(NaHCO_3) = \frac{0,238 \text{ g}}{84,01 \text{ gmol}^{-1}} = 0,00283 \text{ mol.}$
2 pts	8. a) Montrer que, dans la solution S, le principe actif, à savoir l'acide acétylsalicylique, HA, n'est pas une espèce prédominante.  $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{1 \times 10^{-3,5}}{1 \times 10^{-8,3}} = 1 \times 10^{4,8} = 6,3 \times 10^4$ <i>On voit que l'espèce <math>A^-</math> est largement prédominante par rapport à l'espèce HA.</i> b) Quelles sont les 3 espèces prédominantes, en excluant l'eau? $Na^+, HCO_3^-, A^-$

<sup>7</sup> Dans la table, la valeur du  $pK_a$  est de 3,5 et celle du  $K_a$  :  $3,2 \times 10^{-4}$

3 pts	<i>D'après les calculs précédents, <math>n(A^-) = 0,00278 \text{ mol}</math> ; <math>n(\text{HCO}_3^-) = 0,00284 \text{ mol}</math> et <math>n(\text{Na}^+)</math> est égal à la somme <math>n(A^-) + n(\text{HCO}_3^-) = 0,00561 \text{ mol}</math>.</i>
-------	---

	<p>9. Classer, dans l'ordre des <math>pK_a</math> croissants, les couples acide/base des espèces qui interviennent au niveau de l'estomac.</p> $  \begin{array}{ccccccc}  & \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O} & < & \text{HA}/\text{A}^- & < & \text{CO}_2/\text{HCO}_3^- & \\  pK_a & -1,74 & & 3,5 & & 6,4 &   \end{array}  $
	<p>10. Ecrire l'équation correspondant à la réaction qui, à partir de ce médicament, produit le principe actif, à savoir, l'acide acétylsalicylique, HA.</p> $\text{NaA} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HA} + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$

### PROBLÈME 3<sup>8</sup> (20 points) - PRÉCIPITATION, STÉCHIOMÉTRIE, pH

2 pts	<p>a) Ecrire l'équation correspondant à l'équilibre de solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau en spécifiant l'état physique des espèces chimiques intervenant.</p> $\text{CaC}_2\text{O}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(aq) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(aq)$
2 pts	<p>b) Calculer le produit de solubilité (ou constante de produit de solubilité) de l'oxalate de calcium à 25°.</p> $  \begin{aligned}  [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \\  K_{PS} &= [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (6 \times 10^{-5})^2 = 3,6 \times 10^{-9} \text{ (mol}^2 \text{ L}^{-2}\text{)}  \end{aligned}  $
2 pts	<p>c) Que valent les concentrations des ions présents dans une solution saturée d'oxalate de calcium à 25°C ?</p> $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ (il y a aussi des ions } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ et } \text{OH}^- \text{)}$
3 pts	<p>d) Quel volume d'eau, à 25°C, faudrait-il au moins utiliser pour dissoudre complètement un calcul rénal contenant 0,65 g d'oxalate de calcium ?</p> $  \begin{aligned}  n(\text{CaC}_2\text{O}_4) &= \frac{0,65 \text{ g}}{128,1 \text{ g mol}^{-1}} \\  \text{Volume d'eau nécessaire} &= \frac{0,65 \text{ g}}{128,1 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{1}{6 \times 10^{-5}} = 84,6 \text{ L}  \end{aligned}  $
	<p>e) Calculer la solubilité (en <math>\text{g dm}^{-3}</math> (<math>\text{g L}^{-1}</math>)) de l'oxalate de calcium dans une solution aqueuse d'oxalate de sodium, <math>c = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}</math> (<math>\text{mol L}^{-1}</math>).</p> <p><i>L'oxalate de sodium est un sel complètement dissocié en solution aqueuse ; la</i></p>

<sup>8</sup> Collection DURUPTY, "Chimie 1S", Paris, Hachette Education, 2001

4 pts	<p>concentration totale en ions oxalate est donc égale à la concentration en oxalate de sodium + celle, très petite, provenant de la dissociation de l'oxalate de calcium. Cette dernière concentration (<math>&lt; 6 \times 10^{-5}</math>) est négligeable devant la concentration provenant de l'oxalate de sodium <math>0,10 \text{ mol L}^{-1}</math>.</p> $K_{PS} = 3,6 \times 10^{-9} = [Ca^{2+}] \times 0,10$ <p>D'où : <math>[Ca^{2+}] = 3,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}</math></p> $\text{Solubilité de } CaC_2O_4 \text{ en } g L^{-1} = 128,1 g mol^{-1} \times 3,6 \times 10^{-8} = 4,6 \times 10^{-6} g L^{-1}$
3 pts	<p>f) L'équilibre de solubilité de l'oxalate de calcium est représenté par l'équation:</p> $CaC_2O_4 (s) \rightleftharpoons Ca^{2+} (aq) + C_2O_4^{2-} (aq) \quad (1)$ <p>avec <math>K_{PS} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (6 \times 10^{-5})^2 = 3,6 \times 10^{-9} \text{ (mol}^2 \text{ L}^{-2}\text{)}</math></p> <p>Les ions apportés par l'oxalate de sodium, <math>Na_2C_2O_4</math>, déplacent l'équilibre (1) vers la gauche ; la solubilité de l'oxalate de calcium, <math>CaC_2O_4</math>, est donc inférieure à celle qu'elle est dans l'eau pure.</p>
4 pts	<p>g) L'équilibre de solubilité de l'oxalate de calcium est représenté par l'équation:</p> $CaC_2O_4 (s) \rightleftharpoons Ca^{2+} (aq) + C_2O_4^{2-} (aq) \quad (1)$ <p>avec <math>K_{PS} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (6 \times 10^{-5})^2 = 3,6 \times 10^{-9} \text{ (mol}^2 \text{ L}^{-2}\text{)}</math></p> <p><math>H_2C_2O_4</math> est un acide faible; si <math>[H_3O^+]</math> augmente (<math>pH = 2</math>), des ions <math>C_2O_4^{2-}</math> vont se transformer en <math>H_2C_2O_4</math> et puisque <math>[C_2O_4^{2-}]</math> diminue, <math>[Ca^{2+}]</math> doit augmenter (la valeur du <math>K</math> doit rester constante) : la solubilité est plus élevée à <math>pH = 2</math>.</p>

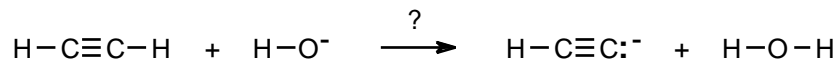
## PROBLEME 4 (20 points) - CHIMIE ORGANIQUE

### Question 1 (7 points)

Les  $pK_a$  de l'eau et de l'acétylène sont respectivement de 15,74 et de 25. Lequel de ces deux composés est-il le plus acide ? (1 point)

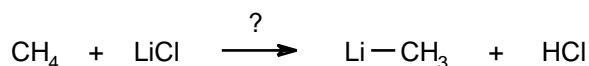
L'eau

L'ion hydroxyde réagit-il avec l'acétylène ? Expliquez brièvement. (3 points)



Non. L'acétylène qui est un acide faible ( $pK_a = 25$ ) ne réagit pas avec l'ion hydroxyde,  $HO^-$ , car cette réaction hypothétique conduirait à la formation d'eau, qui est un acide ( $pK_a = 15,74$ ) plus fort que l'acétylène, ainsi qu'à celle de  $H-C \equiv C:^-$ , qui est une base plus forte que  $HO^-$ .

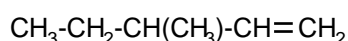
De même, peut-on synthétiser le méthyllithium ( $\text{Li-CH}_3$ ) en faisant barboter du méthane dans une solution aqueuse de chlorure de lithium ( $pK_a(\text{CH}_4) \approx 60$ ) ? Expliquez brièvement. (3 points)



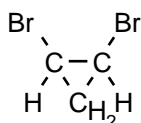
*Non.  $\text{CH}_4$  est un acide extrêmement faible ( $pK_a \approx 60$ ). De même,  $\text{Cl}^-$  (provenant de  $\text{LiCl}$ ) est une base particulièrement faible car elle est conjuguée à  $\text{HCl}$  qui est un acide fort. La réaction ne peut donc avoir lieu car elle conduirait à la formation d'une base extrêmement forte ( $^-\text{CH}_3$ ) ainsi qu'à celle d'un acide fort ( $\text{HCl}$ ).*

**Question 2** (13 points)

Quel est le nom des composés suivants ? (2 points)



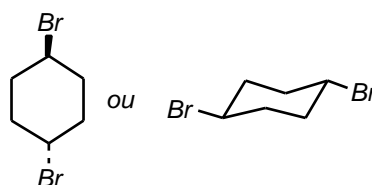
le 3-méthylpent-1-ène



le cis-1,2-dibromocyclopropane

Représentez : (3 points)

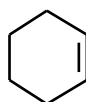
- le *trans*-1,4-dibromocyclohexane



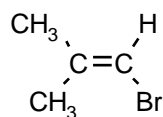
- l'éthanol

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  ou  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

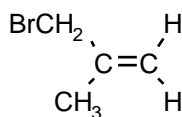
- le cyclohexène



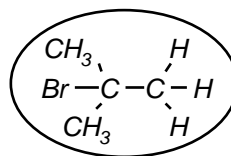
Entourez le produit formé lors de la réaction suivante : (1 point)



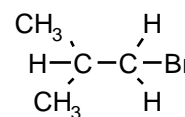
ou



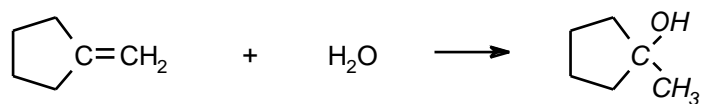
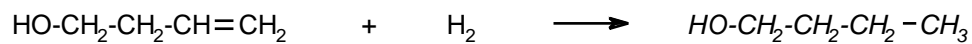
ou



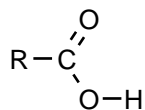
ou



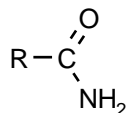
Complétez : (4 point)



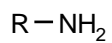
Quelles sont les fonctions suivantes ? (3 points)



*acide carboxylique*



*amide*



*amine*



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2004<sup>1</sup>  
NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - Première épreuve

A.C.Lg

par A. DEMONCEAU, R. CAHAY, A. CORNELIS, J. FURNEMONT, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, G. KROONEN-JENNES, L.MERCINY, R. MOUTON-LEJEUNE.

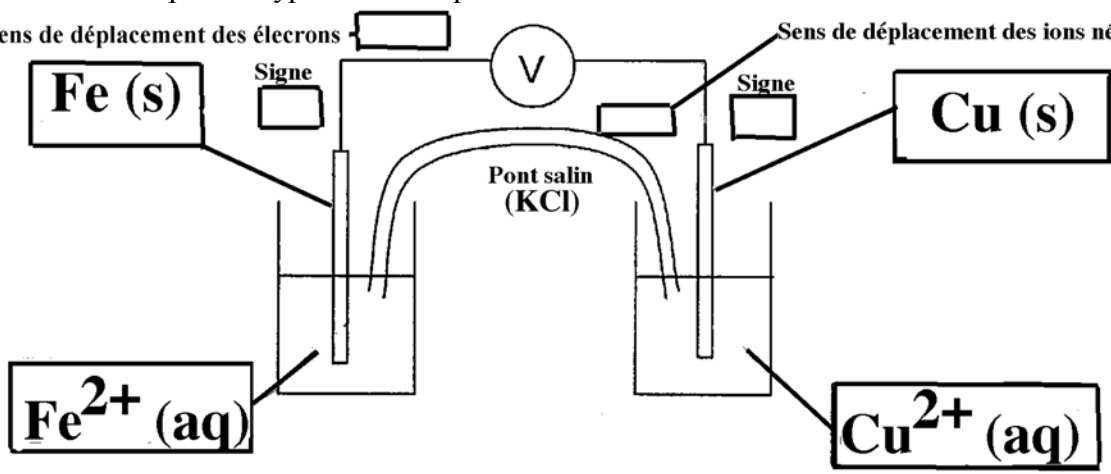
QUESTIONNAIRE A = choix « oxydoréduction »	
<b>Barème</b>	<b>QUESTION A1<sup>2</sup> (REDOX) (6 points)</b>
1 pt 1 pt 2 pts 2 pts	<p>Les performances des piles au lithium sont bien meilleures que celles des piles salines ou alcalines classiques. Ces piles au lithium se caractérisent notamment par une forte capacité de stockage d'énergie. Par contre, comme le sodium, mais moins violemment que lui, le lithium réagit instantanément avec l'eau en libérant du dihydrogène et en produisant de l'hydroxyde de lithium. Une des piles au lithium utilise le chlorure de thionyle, SOCl<sub>2</sub>, dont la réduction donne du soufre, du dioxyde de soufre et des ions chlorure.</p> <p>a) Écrire l'équation de réaction du lithium avec l'eau : b) Ecrire la demi-équation correspondant à l'oxydation du lithium métallique : c) Ecrire la demi-équation correspondant à la réduction du chlorure de thionyle : d) Ecrire l'équation-bilan qui correspond à la réaction de fonctionnement de la pile "lithium-chlorure de thionyle" :</p>
<b>Barème</b>	<b>QUESTION A2 (REDOX)<sup>3</sup> (14 points)</b>
	<p>Pour étudier le couple rédox Fe<sup>2+</sup> (aq)/Fe (s), on réalise les trois expériences suivantes : Expérience 1. On introduit une lame de fer dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, CuSO<sub>4</sub> (aq) ; du cuivre métallique se dépose sur la lame de fer et on trouve des ions Fe<sup>2+</sup> (aq) dans la solution. Expérience 2 : Lorsqu'on introduit une lame de fer dans une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique, HCl (aq)), on observe un dégagement gazeux de dihydrogène. Expérience 3 : Lorsqu'on introduit une lame de cuivre dans une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique, HCl (aq)), on n'observe pas de réaction.</p>

<sup>1</sup> Avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon-Rupel ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; Walchim ; Bruchim ; le Fonds de Formation 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.

<sup>2</sup> inspiré de DURANDEAU, Chimie Terminale S, p. 161, Paris, Hachette, Hélios, 2002

<sup>3</sup> Inspiré de la question A2 du Baccalauréat européen 2003



4 pts	<p>a) Ecrire les équations pondérées (équilibrées) correspondant aux réactions observées.  Expérience 1 :  Expérience 2 :</p> <p>b) Classer par ordre croissant du pouvoir oxydant les couples redox intervenant dans les expériences.</p>					
3 pts	pouvoir oxydant croissant	↑	forme oxydée	forme réduite	↓	pouvoir réducteur croissant
<p>On réalise une pile du type Daniell représentée ci-dessous.</p>  <p>Lorsque cette pile est en fonctionnement,</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Le réducteur est :</li> <li>2. L'oxydant est :</li> <li>3. Écrire la demi-équation d'oxydation :</li> <li>4. Écrire la demi-équation de réduction :</li> <li>5. Noter sur le schéma : <ol style="list-style-type: none"> <li>α) le signe des électrodes ;</li> <li>β) le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur ;</li> <li>γ) le sens de déplacement des ions négatifs dans le pont électrolytique.</li> </ol> </li> </ol>						
1 pt						
1 pt						
1 pt						
1 pt						
1 pt						
1 pt						
1 pt						

**QUESTIONNAIRE B = choix « pH »**

**QUESTION B1<sup>4</sup> (pH) (10 points)**

Le jus de chou rouge a une couleur qui dépend du pH. Il peut être utilisé comme indicateur coloré.

<b>Zone de pH</b>	0-3	4-6	7-8	9-12	13-14
<b>Couleur</b>	rouge	violet	bleu	vert	jaune

Trois solutions S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub> de concentrations voisines de 0,1 mol L<sup>-1</sup> sont testées par cet indicateur coloré.

On obtient les résultats suivants :

<b>Solution</b>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>
<b>Couleur</b>	rouge	rouge	jaune

a) Donner le caractère acido-basique de chaque solution :

S <sub>1</sub> est :	S <sub>2</sub> est :	S <sub>3</sub> est :
----------------------	----------------------	----------------------

b) Une détermination plus précise du pH des solutions S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> conduit aux résultats suivants :

<b>Solution</b>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
<b>pH</b>	2,9	1,0

Une de ces solutions est une solution d'acide éthanoïque, acide de formule chimique CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H dont la réaction avec l'eau correspond à une transformation chimique partielle.

Laquelle est-ce ?

c) Ecrire l'équation de la réaction chimique entre cet acide et l'eau :

d) Donner l'expression de la constante d'acidité K<sub>a</sub> du couple acide/base mis en jeu :

3 pts

2 pts

2 pts

3 pts

<sup>4</sup> J.F. LE MARÉCHAL, Chimie Terminale S, Paris, Hatier, Micromega, p. 124, 2002

<b>Barème</b>	<b>QUESTION B2<sup>5</sup> (pH) (5 points)</b>
	<p>Cinq bechers contiennent des solutions aqueuses de concentrations identiques des substances suivantes :</p> <p>Solution S1 : acide éthanóique (acétique), CH<sub>3</sub>COOH (aq)</p> <p>Solution S2 : éthanoate (acétate) de sodium, CH<sub>3</sub>COONa (aq)</p> <p>Solution S3 : chlorure de potassium, KCl (aq)</p> <p>Solution S4 : ammoniac, NH<sub>3</sub> (aq)</p> <p>Solution S5 : chlorure d'ammonium, NH<sub>4</sub>Cl (aq).</p>

	<p>On donne les valeurs des pK<sub>a</sub> des couples acide/base suivants :</p> <p>CH<sub>3</sub>COOH (aq)/ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (aq)                      pK<sub>a</sub> = 4,75</p> <p>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (aq)/NH<sub>3</sub> (aq)                                      pK<sub>a</sub> = 9,25</p>
2 pts	a) Sans opérer de calculs, classer les cinq solutions précédentes par valeurs <b>croissantes</b> de leur pH :
2 pts	b) Deux des solutions précédentes constituent un mélange tampon de pH acide si elles sont mélangées ; lesquelles ?
1 pt	c) Noter la solution ne pouvant pas intervenir pour réaliser un mélange tampon :

<b>Barème</b>	<b>QUESTION B3<sup>6</sup> (pH) (5 points)</b>		
	Les paires suivantes sont-elles des couples acide/base ? ( <i>Entourer la bonne réponse</i> ) :		
5 x 1 pt	a) HOCl / ClO <sup>-</sup>	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
	b) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
	c) H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
	d) H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> / OH <sup>-</sup>	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
	e) HOOCCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / <sup>-</sup> OOCCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>

<sup>5</sup> cfr Baccalauréat européen, 1996

<sup>6</sup> J. DAUCHOT, P. SLOSSE et B. WILMET, Chimie générale, QCM Dunod, p. 63, Paris, Dunod, 1993,

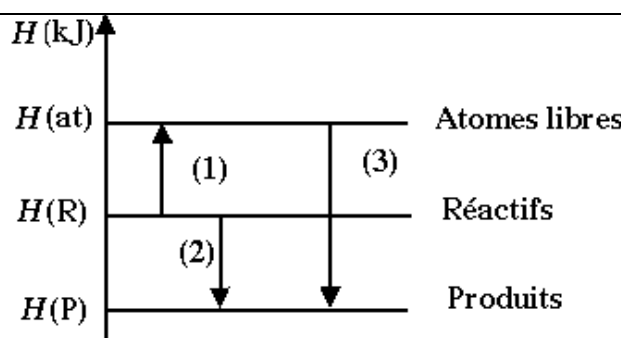
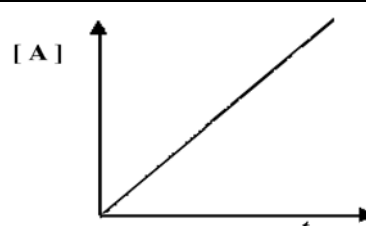
## QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C1 (3 x 2 = 6 points)</b>		
	<p>Colorants<sup>7</sup>                      « Parfois on entend parler indistinctement des termes colorant, matière colorante, pigment. En fait, « colorant » est un terme collectif désignant à la fois des pigments et des matières colorantes. Il représente des « substances qui confèrent une couleur déterminée à la matière sur laquelle on les applique ou dans laquelle on les mélange ou on les dissout ». Cependant, il existe une différence aussi bien chimique que pratique entre matière colorante et pigments. Des matières colorantes sont des substances chromogènes<sup>8</sup> qui se dissolvent ou qui pénètrent dans l'eau ou dans des solvants organiques, dans l'huile ou les solvants volatils ... En revanche, des pigments sont en soi insolubles. Il s'agit de matières colorées très finement divisées qui transmettent pour ainsi dire leur couleur à une autre matière en s'y mélangeant ... Un pigment reste néanmoins « lui-même » ... Lorsqu'on utilise des pigments comme peintures, ils ne se dissolvent pas dans le liquide de peinture mais restent en suspension ... Les cosmétiques les plus récents font plus que conférer une couleur : ils font briller la peau, les lèvres, les paupières. L'arme secrète est constituée de pigments « high-tech » d'origine synthétique ... Dans le cas de pigments correcteurs, l'élément fondamental est leur pouvoir couvrant. Un fond de teint traditionnel dépose une fine couche de couleur opaque sur la peau ... Grâce aux progrès technologiques, on a besoin de moins de pigments pour le même pouvoir couvrant optique, donnant un résultat plus transparent, plus naturel et plus brillant. »                      Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ? <i>Entourer la bonne réponse.</i></p>		
2 pts	1. Les colorants peuvent être de deux types	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
2 pts	2. Les pigments utilisés en peinture sont insolubles dans le liquide de peinture	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
2 pts	3. Les cosmétiques contiennent des matières colorantes solubles	<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C2<sup>9</sup> (7 points)</b>		
	<p>A la température <math>T</math>, on ajoute 0,490 mol de dioxyde d'azote, <math>\text{NO}_2</math>, dans un récipient contenant 0,720 mol de dioxyde de soufre, <math>\text{SO}_2</math>, et 0,710 mol de trioxyde de soufre, <math>\text{SO}_3</math>.                      Il s'établit l'équilibre ci-après :</p> $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g})$		
	<p>Lorsque l'équilibre est établi, le récipient contient 0,390 mol de monoxyde d'azote, <math>\text{NO} (\text{g})</math>.</p> <p>a) Quelle est la quantité de matière (nombre de moles) de chacun des constituants ?</p>		
4 x 1 pt	$n_{\text{SO}_2 (\text{g})} =$	$n_{\text{NO}_2 (\text{g})} =$	$n_{\text{SO}_3 (\text{g})} =$
3 pts	<p>b) Ecrire l'expression et calculer la valeur de la constante d'équilibre relative à cet équilibre à la température <math>T</math> :</p>		

<sup>7</sup> La Chimie colore la vie !, Brochure éditée par Fedichem, Bruxelles, 2003

<sup>8</sup> Chromogène = qui engendre la couleur

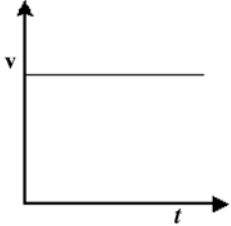
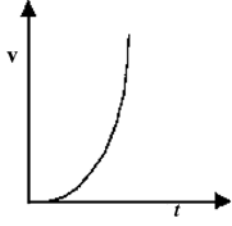
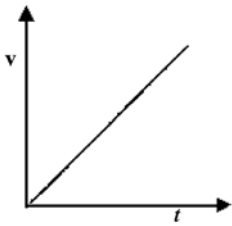
<sup>9</sup> Question 1-2 de la compétition nationale allemande pour l'Olympiade internationale 2003

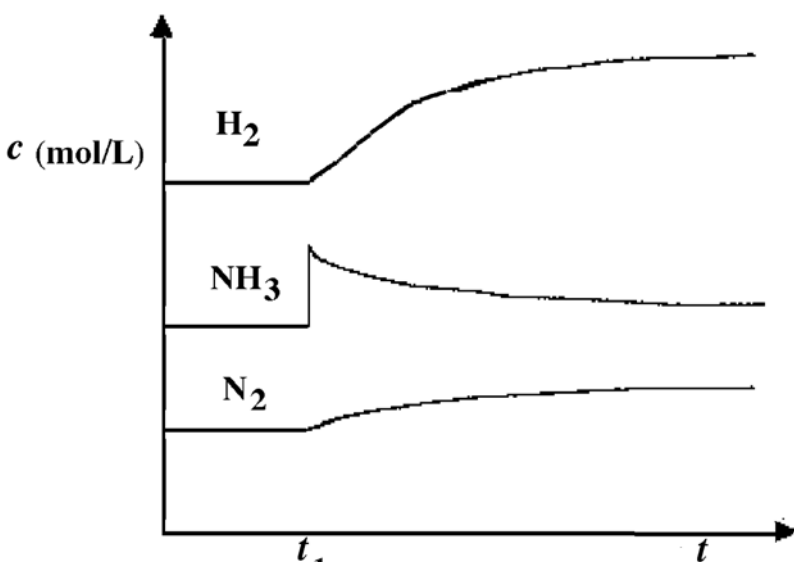
<b>QUESTION C3<sup>10</sup> (5 points)</b>				
3 pts	<p>Sur le diagramme ci-contre, quel vecteur (1), (2) ou (3) représente la variation enthalpique de la réaction globale ?</p> <p><i>Entourer la bonne réponse</i></p>			
	1		2	
<b>Barème QUESTION C4<sup>11</sup> (6 points)</b>				
6 pts	<p>A l'occasion d'un récent accident d'avion, on a parlé à plusieurs reprises d'un carburant utilisé sur les F16, l'hydrazine, <math>H_2NNH_2</math>. Un dérivé de l'hydrazine est utilisé couramment pour la propulsion spatiale, la N,N-diméthylhydrazine <math>(CH_3)_2NNH_2</math>.</p> <p>Dans ce cas, on utilise un système comprenant comme comburant (oxydant), <math>N_2O_4</math> liquide et, comme carburant, la N,N-diméthylhydrazine, <math>(CH_3)_2NNH_2</math> liquide. Ces deux composés réagissent stœchiométriquement<sup>12</sup> de façon à ce que <math>N_2</math>, <math>CO_2</math> et <math>H_2O</math> soient les seuls produits formés (tous gazeux dans les conditions de réaction).</p> <p>La quantité de matière (nombre de moles) de gaz produite à partir d'une mole de <math>(CH_3)_2NNH_2</math> est de : (<i>Entourer la bonne réponse</i>)</p>			
	a) 8 mol	b) 9 mol	c) 10 mol	d) 11 mol
<b>Barème QUESTION C5 (5 points)</b>				
<p>Si la variation de la concentration d'un produit de réaction [ A ] en fonction du temps est représentée par le graphique ci-contre,</p>				
<p>le graphique représentant la vitesse de cette réaction en fonction du temps est (<i>Entourer le chiffre correspondant à la bonne réponse</i>) :</p>				

<sup>10</sup> Cours du CAF

<sup>11</sup> Cfr question 12 de l'examen théorique de la 35<sup>ème</sup> Olympiade Internationale de Chimie, Athènes, 2003

<sup>12</sup> c'est-à-dire en respectant les proportions suivant lesquelles les corps se combinent entre eux.

5 points	<p style="text-align: center;"><b>1</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>2</b></p> 	<p style="text-align: center;"><b>3</b></p> 
----------	---	--	---


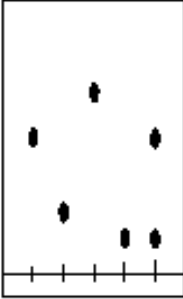

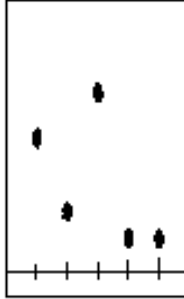
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C6 (2 x 3 = 6 points)</b>				
	<p>Soit l'équilibre de synthèse de l'ammoniac :</p> $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ <p>Le graphique suivant donne les concentrations (en mol L<sup>-1</sup>) des différents constituants en fonction du temps.</p> 				
3 pts	a) Quelle est la modification imposée au système au temps $t_1$ ? <i>Entourer la bonne réponse.</i>				
	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 25%;">Addition de NH<sub>3</sub></td> <td style="width: 25%;">Addition de N<sub>2</sub></td> <td style="width: 25%;">Addition de H<sub>2</sub></td> <td style="width: 25%;">Addition de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub></td> </tr> </table>	Addition de NH <sub>3</sub>	Addition de N <sub>2</sub>	Addition de H <sub>2</sub>	Addition de H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
Addition de NH <sub>3</sub>	Addition de N <sub>2</sub>	Addition de H <sub>2</sub>	Addition de H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>		
	b) Suite à cette modification, dans quel sens l'équilibre est-il déplacé ? <i>Entourer la bonne réponse.</i>				
3 pts	<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 33%;">α) En faveur de la réaction directe (gauche → droite)</td> <td style="width: 33%;">β) En faveur de la réaction inverse (droite → gauche)</td> <td style="width: 33%;">γ) L'équilibre n'est pas déplacé</td> </tr> </table>	α) En faveur de la réaction directe (gauche → droite)	β) En faveur de la réaction inverse (droite → gauche)	γ) L'équilibre n'est pas déplacé	
α) En faveur de la réaction directe (gauche → droite)	β) En faveur de la réaction inverse (droite → gauche)	γ) L'équilibre n'est pas déplacé			
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C7 (7 points)</b>				
2 pts	<p>Soit l'équilibre: <math>\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g}) \quad \Delta H = + 58 \text{ kJ}</math></p> <p>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est un gaz incolore ; NO<sub>2</sub> est un gaz brun.</p> <p>a) L'expression de la constante d'équilibre relative à cette réaction est :</p> $K =$				
	<p>b) On enferme du tétraoxyde de diazote, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dans un ballon. On porte le ballon à 100 °C et on laisse l'équilibre s'établir.</p> <p>Le graphique qui correspond le mieux à la variation des concentrations de NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction du temps est : <i>Entourer le chiffre correspondant à la bonne réponse</i></p>				

2 pts	1	2	3		
3 x 1 pt	<p>c) Une ampoule scellée contient un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à l'équilibre. L'ampoule, initialement à 20 °C est portée à 40 °C. Comment varient les propriétés suivantes du mélange gazeux ? <i>Entourer la bonne réponse</i></p>				
	<b>Sa couleur</b>	ne change pas	devient plus claire	devient plus foncée	
	<b>Le degré de dissociation (décomposition) de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en NO<sub>2</sub></b>	augmente	diminue	ne varie pas	
	<b>La pression totale des gaz dans l'ampoule</b>	augmente	diminue	ne varie pas	
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C8 (4 x 2 = 8 points)</b>				
2 pts	Les composés suivants sont des isomères ( <i>Noircir la bonne case</i> ) :				
			vrai	faux	
2 pts	a) CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	et		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2 pts	b) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	et	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2 pts	c)	et		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2 pts	d) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	et	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>



<b>Barème</b>	<b>QUESTION C9 (4 x 1 = 4 points)</b>	
4 x 1 pt	Utiliser la convention $\delta^+/\delta^-$ pour indiquer les charges partielles sur les atomes C, O et H dans la fonction acide carboxylique :	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C10<sup>13</sup> (2 x 3 = 6 points) □</b>	
3 pts 3 pts	<p>L'eau de Javel  Connue depuis plus de deux siècles, l'eau de Javel reste un produit chimique d'utilisation courante, présent dans près de 95 % des foyers français. C'est un désinfectant très efficace contre les contaminations bactériennes et virales, en particulier celle du SIDA. L'eau de Javel est une solution aqueuse contenant du chlorure de sodium, <math>\text{Na}^+ + \text{Cl}^-</math>, de l'hypochlorite de sodium, <math>\text{Na}^+ + \text{ClO}^-</math>, et de l'hydroxyde de sodium, <math>\text{Na}^+ + \text{HO}^-</math>.  Elle est fabriquée en dissolvant du dichlore gazeux dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium selon la réaction : <math>\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{ClO}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})</math>  En France et dans les pays francophones, la concentration d'une eau de Javel est donnée en degrés chlorométriques.  Le degré chlorométrique d'une eau de Javel est égal au volume de dichlore gazeux, mesuré sous une pression de 101,3 kPa et à 0 °C, nécessaire pour fabriquer un litre de solution.  L'industrie fabrique des extraits d'eau de Javel titrant 48 ° chlorométriques.  Les produits courants titrent 12 °.  Calculer les concentrations (mol/L) en ions hypochlorite, <math>\text{ClO}^-</math>, correspondant à des concentrations de 48 et 12 degrés chlorométriques. <i>Noter les réponses dans le tableau ci-dessous.</i></p>	
	<b>Concentration en degrés chlorométriques</b>	<b>Concentration (mol/L) en ions <math>\text{ClO}^-</math> dans la solution aqueuse</b>
	48 °	
12 °		

<sup>13</sup> cfr DURUPHTY, Chimie, Terminale S, p. 93, Paris, Hachette

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C11<sup>14</sup> (5 points)</b>	
	<p>La technique de chromatographie sur couche mince (CCM) consiste en un déplacement des composés sur une plaque de silice (dioxyde de silicium) au moyen d'un solvant migrant sur cette plaque.</p> <p>Le déplacement subi est une des caractéristiques de la nature des molécules.</p> <p>On réalise sur couche mince la chromatographie d'un lait contenant du glucose et du lactose.</p> <p>L'aspect de la plaque de chromatographie en début d'expérience est représenté ci-contre.</p>	
5 pts	<p>Quel sera l'aspect de la plaque en fin d'expérience ?</p>	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 20px;"> <p>1 = glucose</p> <p>2 = maltose</p> <p>3 = xylose</p> <p>4 = lactose</p> <p>5 = lait</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; text-align: center;">  <p>1 2 3 4 5</p> </div> </div>
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>1 2 3 4 5</p> <p><b>A</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>1 2 3 4 5</p> <p><b>B</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>1 2 3 4 5</p> <p><b>C</b></p> </div> </div> <p><i>Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse.</i></p>	

<sup>14</sup> TH. ESTROIS, Exos-types, Bac S Chimie, Paris, Albin Michel, 1998

Barème	QUESTION C12 (3 x 3 = 9 points)
	<p style="text-align: center;"><b>Nomenclature et classification des acides gras</b></p> <p>Lorsqu'ils communiquent entre eux par l'intermédiaire de la « littérature scientifique », les chercheurs utilisent des notations conventionnelles pour désigner les acides gras. Par exemple, l'acide linoléique, <math>\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}</math> est représenté par 18 : 2 (9,12).</p> <p>Cette notation indique, de gauche à droite :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 18 : nombre total d'atomes de carbone</li> <li>• 2 : nombre de liaisons éthyléniques (doubles liaisons carbone-carbone)</li> <li>• (9, 12) : numéro des atomes de carbone où débute la double liaison carbone-carbone, le carbone de la fonction acide carboxylique portant le numéro 1.</li> </ul> <p><u>Question 1</u> 3pts Ecrivez la formule semi-développée de l'acide myristique, désigné conventionnellement par 14 : 0.</p> <p><u>Question 2</u> 3pts Comment noteriez-vous conventionnellement l'acide oléique <math>\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}</math> ?</p> <p>Par ailleurs, vous aurez certainement remarqué que les médias abondent en annonces publicitaires vantant le contenu en acides insaturés <math>\omega 3</math> (lisez oméga trois) ou <math>\omega 6</math> de certains aliments.</p> <p>Ils utilisent là une nomenclature introduite par les biochimistes, qui classent les acides gras insaturés en familles sur la base de la structure de leur extrémité carbonée (le bout de la molécule opposé à la fonction acide carboxylique).</p> <p>Dans ce système, un acide gras est classé dans la famille <math>\omega 3</math> si, en commençant à numéroter les carbones par l'extrémité méthyle (le carbone de celle-ci appelé carbone <math>\omega</math> étant alors numéroté 1), la première double liaison carbone-carbone rencontrée commence au carbone n° 3.</p> <p>En appliquant cette taxonomie, l'acide linoléique, dont il a été question plus haut, appartient à la famille <math>\omega 6</math>.</p> <p><u>Question 3</u> 3pts A quelle famille <math>\omega</math>, l'acide oléique, mentionné plus haut, appartient-il ?</p>

Barème	QUESTION C13 <sup>15</sup> (6 x 1 = 6 points)		
	<p>L'organisme humain assimile assez rapidement l'alcool de sorte que les effets de ce dernier se font sentir très rapidement. L'alcool provoque la dilatation des vaisseaux sanguins, plus particulièrement ceux de la peau, ce qui se traduit par une sensation de chaleur. L'alcool affecte aussi le système nerveux central en perturbant le jugement et la coordination des mouvements. Ces derniers effets justifient les différentes mesures prises pour empêcher les conducteurs de prendre le volant lorsqu'ils ont bu.</p> <p>La limite à respecter actuellement est le fatidique taux de 0,5 ‰.</p> <p>Il s'agit du taux d'alcool dans le sang, <math>\varphi</math>, donné par l'expression :</p> $\varphi (\text{‰}) = \frac{\text{masse}_{\text{alcool}} (\text{en g})}{\text{masse corporelle} (\text{en kg}) \times K}$ <p>où K est un coefficient permettant d'obtenir la masse de liquide dans le corps. Ce facteur est de 0,68 pour l'homme et de 0,55 pour la femme qui a 13 % de graisses en plus dans le corps.</p> <p>Un jeune homme de 60 kg a bu 3 verres de 250 mL de bière dont la teneur en alcool est de 5,2, ce qui signifie qu'il y a 5,2 % (en volume) d'alcool dans la bière. Comme la masse volumique de l'alcool (éthanol) est de 0,789 g/mL, calculer le taux d'alcool en appliquant la formule ci-dessus. Pour vous aider, voici le processus à mettre en œuvre :</p>		
1 point	1. Volume de bière :		
1 point	2. Volume d'alcool :		
1 point	3. Masse d'alcool :		
1 point	4. Masse corporelle :		
1 point	5. Taux d'alcool dans le sang :		
1 point	6. Compte tenu du taux d'alcool calculé, le jeune homme peut-il ou non reprendre le volant ? <i>Entourer la bonne réponse.</i>	<b>OUI</b>	<b>NON</b>
1 point			

<sup>15</sup> Données venant de l'ouvrage de M. TAUSCH et M. VON WACHTENDONK, *Chimie, Stoff Formel Umwelt, Sekundarstufe*, p. 211, Bamberg, C.C.Buchner Verlag, 1996

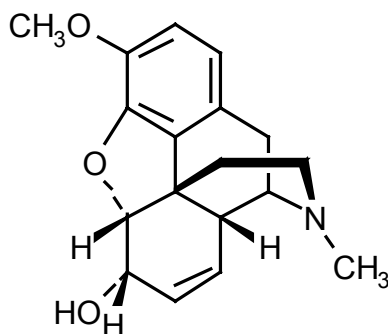
## CHIMIE ORGANIQUE (20 points)

### 1. (2 points)

Le formaldéhyde,  $\text{CH}_2\text{O}$ , contient une double liaison carbone-oxygène. Représentez la formule développée du formaldéhyde et indiquez quelle est la géométrie de l'atome de carbone.

### 2. (2 points)

La codéine est un analgésique. Il est contenu dans certains sirops contre la toux. Entourez les fonctions présentes dans la codéine et nommez-les.



N.B. Toute liaison non explicitement représentée dans la molécule est une liaison C–H.

### 3. (2 points)

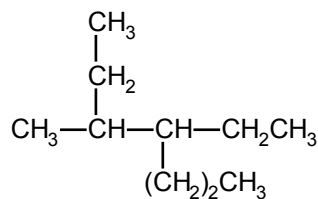
Montrez que la codéine se comporte comme une base. Illustrez par une équation.

### 4. (1 point)

Représentez le 3-éthyl-2-méthylhexane.

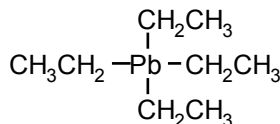
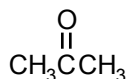
### 5. (1 point)

Quel est le nom du composé suivant ?



### 6. (2 points)

Indiquez, au moyen des symboles  $\delta^+$  et  $\delta^-$ , comment sont polarisées les liaisons représentées dans les molécules ci-dessous.

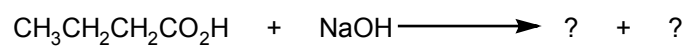
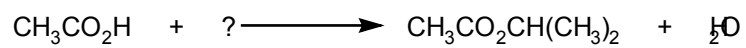
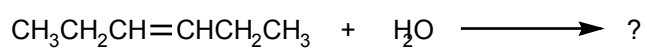
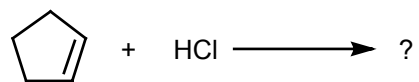


### 7. (2 points)

Comparez la polarité des liaisons C–F et C–Cl.

### 8. (8 points)

Complétez en écrivant les formules semi-développées des réactifs et produits dans chacune des réactions suivantes :



## RÉPONSES AUX QUESTIONS

### QUESTIONNAIRE A = choix « oxydoréduction »

<b>Barème</b>	<b>QUESTION A1 (REDOX) (6 points)</b>												
1 pt	<p>1 L'équation de réaction du lithium avec l'eau est :</p> $2 \text{Li (s)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow 2 \text{LiOH (aq)} + \text{H}_2 \text{(g)}$ <p style="text-align: center;">ou <math>2 \text{Li (s)} + 2 \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow 2 \text{Li}^+ \text{(aq)} + 2 \text{OH}^- \text{(aq)} + \text{H}_2 \text{(g)}</math></p>												
1 pt	<p>b) La demi-équation correspondant à l'oxydation du lithium métallique est :</p> $\text{Li (s)} \rightarrow \text{Li}^+ \text{(aq)} + \text{e}^-$												
2 pts	<p>1 La demi-équation correspondant à la réduction du chlorure de thionyle est :</p> $2 \text{SOCl}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + 4 \text{Cl}^- \text{(aq)}$												
2 pts	<p>2 L'équation-bilan qui correspond à la réaction de fonctionnement de la pile "lithium-chlorure de thionyle" est :</p> $4 \text{Li (s)} + 2 \text{SOCl}_2 \rightarrow 4 \text{Li}^+ \text{(aq)} + \text{S} + \text{SO}_2 + 4 \text{Cl}^- \text{(aq)}$ <p style="text-align: center;">ou <math>4 \text{Li (s)} + 2 \text{SOCl}_2 \rightarrow 4 \text{LiCl (aq)} + \text{S} + \text{SO}_2</math></p>												
<b>Barème</b>	<b>QUESTION A2 (REDOX) (14 points)</b>												
2 x 2pts	<p>a) Les équations pondérées (équilibrées) correspondant aux réactions observées sont :</p> <p>Expérience 1 : <math>\text{Fe (s)} + \text{Cu}^{2+} \text{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{(aq)} + \text{Cu (s)}</math>  ou <math>\text{Fe (s)} + \text{CuSO}_4 \text{(aq)} \rightarrow \text{FeSO}_4 \text{(aq)} + \text{Cu (s)}</math></p> <p>Expérience 2 : <math>\text{Fe (s)} + 2 \text{H}^+ \text{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{(aq)} + \text{H}_2 \text{(g)}</math>  ou <math>\text{Fe (s)} + 2 \text{HCl (aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2 \text{(aq)} + \text{H}_2 \text{(g)}</math></p> <p>N.B Accepter évidemment <math>\text{H}_3\text{O}^+</math></p>												
3 pts	<p>c) Le classement par ordre croissant du pouvoir oxydant des couples redox intervenant dans les expériences est :</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <tr> <td style="width: 15%;"></td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 15%; text-align: center;">forme oxydée</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">forme réduite</td> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 15%;"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;">pouvoir oxydant croissant</td> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"></td> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"><math>\text{Cu}^{2+} \text{(aq)}</math> <math>\text{H}^+ \text{(aq)}</math> <math>\text{Fe}^{2+} \text{(aq)}</math></td> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"><math>\text{Cu (s)}</math> <math>\text{H}_2 \text{(g)}</math> <math>\text{Fe (s)}</math></td> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"></td> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;">pouvoir réducteur croissant</td> </tr> </table>			forme oxydée	forme réduite			pouvoir oxydant croissant		$\text{Cu}^{2+} \text{(aq)}$ $\text{H}^+ \text{(aq)}$ $\text{Fe}^{2+} \text{(aq)}$	$\text{Cu (s)}$ $\text{H}_2 \text{(g)}$ $\text{Fe (s)}$		pouvoir réducteur croissant
		forme oxydée	forme réduite										
pouvoir oxydant croissant		$\text{Cu}^{2+} \text{(aq)}$ $\text{H}^+ \text{(aq)}$ $\text{Fe}^{2+} \text{(aq)}$	$\text{Cu (s)}$ $\text{H}_2 \text{(g)}$ $\text{Fe (s)}$		pouvoir réducteur croissant								
1 pt 1 pt 1 pt 1 pt	<p>Lorsque la pile du type Daniell est en fonctionnement,</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Le réducteur est : <math>\text{Fe (s)}</math></li> <li>2. L'oxydant est : <math>\text{Cu}^{2+} \text{(aq)}</math></li> <li>3. La demi-équation d'oxydation est : <math>\text{Fe (s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{(aq)} + 2 \text{e}^-</math></li> <li>4. La demi-équation de réduction est : <math>\text{Cu}^{2+} \text{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}</math></li> </ol>												

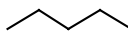
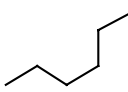

<p>1 pt</p> <p>1 pt</p> <p>1 pt</p>	<p>5. On voit sur le schéma :</p> <p>α) Le signe des électrodes</p> <p>β) le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur ;</p> <p>γ) le sens de déplacement des ions négatifs dans le pont électrolytique.</p>
-------------------------------------	--

### QUESTIONNAIRE B = choix « pH »

<b>Barème</b>	<b>QUESTION B1 (pH) (10 points)</b>			
3 pts	<p>d) Le caractère acido-basique des S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub> est :</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">S<sub>1</sub> est : acide</td> <td style="width: 33%;">S<sub>2</sub> est : acide</td> <td style="width: 33%;">S<sub>3</sub> est : basique</td> </tr> </table>	S <sub>1</sub> est : acide	S <sub>2</sub> est : acide	S <sub>3</sub> est : basique
S <sub>1</sub> est : acide	S <sub>2</sub> est : acide	S <sub>3</sub> est : basique		
2 pts	b) La solution dont la réaction avec l'eau correspond à une transformation chimique partielle est : S <sub>1</sub> (acide éthanóïque, CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)			
2 pts	<p>c) L'équation de la réaction chimique entre cet acide et l'eau est :</p> $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$			
3 pts	<p>d) L'expression de la constante d'acidité <math>K_a</math> du couple acide/base mis en jeu est :</p> $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$			
<b>Barème</b>	<b>QUESTION B2 (pH) (5 points)</b>			
2 pts	<p>a) Sans opérer de calculs, le classement des cinq solutions par valeurs <b>croissantes</b> de leur pH est :</p> $S_1 < S_5 < S_3 < S_2 < S_4$			
2 pts	e) Deux des solutions précédentes constituent un mélange tampon de pH acide si elles sont mélangées : CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H (aq) et CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na (aq)			
1 pt	f) La solution ne pouvant pas intervenir pour réaliser un mélange tampon est : KCl (aq)			



Barème	QUESTION B3 (pH) (5 points)		
5 x 1 pt	Les paires suivantes sont-elles des couples acide/base ?		
	a) HOCl / ClO <sup>-</sup>	VRAI	
	b) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	VRAI	
	c) H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	VRAI	
	d) H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> / OH <sup>-</sup>		FAUX
	e) HOOCCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / <sup>-</sup> OOCCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		FAUX
QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE			
Barème	QUESTION C1 (3 x 2 = 6 points)		
2 pts 2 pts 2 pts	Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?		
	1. Les colorants peuvent être de deux types	VRAI	
	2. Les pigments utilisés en peinture sont insolubles dans le liquide de peinture	VRAI	
	3. Les cosmétiques contiennent des matières colorantes solubles		FAUX
Barème	QUESTION C2 (7 points)		
4 x 1 pt	Lorsque l'équilibre SO <sub>2</sub> (g) + NO <sub>2</sub> (g) $\rightleftharpoons$ SO <sub>3</sub> (g) + NO (g) est établi, a) La quantité de matière (nombre de moles) de chacun des constituants est :		
	n <sub>SO<sub>2</sub> (g)</sub> = 0,330 mol	n <sub>NO<sub>2</sub> (g)</sub> = 0,100 mol	n <sub>SO<sub>3</sub> (g)</sub> = 1,10 mol
	b) L'expression et la valeur de la constante d'équilibre relative à cet équilibre à la température T sont : $K = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} = \frac{1,10 \times 0,390}{0,330 \times 0,100} = 13$		
QUESTION C3 (5 points)			
3 pts	Sur le diagramme, le vecteur qui représente la variation enthalpique de la réaction globale est :		
		2	
Barème	QUESTION C4 (6 points)		
6 pts	La quantité de matière (nombre de moles) de gaz produite à partir d'une mole de (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> est de :		
		b) 9 mol	
N.B. L'équation de la réaction est : (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> + 2 N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → 2 CO <sub>2</sub> + 3 N <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> O			

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C5 (5 points)</b>					
5 points	Le graphique représentant la vitesse de cette réaction en fonction du temps est : <b>1</b>					
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C6 (2 x 3 = 6 points)</b>					
3 pts	Dans l'équilibre de synthèse de l'ammoniac :					
	a) La modification imposée au système au temps $t_1$ est :					
	Addition de NH <sub>3</sub>					
3 pts	b) Suite à cette modification, l'équilibre est déplacé					
			β) En faveur de la réaction inverse (droite → gauche)			
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C7 (7 points)</b>					
2 pts	a) L'expression de la constante d'équilibre relative à cette réaction est :					
	$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$					
2 pts	b) Le graphique qui correspond le mieux à la variation des concentrations de NO <sub>2</sub> et N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en fonction du temps est : <b>1</b>					
3 x 1 pt	c) Les propriétés du mélange gazeux varient comme suit :					
	Sa couleur			devient plus foncée		
	Le degré de dissociation de N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en NO <sub>2</sub>	augmente				
	La pression totale des gaz dans l'ampoule	augmente				
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C8 (4 x 2 = 8 points)</b>					
2 pts	Les composés suivants sont des isomères ( <i>Noircir la bonne case</i> ) :					
				vrai	faux	
	a)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	et		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
	b)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	et	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
c)		et		<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
d)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	et	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C9 (4 x 1 = 4 points)</b>	
4x1pt	Utiliser la convention $\delta^+/\delta^-$ pour indiquer les charges partielles sur les atomes C, O et H dans la fonction acide carboxylique:	
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C10 (2 x 3 = 6 points)</b>	
	La correspondance entre les concentrations sont les suivantes :	
	<b>Concentration en degrés chlorométriques</b>	<b>Concentrations en ions <math>\text{ClO}^-</math><sup>16</sup></b>
3 pts	48 °	2,14 mol
3 pts	12 °	0,535 mol
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C11 (5 points)</b>	
	L'aspect de la plaque de chromatographie en fin d'expérience est celui de la plaque A	
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C12 (3 x 3 = 9 points)</b>	
3pts	<u>Question 1 :</u> La formule semi-développée de l'acide myristique, désigné conventionnellement par 14 : 0 est : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (ou $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-COOH}$ )	
3 pts	<u>Question 2</u> La notation conventionnelle de l'acide oléique, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$ est : <b>18 :1 (9)</b>	
3pts	<u>Question 3</u> L'acide oléique, mentionné plus haut, appartient à la famille : <b><math>\omega</math>9</b>	
<b>Barème</b>	<b>QUESTION C13 (6 x 1 = 6 points)</b>	
1 pt	1. Volume de bière :	$3 \times 250 \text{ mL} = 750 \text{ mL}$
1 pt	2. Volume d'alcool :	$\frac{750 \text{ mL} \times 5,2}{100} = 39 \text{ mL}$

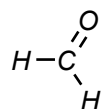
$$^{16} n(\text{Cl}_2) = n(\text{ClO}^-) = \frac{PV}{RT} = \frac{101\,300 \text{ Pa} \times 48 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 273,15 \text{ K}}$$

1 pt	3. Masse d'alcool :	$39 \text{ mL} \times 0,789 \text{ g/mL} = 30,8 \text{ g}$	
1pt	4. Masse corporelle :	60 kg	
1 pt	5. Taux d'alcool dans le sang :	$\frac{30,8 \text{ g}}{60 \text{ kg} \times 0,68} = 0,75 \text{ ‰}$	
1pt	6. Compte tenu du taux d'alcool calculé, le jeune homme peut-il ou non reprendre le volant ?		NON

## CHIMIE ORGANIQUE (20 points)

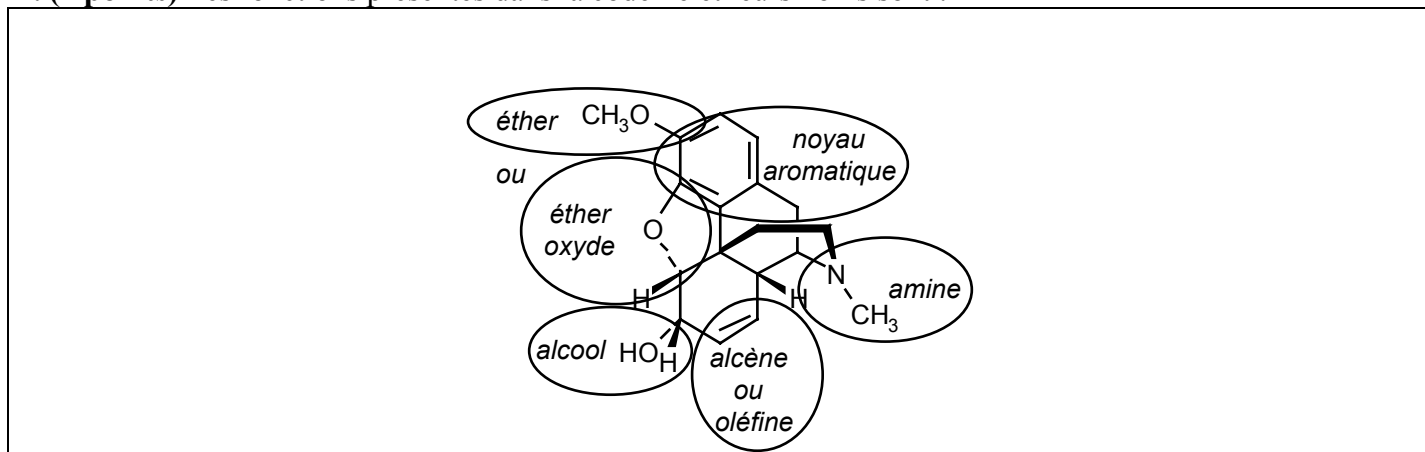
### 1. (2 points)

Deux hydrogènes, un carbone et un oxygène ne peuvent se combiner que d'une seule façon de sorte que la formule développée du formaldéhyde est :



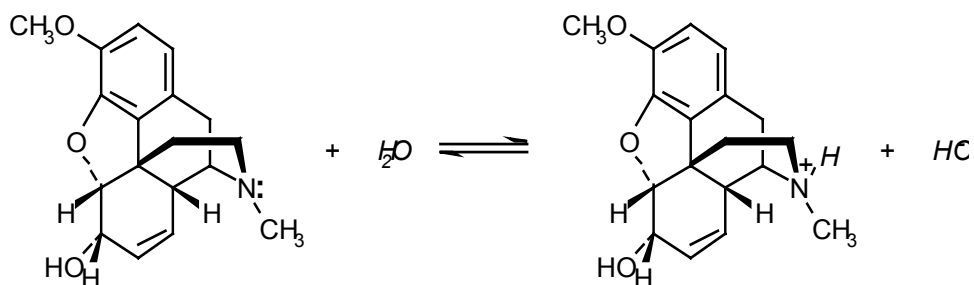
Comme dans l'éthylène, l'atome de carbone du formaldéhyde est plan.

### 2. (2 points) Les fonctions présentes dans la codéine et leurs noms sont :



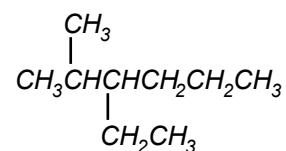
### 3. (2 points)

L'équation ci-dessous montre que la codéine se comporte comme une base.



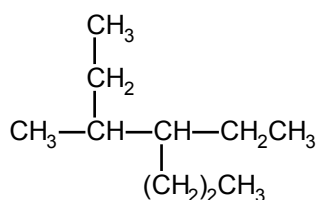
### 4. (1 point)

La formule du 3-éthyl-2-méthylhexane est :



5. (1 point)

Le nom du composé suivant

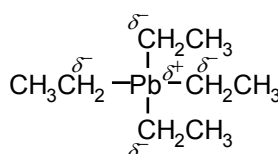
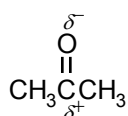


est :

4-éthyl-3-méthylheptane

6. (2 points)

Dans les molécules ci-dessous, les liaisons sont polarisées comme suit :



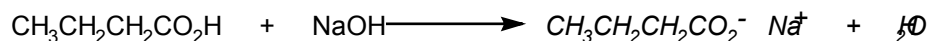
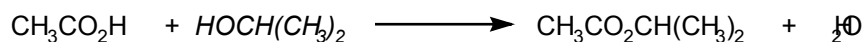
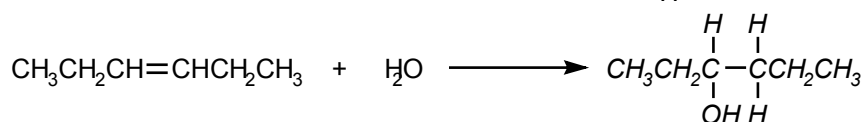
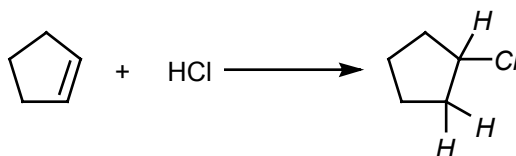
7. (2 points)


Comparez la polarité des liaisons C—F et C—Cl.

On sait que les halogènes sont plus électronégatifs que le carbone, et que le fluor est plus électronégatif que le chlore (c'est d'ailleurs l'élément le plus électronégatif du tableau périodique : C (2,5) < Cl (3,0) < F (4,0)). Par conséquent, la liaison C—F est plus polaire que la liaison C—Cl.


8. (8 points)

Les réactions complétées sont les suivantes :



 <b>ACLg</b>	<b>NOM :</b>  <b>Prénom :</b>
---	-------------------------------------

**OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2005**  
**PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS**

<b>QUESTIONNAIRE A = choix « oxydoréduction »</b> <b>(20 points)</b>	
<b>Barème</b>	NB/ Vous pouvez utiliser le classement des couples de la question A2 pour répondre aux questions A1 à A3
<b>QUESTION A1 (REDOX) (5 points) <sup>1</sup></b>	
5	<p>On cherche à augmenter la durée de vie d'une pile de Daniell,  <math>Zn(s)   Zn^{2+}(aq)    Cu^{2+}(aq)   Cu(s)</math>. Parmi les affirmations suivantes, laquelle (ou lesquelles) sera (seront) efficace(s)?</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Placer du sulfate de zinc en excès dans la solution de la cellule <math>Zn^{2+}(aq)/Zn(s)</math> (solution saturée).</li> <li>Placer du sulfate de zinc en excès dans la solution de la cellule <math>Cu^{2+}(aq)/Cu(s)</math> (solution saturée).</li> <li>Placer du sulfate de cuivre(II) en excès dans la solution de la cellule <math>Zn^{2+}(aq)/Zn(s)</math> (solution saturée).</li> <li>Augmenter la masse de la lame de zinc plongeant dans la solution de sulfate de zinc.</li> <li>Augmenter la masse de la lame de cuivre plongeant dans la solution de sulfate de cuivre.</li> </ol> <p><i>Cocher le(s) chiffre(s) correspondant à la (aux) bonne (s) réponse(s)</i></p>
<b>QUESTION A2 (REDOX) (5 points) <sup>2</sup></b>	
5	<p>Une lame de fer plongée dans une solution de sulfate de cuivre(II) se recouvre lentement d'un dépôt de cuivre rougeâtre. Aucun dépôt ne se forme sur la lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de fer (II).</p> <p>a) Quels sont les deux couples oxydo-réducteurs intervenant dans ces deux expériences?</p> <p>b) En s'aidant de l'échelle des potentiels de la colonne de droite, expliquer le résultat obtenu</p> <p>c) Ecrire et équilibrer (pondérer) les demi-réactions</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- d'oxydation :</li> <li>- de réduction :</li> <li>- l'équation bilan globale correspondant au dépôt de cuivre sur la lame de fer :</li> </ul>
2	
1	
0,5	
0,5	
1	
	 <p style="text-align: center;">pouvoir oxydant croissant</p> <p style="text-align: center;"> <math>\uparrow</math>  <math>Cu^{2+} - Cu</math>  <math>H^+ - \frac{1}{2}H_2</math>  <math>Fe^{2+} - Fe</math>  <math>Zn^{2+} - Zn</math> </p>

<sup>1</sup> Extrait de <http://www.chimx.com/ifrance/devoirs/p013.htm>

<sup>2</sup> Extrait de <http://www.discip.crdp.ac-caen.fr/phch/lyceeepro/chimie/oxydored/chp2et3oxydoreduction>

<b>QUESTION A3 (REDOX) (5 points)</b>	
5	<p>Une lame métallique plongée dans une solution de nitrate d'argent se recouvre d'un dépôt d'argent métallique. Plongée dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique (ou chlorure d'hydrogène), la lame n'est pas attaquée.</p> <p>a) Est-ce une lame de fer, de zinc, de cuivre ou d'argent? <i>Entourer la bonne réponse</i></p> <p>2</p> <p>b) Ecrire et équilibrer (pondérer) les demi-réactions</p> <p>- d'oxydation :</p> <p>1</p> <p>- de réduction :</p> <p>1</p> <p>- l'équation bilan (globale) :</p> <p>1</p>
<b>QUESTION A4 (REDOX) (5 points)</b>	
5	<p>Une solution aqueuse de permanganate de potassium, <math>\text{KMnO}_4</math> est violette. Si à cette solution rendue acide, on ajoute une solution de chlorure de fer (II), la coloration violette disparaît car les ions permanganate sont transformés en ions <math>\text{Mn}^{2+}</math>. La solution prend une teinte jaunâtre due aux ions <math>\text{Fe}^{3+}</math> formés.</p> <p>Par ailleurs, si, à une solution aqueuse incolore d'iodure de potassium, KI, on ajoute une solution aqueuse de chlorure de fer (III), la solution devient brunâtre, du fait de la formation de diiode. Le fer se retrouve sous forme d'ions <math>\text{Fe}^{2+}</math>.</p> <p>a. Quels sont les trois couples oxydo-réducteurs mis en jeu dans ces réactions ?</p> <p>1,5</p> <p>b. Classer ces trois couples par pouvoir réducteur croissant.</p> <p>2</p> <p>c. Ecrire et équilibrer (pondérer) l'équation de la réaction entre les ions iodure et les ions <math>\text{Fe}^{3+}</math>.</p> <p>1,5</p>



**QUESTIONNAIRE B = choix « pH »**  
(20 points)

Barème	QUESTION B1 (pH) (5 points) <sup>1</sup>	
	<p>Sachant qu'à 25°C, le produit ionique de l'eau vaut <math>K_{H_2O} = 1,00 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2</math>, quelle est, parmi les propositions suivantes, celle qui est correcte?</p> <p>a) il y a 1,00 mole d'ions <math>\text{OH}^-</math> dans <math>10^7</math> L d'eau            b) il y a 1,00 mole d'ions <math>\text{OH}^-</math> dans <math>10^6</math> L d'eau            c) il y a 7,00 moles d'ions <math>\text{OH}^-</math> et 7 moles d'ions <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> dans <math>10^7</math> L d'eau            d) il y a 10,00 moles d'ions <math>\text{OH}^-</math> et 14 moles d'ions <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> dans <math>10^7</math> L d'eau</p> <p><i>Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse.</i></p>	
	<b>QUESTION B2 (pH) (5 points)<sup>2</sup></b>	
	<p>Une solution aqueuse d'acide propanoïque, <math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}</math>, que l'on peut représenter par HA, dont la concentration est égale à <math>1,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}</math> a un pH égal à 3,45 à 25 °C.</p>	
1	a) L'acide propanoïque est un acide <i>Entourer la bonne réponse.</i>	faible                      fort
4	b) Quelles sont : toutes les espèces en solution (excepté l'eau)	et leurs concentrations

<sup>1</sup> Olympiade Italie 2004

<sup>2</sup> Olympiade Norvège 2004



**QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE**  
(80 points)

Barème	QUESTION C1 (5 points) <sup>1</sup>
	<p>Dans un récipient isolé, l'équilibre suivant s'établit</p> $3 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3 (\text{g})$ <p>Au moyen d'une vanne, on ajoute une certaine quantité de diazote gazeux. Comment évoluent les concentrations des trois gaz ?</p> <p>a. la concentration <math>[\text{N}_2]</math> est inchangée, les concentrations <math>[\text{H}_2]</math> et <math>[\text{NH}_3]</math> augmentent  b. la concentration <math>[\text{H}_2]</math> diminue, les concentrations <math>[\text{N}_2]</math> et <math>[\text{NH}_3]</math> augmentent  c. la concentration <math>[\text{N}_2]</math> est inchangée, la concentration <math>[\text{H}_2]</math> diminue et la concentration <math>[\text{NH}_3]</math> augmente  d. toutes les concentrations augmentent</p> <p><i>Entourer la bonne réponse.</i></p>
	QUESTION C2 (5 points) <sup>1</sup>
	<p>Dans une enceinte fermée à température constante, il s'établit l'équilibre</p> $2 \text{A} \rightleftharpoons 2 \text{B} + \text{C}$ <p>La valeur de la constante d'équilibre relative à cet équilibre <math>K_C</math> vaut 2 (<math>\text{mol L}^{-1}</math>)  Lorsque les concentrations initiales valent (en mol/L) : <math>[\text{A}]_0 = 2</math>, <math>[\text{B}]_0 = 3</math> et <math>[\text{C}]_0 = 1</math></p> <p>a. la réaction sera favorisée dans le sens droite - gauche (<math>\leftarrow</math>).  b. la réaction sera favorisée dans le sens gauche - droite (<math>\rightarrow</math>).  c. la composition du système est celle de l'équilibre ; on n'observera aucun changement.  d. les informations disponibles ne permettent pas de prévoir l'évolution du système.</p> <p><i>Entourer la bonne réponse.</i></p>
	QUESTION C3 (5 points)
	<p>Laquelle des réactions suivantes à l'équilibre et en phase gazeuse <b>n'est pas</b> affectée par un accroissement de pression totale?</p> <p>(1) <math>\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3</math>  (2) <math>2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2</math>  (3) <math>2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}</math>  (4) <math>\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}</math>  (5) <math>2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4</math></p> <p><i>Entourer la bonne réponse.</i></p>

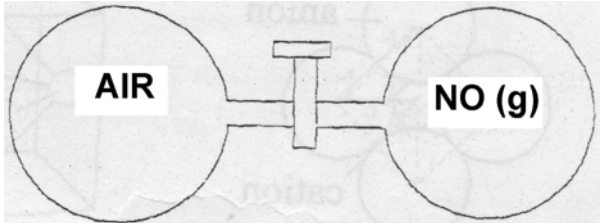
<sup>1</sup> Sélectionnés de l'Olympiade norvégienne 2004

<b>QUESTION C4 (5 points)</b>	
	<p>Pour une réaction de dissociation réversible, exothermique dans le sens de la dissociation, un accroissement de température de 10°C</p> <p>(1) abaisse la constante d'équilibre  (2) augmente la constante d'équilibre  (3) n'affecte pas la réaction  (4) ne change pas la vitesse de la réaction</p> <p><i>Entourer la bonne réponse.</i></p>

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C5 (3 x 2 = 6 points)<sup>1</sup></b>		
	<p>Le propane et le butane extraits du pétrole sont commercialisés comme combustibles sous le nom de gaz de pétrole liquéfiés (G. P. L.). Ces gaz sont aussi vendus séparément en bonbonnes et le butane est le combustible employé dans les briquets.</p> <p>La combustion de 100 cm<sup>3</sup> (mL) de butane gazeux, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, dans 900 cm<sup>3</sup> (mL) de dioxygène, produit du dioxyde de carbone et un peu d'eau liquide.</p> <p>a) Ecrire l'équation de la combustion complète du butane en notant l'état d'agrégation (état physique) des substances :</p>		
2			
2	b) Quel est le volume de dioxyde de carbone produit ?		
1	c) Quel est le volume de dioxygène (en excès, en défaut par rapport à la stœchiométrie) ?	Excès	Défaut
1	<p><i>Entourer la bonne réponse et noter le résultat</i></p> <p><math>V(\text{O}_2) =</math></p> <p>N.B. Tous les volumes gazeux sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.</p>		

<sup>1</sup> Référence : inspiré de la question 2 du Programme du Diplôme du BI, Chimie, Niveau supérieur, épreuve 2, 2004

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C6 (4 x 1,5 = 6 points)<sup>1</sup></b>			
1,5 pt par bonne réponse	On considère les substances organiques suivantes :			
	$C_2H_5OH$	$C_3H_8$	$CH_3-C \begin{matrix} // O \\ \backslash O-H \end{matrix}$	$CH_3-C \begin{matrix} // O \\ \backslash H \end{matrix}$
	Un élève a relevé les températures d'ébullition de ces composés, à savoir : - 42 °C, 21 °C, 78 °C et 118 °C. Il n' a toutefois pas établi les correspondances. Attribuer à chaque substance sa température d'ébullition. <i>Noter les valeurs des températures en dessous des différentes substances</i>			
	$C_2H_5OH$	$C_3H_8$	$CH_3-C \begin{matrix} // O \\ \backslash O-H \end{matrix}$	$CH_3-C \begin{matrix} // O \\ \backslash H \end{matrix}$

<b>Barème</b>	<b>QUESTION C7 (8 points)<sup>2</sup></b>	
3	Lorsque le monoxyde d'azote entre en contact avec l'oxygène de l'air, il se forme un gaz brun. Ecrire l'équation correspondant à la réaction chimique en notant l'état d'agrégation (état physique) des substances :	
	Le montage ci-contre comporte deux ballons de 1,00 litre chacun ; l'un est rempli d'air et l'autre de monoxyde d'azote; la pression dans les ballons est de 101325 Pa (1 atm) et la température de 27 °C.	
5	Lorsqu'on ouvre le robinet central, les deux gaz se mélangent et	
	<input type="checkbox"/>	a) le volume total des gaz diminue
	<input type="checkbox"/>	b) le volume total des gaz augmente
	<input type="checkbox"/>	c) la pression totale des gaz diminue
	<input type="checkbox"/>	d) la pression totale de gaz augmente
Quelle est (quelles sont) la (les) proposition(s) correcte(s)? <i>Cocher la (les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s)</i>		

<sup>1</sup> Référence : Question B 1 a du Bac européen, 2004

<sup>2</sup> Référence : adapté de la question 2 des "Problems for domestic selection in Japan, 2003"

Barème	QUESTION C8 (12 points) <sup>1</sup>	
	<p style="text-align: center;"><b>Le transport des boissons en hiver</b></p> <p>Certaines bouteilles de bière spéciale, d'une contenance de 33 cL dont la teneur en alcool (éthanol) est de 7,4 % en volume contiennent 19,3 g d'éthanol. Durant le transport, il faut éviter que les bouteilles n'éclatent sous l'effet du gel.</p> <p>Si l'eau gèle à 0°C dans les conditions normales de pression, l'introduction d'un soluté diminue cette température. Dans le cas de solutions diluées, la température de fusion diminue linéairement avec la molalité de la solution : <math>\Delta T = K_{cr} \times m</math></p> <p>La molalité d'un soluté B, <math>m</math> est égale à la quantité de matière (nombre de moles) de la substance dissoute B par kilogramme de solvant : <math>m_B = \frac{n_B}{m_{solvant}}</math></p> <p><math>K_{cr}</math> est une constante, dite "constante cryoscopique". Dans le cas de l'eau, <math>K_{cr} = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}</math>.</p> <p>Lors du transport des bouteilles de bière considérées, calculer la température à laquelle la bière gèlerait.</p> <p>La masse volumique de la bière est de <math>0,988 \text{ g cm}^{-3}</math> (ou <math>\text{kg dm}^{-3}</math>) et celle de l'éthanol (alcool) de <math>0,791 \text{ g cm}^{-3}</math> (ou <math>\text{kg dm}^{-3}</math>)</p> <p><math>M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,08 \text{ g mol}^{-1}</math></p> <p><i>Pour vous aider dans votre démarche, voici quelques points de repère.</i></p>	
1	Masse d'alcool dans un litre de bière :	
2	Quantité de matière (nombre de moles) d'alcool (éthanol) dans 1,00 litre de bière :	
2	Masse de bière correspondant à 1,00 litre de bière :	
2	Masse d'eau correspondante :	
2	Molalité de l'alcool :	
2	Diminution de la température	
2	Température à laquelle la bière gèle :	
1		

<sup>1</sup> Référence: question adaptée du problème 1 de la forme 12 des questions proposées lors de la Compétition nationale finale de la 51<sup>ème</sup> Olympiade de Chimie d'Estonie, Tartu, 2004

Barème	QUESTION C9 (4 x 2 = 8 points) <sup>1</sup>			
			<p>Généralement, les ouvrages de chimie consacrent un chapitre à la solubilité des sels ioniques et moléculaires. Dans l'ouvrage de P. ATKINS et L. JONES, on trouve notamment une figure où les auteurs reprennent la solubilité de différents sels dans l'eau en fonction de la température. Sur base de cette figure, répondre aux questions suivantes.</p> <p><i>Cocher la bonne case selon que la proposition est vraie ou fausse</i></p>	
			<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>
2	Les solides ioniques sont généralement plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide			
2	Quelques solides sont moins solubles à chaud qu'à froid			
2	La solubilité de tous les sels varie avec la température			
2	La solubilité de l'iodure de potassium, KI, à 40 °C, est d'environ:	16 g par 100 g d'eau	160 g par 100 g d'eau	40 g par 160 g d'eau
	<i>Entourer la bonne réponse</i>			40 g par 100 g d'eau

Barème	QUESTION C10 (20 points)
	<h2>Les terpènes</h2> <p>Depuis la plus haute antiquité, les hommes ont été fascinés par les parfums des plantes. Très tôt, ils ont appris à en extraire les huiles essentielles, c'est-à-dire les substances qui en possèdent l'odeur caractéristique. A partir du 19<sup>ème</sup> siècle, les chimistes ont entrepris d'en déterminer la constitution. En 1887, l'Allemand Otto Wallach (prix Nobel de chimie 1910) montra que beaucoup de ces substances ont une caractéristique structurale commune : leur squelette carboné consiste en la répétition d'un nombre entier de fois du motif de l'isoprène, nom vulgaire du 2-méthylbuta-1,3-diène<sup>2</sup>. Cette caractéristique a reçu le nom de « règle isoprénique ».</p> <p><u>Question 1</u> : <i>Quelle est la formule moléculaire de l'isoprène</i></p> <p><u>Réponse</u> :</p>
2	
	<p><u>Question 2</u> : <i>Représentez l'isoprène au moyen de sa formule semi-développée.</i></p> <p><u>Réponse</u> :</p>
3	

<sup>1</sup> Référence du graphique: P. ATKINS et L. JONES, Chimie, Molécules, matière, Métamorphoses. 3<sup>e</sup> édit, p 446, Bruxelles, De Boeck Université, 1998.

<sup>2</sup> Il convient de remarquer que le squelette carboné des terpènes ne reproduit pas "exactement" le motif de l'isoprène. En effet, la polymérisation a entraîné la disparition de certaines doubles liaisons et divers substituants peuvent être présents sur la molécule.

Sur la proposition d'Auguste Kékulé, les produits naturels possédant cette caractéristique structurale ont reçu le nom de « terpènes ». On les classe en différentes catégories sur la base du nombre d'unités isopréniques constituant leur squelette.

*Question 3 : Complétez la colonne « nombre de carbones » du tableau suivant*

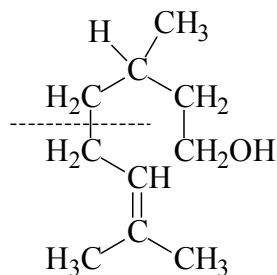
Type de terpène	Nombre d'unités isopréniques	Nombre d'atomes de carbone
Monoterpènes	2	
Sesquiterpènes	3	
Diterpènes	4	
Triterpènes	6	

*Question 4 : Une molécule particulière est parfois (rarement il est vrai) désignée par le nom « hémiterpène ». Combien d'atomes de carbone possède-t-elle ?*

Réponse :

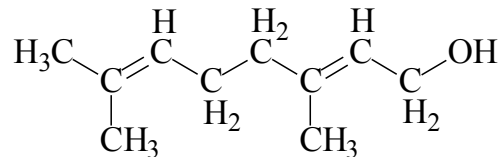
2

Dans la formule du citronnellol ci-dessous, on a mis en évidence les deux unités isopréniques :



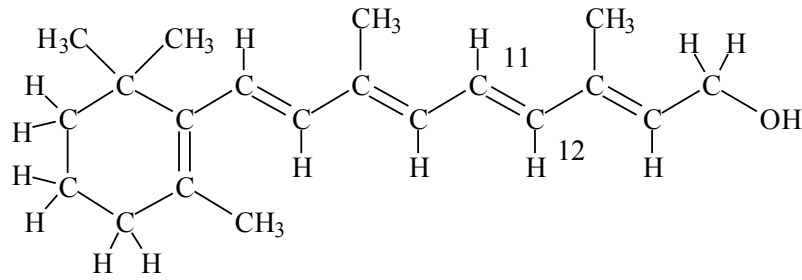
*Question 5 : De la même manière que ci-dessus, mettez en évidence les deux unités isopréniques du géraniol sur sa formule ci-après*

3





Question 6 : En utilisant la classification de la question 3, dans quelle catégorie de terpènes rangez-vous la vitamine A représentée ci-dessous? (les chiffres 11 et 12 correspondent à une numérotation de la chaîne carbonée utile à la question 7)



Réponse :

2

Une molécule apparentée, le rétinal, est l'aldéhyde correspondant à l'oxydation de la fonction alcool de la vitamine A. Il joue un rôle essentiel dans les récepteurs lumineux de l'œil des mammifères. L'absorption d'un photon l'isomérisé de la forme « cis » (où la liaison double entre les carbones 11 et 12 est « cis ») en la forme « trans » (où cette même liaison C=C est « trans »)

Question 7 : Représentez en formule développée simplifiée (semi-développée) le 11-cis-rétinal, en faisant ressortir la stéréochimie de la liaison C=C entre les atomes de carbone 11 et 12.

Réponse :

4



**OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2005**  
**NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - Première épreuve**

**RÉPONSES AUX QUESTIONS**

Les justifications de certaines réponses sont données mais les élèves ne doivent pas les fournir. Les ions sont généralement hydratés en solution aqueuse, mais la notation (aq) n'est pas toujours indiquée et n'est pas exigée.

**QUESTIONNAIRE A = choix « oxydoréduction »**

Barème	QUESTION A1 (5 points)
	<p>La pile Cu/Zn repose sur le caractère réducteur du zinc qui constitue la borne négative de la pile et transfère ses électrons aux ions <math>\text{Cu}^{2+}</math> de l'autre compartiment :</p> $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ <hr style="width: 20%; margin: auto;"/> $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ <p>Plus la masse de l'électrode de zinc sera élevée, et/ou la quantité d'ions <math>\text{Cu}^{2+}</math> dans le compartiment où plonge la borne positive, seront grandes, plus la pile pourra fonctionner longtemps. C'est donc la proposition 4 qui est correcte.</p>
	QUESTION A2 (5 points)
2	a) $\text{Fe}^{2+} / \text{Zn}$ ; $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$
1	b) Le couple $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ a un potentiel redox plus faible que le couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ ; la réaction aura donc lieu dans le sens
0,5	$\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ (ou diagramme en $\gamma$ )
0,5	c) Oxydation : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ Réduction : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
1	Equation bilan: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$
	QUESTION A3 (5 points)
2	a) C'est une lame de cuivre.
1	b) Le couple $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$ ayant un potentiel redox plus élevé que celui du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ , le cuivre transfère ses électrons aux ions $\text{Ag}^+$ qui sont réduits en Ag.
1	oxydation : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
1	réduction : $2 \times (\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag})$
1	c) l'équation bilan : $\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$

	<b>QUESTION A4 (5 points)</b>
1,5	a. Les trois couples oxydo-réducteurs mis en jeu dans ces réactions sont : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) ; \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) / \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ et $\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})$
2	b. Le classement de ces trois couples par pouvoir réducteur croissant est : $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) < \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) / \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) < \text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})$
1,5	c. L'équation de la réaction entre les ions iodure et les ions $\text{Fe}^{3+}$ s'écrit : Oxydation : $2 \text{I}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{e}^-$ Réduction : $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ (x 2) Equation globale : $2 \text{I}^- (\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$

### QUESTIONNAIRE B = choix pH

<b>Barème</b>	<b>QUESTION B1 (5 points)</b>
	<b>La proposition a) est correcte:</b> $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ ou 1 mol pour $10^7 \text{ L}$
	<b>QUESTION B2 (5 points)</b>
1	a) L'acide propanoïque est un acide
	faible
	b) Les espèces en solution (excepté l'eau) sont
	et leurs concentrations sont
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ou HA
	$9,65 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ou A <sup>-</sup>
	$3,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
1	$\text{H}_3\text{O}^+$
	$3,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
1	$\text{OH}^-$
	$2,82 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$
	<b>QUESTION B3 (5 points)</b>
2	a) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
3	b) Le terme du titrage est atteint pour $V_{\text{NaOH}} = 25 \text{ mL}$ . Compte tenu de la stoechiométrie 1:1 de cette réaction la relation du titrage s'écrit (où $c$ représente la concentration) : $V_{\text{HAc}} \times c_{\text{HAc}} = V_{\text{NaOH}} \times c_{\text{NaOH}}$ et on obtient : $10 \times c_{\text{HAc}} = 25 \times 0,1$ d'où $c_{\text{HAc}} = 2,5/10 = 0,25 \text{ mol/L}$
	<b>QUESTION B4 (5 points)</b>
1	a) $\text{HF} (\text{aq})$ et $\text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq})$ <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Réaction impossible</span> Il s'agit des formes acides des deux couples à considérer.
1	b) $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$ et $\text{HCO}_3^- (\text{aq})$ <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Réaction possible</span>
1	c) Les couples acide-base à considérer dans les deux expériences sont :
1	1°) $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{HF} / \text{F}^-$ :
1	2°) $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $(\text{CO}_2, \text{aq})$ ou $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ :
1	d) L'équation correspondant à la seule réaction possible est : $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HCO}_3^- (\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ )

### QUESTIONNAIRE C = OBLIGATOIRE

Barème	QUESTION C1 (5 points)		
	Suivant le principe de Le Châtelier, l'addition de diazote va déplacer l'équilibre vers la droite. Il y aura donc consommation de dihydrogène et augmentation de la concentration (de la pression partielle) en ammoniac. La concentration en diazote augmentera puisque l'on en ajoute, mais une partie de celui-ci sera consommée pour former de l'ammoniac par réaction avec l'hydrogène. <b>La réponse b est donc correcte.</b>		
	QUESTION C2 (5 points)		
	Le quotient réactionnel $Q = \frac{[B]^2[C]}{[A]^2}$ vaut $Q = \frac{3^2 \times 1}{2^2} = 9/4 = 2,25$ . $Q$ est donc supérieur à $K$ qui vaut 2. L'équilibre sera donc déplacé vers la gauche ( <b>réponse a</b> ), B et C réagissant entre eux pour donner A jusqu'à ce que $Q$ redevienne égal à $K$ .		
	QUESTION C3 (5 points)		
	Pour qu'un équilibre ne soit pas déplacé par une variation de pression totale, il faut que la réaction ne conduise pas à un changement du nombre de moles. C'est le cas pour la <b>réaction 4</b> (2 moles dans chaque membre). Une augmentation de pression totale déplace un équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles, soit vers la droite pour tous les autres équilibres.		
	QUESTION C4 (5 points)		
	Une élévation de la température déplace un équilibre dans le sens endothermique. La constante d'équilibre d'une réaction de dissociation exothermique sera donc abaissée ( <b>réponse a</b> ).		
	QUESTION C5 (3 x 2 = 6 points)		
2	a) L'équation de la combustion complète du butane en notant l'état d'agrégation des substances : $C_4H_{10}(g) + 13/2 O_2(g) \rightarrow 4 CO_2(g) + 5 H_2O(l)$		
2	b) Le volume de dioxyde de carbone produit est de $400 \text{ cm}^3$		
1	c) Le volume de dioxygène est en	Excès	
1	et vaut : $900 \text{ cm}^3 - 650 \text{ cm}^3 = 250 \text{ cm}^3$		
	QUESTION C6 (4 x 1,5 = 6 points)		
	Les températures d'ébullition des substances organiques sont :		
1,5 x 4	$C_2H_5OH$	$C_3H_8$	$CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O-H \end{matrix}$
	78 °C	- 42 °C	$CH_3-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$
			118 °C
			21 °C
Barème	QUESTION C7 (8 points)		
3	L'équation correspondant à la réaction chimique est : $2 NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$		
	Lorsqu'on ouvre le robinet central, les deux gaz se mélangent et		
		a) le volume total des gaz diminue	
		b) le volume total des gaz augmente	
5	<b>X</b>	c) la pression totale des gaz diminue	
		d) la pression totale de gaz augmente	

Barème	QUESTION C8 (12 points) (suite)			
1	Masse d'alcool dans un litre de bière :	$m = \frac{19,3 \text{ g} \times 100 \text{ cL}}{33 \text{ cL}} = 58,5 \text{ g} = 0,0585 \text{ kg}$		
2	Quantité de matière (nombre de moles) d'alcool (éthanol) dans 1,00 litre de bière :	$n = \frac{58,5 \text{ g}}{46,08 \text{ g mol}^{-1}} = 1,27 \text{ mol}$		
2	Masse de bière correspondant à 1,00 litre de bière :	$m = 1,00 \text{ L} \times 0,988 \text{ kg L}^{-1} = 0,988 \text{ kg}$		
2	Masse d'eau correspondante (en kg) :	$0,988 \text{ kg} - 0,0585 \text{ kg} = 0,9295 \text{ kg}$		
2	Molalité de l'alcool :	$m = \frac{1,27 \text{ mol}}{0,9295 \text{ kg}} = 1,37 \text{ mol kg}^{-1}$		
2	Diminution de la température	$\Delta T = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1} \times 1,37 \text{ mol kg}^{-1} = 2,55 \text{ K}$		
1	Température à laquelle la bière gèle :	$0^\circ \text{ C} - 2,55^\circ \text{ C} = - 2,55^\circ \text{ C}$		
Barème	QUESTION C9 (4 x 2 = 8 points)			
		<b>VRAI</b>	<b>FAUX</b>	
2	Les solides ioniques sont généralement plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide	<b>X</b>		
2	Quelques solides sont moins solubles à chaud qu'à froid	<b>X</b>		
2	La solubilité de tous les sels change avec la température		<b>X</b>	
2	La solubilité de l'iodure de potassium, KI à 40 °C est d'environ :		160 g par 100 g d'eau	
Barème	QUESTION C10 (20 points)			
	<b>Les terpènes</b>			
	<u>Question 1</u>			
2	La formule moléculaire de l'isoprène est : C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>			
	<u>Question 2</u>			
3	La formule semi-développée de l'isoprène est :			
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$			

4 x 1 = 4	<u>Question 3</u>		
	<i>Type de terpène</i>	<i>Nombre d'unités isopréniques</i>	<i>Nombre d'atomes de carbone</i>
	<i>Monoterpènes</i>	2	<b>10</b>
	<i>Sesquiterpènes</i>	3	<b>15</b>
	<i>Diterpènes</i>	4	<b>20</b>
	<i>Triterpènes</i>	6	<b>30</b>
	<u>Question 4</u>		
2	La molécule particulière désignée par le nom « hémiterpène » possède <b>5</b> d'atomes de carbone.		
	<u>Question 5</u>		
	Les deux unités isopréniques du géraniol sont notées ci-après :		
3			
	<u>Question 6</u>		
2	La vitamine A est un <b>diterpène</b>		
	<u>Question 7</u>		
4	La formule développée simplifiée (semi-développée) du 11-cis-rétinal, en faisant ressortir la stéréochimie de la liaison C=C entre les atomes de carbone 11 et 12 est :		



**NOM :**

**Prénom :**

## **OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2006**

NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - Première épreuve

Chères amies, chers amis chimistes,

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.

Avant d'entamer cette épreuve, lisez attentivement ce qui suit.

Vous devez répondre à 19 questions pour un total de 100 points.

### **REMARQUES IMPORTANTES**

- Respectez scrupuleusement les consignes pour libeller vos réponses.
- Vous disposez, au début du questionnaire, d'une page comportant une table des masses atomiques relatives des éléments, la valeur de quelques constantes, ainsi que les électronégativités des éléments des deux premières périodes. À la fin du questionnaire, vous avez une feuille de brouillon pour préparer vos réponses.
- La durée de l'épreuve est fixée à 1 heure et 40 minutes.
- L'utilisation d'une machine à calculer non programmable est autorisée.

**Dans plusieurs questions, vous aurez à faire un choix entre deux ou plusieurs réponses. Dans ce cas, entourez simplement de manière très visible, sans rature, le(s) chiffre(s), la(les) lettre(s) ou la(les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).**

Les candidats sélectionnés au terme de cette première épreuve seront convoqués pour participer à la deuxième épreuve (problèmes) qui aura lieu le mercredi 22 février 2006 à 14h30 précises dans un des 5 centres régionaux : Arlon, Bruxelles, Liège, Mons ou Namur.

En vous souhaitant bon travail, nous vous prions de croire en nos meilleurs sentiments.

Les organisateurs de l'Olympiade francophone de Chimie

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



## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

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

\* Éléments 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

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

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


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

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

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

Électronégativités des éléments des deux premières périodes : H : 2,1 ; Li : 1,0 ; Be : 1,5 ; B : 1,5 ; C : 2,5 ; N : 3,0 ; O : 3,5 ; F : 4,0.



 <b>ACLg</b>	<b>NOM :</b>  <b>Prénom :</b>
---	-------------------------------------

**OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2006**  
**NIVEAU 2** (élèves de sixième année) - **PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS**

(100 points)	
Barème	QUESTION 1 (4 points)
1	Une particule d'un élément chimique comporte un noyau contenant 20 protons et 20 neutrons entouré d'un nuage de charge égale à 18 électrons.
1	a) S'agit-il d'un atome neutre, d'un ion positif ou d'un ion négatif ( <i>entourez la bonne réponse</i> )
1	b) Quel est le nombre de masse de cet élément ? : _____
2	c) Cet élément combiné au chlore (masse molaire atomique 35,45 g/mol) forme une combinaison chimique de masse molaire égale à 110,98 g/mol contenant 63,9 % de chlore. Quelle est la formule moléculaire de cette combinaison ? :

Barème	QUESTION 2 (5 points)
2	En nettoyant les sanitaires au moyen de produits d'entretien courants, une personne ressent une irritation des voies respiratoires. Elle a dû mélanger, par mégarde, deux des produits repris ci-dessous. Lesquels? A) déboucheur liquide pour canalisations (contenant NaOH) B) détartrant liquide pour W.C. (contenant HCl) C) eau de Javel (contenant NaOCl) D) cristaux de soude (contenant Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> hydraté)
1	a) <i>Entourez les lettres correspondant aux bonnes réponses</i>
1	b) <i>Notez le nom et la formule du produit qui aurait pu incommoder la personne :</i>
2	c) <i>Ecrivez et équilibrez l'équation de la réaction responsable de cet effet :</i>

Barème	QUESTION 3 (5 points)
1	Quel est le volume d'eau qu'il faut <b>ajouter</b> à 500 cm <sup>3</sup> d'une solution aqueuse contenant 0,10 mol/L d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour que la concentration de la solution obtenue tombe à 0,020 mol/L?
1	a) 2500 cm <sup>3</sup> b) 1500 cm <sup>3</sup> c) 1000 cm <sup>3</sup> d) 500 cm <sup>3</sup> e) 2000 cm <sup>3</sup>
3	<i>Entourez la lettre correspondant à la bonne réponse.</i>

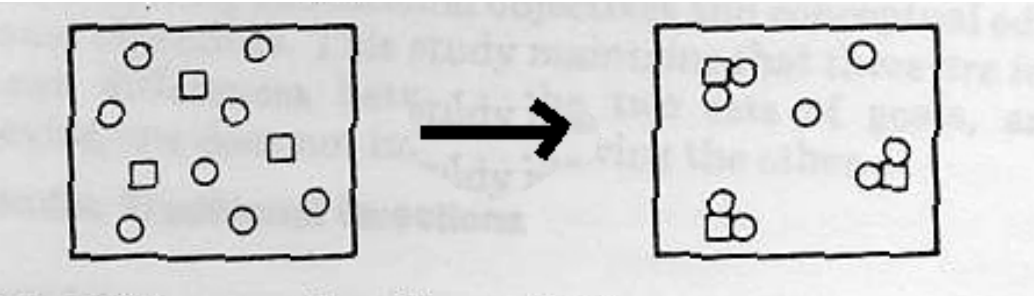
Barème	QUESTION 4 (5 points)
	Un des constituants importants de l'urine et qui lui a donné son nom, est l'urée $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ (masse molaire : 60,06 g/mol), produit de dégradation des protéines. Sa concentration moyenne dans l'urine est de 0,6 mol/L.
1	1) Quelle est la masse en grammes d'urée dans un <b>quart</b> de litre d' <b>urine</b> ? :
1	2) Quelle est la masse en grammes de carbone dans cette quantité d' <b>urée</b> ? :
1	3) Quel gaz à odeur piquante se dégage par décomposition de l' <b>urée</b> ? :
2	4) Si toute cette urée est décomposée par l'eau en ammoniac $\text{NH}_3$ (g), quel volume de ce gaz se dégagera-t-il dans les conditions normales de température et de pression ? :  <i>Ecrivez l'équation de cette réaction de décomposition :</i>

Barème	QUESTION 5 (5 points)
	Un des constituants principaux des pastilles anti-acides ingérées par une personne souffrant d'aigreur d'estomac est l'hydrogénocarbonate de sodium (ou bicarbonate de soude) (masse molaire = 84,01 g/mol).
1	1) Ecrivez la formule chimique de ce composé :
1	2) Quelle est la nature du gaz produit lorsqu'il atteint l'estomac qui contient du chlorure d'hydrogène (ou acide chlorhydrique) ? :
1	3) Ecrivez l'équation de la réaction intervenant en 2) :
2	4) Si l'on ingère une pastille contenant 1 g de bicarbonate, quel sera le volume du gaz dégagé par sa décomposition complète dans les conditions normales de température et de pression ? :

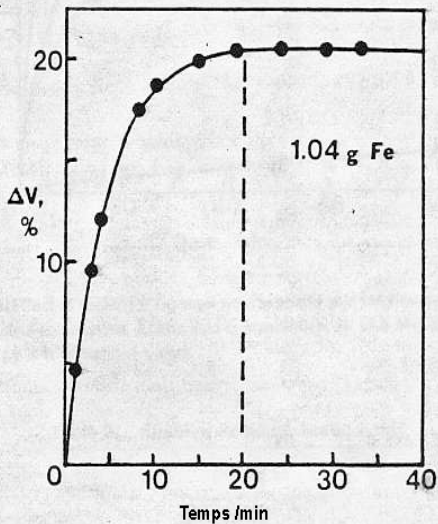
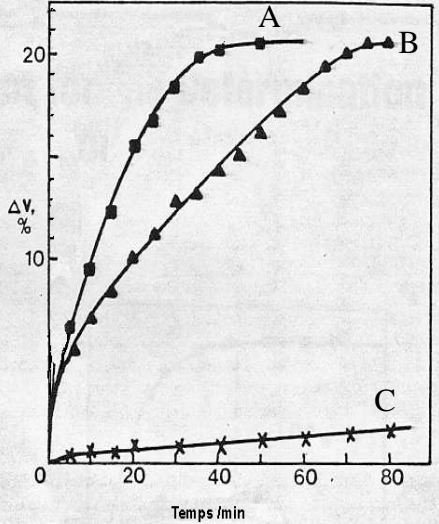
Barème	QUESTION 6 (5 points)																								
	Lors du processus de combustion du carbone, dans certaines conditions, le dioxyde de carbone réagit avec le charbon (essentiellement du carbone) et fournit du monoxyde de carbone ce qui peut être représenté par la réaction limitée à un équilibre :																								
	$\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{C} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO} (\text{g})$																								
	La composition du mélange réactionnel pour différentes températures est donnée ci-dessous																								
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 25%;">Température (°C)</th> <th style="width: 25%;">% (en volume) de <math>\text{CO}_2</math></th> <th style="width: 25%;">% (en volume) de <math>\text{CO}</math></th> <th style="width: 25%;"></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">480</td> <td style="text-align: center;">98</td> <td style="text-align: center;">2</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">600</td> <td style="text-align: center;">77</td> <td style="text-align: center;">23</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">700</td> <td style="text-align: center;">42,3</td> <td style="text-align: center;">57,7</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">800</td> <td style="text-align: center;">6</td> <td style="text-align: center;">94</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1000</td> <td style="text-align: center;">0,7</td> <td style="text-align: center;">99,3</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Température (°C)	% (en volume) de $\text{CO}_2$	% (en volume) de $\text{CO}$		480	98	2		600	77	23		700	42,3	57,7		800	6	94		1000	0,7	99,3	
Température (°C)	% (en volume) de $\text{CO}_2$	% (en volume) de $\text{CO}$																							
480	98	2																							
600	77	23																							
700	42,3	57,7																							
800	6	94																							
1000	0,7	99,3																							
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">La réaction envisagée ci-dessus, considérée dans le sens de la production du <math>\text{CO}</math>, est : <i>Entourez la bonne réponse.</i></td> <td style="width: 25%; text-align: center;">endothermique</td> <td style="width: 25%; text-align: center;">exothermique</td> </tr> </table>	La réaction envisagée ci-dessus, considérée dans le sens de la production du $\text{CO}$ , est : <i>Entourez la bonne réponse.</i>	endothermique	exothermique																					
La réaction envisagée ci-dessus, considérée dans le sens de la production du $\text{CO}$ , est : <i>Entourez la bonne réponse.</i>	endothermique	exothermique																							

Barème	QUESTION 7 (4 points)
	<p>La solubilité dans l'eau du nitrate de potassium, <math>\text{KNO}_3</math>, en fonction de la température, se traduit graphiquement de la manière ci-contre. Parmi les situations ci-après, quelle(s) est (sont) celle(s) qui correspond(ent) au point A (x) du graphique?</p>
	<p>a) il manque à la solution 30 g de sel pour être saturée;  b) la solution est exactement saturée;  c) la solution est saturée, mais il y a, en plus, un dépôt de 15 g de sel;  d) la solution est saturée, mais il y a, en plus, un dépôt de 30 g de sel;  e) il manque à la solution 15 g de sel pour être saturée.</p> <p><i>Entourez la (les) lettre(s) correspondant à la bonne réponse.</i></p>

Barème	QUESTION 8 (6 points)				
1,5	1) Comment la température affecte-t-elle la vitesse d'une réaction chimique?	Elle l'augmente	Elle la diminue	Elle n'a pas d'effet	Cela dépend.
1,5	2) Comment la température affecte-t-elle la constante d'équilibre d'une réaction chimique ?	Elle l'augmente	Elle la diminue	Elle n'a pas d'effet	Cela dépend.
1,5	3) Comment un catalyseur affecte-t-il la vitesse d'une réaction chimique ?	Il l'augmente	Il la diminue	Il n'a pas d'effet	Cela dépend.
1,5	4) Comment un catalyseur affecte-t-il la constante d'équilibre d'une réaction chimique ?	Il l'augmente	Il la diminue	Il n'a pas d'effet	Cela dépend.
	<i>Cochez la case correspondant à la bonne réponse.</i>				

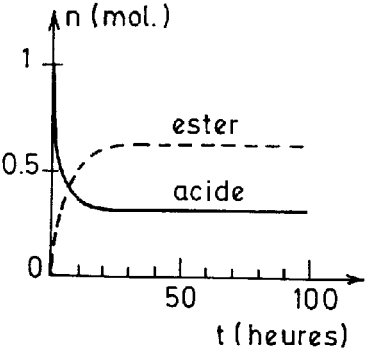
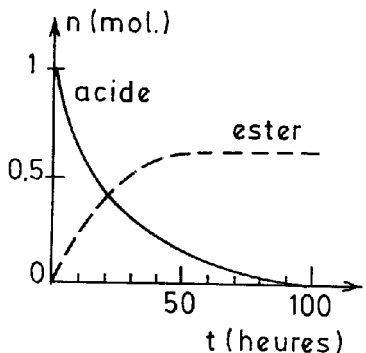
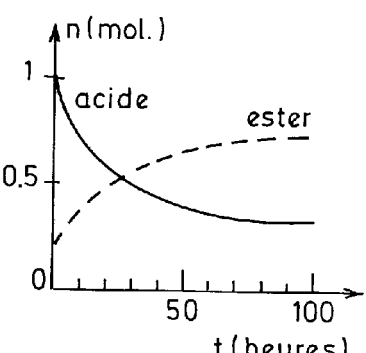
Barème	QUESTION 9 (2 x 2,5 points) <sup>1</sup>															
	<p>A) L'équation correspondant à la formation d'eau liquide à partir de dihydrogène et de dioxygène gazeux est : <math>2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})</math></p> <p>Lorsqu'on fait réagir 2 mol de <math>\text{H}_2</math> avec 2 mol d'<math>\text{O}_2</math>, quel est le réactif limitant et combien de moles du réactif en excès restera-t-il une fois que la réaction (complète, quantitative) aura eu lieu ? <i>Faites une croix dans la case correspondant à la bonne réponse.</i></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Réactif limitant</th> <th>Réactif restant en excès</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><math>\text{O}_2</math></td> <td>1 mol <math>\text{O}_2</math></td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><math>\text{O}_2</math></td> <td>1 mol <math>\text{H}_2</math></td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><math>\text{H}_2</math></td> <td>1 mol <math>\text{O}_2</math></td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><math>\text{H}_2</math></td> <td>1 mol <math>\text{H}_2</math></td> </tr> </tbody> </table>		Réactif limitant	Réactif restant en excès	<input type="checkbox"/>	$\text{O}_2$	1 mol $\text{O}_2$	<input type="checkbox"/>	$\text{O}_2$	1 mol $\text{H}_2$	<input type="checkbox"/>	$\text{H}_2$	1 mol $\text{O}_2$	<input type="checkbox"/>	$\text{H}_2$	1 mol $\text{H}_2$
	Réactif limitant	Réactif restant en excès														
<input type="checkbox"/>	$\text{O}_2$	1 mol $\text{O}_2$														
<input type="checkbox"/>	$\text{O}_2$	1 mol $\text{H}_2$														
<input type="checkbox"/>	$\text{H}_2$	1 mol $\text{O}_2$														
<input type="checkbox"/>	$\text{H}_2$	1 mol $\text{H}_2$														
	<p>B)</p>  <p style="text-align: center;"><math>X = \square \quad Y = \circ</math></p> <p>La réaction de l'élément X avec l'élément Y est schématisée ci-dessus. Parmi les équations ci-dessous, quelle est l'équation stoechiométrique qui décrit cette réaction ? <i>Faites une croix dans la case correspondant à la bonne réponse.</i></p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><math>3 X + 8 Y \rightarrow X_3Y_8</math></td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><math>3 X + 6 Y \rightarrow X_3Y_6</math></td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><math>X + 2 Y \rightarrow XY_2</math></td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><math>3 X + 8 Y \rightarrow 3 XY_2 + 2 Y</math></td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><math>X + 4 Y \rightarrow XY_4</math></td> </tr> </tbody> </table>	<input type="checkbox"/>	$3 X + 8 Y \rightarrow X_3Y_8$	<input type="checkbox"/>	$3 X + 6 Y \rightarrow X_3Y_6$	<input type="checkbox"/>	$X + 2 Y \rightarrow XY_2$	<input type="checkbox"/>	$3 X + 8 Y \rightarrow 3 XY_2 + 2 Y$	<input type="checkbox"/>	$X + 4 Y \rightarrow XY_4$					
<input type="checkbox"/>	$3 X + 8 Y \rightarrow X_3Y_8$															
<input type="checkbox"/>	$3 X + 6 Y \rightarrow X_3Y_6$															
<input type="checkbox"/>	$X + 2 Y \rightarrow XY_2$															
<input type="checkbox"/>	$3 X + 8 Y \rightarrow 3 XY_2 + 2 Y$															
<input type="checkbox"/>	$X + 4 Y \rightarrow XY_4$															

<sup>1</sup> Cfr S.C.NURRENBERN et M. PICKERING, "Concept Learning versus Problem Solving : Is There a Difference ?", J.Chem.Educ. **64** (1987) 508-510.

Barème	QUESTION 10 L'analyse de l'air (2 x 2,5 points)	
	<p>Pour déterminer le pourcentage en volume du dioxygène dans l'air, les manuels de chimie proposent différentes méthodes qui reposent sur la mesure de la diminution d'un volume donné d'air suite à la réaction du dioxygène avec une substance particulière. Les auteurs recherchent une méthode sûre, rapide, simple, précise et reproductible.</p> <p>J.P. BIRK et collaborateurs ont proposé une méthode basée sur la réaction de la laine de fer avec le dioxygène. On obtient de bons résultats si on lave la laine de fer avec de l'acide acétique pur et si on la rince deux fois avec de l'eau distillée (figure 1). Comme l'acide acétique pur peut provoquer de graves brûlures, Birk et coll. ont réalisé d'autres essais en traitant la laine de fer avec des solutions aqueuses diluées d'acide acétique (figure 2).</p> <p>Sur la base des graphiques donnant les résultats,</p> <p>a) Déterminez le pourcentage en volume du dioxygène dans l'air ?</p> <p>Réponse : .....</p>	
2,5	 <p>Figure 1</p> <p>Pourcentage de la variation du volume d'air initial en fonction du temps pour 1,04 g de fer traité dans l'acide acétique pur et rincé dans l'eau distillée</p>	 <p>Figure 2</p> <p>Pourcentage de la variation du volume d'air initial en fonction du temps pour 0,7 g de fer traité dans l'acide acétique A) à 6 mol/L; B) à 2 mol/L après rinçage à l'eau distillée ; en C), la laine de fer a été simplement rincée à l'eau distillée</p>
2,5	<p>b) Une des manipulations A,B ou C de la figure 2 peut-elle être utilisée en classe lors d'une séance de laboratoire de 50 minutes?</p> <p>Cochez la case correspondant à la bonne réponse.</p>	<p><input type="checkbox"/> la manipulation A.</p> <p><input type="checkbox"/> la manipulation B.</p> <p><input type="checkbox"/> la manipulation C.</p> <p><input type="checkbox"/> aucune de ces manipulations.</p>

Barème	QUESTION 11 (6 points)																				
	<p>L'émail des dents est composé essentiellement d'hydroxyapatite, un hydroxyphosphate de calcium répondant à la formule <math>\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}</math>. Dans la bouche, la formation et la décomposition de l'hydroxyapatite donnent lieu à un équilibre que l'on peut représenter par l'équation:</p> $\begin{array}{ccc} & \text{déminéralisation} & \\ \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH (s)} & \rightleftharpoons & 5 \text{Ca}^{2+} (\text{aq}) + 3 \text{PO}_4^{3-} (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \quad (1) \\ \text{hydroxyapatite} & \text{reminéralisation} & \end{array}$ <p>La formation d'acides (acétique et lactique notamment) sous l'action de certaines bactéries peut entraîner un déplacement de l'équilibre (1) favorisant l'apparition de caries. On ajoute à certains dentifrices de faibles quantités de fluorure de sodium ou de fluorure de calcium car les ions fluorure sont supposés assurer une protection des dents. En effet, il se formerait de la fluoroapatite dont la solubilité dans l'eau est plus faible que celle de l'hydroxyapatite.</p> <p>L'équation correspondant à ce processus est :</p> $\begin{array}{ccc} \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH (s)} + \text{F}^- (\text{aq}) & \rightleftharpoons & \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F (s)} + \text{OH}^- (\text{aq}) \quad (2) \\ \text{hydroxyapatite} & & \text{fluoroapatite} \end{array}$ <p>Le fluorure d'hydrogène étant un acide faible, il faut, en plus, prendre en considération les équilibres suivants:</p> $\begin{array}{l} \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O (l)} \\ \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O (l)} \end{array}$ <p>Si on augmente les concentrations suivantes <math>c(\text{H}_3\text{O}^+)</math>, <math>c(\text{Na}^+)</math>, <math>c(\text{F}^-)</math>, <math>c(\text{Ca}^{2+})</math>, l'émail des dents sera-t-il protégé ou non?</p> <p><i>(Dans le tableau ci-après, mettez des croix dans les cases qui conviennent).</i></p>																				
1,5	<table border="1"> <thead> <tr> <th data-bbox="253 1435 595 1529">Concentration augmentée (↑)</th> <th data-bbox="595 1435 906 1529">Email protégé</th> <th data-bbox="906 1435 1208 1529">Email "attaqué"</th> <th data-bbox="1208 1435 1473 1529">Aucun effet</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td data-bbox="253 1529 595 1583">c(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) (↑)</td> <td data-bbox="595 1529 906 1583"></td> <td data-bbox="906 1529 1208 1583"></td> <td data-bbox="1208 1529 1473 1583"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="253 1583 595 1637">c (Na<sup>+</sup>) (↑)</td> <td data-bbox="595 1583 906 1637"></td> <td data-bbox="906 1583 1208 1637"></td> <td data-bbox="1208 1583 1473 1637"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="253 1637 595 1691">c (F<sup>-</sup>) (↑)</td> <td data-bbox="595 1637 906 1691"></td> <td data-bbox="906 1637 1208 1691"></td> <td data-bbox="1208 1637 1473 1691"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="253 1691 595 1742">c(Ca<sup>2+</sup>) (↑)</td> <td data-bbox="595 1691 906 1742"></td> <td data-bbox="906 1691 1208 1742"></td> <td data-bbox="1208 1691 1473 1742"></td> </tr> </tbody> </table>	Concentration augmentée (↑)	Email protégé	Email "attaqué"	Aucun effet	c(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (↑)				c (Na <sup>+</sup> ) (↑)				c (F <sup>-</sup> ) (↑)				c(Ca <sup>2+</sup> ) (↑)			
Concentration augmentée (↑)	Email protégé	Email "attaqué"	Aucun effet																		
c(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) (↑)																					
c (Na <sup>+</sup> ) (↑)																					
c (F <sup>-</sup> ) (↑)																					
c(Ca <sup>2+</sup> ) (↑)																					



Barème	QUESTION 14 (5 points)					
	<p>Les esters organiques sont souvent des substances à odeur agréable. Leur préparation au départ d'un acide et d'un alcool s'appelle une réaction d'estérification, réaction limitée à un équilibre :</p> $\text{acide carboxylique} + \text{alcool} \rightleftharpoons \text{ester} + \text{eau}$ <p>a) Parmi les graphiques suivants, quel est celui (quels sont ceux) qui représente(nt) l'évolution des quantités de matière (nombres de moles) d'acide et d'ester au cours du temps, si on part de quantités équimolaires d'acide et d'alcool?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>A</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>B</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>C</p> </div> </div> <p>2 Entourez la (les) bonne(s) réponse(s) :</p> <p>b) L'équilibre est déjà atteint après :</p> <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;">5 heures</td> <td style="width: 25%;">30 heures</td> <td style="width: 25%;">60 heures</td> <td style="width: 25%;">90 heures</td> </tr> </table> <p>1</p> <p>Entourez la (les) bonne(s) réponse(s).</p> <p>c) Dans le(s) graphique(s) correct(s), le point situé à l'intersection des 2 courbes correspond à l'instant t où :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> les quantités de matière d'acide et d'ester sont égales</li> <li><input type="checkbox"/> l'équilibre est atteint</li> </ul> <p>2 <input type="checkbox"/> les vitesses des réactions d'estérification et d'hydrolyse (réaction inverse de l'estérification) sont égales.</p> <p>Noircissez la case correspondant à la bonne réponse.</p>		5 heures	30 heures	60 heures	90 heures
	5 heures	30 heures	60 heures	90 heures		

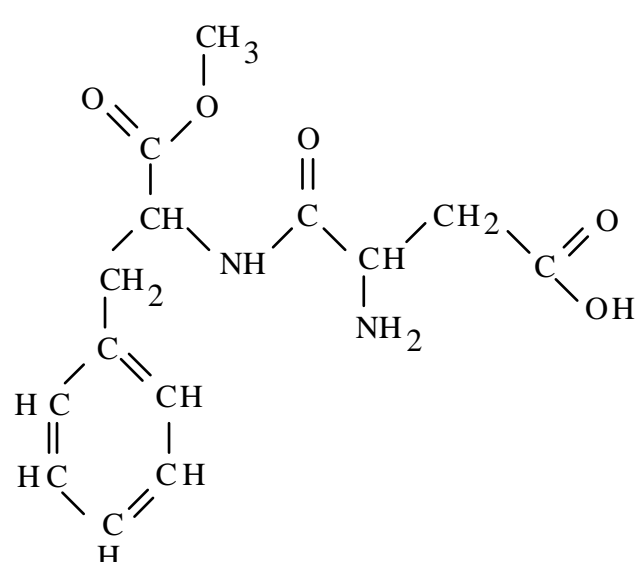


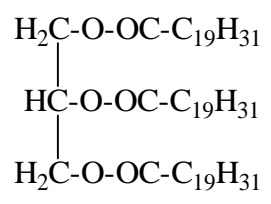
Barème	QUESTION 15 (8 points) <sup>1</sup>
	<p>Le jus de citron est une solution aqueuse diluée d'acide citrique, <math>C_6H_8O_7</math>, de masse molaire <math>192,14 \text{ g mol}^{-1}</math> et de formule :</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-COOH} \\   \\ \text{HO-C-COOH} \\   \\ \text{H}_2\text{C-COOH} \end{array}$ <p>Pour connaître la concentration en acide citrique du jus d'un citron, on procède comme suit. On presse un citron et on filtre son jus dans un becher au moyen d'un entonnoir muni d'un filtre en papier.</p> <p>On prélève <math>10,0 \text{ mL}</math> du jus de citron et on l'introduit dans une fiole conique (erlenmeyer) d'une contenance de <math>200 \text{ mL}</math>. On ajoute environ <math>30 \text{ mL}</math> d'eau désionisée et on titre cette solution avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH), <math>c = 0,50 \text{ mol/L}</math>.</p> <p>On ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphaléine. Il faut <math>22,0 \text{ mL}</math> de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH), pour neutraliser les trois fonctions acide de l'acide citrique.</p> <p>1) Citez les fonctions organiques présentes dans cette molécule et entourez-les sur la formule.</p> <p>2</p> <p>2) Calculez :</p> <p>1,5 a) La quantité de matière d'hydroxyde de sodium utilisée :</p> <p>1,5 b) La quantité de matière d'acide citrique :</p> <p>1,5 c) La concentration (molaire) en acide citrique dans le jus de citron :</p> <p>1,5 d) La concentration massique (en g/L) en acide citrique dans le jus de citron :</p>

## Chimie Organique

Barème	QUESTION 16 (4points)																		
	<p>Rendez à chacun des composés organiques <b>A, B, C et D</b> sa température d'ébullition.</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td><b>A</b> = <math>C_2H_6</math></td> <td>1) <math>t_{\text{éb.}} = -88,5 \text{ }^\circ\text{C}</math></td> </tr> <tr> <td><b>B</b> = <math>C_2H_5OH</math></td> <td>2) <math>t_{\text{éb.}} = 118,5 \text{ }^\circ\text{C}</math></td> </tr> <tr> <td><b>C</b> = <math>C_2H_5Br</math></td> <td>3) <math>t_{\text{éb.}} = 78,5 \text{ }^\circ\text{C}</math></td> </tr> <tr> <td><b>D</b> = <math>CH_3COOH</math></td> <td>4) <math>t_{\text{éb.}} = 38,4 \text{ }^\circ\text{C}</math></td> </tr> </tbody> </table> <p>Complétez le tableau ci-dessous.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Composé</th> <th>Température d'ébullition (<math>^\circ\text{C}</math>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>A</b></td> <td></td> </tr> <tr> <td><b>B</b></td> <td></td> </tr> <tr> <td><b>C</b></td> <td></td> </tr> <tr> <td><b>D</b></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	<b>A</b> = $C_2H_6$	1) $t_{\text{éb.}} = -88,5 \text{ }^\circ\text{C}$	<b>B</b> = $C_2H_5OH$	2) $t_{\text{éb.}} = 118,5 \text{ }^\circ\text{C}$	<b>C</b> = $C_2H_5Br$	3) $t_{\text{éb.}} = 78,5 \text{ }^\circ\text{C}$	<b>D</b> = $CH_3COOH$	4) $t_{\text{éb.}} = 38,4 \text{ }^\circ\text{C}$	Composé	Température d'ébullition ( $^\circ\text{C}$ )	<b>A</b>		<b>B</b>		<b>C</b>		<b>D</b>	
<b>A</b> = $C_2H_6$	1) $t_{\text{éb.}} = -88,5 \text{ }^\circ\text{C}$																		
<b>B</b> = $C_2H_5OH$	2) $t_{\text{éb.}} = 118,5 \text{ }^\circ\text{C}$																		
<b>C</b> = $C_2H_5Br$	3) $t_{\text{éb.}} = 78,5 \text{ }^\circ\text{C}$																		
<b>D</b> = $CH_3COOH$	4) $t_{\text{éb.}} = 38,4 \text{ }^\circ\text{C}$																		
Composé	Température d'ébullition ( $^\circ\text{C}$ )																		
<b>A</b>																			
<b>B</b>																			
<b>C</b>																			
<b>D</b>																			
1																			
1																			
1																			
1																			

<sup>1</sup> Cfr D.CACHAU-HERREILLAT, Des expériences de la famille acide-base, Bruxelles, De Boeck et Larcier, 2002

Barème	QUESTION 17 (6 points)
	<p>Les personnes préoccupées par leur poids remplacent souvent le saccharose par l'aspartame, un édulcorant. L'aspartame a un goût 100 à 200 fois plus sucré que le saccharose et il n'a pas l'arrière-goût désagréable de la saccharine. Cependant comme c'est le cas pour les protéines, il est sensible à la chaleur et ne peut pas être utilisé lors de la cuisson des aliments. L'aspartame se décompose aussi lentement dans les liquides de sorte que les boissons sucrées à l'aspartame ont une durée de vie limitée.</p> <p>Sa formule est représentée ci-dessous.</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Citez 3 fonctions présentes dans la molécule d'aspartame et entourez-les sur la formule.</p>

Barème	QUESTION 18 (4 points)					
	<p>Les huiles et les graisses sont des esters du trialcool glycérol (glycérine) et d'acides aliphatiques à longues chaînes carbonées ou acides gras, le plus souvent à nombre pair d'atomes de carbone. On les appelle aussi triglycérides puisque leurs molécules contiennent trois fonctions acide estérifiées par le glycérol.</p> <p>a) La molécule suivante extraite d'huiles végétales est-elle insaturée (contient-elle des doubles liaisons C=C) ?</p> <div style="text-align: center;">  </div>					
2	oui	non	<i>Entourez la bonne réponse</i>			
2	b) Si oui, combien de doubles liaisons par chaîne d'acide gras ?		1	2	3	4

Barème	QUESTION 19 (6 points)		
	On donne les formules semi-développées de quatre composés organiques (voir tableau ci-dessous).		
	a) Nommer ces composés et préciser la fonction chimique représentée dans chacun d'eux en complétant le tableau ci-après.		
	<b>FORMULE</b>	<b>NOM</b>	<b>FONCTION</b>
1	<b>A</b> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3$		
1	<b>B</b> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{H}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}} = \text{O}$		
1	<b>C</b> $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$		
1	<b>D</b> $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{H}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}} = \text{O}$		
	b) Chacun de ces composés peut être préparé par réaction d'un alcool avec un autre réactif, organique ou inorganique (minéral). Pour les composés <b>A</b> et <b>C</b> , donner la formule semi-développée et le nom des alcools à partir desquels ils peuvent être préparés.		
	<b>COMPOSÉ</b>	<b>FORMULE SEMI-DÉVELOPPÉE DE L'ALCOOL</b>	<b>NOM DE L'ALCOOL</b>
1	<b>A</b>		
1	<b>C</b>		



**OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2006**  
**NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - Première épreuve**

**RÉPONSES AUX QUESTIONS**

Barème	QUESTION 1 (4 points)
1	d) C'est un ion positif
1	e) Le nombre de masse de cet élément vaut 40
2	f) La formule moléculaire de la combinaison avec le chlore est $\text{CaCl}_2$

Barème	QUESTION 2 (5 points)
2	a) Les produits mélangés B) détartrant liquide pour W.C. (contenant HCl) C) eau de Javel (contenant NaOCl) ont été mélangés.
1	b) Le produit irritant qui s'est dégagé est le chlore (ou mieux le dichlore $\text{Cl}_2$ )
2	c) L'équation de la réaction entre B et C est : $\text{NaOCl} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

Barème	QUESTION 3 (5 points)
	Le volume d'eau à <b>ajouter</b> aux $500 \text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium est $2000 \text{ cm}^3$

	QUESTION 4 (5 points)
1	5) La masse en grammes d'urée dans un <b>quart</b> de litre d' <b>urine</b> à $0,6 \text{ mol/L}$ vaut : 9 g
1	6) La masse en grammes de carbone dans cette quantité d' <b>urée</b> vaut : 1,8 g
1	7) Le gaz à odeur piquante qui se dégage par décomposition de l' <b>urée</b> est l'ammoniac (ou $\text{NH}_3$ )
1	8) Si toute cette urée est décomposée par l'eau en ammoniac $\text{NH}_3$ (g), le volume d'ammoniac qui se dégagera dans les conditions normales de température et de pression vaut : 6,72 L
1	L'équation de la réaction de décomposition est : $\text{OC}(\text{NH}_2)_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{NH}_3 (\text{g})$

Barème	QUESTION 5 (5 points)
1	1) La formule chimique de l'hydrogencarbonate de sodium est : $\text{NaHCO}_3$
1	2) Lorsqu'il atteint l'estomac, il réagit avec le chlorure d'hydrogène et dégage du dioxyde de carbone (ou $\text{CO}_2$ )
1	3) L'équation de cette réaction s'écrit : $\text{NaHCO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2 (\text{g})$
2	4) Une pastille contenant 1 g de bicarbonate dégagera un volume de $\text{CO}_2$ de 0,27 L dans les conditions normales de température et de pression.

NB. L'indication des états physiques n'est pas obligatoire et est donnée à titre indicatif.

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 6 (5 points)</b>
	La réaction $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{C} (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO} (\text{g})$ est endothermique dans le sens de la formation du CO.

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 7 (4 points)</b>
	Au point A (x) du graphique, il manque à la solution 30 g de sel pour être saturée (réponse a)

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 8 (6 points)</b>				
1,5	1) Comment la température affecte-t-elle la vitesse d'une réaction chimique?	Elle l'augmente <b>X</b>	Elle la diminue	Elle n'a pas d'effet	Cela dépend.
1,5	2) Comment la température affecte-t-elle la constante d'équilibre d'une réaction chimique ?	Elle l'augmente	Elle la diminue	Elle n'a pas d'effet	Cela dépend. <b>X</b>
1,5	3) Comment un catalyseur affecte-t-il la vitesse d'une réaction chimique ? (accepter les deux réponses)	Il l'augmente <b>X et/ou</b>	Il la diminue	Il n'a pas d'effet	Cela dépend. <b>X</b>
1,5	4) Comment un catalyseur affecte-t-il la constante d'équilibre d'une réaction chimique ?	Il l'augmente	Il la diminue	Il n'a pas d'effet <b>X</b>	Cela dépend.

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 9 (2 x 2,5 points)</b>
2,5	A) Lorsqu'on fait réagir 2 mol de H <sub>2</sub> avec 2 mol d'O <sub>2</sub> , le réactif limitant est H <sub>2</sub> et il restera 1 mole de O <sub>2</sub> en excès une fois que la réaction (complète, quantitative) aura eu lieu.
2,5	B) L'équation stoechiométrique qui décrit cette réaction est : $\text{X} + 2 \text{Y} \rightarrow \text{XY}_2$ .

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 10 L'analyse de l'air (2 x 2,5 points)</b>
2,5	a) Le pourcentage en volume du dioxygène dans l'air est 20,5 % (accepter aussi les deux réponses 20 et 21 %)
2,5	b) La manipulation A de la figure peut être utilisée en classe lors d'une séance de laboratoire de 50 min.

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 11 (6 points)</b>			
	Si on augmente les concentrations suivantes $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ , $c(\text{Na}^+)$ , $c(\text{F}^-)$ , $c(\text{Ca}^{2+})$ , l'émail des dents se comportera comme indiqué dans le tableau ci-dessous :			
	Concentration augmentée (↑)	Email protégé	Email "attaqué"	Aucun effet
	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ (↑)		<b>X</b>	
	$c(\text{Na}^+)$ (↑)			<b>X</b>
	$c(\text{F}^-)$ (↑)	<b>X</b>		
	$c(\text{Ca}^{2+})$ (↑)	<b>X</b>		

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 12 (6 points)</b>
2	A. La constante d'équilibre relative de la réaction $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ vaut :
	$K_c = (0,5/10)^2 / (0,2/10) = 0,125 \text{ mol/L}$ (ne pas exiger l'unité)
2	B. Lors de la compression, la concentration en $\text{NO}_2$ diminuera
	et
2	la concentration en $\text{N}_2\text{O}_4$ augmentera.

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 13 (3x2 = 6 points)</b>								
	Parmi les formules des espèces neutres suivantes, celles qui correspondent à des monoradicaux sont								
	<table border="1"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>NO</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Br</td> <td></td> <td><math>\text{C}(\text{CH}_3)_3</math></td> </tr> </table>				NO		Br		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
			NO						
	Br		$\text{C}(\text{CH}_3)_3$						

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 14 (5 points)</b>
2	a) Le graphique A est la bonne réponse.
1	b) L'équilibre est déjà atteint après 30 heures.
2	c) Dans le graphique A, les 2 quantités de matière d'acide et d'ester sont égales au point situé à l'intersection entre les 2 courbes.

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 15 (8 points)</b>
2	1) Les fonctions organiques présentes dans la molécule d'acide citrique sont : une fonction alcool OH et trois fonctions acides carboxyliques COOH.
1,5	2) a) La quantité de matière d'hydroxyde de sodium utilisée pour atteindre le terme du titrage vaut : $0,50 \text{ mol/L} \times 22 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,011 \text{ mol}$ de NaOH
1,5	b) La quantité de matière correspondante d'acide citrique vaut : $0,011 \text{ mol}/3 = 0,00367 \text{ mol}$ dans 10 mL.
1,5	c) La concentration (molaire) en acide citrique dans le jus de citron est donc égale à 0,367 mol/L.
1,5	d) La concentration massique (en g/L) en acide citrique dans le jus de citron vaut donc : $0,367 \text{ mol/L} \times 194,11 \text{ g/mol} = 71,2 \text{ g/L}$ . (NB/ exiger les unités)

## Chimie Organique

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 16 (4 points)</b>										
	Les températures d'ébullition des 4 composés valent :										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Composé</th> <th>Température d'ébullition (°C)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A = <math>\text{C}_2\text{H}_6</math></td> <td>-88,5</td> </tr> <tr> <td>B = <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math></td> <td>78,5</td> </tr> <tr> <td>C = <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}</math></td> <td>38,4</td> </tr> <tr> <td>D = <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math></td> <td>118,5</td> </tr> </tbody> </table>	Composé	Température d'ébullition (°C)	A = $\text{C}_2\text{H}_6$	-88,5	B = $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,5	C = $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	38,4	D = $\text{CH}_3\text{COOH}$	118,5
Composé	Température d'ébullition (°C)										
A = $\text{C}_2\text{H}_6$	-88,5										
B = $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,5										
C = $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	38,4										
D = $\text{CH}_3\text{COOH}$	118,5										
1											
1											
1											
1											

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 17 (3x2 = 6 points)</b>
	3 fonctions présentes dans la molécule d'aspartame peuvent être choisies parmi les suivantes et clairement identifiées sur la molécule : ester (COOCH <sub>3</sub> ) ; amide ou peptidique (NH-CO) ; amine (NH <sub>2</sub> ) ; acide carboxylique (COOH) ; noyau aromatique.

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 18 (4 points)</b>
	Bonnes réponses : oui (2 points) ; 4 (2 points) Oui, la molécule du triglycéride est insaturée. Elle contient 3 x 4 doubles liaisons, chaque chaîne hydrocarbonée d'acide gras C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> contenant 8 atomes d'hydrogène en moins que les chaînes saturées correspondantes C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> .

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 19 (6 points)</b>		
	a) Les noms et fonctions chimiques présents des 4 composés cités sont :		
	<b>FORMULE</b>	<b>NOM</b>	<b>FONCTION</b>
1	<b>A</b> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3$	propanoate (ou propionate) de méthyle.	ester
1	<b>B</b> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{H}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}} = \text{O}$	acide propanoïque (ou propionique)	acide carboxylique
1	<b>C</b> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	Propanone ou diméthylcétone ou acétone	cétone
1	<b>D</b> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \\   \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	2-méthyl-propanal	aldéhyde
	b) Pour les composés <b>A</b> et <b>C</b> , la formule semi-développée et le nom des alcools à partir desquels ils peuvent être préparés sont :		
	<b>COMPOSÉ</b>	<b>FORMULE SEMI-DÉVELOPPÉE DE L'ALCOOL</b>	<b>NOM DE L'ALCOOL</b>
2x0,5	<b>A</b>	CH <sub>3</sub> OH	méthanol
2x0,5	<b>C</b>	CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub>	propan-2-ol ou propanol-2 ou isopropanol



**NOM :**

**Prénom :**

## **OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2007**

NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - Première épreuve

Chères amies, chers amis chimistes,

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.

Avant d'entamer cette épreuve, lisez attentivement ce qui suit.

Vous devez répondre à 19 questions pour un total de 100 points.

### **REMARQUES IMPORTANTES**

- Respectez scrupuleusement les consignes pour libeller vos réponses.
- Vous disposez, au début du questionnaire, d'une page comportant une table des masses atomiques relatives des éléments, la valeur de quelques constantes, ainsi que les électronégativités des éléments des deux premières périodes. À la fin du questionnaire, vous avez une feuille de brouillon pour préparer vos réponses.
- La durée de l'épreuve est fixée à 1 heure et 40 minutes.
- L'utilisation d'une machine à calculer non programmable est autorisée.

**Dans plusieurs questions, vous aurez à faire un choix entre deux ou plusieurs réponses. Dans ce cas, entourez simplement de manière très visible, sans rature, le(s) chiffre(s), la(les) lettre(s) ou la(les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).**

Les candidats sélectionnés au terme de cette première épreuve seront convoqués pour participer à la deuxième épreuve (problèmes) qui aura lieu le mercredi 7 février 2007 à 14h30 précises dans un des 5 centres régionaux : Arlon, Bruxelles, Liège, Mons ou Namur.

En vous souhaitant bon travail, nous vous prions de croire en nos meilleurs sentiments.

Les organisateurs de l'Olympiade francophone de Chimie

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





## TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

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

\* Éléments 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<sup>-1</sup>)

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

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

Électronégativités des éléments des trois premières périodes : H : 2,1 ; Li : 1,0 ; Be : 1,5 ; B : 1,5 ; C : 2,5 ; N : 3,0 ; O : 3,5 ; F : 4,0 ; Na : 1,08 ; Mg : 1,42 ; Al : 1,18 ; Si : 1,81 ; P : 2,14 ; S : 2,37 ; Cl : 3,17.

 <b>ACLg</b>	<b>NOM :</b>  <b>Prénom :</b>
---	-------------------------------------

**OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2007**  
**NIVEAU 2** (élèves de sixième année) - **PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS**

(100 points)	
Barème	QUESTION 1 <b>Dioxydes d'azote<sup>1</sup> (6 points)</b>
	<p>Un échantillon de dioxyde d'azote est placé dans une ampoule transparente et il s'y établit l'équilibre chimique de dimérisation (combinaison de deux molécules identiques) suivant :</p> $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad (1)$ <p>Lorsque l'on chauffe l'ampoule, le mélange réactionnel devient plus foncé. Le mélange réactionnel devient aussi plus foncé lorsque la pression totale diminue. Lesquelles des propositions suivantes sont-elles vraies ? (<i>Entourez les bonnes réponses</i>)</p> <p>a) La dimérisation de NO<sub>2</sub> est exothermique et NO<sub>2</sub> est plus coloré que N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  b) La dimérisation de NO<sub>2</sub> est exothermique et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est plus coloré que NO<sub>2</sub>  c) La dimérisation de NO<sub>2</sub> est endothermique et NO<sub>2</sub> est plus coloré que N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  d) La dimérisation de NO<sub>2</sub> est endothermique et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est plus coloré que NO<sub>2</sub>  e) L'augmentation de pression déplace l'équilibre vers la droite  f) L'augmentation de pression déplace l'équilibre vers la gauche</p>

Barème	QUESTION 2 <b>Des substances à l'odeur agréable : les esters<sup>2</sup> (7 points)</b>		
	<p>On réalise un mélange de 0,100 mol d'un acide carboxylique et de 0,100 mol d'un alcool. Une réaction conduit à la formation d'un ester et d'eau :</p> $\text{acide} + \text{alcool} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \text{ester} + \text{eau}$ <p>Au bout de quelques heures, on constate que la quantité d'ester formé ne varie plus; elle est de 0,066 mol.  Pour chacune des propositions suivantes, indiquez si elle est vraie ou fausse (<i>Entourez la bonne réponse</i>)</p>		
1	On a alors atteint l'état d'équilibre chimique	VRAI	FAUX
1	Le rendement de la réaction est de 34 %	VRAI	FAUX
1	Une fois l'équilibre atteint, les quantités de matière restent invariables	VRAI	FAUX
1	En ajoutant un catalyseur, on peut obtenir plus de 0,066 mol d'ester	VRAI	FAUX
1	En distillant, quand c'est possible, l'ester au fur et à mesure de sa formation, on peut augmenter le rendement	VRAI	FAUX
1	En ajoutant de l'acide, on déplace l'équilibre dans le sens (2)	VRAI	FAUX
1	En ajoutant un desséchant comme le sulfate de magnésium anhydre, on déplace l'équilibre dans le sens (1)	VRAI	FAUX

<sup>1</sup> Question 8 de l'Olympiade nationale de Chypre, 2003

<sup>2</sup> M. SONNEVILLE et J. MAUREL, groupe « Lycée-Post-baccalauréat » : bilan d'une année d'activité, Bulletin de l'Union des Physiciens, Question 24, **92**, 241, 1998

Barème	QUESTION 3 Réchauffement climatique (5 points)
	<p>Pour empêcher le réchauffement climatique de notre planète, différentes mesures sont envisagées pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Une voie envisagée est de produire des carburants à partir des plantes. C'est ce qu'on appelle les biocarburants.</p> <p>La Belgique devra intégrer 5,75 % de biocarburants dans ses carburants classiques en 2010. Ces biocarburants peuvent, selon les sources, réduire de 75 à 80 % les émissions de gaz à effet de serre par rapport à celles des carburants classiques.</p> <p>Il faut toutefois bien étudier le problème et faire des bilans globaux car les cultures intensives nécessitent des doses importantes d'engrais qu'il faut produire.</p> <p><b>Question :</b> L'utilisation des biocarburants permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre parce que :</p> <p>a) la combustion des biocarburants rejettent moins de dioxyde de carbone que les carburants classiques (essence, diesel). b) la combustion des biocarburants produit une quantité de dioxyde de carbone correspondant à celle absorbée lors de la croissance des plantes via la photosynthèse. c) la combustion des biocarburants ne produit pas de dioxyde de carbone. (Entourez la bonne réponse)</p> <p>VOIR <a href="http://www.egc.grignon.inra.fr/ecobilan/pub/piren.html">http://www.egc.grignon.inra.fr/ecobilan/pub/piren.html</a></p>

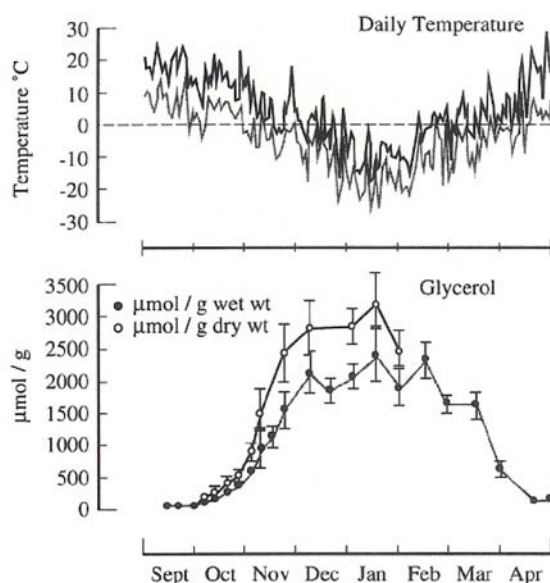
Barème	QUESTION 4 Des réactions chimiques pour sauver des vies <sup>3</sup> (5 points)
	<p>Certaines réactions chimiques peuvent protéger les êtres humains de blessures ou même de la mort. Ainsi, la réaction chimique suivante est utilisée pour produire de grandes quantités de diazote gazeux à l'intérieur d'un coussin d'air ("airbag") :</p> $2 \text{NaN}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}(\text{s}) + 3 \text{N}_2(\text{g}) \quad (1)$ <p>Le sodium libéré est éliminé au moyen des réactions suivantes :</p> $10 \text{Na}(\text{s}) + 2 \text{KNO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{O}(\text{s}) + 5 \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \quad (2)$ $\text{K}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{silicate alcalin} \quad (3)$ <p>La masse d'azoture de sodium solide, <math>\text{NaN}_3(\text{s})</math>, nécessaire pour remplir de diazote un airbag de 15,0 litres à 50 °C et <math>1,27 \times 10^5 \text{ Pa}</math> est de :</p> <p>a) 34,1 g b) 28,8 g c) 30,8 g d) 23,1 g</p> <p>(Entourez la bonne réponse et détaillez votre calcul)</p> <p><math>M(\text{NaN}_3) = 65,02 \text{ g mol}^{-1}</math> ; <math>M(\text{KNO}_3) = 69,11 \text{ g mol}^{-1}</math> ; <math>M(\text{K}_2\text{O}) = 94,2 \text{ g mol}^{-1}</math> ; <math>M(\text{Na}_2\text{O}) = 61,98 \text{ g mol}^{-1}</math></p>

<sup>3</sup> Problème 15 préparatoire à la 38<sup>ème</sup> Olympiade Internationale de Chimie, Gyeongsan, Corée

Barème **QUESTION 5 Résistance au froid<sup>4</sup> (7 points)**

Des températures inférieures à 0 °C apparaissent fréquemment sur terre. Comment des organismes peuvent-ils survivre dans des conditions où l'eau gèle ? Beaucoup d'insectes exposés à des conditions de gel prolongé synthétisent des agents cryoprotecteurs au début de l'automne et ces substances sont éliminées au début du printemps. Le glycérol ( $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ ,  $M = 92 \text{ g mol}^{-1}$ ) est une de ces substances.

La figure 1 montre le contenu saisonnier du glycérol dans un insecte ne gelant pas.



- 2
- 1) Quelle est la quantité de glycérol (en **millimoles** par gramme) dans la masse **humide** (wet) de l'insecte en janvier ?
  - 2) Quel serait le point de congélation de l'eau dans l'insecte en janvier si l'abaissement était dû au glycérol seul ? Pour ce faire, on considère que l'insecte se comporte comme une solution idéale. Dans ce cas, la température de fusion diminue linéairement avec la molalité de la solution  $\Delta T = K_{fus} \times m_B$  où
    - $m_B$  est la molalité d'un soluté B égale à la quantité de matière ( $n_B$ ) dissoute par kg de solvant :  $m_B = \frac{n_B}{m_{solvant}}$  (considérez que 1 g d'insecte = 1 g de solvant)
    - $K_{fus}$  est une constante dite cryoscopique égale à  $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$  dans le cas de l'eau.

Pour vous aider, compléter ce qui suit :

- 1 a) Quantité de glycérol en  $\mu\text{mol/g}$  :
- 1 b) Quantité de glycérol en mol/kg :
- 1 c) Molalité du glycérol :
- 2 d) Diminution du point de fusion :

<sup>4</sup> Problème 23 préparatoire à la 38<sup>ème</sup> Olympiade Internationale de Chimie, Gyeongsan, Corée

Barème	QUESTION 6 Composition de l'air (5 points)	
	Classez par ordre d'abondance décroissante les trois principaux constituants de l'air sec non pollué, gaz nobles ou rares exceptés. Donnez les noms et formules moléculaires de ces trois substances.	
	Nom	Formule moléculaire
1	1. (le plus abondant)	
1	2.	
1	3. (le moins abondant)	
2	Quel type de liaison chimique intervient entre les atomes dans ces molécules ? <i>Réponse :</i>	

Barème	QUESTION 7 Liaisons chimiques (10 points)					
(0,4 + 0,3 + 0,3)	Indiquez par une croix dans la case qui convient le type de liaisons chimiques qui intervient entre les atomes dans les molécules suivantes. Indiquez également la formule chimique de chaque composé et son état d'agrégation à la température ordinaire.					
	Composé	Formule chimique	Liaisons			Etat physique (solide, liquide, gaz)
			Ioniques	Covalentes	Ioniques et covalentes	
1	dichlore					
1	chlorure de sodium					
1	eau					
1	sulfate de potassium					
1	hémioxyde d'azote					
1	ammoniac					
1	nitrate de sodium					
1	méthane					
1	n-octane					
1	éthanol (alcool éthylique)					

Barème	QUESTION 8 Réduction des émissions de CO <sub>2</sub> (6 points)
	En 1998, les constructeurs automobiles se sont engagés à réduire les émissions de dioxyde de carbone de toutes les voitures vendues en Europe. Objectif : passer d'une moyenne de 166 g de CO <sub>2</sub> au kilomètre en 1995 à 140 g/km d'ici 2008. En admettant qu'un véhicule est alimenté par de l'octane, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> et que ce dernier est complètement consommé, à quelle consommation (en litres aux 100 kilomètres) correspond une émission de 140 g de CO <sub>2</sub> par kilomètre ?
3	<i>Equation de combustion de l'octane :</i>
3	<i>Calcul de la consommation :</i>
	$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 114,26 \text{ g/mol}$ ; $\rho(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 0,70 \text{ kg/dm}^3$

Barème	QUESTION 9 Acides/Bases (5 points) <sup>5</sup>
2	<p>On dispose d'une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentration 0,75 mol/L et d'une solution aqueuse de NaOH de concentration 1,25 mol/L, au moyen desquelles on désire réaliser la réaction (à dessein non équilibrée) :</p> $\text{NaOH (aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$ <p>1) Equilibrez (pondérez) l'équation :</p> <p>2) Si on engage dans la réaction 50 mL de la solution d'acide sulfurique, quel volume de la solution d'hydroxyde de sodium faut-il lui ajouter pour neutraliser complètement l'acide sulfurique ?</p> <p>a) 50 mL b) 25 mL c) 60 mL ; d) 10 mL ; e) 120 mL .</p>
3	(Entourez la bonne réponse)

Barème	QUESTION 10 Ionisation des sels (5 points) <sup>5</sup>
2	<p>1) Soit une solution aqueuse de sulfate d'aluminium de formule chimique :</p> <p>2) Considérons une solution aqueuse de concentration 0,30 mol/L en sulfate d'aluminium. En supposant que le sel est totalement dissocié en ions et qu'il ne se produit pas de réaction entre ces ions et l'eau, les concentrations respectives des ions seraient :</p> <p>a) 0,30 mol/L en Al<sup>3+</sup> et 0,30 mol/L en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; b) 0,15 mol/L en Al<sup>3+</sup> et 0,10 mol/L en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; c) 0,15 mol/L en Al<sup>3+</sup> et 0,30 mol/L en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; d) 0,60 mol/L en Al<sup>3+</sup> et 0,90 mol/L en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; e) 0,90 mol/L en Al<sup>3+</sup> et 0,60 mol/L en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.</p>
3	(Entourez la bonne réponse)

Barème	QUESTION 11 Réaction de précipitation (5 points) <sup>5</sup>
2	<p>1) On étudie la réaction de précipitation décrite par l'équation non équilibrée :</p> $\text{CaCl}_2 \text{ (aq)} + \text{AgNO}_3 \text{ (aq)} \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + \text{AgCl (s)}$ <p>Equilibrez (pondérez) l'équation :</p> <p>2) Si l'on fait réagir 250 mL d'une solution de CaCl<sub>2</sub> à 0,750 mol/L avec 200 mL d'une solution de AgNO<sub>3</sub> à 1,15 mol/L, laquelle des propositions suivantes sera correcte ?</p> <p>a) Le réactant limitant est CaCl<sub>2</sub> et il y a un excès de 4,25.10<sup>-2</sup> mol de AgNO<sub>3</sub> ; b) Le réactant limitant est CaCl<sub>2</sub> et il y a un excès de 0,230 mol de AgNO<sub>3</sub> ; c) Le réactant limitant est AgNO<sub>3</sub> et il y a un excès de 0,0425 mol de CaCl<sub>2</sub> ; d) Les réactants sont en quantités stœchiométriques ; e) Le réactant limitant est AgNO<sub>3</sub> et il y a un excès de 0,0725 mol de CaCl<sub>2</sub>.</p>
3	(Entourez la bonne réponse)

<sup>5</sup> Activités préparatoires 2006, Université de Liège, Département de Chimie

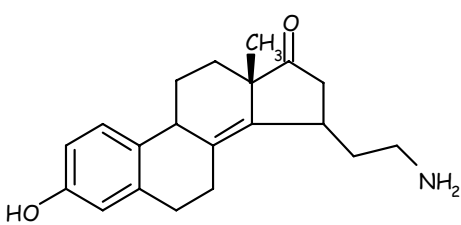
Barème	QUESTION 12 Dilution (5 points) <sup>5</sup>
	<p>On prélève 10 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) dont la concentration (molaire) est de 0,100 mol L<sup>-1</sup> et on l'amène à 100,0 mL au moyen d'eau pure. Quelle est la concentration massique en NaOH de la solution obtenue par dilution ? (<i>Entourez la bonne réponse</i>)</p> <p>a) 4,0 g L<sup>-1</sup>  b) 40 g L<sup>-1</sup>  c) 0,40  d) 0,010 mol L<sup>-1</sup>  e) Aucune des propositions ci-dessus n'est correcte.</p>

Barème	QUESTION 13 Chromates et dichromates <sup>6</sup> (4 points)			
	<p>Considérez la réaction limitée à un équilibre :</p> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \xrightleftharpoons{(1)} 2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad (1)$ <p>Par ailleurs, on sait que le dichromate de baryum est très soluble dans l'eau tandis que le chromate de baryum est très peu soluble :</p> $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow (\text{s}) \quad (2)$ <p>Si, à une solution diluée de dichromate de potassium, on ajoute un des réactifs repris ci-dessous, dans quel sens la réaction (1) ci-dessus va-t-elle évoluer pour rétablir l'équilibre ? <i>Entourez la bonne réponse</i></p>			
1	a) KOH	<b>Le sens (1)</b>	<b>Le sens (2)</b>	<b>Pas d'effet</b>
1	b) HCl	<b>Le sens (1)</b>	<b>Le sens (2)</b>	<b>Pas d'effet</b>
1	c) BaCl <sub>2</sub>	<b>Le sens (1)</b>	<b>Le sens (2)</b>	<b>Pas d'effet</b>
1	e) KCl	<b>Le sens (1)</b>	<b>Le sens (2)</b>	<b>Pas d'effet</b>

Barème	QUESTION 14 Cinétique et équilibre (5 points)
	<p>Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle qui est <b>fausse</b>.</p> <p>a) Une augmentation de la température accélère toute réaction chimique dont la barrière d'activation n'est pas nulle ;  b) Une augmentation de la température déplace un équilibre dans le sens où la réaction est endothermique ;  c) L'addition d'un catalyseur déplace la position des équilibres chimiques ;  d) L'addition d'un catalyseur accélère une réaction chimique en abaissant la barrière d'activation à franchir ;  e) L'addition d'un enzyme accélère une réaction chimique en abaissant la barrière d'activation à franchir.</p> <p><i>Entourez la bonne réponse (l'affirmation fausse)</i></p>

<sup>6</sup> cfr Question 5c de l'Olympiade 2003 de Nouvelle Zélande.


## Chimie Organique

Barème	QUESTION 15 Fonctions organiques (5 points)
5x1 pts	<p>Donnez le nom des différentes fonctions présentes dans la molécule suivante. Entourez-les sur la formule.</p> 
Barème	QUESTION 16 Réaction organique (4 points)
1 1 1 1	<p>Représentez le produit de la réaction suivante :</p> $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}} ?$ <p>Quel est le nom de cette réaction?            Quel est le nom de la molécule de départ?            Quelle fonction nouvelle a-t-on généré au cours de cette réaction?</p>
Barème	QUESTION 17 Isomérisation (3 points)
3x1	<p>Représentez 3 isomères non cycliques de formule moléculaire* C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.</p> <p>* souvent appelée formule brute</p>



Barème	QUESTION 18 Point d'ébullition (3 points)
	<p>Il est bien connu que la température d'ébullition d'un liquide dépend directement de sa masse molaire (<math>M</math>). Par exemple, le pentane (<math>M = 72</math> g/mol) a une température d'ébullition de 35-36°C, alors que l'hexane (<math>M = 86</math> g/mol) bout à 69°C. Expliquez alors pourquoi l'éther diéthylique (<math>M = 74</math> g/mol) bout à seulement 35°C, alors que l'éthanol (<math>M = 46</math> g/mol) bout à 78°C..</p>

Barème	QUESTION 19 Estérification et saponification (5 points)
	<p>Les esters peuvent être générés en faisant réagir un acide carboxylique avec un alcool selon la réaction suivante :</p> $\text{R-COOH} + \text{R'OH} \xrightleftharpoons[\text{acide}]{\text{catalyseur}} \text{R-COOR}' + \text{H}_2\text{O}$ <p>Cette réaction étant limitée à un équilibre, il est donc possible d'hydrolyser un ester en vue d'isoler l'alcool et l'acide qui le constitue en milieu aqueux acide ou basique. Proposez une équation chimique pour chacune de ces hydrolyses.</p>
2,5	
	<p>La méthode d'hydrolyse en milieu basique (appelée aussi saponification) est utilisée pour synthétiser des savons (qui sont des sels sodiques d'acides gras) au départ d'esters d'acides gras et de glycérol. Représentez la structure de cet ester.</p> <p>glycérol : <math>\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}</math>            acide gras à longue chaîne hydrocarbonée : <math>\text{R-COOH}</math></p>
2,5	

	<b>ACLg</b>	NOM :
		Prénom :

**OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2007**  
**NIVEAU 2** (élèves de sixième année) - **PREMIÈRE ÉPREUVE : REPONSES**

(100 points)	
Barème	<b>QUESTION 1 Dioxydes d'azote (6 points)</b>
	<i>bonnes réponses</i> a) La dimérisation de NO <sub>2</sub> est exothermique et NO <sub>2</sub> est plus coloré que N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e) L'augmentation de pression déplace l'équilibre vers la droite <i>6 points si les deux réponses sont correctes ; zéro point dans le cas contraire.</i>

Barème	<b>QUESTION 2 Des substances à l'odeur agréable : les esters (7 points)</b>		
	Pour la réaction d'estérification $\text{acide} + \text{alcool} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \text{ester} + \text{eau}$		
	les propositions suivantes constituent les bonnes réponses		
1	On a alors atteint l'état d'équilibre chimique	VRAI	
1	Le rendement de la réaction est de 34 %		FAUX
1	Une fois l'équilibre atteint, les quantités de matière restent invariables	VRAI	
1	En ajoutant un catalyseur, on peut obtenir plus de 0,066 mol d'ester		FAUX
1	En distillant, quand c'est possible, l'ester au fur et à mesure de sa formation, on peut augmenter le rendement	VRAI	
1	En ajoutant de l'acide, on déplace l'équilibre dans le sens (2)		FAUX
1	En ajoutant un desséchant comme le sulfate de magnésium anhydre, on déplace l'équilibre dans le sens (1)	VRAI	

Barème	<b>QUESTION 3 Réchauffement climatique (5 points)</b>		
5	L'utilisation des biocarburants permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre parce que : b) la combustion des biocarburants produit une quantité de dioxyde de carbone correspondant à celle absorbée lors de la croissance des plantes via la photosynthèse.		
	VOIR <a href="http://www.egc.grignon.inra.fr/ecobilan/pub/piren.html">http://www.egc.grignon.inra.fr/ecobilan/pub/piren.html</a>		

Barème	QUESTION 4 Des réactions chimiques pour sauver des vies (5 points)
5	Pour remplir de diazote un airbag de 15 litres à 50 °C et sous $1,27 \times 10^5$ Pa, la masse d'azoture de sodium solide, $\text{NaN}_3(\text{s})$ , nécessaire est de :
ou	b) 28,8 g
2,5	La relation $PV=nRT$ fournit $n = 1,27 \times 10^5 \times 15 \times 10^{-3} / 8,31 \times 323 = 0,71$ mole En tenant compte des équations (1) et (2), 3,2 moles proviennent de 130,04 g de $\text{NaN}_3$ , 0,71 mole proviendra de $130,04 \times 0,71 / 3,2 = 28,8$ g de $\text{NaN}_3$ . c) 30,8 g Ce résultat est obtenu si l'on ne tient pas compte de la quantité d'azote générée lors de l'élimination du sodium par réaction avec $\text{KNO}_3$ (équation 2)

Barème	QUESTION 5 Résistance au froid (7 points)
2	3) La quantité de glycérol (en <b>millimoles</b> par gramme) dans la masse <b>humide</b> (wet) de l'insecte en janvier : 2 à 2,5 mmol/g Le point de congélation de l'eau dans l'insecte en janvier si l'abaissement est dû au glycérol seul vaut :
1	e) Quantité de glycérol en $\mu\text{mol/g}$ : 2000 à 2500 $\mu\text{mol/g}$
1	f) Quantité de glycérol en mol/kg : $(2,0-2,5) 10^{-3} \times 1000 = 2,0$ à 2,5 mol/kg
1	g) Molalité du glycérol : 2,0 à 2,5 mol/kg
2	h) Diminution du point de fusion : $\Delta T = 1,86 \times (2,0 \text{ à } 2,5) = 3,72$ à 4,65 K

Barème	QUESTION 6 Composition de l'air (5 points)		
	Par ordre d'abondance décroissante, les trois principaux constituants de l'air sec non pollué, gaz nobles ou rares exceptés sont :		
2x0,5=1	2. (le plus abondant)	Nom	Formule moléculaire
2x0,5=1	2.	(di)azote	$\text{N}_2$
2x0,5=1	3. (le moins abondant)	(di)oxygène	$\text{O}_2$
		dioxyde de carbone	$\text{CO}_2$
2	Le type de liaison chimique intervenant entre les atomes dans ces molécules est : liaison covalente		

<b>Barème QUESTION 7 Liaisons chimiques (10 points)</b>						
Cotation : formule, 0,4 pt ; liaison, 0,3 pt ; état physique, 0,3 pt.						
	Composé	Formule chimique	Liaisons			Etat physique (solide, liquide, gaz)
			Ioniques	Covalentes	Ioniques et covalentes	
1	dichlore	Cl <sub>2</sub>		X		gaz
1	chlorure de sodium	NaCl	X			solide
1	eau	H <sub>2</sub> O		X		liquide
1	sulfate de potassium	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			X	solide
1	hémioxyde d'azote	N <sub>2</sub> O		X		gaz
1	ammoniac	NH <sub>3</sub>		X		gaz
1	nitrate de sodium	NaNO <sub>3</sub>			X	solide
1	méthane	CH <sub>4</sub>		X		gaz
1	n-octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>		X		liquide
1	Ethanol (alcool éthylique)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ou CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> OH		X		liquide

<b>Barème QUESTION 8 Réduction des émissions de CO<sub>2</sub> (6 points)</b>	
3	L'équation de la combustion de l'octane, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> , s'écrit : $\text{C}_8\text{H}_{18} + 25/2 \text{O}_2 \rightarrow 8 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$
3	Une émission de $8 \times 44,01 = 352,08$ g de CO <sub>2</sub> par kilomètre correspond à une consommation de 114,26 g de C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> . 140 g de CO <sub>2</sub> par kilomètre correspondront donc à une consommation de $114,26 \times 140 / 352,08 = 45,4$ g/km = 4540 g/100km, ce qui correspond à 4,54 kg/100 km ou $4,54/0,7 = 6,49$ L/100km

<b>Barème QUESTION 9 Acides/Bases (5 points)</b>	
2	1) L'équation pondérée de la réaction de neutralisation s'écrit : $2 \text{NaOH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
3	2) Le volume de la solution d'hydroxyde de sodium 1,25 M à ajouter à 50 mL de solution 0,75 M d'acide sulfurique pour la neutraliser complètement vaut $V = 50 \times 0,75 \times 2 / 1,25 = 60$ mL

<b>Barème QUESTION 10 Ionisation des sels (5 points)</b>	
2	1) La formule chimique du sulfate d'aluminium est : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
3	2) les concentrations respectives des ions sont : d) 0,60 mol/L en Al <sup>3+</sup> et 0,90 mol/L en SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ;

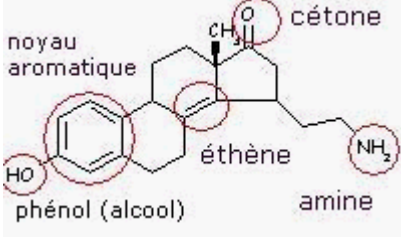
<b>Barème</b>	<b>QUESTION 11 Réaction de précipitation (5 points)</b>
2	1) L'équation pondérée de la réaction de précipitation s'écrit : $\text{CaCl}_2 (\text{aq}) + 2 \text{AgNO}_3 (\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + 2 \text{AgCl} (\text{s})$
3	2) Si l'on fait réagir 250 mL d'une solution de $\text{CaCl}_2$ à 0,750 mol/L (soit 0,1875 mole) avec 200 mL d'une solution de $\text{AgNO}_3$ à 1,15 mol/L (soit 0,230 mole) e) Le réactant limitant est $\text{AgNO}_3$ et il y a un excès de 0,0725 mol de $\text{CaCl}_2$ .

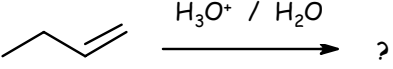
<b>Barème</b>	<b>QUESTION 12 Dilution (5 points)</b>
5	La concentration massique en NaOH de la solution obtenue par dilution vaut : e) Aucune des propositions ci-dessus n'est correcte. La valeur affichée en c) (0,40) ne spécifie pas l'unité ; cette réponse n'est donc pas correcte.

<b>Barème</b>	<b>QUESTION 13 Chromates et dichromates (4 points)</b>
	Si, à une solution diluée de dichromate de potassium, on ajoute un des réactifs repris ci-dessous, la réaction
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} 2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
	évoluera pour rétablir l'équilibre dans le sens indiqué ci-dessous :
1	a) KOH <b>Le sens (1)</b>
1	b) HCl <b>Le sens (2)</b>
1	c) $\text{BaCl}_2$ <b>Le sens (1)</b>
1	e) KCl <b>Pas d'effet</b>
	<i>Entourez la bonne réponse</i>

	<b>QUESTION 14 Cinétique et équilibre (5 points)</b>
5	Parmi les affirmations suivantes, celle qui est <b>fausse</b> est : c) L'addition d'un catalyseur déplace la position des équilibres chimiques

## Chimie Organique

Barème	<b>QUESTION 15 Fonctions organiques (5 points)</b>
5 x 1 pt	Les différentes fonctions présentes dans la molécule sont entourées sur la formule.  

Barème	<b>QUESTION 16 Réaction organique (4 points)</b>
1	Le produit de la réaction suivante :  
1	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub> est le butan-2-ol (ou butanol-2)
1	Le nom de cette réaction : addition (électrophile)
1	La molécule de départ est le but-1-ène (ou butène-1)
1	La fonction nouvelle générée au cours de cette réaction est la fonction alcool

Barème	<b>QUESTION 17 Isomérisie (3 points)</b>
3 x 1 pt	Les principaux isomères non cycliques de formule moléculaire C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> sont (la formule de 3 d'entre eux doit être donnée) :  CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOH H <sub>2</sub> C=CH-COOCH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> C=CH-CO-CH <sub>2</sub> OH CH <sub>3</sub> -COH=CH-COH H <sub>2</sub> C=COH-COH=CH <sub>2</sub>

Barème	QUESTION 18 Point d'ébullition (3 points)
	<p>La température d'ébullition de l'éther diéthylique (<math>M = 74 \text{ g/mol}</math> ; <math>t_{\text{éb}}=35^\circ\text{C}</math>) est beaucoup plus basse que celle l'éthanol (<math>M = 46 \text{ g/mol}</math> ; <math>t_{\text{éb}}=78^\circ\text{C}</math>) parce que les molécules d'éther ne peuvent pas former de liaisons hydrogène entre elles (pas d'atome d'hydrogène accepteur de paire électronique ou porté par un atome suffisamment électronégatif). Par contre, pour l'éthanol, des liaisons hydrogène peuvent se former entre les molécules, grâce aux deux paires non liantes portées par l'oxygène et à l'hydrogène de la fonction OH d'une autre molécule d'éthanol. Ceci à pour effet de nécessiter de porter l'éthanol à plus haute température pour briser ces liaisons hydrogène et porter cet alcool à ébullition.</p>

Barème	QUESTION 19 Estérification et saponification (5 points)
	<p>La réaction d'estérification étant limitée à un équilibre, il est donc possible d'hydrolyser un ester par les réactions suivantes :</p>
1	$\text{R-COOR}' + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R-COOH} + \text{R}'\text{-OH} + \text{H}_3\text{O}^+$
1	$\text{R-COOR}' + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R-COO}^- + \text{R}'\text{-OH} + \text{OH}^-$
	<p>La méthode d'hydrolyse en milieu basique (appelée aussi saponification) est utilisée pour synthétiser des savons (qui sont des sels sodiques d'acides gras) au départ d'esters d'acides gras et de glycérol. La structure de l'ester est</p>
3	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\    \\  \text{O} \\  \parallel \\  \text{HC}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\    \\  \text{O} \\  \parallel \\  \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}  \end{array}  $