



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) - STOECHIMÉTRIE¹⁸

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.

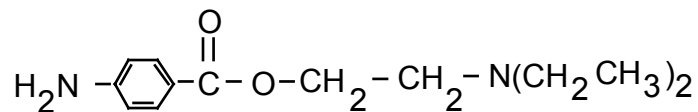
c) Équilibrez (pondérez) l'équation correspondant à la réaction se passant lors du traitement du troisième échantillon.

d) Calculez la masse et le pourcentage en masse de chacun des trois sels d'ammonium dans l'échantillon de départ.

¹⁸ 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'₂ et dont la masse molaire est de 236 g.mol⁻¹.

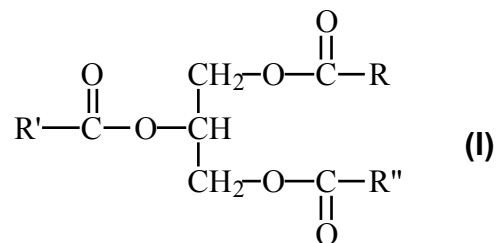
Le couple acide-base de la novocaïne est caractérisé par un pK_a égal à 8,96.

- 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 I₂, 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 X₂) et une molécule (au choix) présentant cet élément structural.

PROBLÈME 4 (25 points) - PRÉCIPITATION, STOECHIOMÉTRIE, pH¹⁹

On ajoute une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium à une solution aqueuse de sulfates contenant 0,05 mol/L d'ions Cu^{2+} et 0,04 mol/L d'ions 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 OH^- et des pH correspondant à la précipitation des deux hydroxydes:

3	4	5	6	7	8	9	10	pH □
								[OH ⁻ (aq)] □
								M(OH) _n

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 A^{n+} et B^{m+} est quantitative s'il ne reste en solution que 0,1 % (en mol) de A^{n+} lorsque l'hydroxyde B(OH)_m commence à précipiter.

Les valeurs des produits de solubilité sont:

$K_{PS}(\text{Mn(OH)}_2) : 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ (mol/L)}^3$

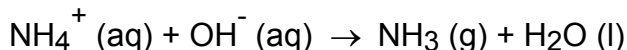
$K_{PS}(\text{Cu(OH)}_2) : 4,8 \cdot 10^{-20} \text{ (mol/L)}^3$

¹⁹ cfr SKOOG, WEST and HOLTER, Chimie Analytique, Editions De Boeck

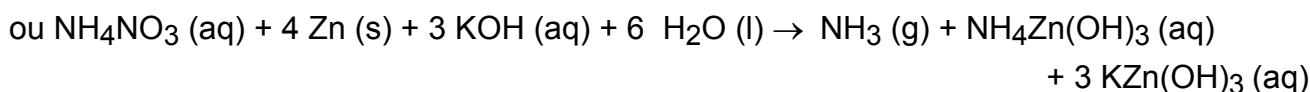
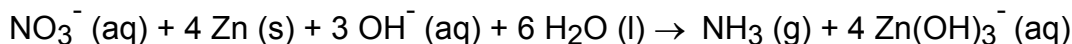
RÉPONSES AUX PROBLÈMES (2000)

PROBLÈME 1 (25 points) - STOECHIOMÉTRIE¹

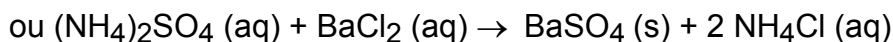
a) Les équations correspondant aux réactions se déroulant dans l'analyse de l'échantillon 1 sont :



b) L'équation correspondant à la réaction se passant entre les ions nitrate et le zinc métallique dans le traitement de l'échantillon 2 est :



c) L'équation correspondant à la réaction se passant lors du traitement du troisième échantillon est : $\text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) + \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4 (\text{s})$



d) Calcul de la masse et du pourcentage en masse de chacun des trois sels d'ammonium dans l'échantillon de départ.

1) **Traitement de l'échantillon 1 par titrage du chlorure d'hydrogène, HCl, en excès :**

$$n (\text{HCl}) \text{ utilisé} = c (\text{HCl}) \times V (\text{HCl}) = 2,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \times 100,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,000 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n (\text{NaOH}) \text{ utilisé} = c (\text{NaOH}) \times V (\text{NaOH}) = 9,87 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 41,2 \times 10^{-3} \text{ L} \\ = 4,07 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n (\text{HCl}) \text{ en excès} = n (\text{NaOH}) \text{ utilisé} = 4,07 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n (\text{HCl}) \text{ consommé} = n \text{ HCl utilisé} - n (\text{HCl}) \text{ en excès} = 2,000 \times 10^{-2} - 4,07 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ = 1,593 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Quantité de matière d'ammoniac, NH₃ ayant réagi avec le chlorure d'hydrogène:

$$n (\text{NH}_3) = n (\text{HCl}) \text{ consommé} = 1,593 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n (\text{NH}_4^+) \text{ total} = 1,593 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

2) **Traitement de l'échantillon 2 par titrage du chlorure d'hydrogène, HCl, en excès :**

L'ammoniac recueilli dans HCl a deux origines; il peut provenir de la réduction des ions NO_3^- par le zinc et de la réaction des ions NH_4^+ avec NaOH car, puisqu'on se trouve en milieu fortement basique, les ions NH_4^+ présents dans la solution sont également neutralisés et forment $\text{NH}_3 (\text{g})$ (cfr équations dans le point a) ci-dessus)

¹ cfr The XXXV Chemistry Olympiad in Hungary, National Finals, 1996 et Norway Chemistry Olympiad, Final Qualification Test, 1999

$$n(\text{HCl}) \text{ utilisé} = c(\text{HCl}) \times V(\text{HCl}) = 2,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \times 100,0 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,000 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) \text{ en excès} = n(\text{NaOH}) \text{ utilisé} = c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) \\ = 9,87 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 32,15 \times 10^{-3} \text{ L} = 3,17 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) \text{ consommé} = n(\text{HCl}) \text{ utilisé} - n(\text{HCl}) \text{ en excès} = 2,000 \times 10^{-2} - 3,17 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ = 1,683 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) \text{ consommé} = 1,683 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_3^-) = n(\text{NH}_3) \text{ échantillon 2} - n(\text{NH}_3) \text{ échantillon 1} = 1,683 \times 10^{-2} \text{ mol} - 1,593 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ = 9,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

3) Traitement de l'échantillon 2 par ajout de chlorure de baryum

$$n(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} = \frac{0,02334 \text{ g}}{233,34 \text{ g mol}^{-1}} = 1,000 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = 1,000 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Ces données permettent de calculer les masses des trois sels d'ammonium

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = n(\text{SO}_4^{2-}) \times M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 1,000 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 132,17 \text{ g mol}^{-1} \\ = 1,322 \times 10^{-2} \text{ g}$$

$$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = n(\text{NO}_3^-) \times M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 9,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 80,06 \text{ g mol}^{-1} \\ = 7,205 \times 10^{-2} \text{ g}$$

Le bilan matière sur les ions ammonium donne :

$$n(\text{NH}_4^+) \text{ total} = n(\text{NH}_4\text{Cl}) + 2 n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + n(\text{NH}_4\text{NO}_3)$$

Seule la quantité de matière en chlorure d'ammonium n'est pas connue; on peut donc la calculer:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4^+) \text{ total} - (2 n((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) + n(\text{NH}_4\text{NO}_3))$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = (1,593 \times 10^{-2} - 2 \times 1,000 \times 10^{-4} - 9,00 \times 10^{-4}) \text{ mol} = 1,483 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) \times M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,483 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 53,5 \text{ g mol}^{-1} = 0,7934 \text{ g}$$

$$\text{Masse totale de l'échantillon} = m(\text{NH}_4\text{Cl}) + m(\text{NH}_4\text{NO}_3) + m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) =$$

$$0,7934 \text{ g} + 7,205 \times 10^{-2} \text{ g} + 1,322 \times 10^{-2} \text{ g} = 0,8787 \text{ g}$$

Les pourcentages massiques des trois sels d'ammonium sont :

$$\%(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{0,7934 \text{ g} \times 100}{0,8787 \text{ g}} = \mathbf{90,29}$$

$$\%(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{0,07205 \text{ g} \times 100}{0,8787 \text{ g}} = \mathbf{8,20}$$

$$\%((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{0,01322 \text{ g} \times 100}{0,8787 \text{ g}} = \mathbf{1,50}$$

PROBLÈME 2 (25 points) - pH

a) L'équation de la réaction qui se produit lorsqu'on dissout la novocaïne dans l'eau est :



b) Le rapport entre la concentration de la base et celle de son acide conjugué dans le plasma sanguin est calculé comme suit :

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{c_a}{c_b}$$

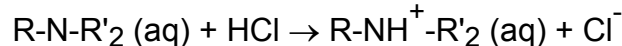
$$7,4 = 8,96 - \log \frac{c_a}{c_b}$$

$$\log \frac{c_a}{c_b} = 1,56 \text{ d'où } \frac{c_b}{c_a} = 0,0275$$

b) La concentration de la solution saturée contenant 1,00 g de novocaïne dans 100 mL de solution est de :

$$c = \frac{1,00 \text{ g}}{236 \text{ g mol}^{-1} \times 0,1 \text{ L}} = 4,24 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

c) α) L'équation de la réaction de neutralisation est :



β) Le volume de la solution d'acide chlorhydrique nécessaire pour opérer la neutralisation de la solution de novocaïne est obtenu à partir de la relation :

$$c_{\text{Novo}} \times V_{\text{Novo}} = c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}$$

$$V_{\text{HCl}} = \frac{4,24 \times 10^{-2} \times 10^{-1}}{2,00 \times 10^{-1}} = 21,2 \times 10^{-3} \text{ L} = 21,2 \text{ mL}$$

γ) Les espèces présentes dans la solution au point d'équivalence sont : $\text{R-NH}^+\text{-R}'_2$, Cl^- et H_2O

δ) Au terme du titrage, on peut considérer que l'on a une solution d'acide faible, $\text{R-NH}^+\text{-R}'_2$; la solution doit avoir un caractère acide.

(On peut vérifier en calculant le pH de la solution d'acide faible formé au point équivalent :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c_a$$

Au point équivalent $V = 100 + 21,2 = 121,2 \text{ mL}$

$$c = 4,24 \times 10^{-2} \times \frac{100}{121,2} = 3,50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 8,96 - \frac{1}{2} \log 3,50 \times 10^{-2} = 5,21$$

e) α) Après addition de 10,6 mL de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, $c = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, on peut calculer le pH comme suit :

$$n(\text{HCl}) \text{ dans } 10,6 \text{ mL} = c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = 2,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \times 10,6 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,12 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{R-N-R}'_2) \text{ consommée} = 2,12 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{R-NH}^+\text{-R}'_2) \text{ formée} = 2,124 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n \text{ R-N-R}'_2 \text{ restante} = 4,24 \times 10^{-3} - 2,12 \times 10^{-3} = 2,12 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{c_a}{c_b} = \text{p}K_a - \log \frac{c_a}{c_b} = \text{p}K_a - \log \frac{n_a V^{-1}}{n_b V^{-1}} = \text{p}K_a - \log \frac{n_a}{n_b} = \text{p}K_a - \log \frac{n(\text{R-NH}^+ \text{-R}'_2)}{n(\text{R-N-R}'_2)}$$

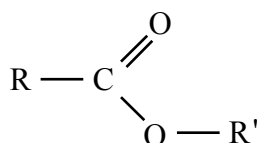
$$= 8,96 - \log \frac{2,12 \times 10^{-3}}{2,12 \times 10^{-3}} = 8,96$$

β) Les espèces présentes dans la solution sont : R-N-R'₂, R-NH⁺-R'₂, Cl⁻ et H₂O

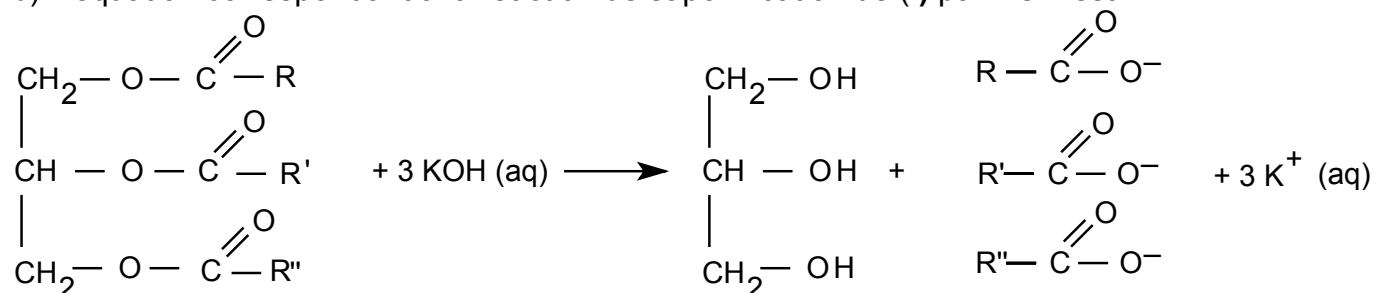
γ) Il n'y a pas de variation du pH si on ajoute de l'eau car on a affaire à une solution tampon.

PROBLÈME 3 (25 points) CHIMIE ORGANIQUE

a) Les fonctions chimiques apparentes dans la formule générale (I) sont trois fonctions ester



b) L'équation correspondant à la réaction de saponification de (I) par KOH est :



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

Propane-1,2,3-triol ou glycérol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$
Anions carboxylate ou sels d'acides carboxyliques	$\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O}^- \end{array}$

d) Les molécules de triglycéride ne sont pas polaires à cause des longues chaînes hydrocarbonées R, R' et R'' qui leur confèrent un caractère hydrophobe. Les triglycérides ont ainsi une solubilité nulle ou très faible dans l'eau.

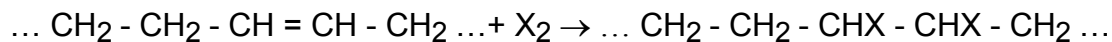
Les molécules de glycérol présentent 3 groupes OH polaires susceptibles de former des liaisons par pont hydrogène avec l'eau ; elles sont donc solubles.

Quant aux composés RCOO⁻K⁺, ce sont des composés ioniques solubles dans l'eau.

e) Si l'indice de saponification du triglycéride A est supérieur à celui du composé B, on peut en conclure que, toutes choses égales, sa masse moléculaire relative est plus petite que celle de B. En effet, dans 1,00 gramme de triglycéride, il y a $n = 1,00 \text{ g} / M \text{ mol}$. Plus M est petit et plus la quantité de matière du triglycéride est grande et plus il faut de d'hydroxyde de potassium pour le saponifier.

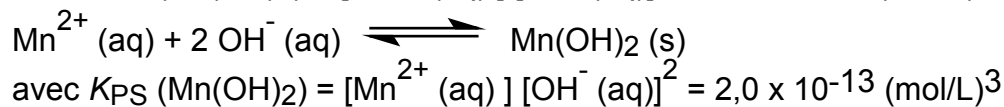
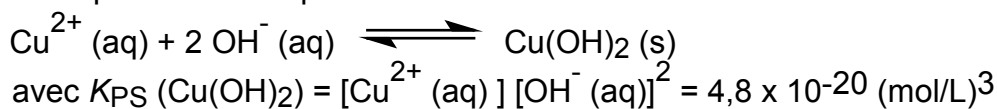
f) Un indice d'iode non nul indique la présence d'une ou plusieurs doubles liaisons dans les triglycérides.

g) La réaction bilan entre une molécule avec une double liaison C=C et un dihalogène comme désigné de façon générale par X_2 est :



PROBLÈME 4 (25 points) - PRÉCIPITATION, STOECHIOMÉTRIE, pH²

a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) et $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (s) sont susceptibles de précipiter ; les équilibres de précipitation et les expressions des produits de solubilité sont :



b) Comme les expressions des produits de solubilité sont identiques et que la valeur du produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ est plus petite, c'est ce dernier qui précipitera le premier.

c) Le pH amorçant la précipitation du premier hydroxyde, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, peut être calculé comme suit :

$$K_{\text{PS}} (\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+} (\text{aq})] [\text{OH}^{-} (\text{aq})]^2 \text{ avec } [\text{Cu}^{2+} (\text{aq})] = 0,05 \text{ mol/L}$$

$$\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ précipite lorsque } [\text{OH}^{-} (\text{aq})] = \sqrt{\frac{K_{\text{PS}} (\text{Cu}(\text{OH})_2)}{[\text{Cu}^{2+} (\text{aq})]}} = \sqrt{\frac{4,8 \times 10^{-20}}{0,05}} = 9,80 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+} (\text{aq})] = -\log \frac{1 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^{-} (\text{aq})]} = -\log \frac{1 \times 10^{-14}}{9,80 \times 10^{-10}} = -\log 1,02 \times 10^{-5} = 4,99$$

d) Le pH amorçant la précipitation du deuxième hydroxyde, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, peut être calculé comme suit :

$$K_{\text{PS}} (\text{Mn}(\text{OH})_2) = [\text{Mn}^{2+} (\text{aq})] [\text{OH}^{-} (\text{aq})]^2 \text{ avec } [\text{Mn}^{2+} (\text{aq})] = 0,04 \text{ mol/L}$$

$$\text{Mn}(\text{OH})_2 \text{ précipite lorsque } [\text{OH}^{-} (\text{aq})] = \sqrt{\frac{K_{\text{PS}} (\text{Mn}(\text{OH})_2)}{[\text{Mn}^{2+} (\text{aq})]}} = \sqrt{\frac{2,0 \times 10^{-13}}{0,04}} = 2,24 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+} (\text{aq})] = -\log \frac{1 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^{-} (\text{aq})]} = -\log \frac{1 \times 10^{-14}}{[2,24 \times 10^{-6}]} = -\log 4,46 \times 10^{-9} = 8,35$$

² cfr SKOOG, WEST and HOLTER, Chimie Analytique, Editions De Boeck

e) Lorsque l'hydroxyde le plus soluble, $Mn(OH)_2$, commence à précipiter, la concentration résiduelle en cations de l'hydroxyde le moins soluble, $Cu(OH)_2$, est calculée comme suit. On introduit dans l'expression du produit de solubilité de $Cu(OH)_2$, la concentration en ions OH^- nécessaire pour précipiter $Mn(OH)_2$, à savoir, $[OH^- (aq)] = 2,24 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; on a alors :

$$[Cu^{2+} (aq)] = \frac{K_{PS} (Cu(OH)_2)}{[OH^- (aq)]^2} = \frac{4,8 \times 10^{-20}}{(2,24 \times 10^{-6})^2} = 9,57 \times 10^{-9} \text{ mol/L.}$$

f) Les valeurs des concentrations en ions OH^- et des pH correspondant à la précipitation des deux hydroxydes sont reprises sur les échelles ci-dessous:

3	4	5	6	7	8	9	10	pH □
		4,99			8,35			
		$9,80 \times 10^{-10}$			$2,24 \times 10^{-6}$		$[OH^- (aq)]$ □	
		$Cu(OH)_2$			$Mn(OH)_2$		$M(OH)_n$	

g) Quand $Mn(OH)_2$ commence à précipiter, $[OH^- aq] = 2,24 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ et $[Cu^{2+} aq] = 9,57 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$.

Il reste donc en solution $\frac{(9,57 \times 10^{-9}) \times 100}{0,05} = 1,914 \times 10^{-5}$ c'est-à-dire bien moins que 0,01 %.

La séparation des deux types de cations peut donc être considérée comme quantitative.

2ème ÉPREUVE : PROBLÈMES 2001

PROBLÈME 1 (25 points) - CHIMIE INORGANIQUE, STœCHIOMÉTRIE¹⁵

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 MnO₄⁻ à l'ion Mn²⁺, 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 ₄ ⁻ , H ⁺ (aq)	Mn ²⁺ (aq)		pouvoir réducteur croissant
		S (solide), H ⁺ (aq)	H ₂ 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 (cm³) d'eau polluée réagissent avec exactement 22,1 mL (cm³) 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?

¹⁵ 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) - pH¹⁶**

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 m³ d'eau.

L'hydrogénosulfate de sodium (encore appelé sulfate acide de sodium), de formule NaHSO₄, 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 m³ 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.

¹⁶ 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 3¹⁷ (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_{PS} (AgI) : $8,30 \times 10^{-17}$

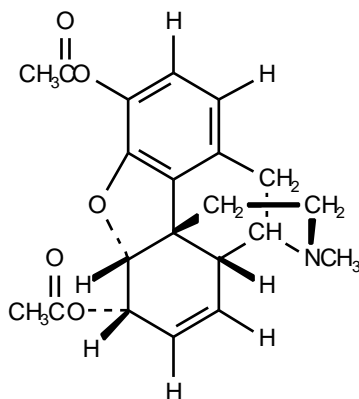
K_{PS} (PbI₂) : $7,10 \times 10^{-9}$

¹⁷ 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**

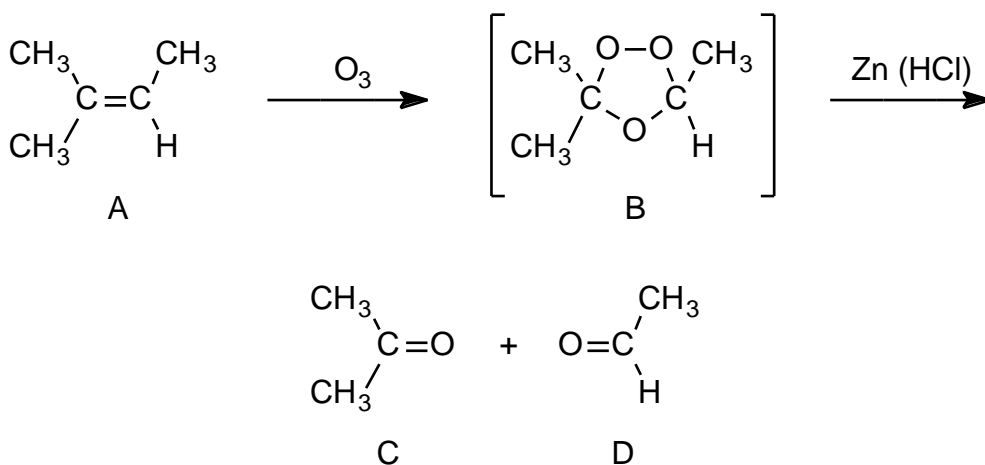
1. Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans l'héroïne?

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} .

2ème EPREUVE : SOLUTIONS AUX PROBLÈMES 2001

Total des points: 100

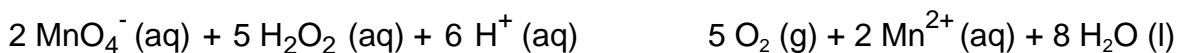
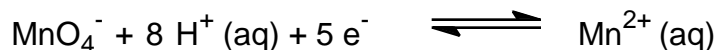
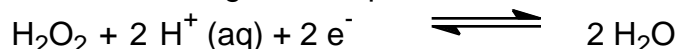
PROBLÈME 1 (25 points) - CHIMIE INORGANIQUE, STœCHIMÉTRIE

(2 points) a) Les nombres d'oxydation du manganèse sont :

Mn	MnSO ₄	MnO(OH)	MnO ₂	K ₂ MnO ₄	KMnO ₄
0	II	III	IV	VI	VII

(1 point) b) Pour passer de l'ion MnO₄⁻ à l'ion Mn²⁺, 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 KMnO₄

Erlenmeyer avec la solution de H₂O₂ 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. $\text{NaHSO}_4 (\text{s}) \quad \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{HSO}_4^- (\text{aq})$

(1 points) 2. a) $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \quad \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

(2 points) b) Les couples acide/base sont : $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ $\qquad \qquad \qquad \text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

(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 NaHSO_4 : $2000 \times \frac{90}{100} = 1800 \text{ g}$.

(2 points) b) À $\text{pH} = 7,6$ ce sont les ions 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 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 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 NaHSO₄ 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 NaHSO₄ dans V_A mL de la solution S.

(3 points) 4 d) Masse de NaHSO₄ 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 Pb²⁺ et Ag⁺, 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 :

$$(6 \text{ points}) a) [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = \frac{1,00 \cdot 10^{-3}}{2} \times \left(\frac{5,12 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 = 3,28 \cdot 10^{-13} \text{ (mol/L)}^3$$

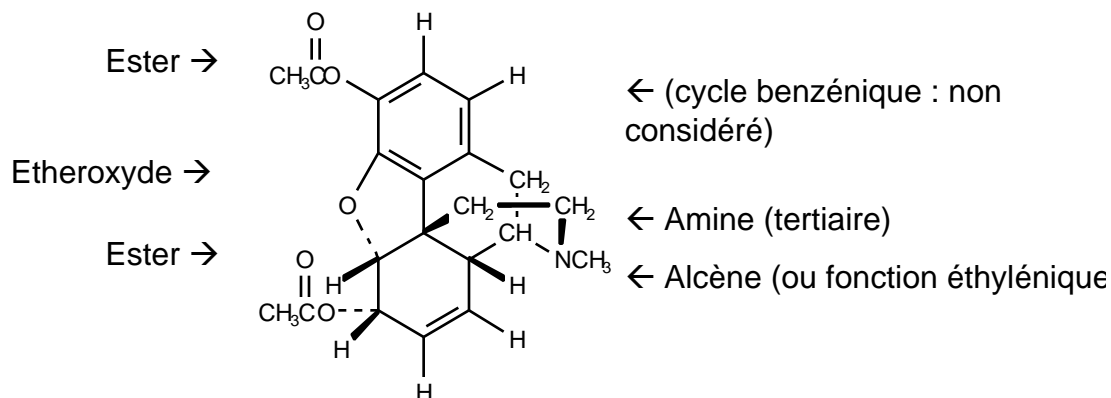
$3,28 \cdot 10^{-13}$ étant inférieur à $K_{PS}(\text{PbI}_2) = 7,10 \cdot 10^{-9}$, PbI₂ ne précipitera pas.

(6 points) b) $[Ag^+][I^-] = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{2} \times \left(\frac{5,12 \cdot 10^{-5}}{2}\right) = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ (mol / L}^3\text{)}$

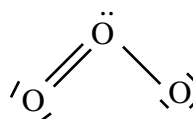
$1,28 \cdot 10^{-8}$ étant supérieur à $K_{PS}(\text{AgI}) = 8,30 \cdot 10^{-17}$, AgI précipitera.

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 :

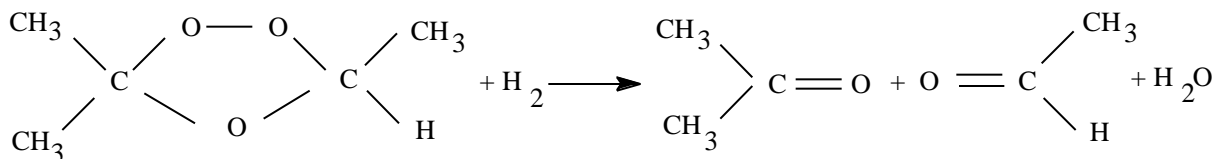


(2 points) b) Le nom de la molécule A est cis-2-méthylbut-2-ène
ou Z-2-méthylbut-2-ène.

(3 points) c) C est une cétone.

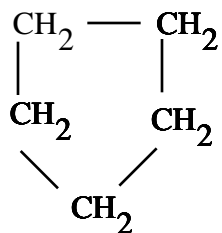
(3 points) d) D est un aldéhyde

(4 points) e)

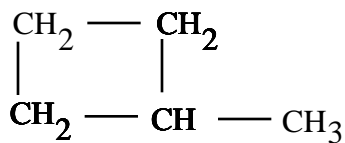


On peut aussi remplacer $+ H_2$ par $Zn + 2 HCl$ $Zn + 2 Cl^- + H_2O$.

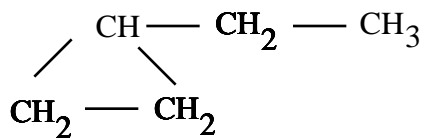
(10 points) 3.



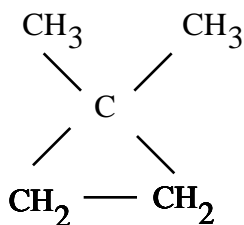
Cyclopentane



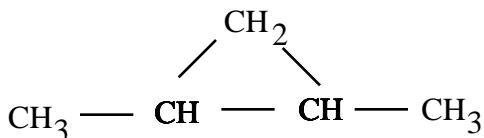
méthylcyclobutane



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 2002¹

par R. CAHAY, A. CORNELIS, A. DEMONCEAU, V. FRANCAERT, J. FURNEMONT, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, G. KROONEN-JENNES, L. MERCINY, R. MOUTON-LEJEUNE.

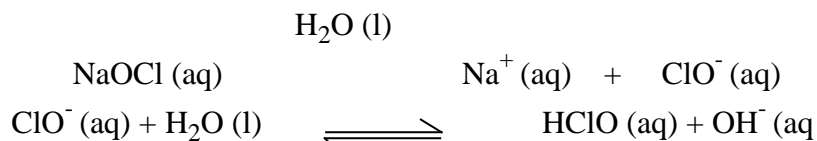
DEUXIÈME ÉPREUVE - PROBLÈMES

PROBLÈME 1 (20 points) - CHIMIE INORGANIQUE, STÉCHIOMÉTRIE

À l'occasion d'accidents survenus dans les piscines, le chlore est régulièrement mis en cause². 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...).

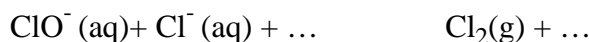
Comme désinfectant, on l'ajoute pour tuer les bactéries. Les réactions qui ont lieu peuvent être décrites par les équations :



La constante d'acidité K_a de l'acide hypochloreux vaut $10^{-7,5}$ (mol.L⁻¹)

L'acide hypochloreux dérègle le métabolisme des bactéries et provoque leur mort ; il exerce un effet désinfectant réel à l'opposé des ions ClO⁻ (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⁻, les ions ClO⁻ donnent lieu à la formation de dichlore, Cl₂ suivant la réaction :



Equilibrer (pondérer) l'équation

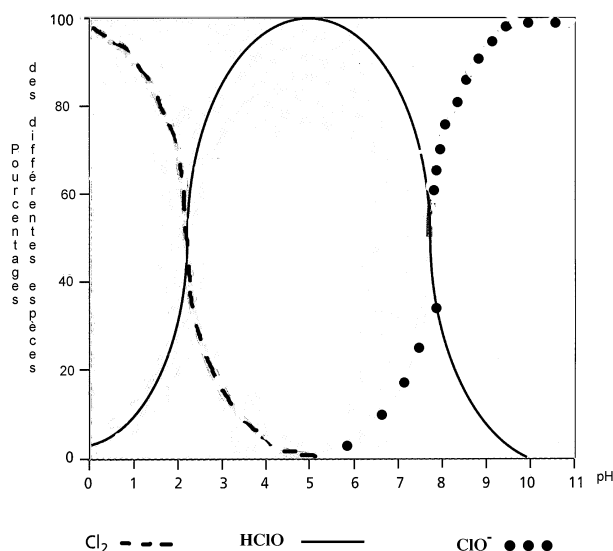
B. Le dégagement accidentel de dichlore gazeux est généralement à l'origine des problèmes de suffocation survenus en piscine.

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⁻ (aq) et Cl₂ (aq) en fonction du pH.

¹ 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.

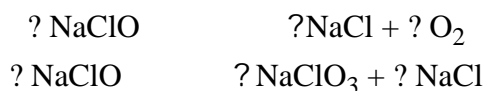
² Les informations sont extraites de la brochure « Produits chimiques en piscines », Documentation Solvay ; voir aussi l'article « Réactifs chimiques en piscines » paru dans le Bulletin de l'ABPPC, n° 150, PP.155-164, juillet 2001.



En se référant au graphique,

- Dans quelle zone de pH les ions 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 HClO , « chlore actif libre » ?
- Dans les piscines, on désire que 50 à 75 % du chlore soit sous forme de 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 HClO en Cl^- .

E. Si une piscine de 750 m^3 d'eau a une teneur en « chlore actif libre » de $3,5 \text{ mg/L}$ et qu'il faut ramener cette teneur à $1,5 \text{ mg/L}$, quelle masse de sulfite de sodium faudra-t-il ajouter ?

PROBLÈME 2 (30 points) - pH³

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) H_3CCOOH 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.

³ 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.

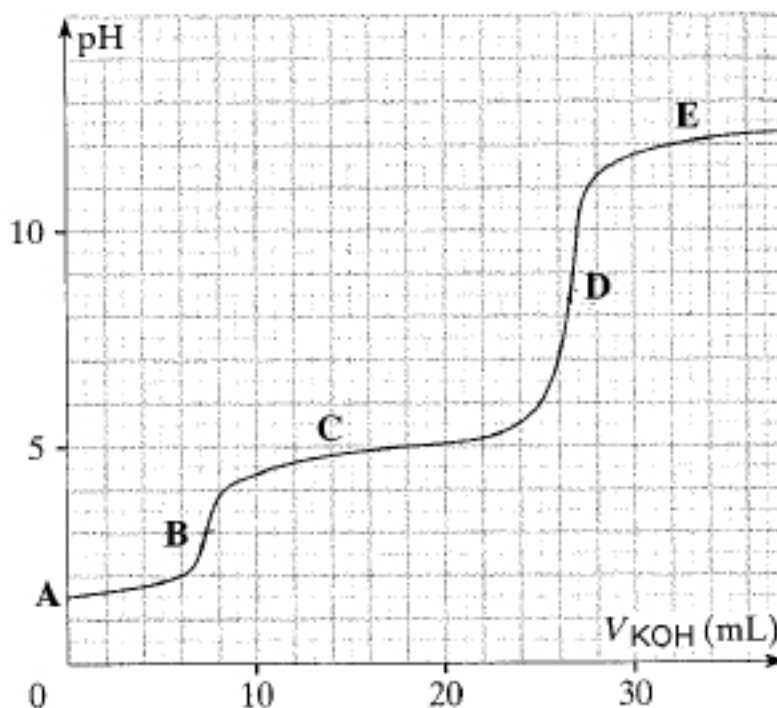
2) À l'aide d'une pipette jaugée, on prélève 20,0 mL de la solution **S** et on l'introduit dans un becher de 250 mL.

Le becher peut être rincé à l'eau désionisée	VRAI	FAUX
Le becher peut être parfaitement sec	VRAI	FAUX
Le becher peut être rincé avec la solution S que l'on va y introduire	VRAI	FAUX

Entourer les réponses correctes

3) On titre ensuite cette solution **S** par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de concentration $c_{\text{KOH}} = 0,100 \text{ mol.dm}^{-3}$ (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 :



- Pourquoi observe-t-on deux sauts de pH ?
- Ecrire les équations (ioniques **ou** moléculaires) relatives aux réactions de neutralisation.
- Calculer les constantes d'équilibre de chacune des réactions sachant que :

$$\text{p}K_a (\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOO}^-) = 4,74$$

- Quelles sont les espèces présentes dans la solution aux points suivants :

A
B
D ?

- 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:

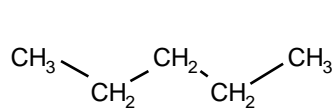


- 1) Pour chacun de ces sels, écrire les équilibres de solubilité :
 - 2) Pour chacun de ces sels, calculer la solubilité dans l'eau pure :
 - 3) Sur la base de ces valeurs de solubilité dans l'eau pure, classer les trois sels par ordre croissant de solubilité.
 - 4) Quelle est l'influence d'une diminution de pH sur la solubilité de l'acétate d'argent, CH_3COOAg ? Justifier la réponse.
 - 5) Quelle est l'influence d'une diminution de pH sur la solubilité du chlorure d'argent, 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, CH_3COOAg à $\text{pH} = 4,0$.
-

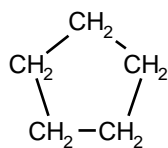
PROBLÈME 4 (30 points) CHIMIE ORGANIQUE

Première partie (15 points)

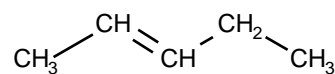
Soient les molécules A-I :



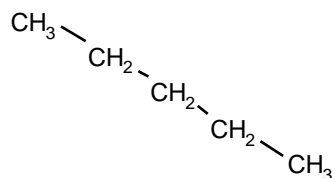
A



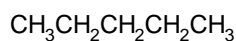
B



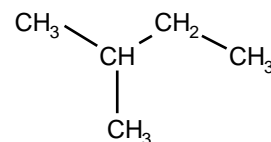
C



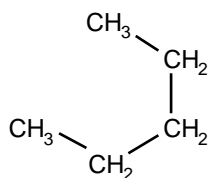
D



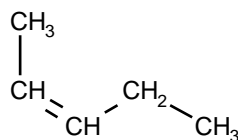
E



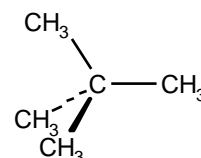
F



G



H

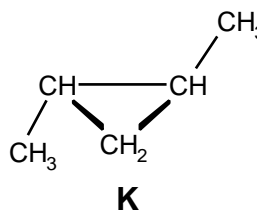
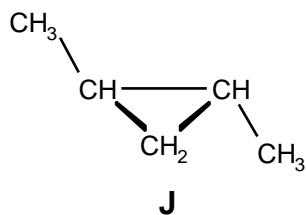


I

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
A et B			
A et D			
A et F			
A et G			
A et I			
B et C			
C et H			
D et E			
F et G			

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 ?

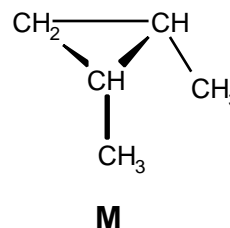
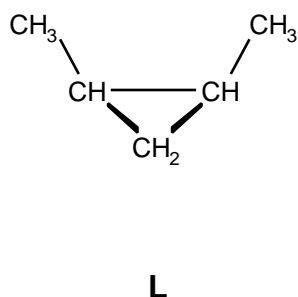
Cocher la case adéquate.

	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
B et J			
C et K			
J et K			

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.

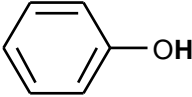
	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
L et M			

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	CH_3OH	$pK_a = 15,5$
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 hydrogénocarbonate (bicarbonate) 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 H_2CO_3 sont respectivement de 6,37 et 10,25). Justifier la réponse par calcul.
-

RÉPONSES AUX PROBLÈMES (2002)

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 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)		
1pt 1pt	C. $2 \text{NaClO} \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{O}_2$ $3 \text{NaClO} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 2 \text{NaCl}$		
1pt 1pt 1pt 1pt 1pt 4 pts	D. a) L'oxydant est HClO ("chlore actif") b) Le réducteur est Na_2SO_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 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 $1/K_b = 10^{9,26}$. HCl est un acide fort ; dans l'eau, sa force est celle de H_3O^+ ; la réaction
	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (1)
3 pts	est l'inverse de l'équilibre de basicité de H_2O , base conjuguée de H_3O^+ ; 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 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) $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb (s)} \rightleftharpoons 2 \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{(aq)} + \text{Pb}^{2+} \text{(aq)}$ $\text{CH}_3\text{-COOAg (s)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{(aq)} + \text{Ag}^+ \text{(aq)}$ $\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)}$</p>
3 pts	<p>2) Solubilité de $(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb} = ((1/4) \times 10^{-2,8})^{1/3} = 0,0735 \text{ mol L}^{-1}$ Solubilité de $\text{CH}_3\text{-COOAg} = (10^{-2,7})^{1/2} = 0,0447 \text{ mol L}^{-1}$ Solubilité de $\text{AgCl} = (10^{-9,75})^{1/2} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$</p>
1 pt	3) $S_{\text{AgCl}} < S_{\text{CH}_3\text{-COOAg}} < S_{(\text{CH}_3\text{-COO})_2\text{Pb}}$
4 pts	<p>4) $\text{CH}_3\text{-COOAg (s)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{(aq)} + \text{Ag}^+ \text{(aq)} \quad (1)$</p> <p>La solubilité augmente car une diminution de pH provoque la transformation de $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ en $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (acide faible) et l'équilibre (1) est déplacé vers la droite.</p>
4 pts	<p>5) $\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}^- \text{(aq)} \quad (2)$</p> <p>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 Cl^-.</p>
5 pts	<p>6) $K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{CH}_3\text{-COO}^-] = 10^{-2,7} \quad (1)$</p> $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]} = 10^{-4,74}$ <p>A pH=4, $[\text{CH}_3\text{-COO}^-] / [\text{CH}_3\text{-COOH}] = 10^{-4,74} / 10^{-4} = 10^{-0,74} \quad (2)$</p> <p>On a donc : $[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] + [\text{CH}_3\text{-COOH}]$</p> <p>Remplaçons $[\text{CH}_3\text{-COOH}]$ suivant (2) :</p> $[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] + ([\text{CH}_3\text{-COO}^-] / 10^{-0,74})$ $= [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \{ 1 + (1/10^{-0,74}) \} = [\text{CH}_3\text{-COO}^-] \times 6,495$ <p>Remplaçons $[\text{CH}_3\text{-COO}^-]$ selon (1) :</p> $[\text{Ag}^+] = (10^{-2,7} / [\text{Ag}^+]) \times 6,495$ $[\text{Ag}^+]^2 = 10^{-2,7} \times 6,495 = 0,01295$ $S = [\text{Ag}^+] = 0,114 \text{ mol L}^{-1}$

PROBLÈME 4 (30 points)**1^{ère} Partie (15 points)**

	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
A et B			X
A et D	X		
A et F		X	
A et G	X		
A et I		X	
B et C		X	
C et H	X		
D et E	X		
F et G		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 et J		X	
C et K		X	
J et K		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 ?

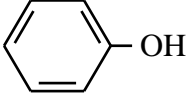
	identiques	isomères	ni l'un, ni l'autre
L et M		isomères cis	

Les molécules **L** et **M** sont-elles superposables ? Entourer la réponse exacte.

oui	
-----	--

2^{ème} 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) $\text{CH}_3\text{-COOH}$ $\text{CH}_3\text{-COCH}_2\text{CH}_3$</p>  <p>Reagiront presque totalement avec OH^- (NaOH) les composés dont le pK_a est nettement plus petit que 15,74.</p>
2 pts	<p>c) $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO}^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$</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 $(2) = K_{a_3} / K_{a_4} = 10^{-15,5} / 10^{-6,37} = 10^{-9,13}$</p> <p>Cette valeur est très petite ; donc la réaction (1) est pratiquement nulle vers la droite.</p>



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2003¹

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, STECHIOMÉTRIE²

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 cm³ (mL) d'acide nitrique concentré de concentration $c = 14 \text{ mol dm}^{-3}$ (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 cm³ (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 dm³ (1,00 L) et on complète avec de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge.

¹ 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.

² Inspiré du problème 3 de l'Olympiade nationale de Suède 2002

On désigne cette solution par **A**.

Pour déterminer la concentration en ions 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.

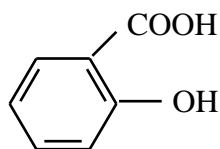
	8. Calculer la masse d'hydroxyde de sodium nécessaire pour neutraliser la solution A restante en ne tenant pas compte de la réaction d'attaque du bouton par l'acide nitrique.
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

PROBLÈME 2 (30 points) – pH, stœchiométrie³

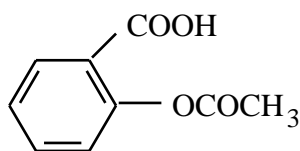
Extrait d'un article scientifique

«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 $3,4 \text{ g dm}^{-3}$ (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 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 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.

³ 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 S , 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 ⁻	$1,0 \cdot 10^9$	-9
H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	$1,0 \cdot 10^9$	-9
HClO ₄ /ClO ₄ ⁻	$1,0 \cdot 10^8$	-8
HCl/Cl ⁻	$1,0 \cdot 10^7$	-7
HClO ₃ /ClO ₃ ⁻	$5,0 \cdot 10^2$	-2,7
H ₃ O ⁺ /H ₂ O	55	-1,74
HNO ₃ /NO ₃ ⁻	25	-1,4
HIO ₃ /IO ₃ ⁻	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,8
H ₂ SO ₃ /HSO ₃ ⁻	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0
H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,1
HF/F ⁻	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,2
HNO ₂ /NO ₂ ⁻	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3,2
C ₉ O ₄ H ₈ /C ₉ O ₄ H ₇ (aspirine)	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,5
HCOOH/HCOO ⁻	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,8
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
CO ₂ aq./HCO ₃ ⁻	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,4
H ₂ S/HS ⁻	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,0
H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
HSO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
HClO/ClO ⁻	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
HBrO/BrO ⁻	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,6
HCN/CN ⁻	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,2
NH ₄ ⁺ /NH ₃	$5,7 \cdot 10^{-10}$	9,2
HCO ₃ ⁻ / CO ₃ ²⁻	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,3
HPO ₄ ²⁻ /PO ₄ ³⁻	$4,3 \cdot 10^{-13}$	12,4
HS ⁻ /S ²⁻	$1,2 \cdot 10^{-13}$	12,9
H ₂ O/OH ⁻	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,74
OH ⁻ / O ²⁻	$< 1 \cdot 10^{-29}$	29
NH ₃ /NH ₂ ⁻	$< 1 \cdot 10^{-35}$	35

PROBLÈME 3⁴ (20 points) - PRÉCIPITATION, STECHIOMÉTRIE, pH

Les calculs rénaux sont principalement constitués d'oxalate de calcium, CaC₂O₄ (masse molaire moléculaire = 128,1 g mol⁻¹). La solubilité dans l'eau de l'oxalate de calcium vaut $6,0 \cdot 10^{-5}$ mol dm⁻³ (mol L⁻¹) 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 ?

⁴ 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 ⁻³ (g L ⁻¹)) de l'oxalate de calcium dans une solution aqueuse d'oxalate de sodium, c = 0,10 mol dm ⁻³ (mol L ⁻¹)
	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 H₂C₂O₄ dont dérivent les ions oxalates est un acide faible.

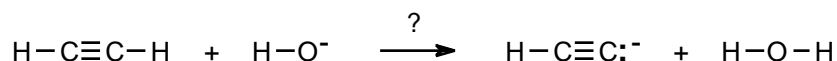
	g) A 25 °C, la solubilité de l'oxalate de calcium dans une solution de pH = 7 est-elle supérieure ou inférieure à sa solubilité dans une solution de pH = 2? Justifier brièvement.
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

PROBLÈME 4 (20 points) CHIMIE ORGANIQUE

Question 1 (7 points)

Les pK_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)

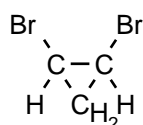
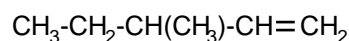
L'ion hydroxyde réagit-il avec l'acétylène ? Expliquez brièvement. (3 points)



De même, peut-on synthétiser le méthyllithium (Li-CH₃) en faisant barboter du méthane dans une solution aqueuse de chlorure de lithium (pK_a (CH₄) = 60) ? Expliquez brièvement. (3 points)

Question 2 (13 points)

Quel est le nom des composés suivants ? (2 points)



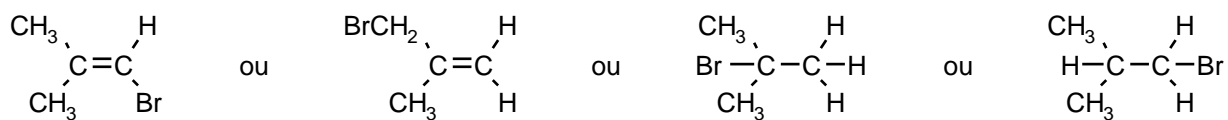
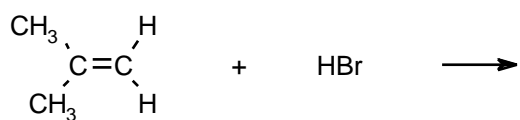
Représentez : (3 points)

- le *trans*-1,4-diméthylcyclohexane

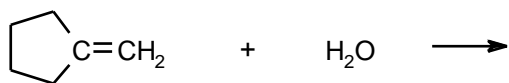
- l'éthanol

1 le cyclohexène

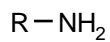
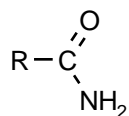
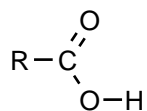
Entourez le produit formé lors de la réaction suivante : (1 point)



Complétez : (4 points)



Quelles sont les fonctions suivantes ? (3 points)



RÉPONSES AUX PROBLÈMES (2003)

PROBLÈME 1 (30 points) - CHIMIE INORGANIQUE, STÉCHIOMÉTRIE⁵

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 :	NO_3^-
2 pts	2. Dans cette réaction, le réducteur est :	Ni (s)
3 pts	7. Écrire la demi-équation de réduction de cette étape :	$\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 e^- \quad \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O (l)}$
3 pts	4. Écrire la demi-équation d'oxydation de cette étape :	$\text{Ni (s)} \quad \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 e^-$
4 pts	11. Écrire l'équation ionique globale équilibrée (pondérée):	$\text{Ni (s)} + 2 \text{NO}_3^- (\text{aq}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) \quad \text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{NO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O (l)}$

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.
	$n (\text{H}_2\text{EDTA}) \text{ utilisé par titrage} : 0,0762 \text{ mol L}^{-1} \times \frac{0,0346 \text{ L}}{3} = 8,79 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $n (\text{Ni}^{2+}) \text{ dans la solution A} : 8,79 \times 10^{-4} \times 10 = 8,79 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $\% (\text{en masse de Ni}) = \frac{8,79 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 58,69 \text{ g mol}^{-1}}{3,537 \text{ g}} \times 100 = 14,6 \%$

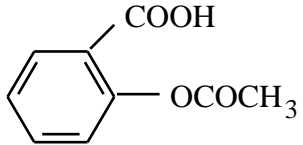
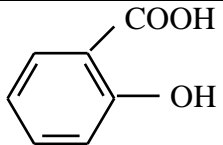
d)

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 HNO_3 Le volume de la solution restante (après prélèvement de $3 \times 100 \text{ mL}$ pour le titrage) est de $1,00 - 0,300 = 0,70 \text{ L}$.
-------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

⁵ Inspiré du problème 3 de l'Olympiade nationale de Suède 2002

Quantité de HNO_3 dans la solution restante : $0,84 \times 0,70 \text{ mol}$.
Masse de 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, stœchiométrie⁶

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 :	

	1. Nommer les deux fonctions fixées sur le cycle benzénique:		
2 pts	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 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 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> <i>Masse non dissoute : $0,500 \text{ g} - 0,17 \text{ g} = 0,33 \text{ g}$</i>
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>

⁶ 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), $[H_3O^+] = [A^-]$ et comme $pH = 2,6$, $[A^-] = 1 \times 10^{-2,6} \text{ mol L}^{-1}$</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 ⁷ . <i>D'après b) ci-dessus, HA est un acide faible : $pH = : 1/2 pK_a - 1/2 \log [HA]_0$,</i> <i>soit $2,6 = 1/2 pK_a - 1/2 \log 0,0189$, d'où :</i> $pK_a = 3,48 \text{ et } K_a = 3,3 \times 10^{-4}$ <i>On peut aussi calculer K_a et pK_a 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 A^- 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^-

⁷ 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, $n(A^-) = 0,00278 \text{ mol}$; $n(\text{HCO}_3^-) = 0,00284 \text{ mol}$ et $n(\text{Na}^+)$ est égal à la somme $n(A^-) + n(\text{HCO}_3^-) = 0,00561 \text{ mol}$.</i>
-------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

	<p>9. Classer, dans l'ordre des pK_a 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 3⁸ (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 g dm^{-3} (g L^{-1})) de l'oxalate de calcium dans une solution aqueuse d'oxalate de sodium, $c = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ (mol L^{-1}).</p> <p><i>L'oxalate de sodium est un sel complètement dissocié en solution aqueuse ; la</i></p>

⁸ 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 ($< 6 \times 10^{-5}$) est négligeable devant la concentration provenant de l'oxalate de sodium $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.</p> $K_{PS} = 3,6 \times 10^{-9} = [Ca^{2+}] \times 0,10$ <p>D'où : $[Ca^{2+}] = 3,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$</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 $K_{PS} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (6 \times 10^{-5})^2 = 3,6 \times 10^{-9} \text{ (mol}^2 \text{ L}^{-2}\text{)}$</p> <p>Les ions apportés par l'oxalate de sodium, $Na_2C_2O_4$, déplacent l'équilibre (1) vers la gauche ; la solubilité de l'oxalate de calcium, CaC_2O_4, 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 $K_{PS} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = (6 \times 10^{-5})^2 = 3,6 \times 10^{-9} \text{ (mol}^2 \text{ L}^{-2}\text{)}$</p> <p>$H_2C_2O_4$ est un acide faible; si $[H_3O^+]$ augmente ($pH = 2$), des ions $C_2O_4^{2-}$ vont se transformer en $H_2C_2O_4$ et puisque $[C_2O_4^{2-}]$ diminue, $[Ca^{2+}]$ doit augmenter (la valeur du K doit rester constante) : la solubilité est plus élevée à $pH = 2$.</p>

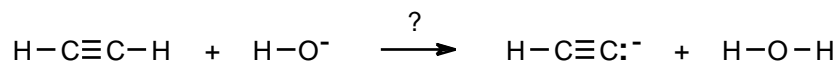
PROBLEME 4 (20 points) - CHIMIE ORGANIQUE

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)

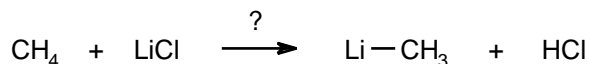
L'eau

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^- .

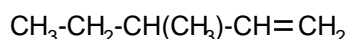
De même, peut-on synthétiser le méthyllithium (Li-CH_3) en faisant barboter du méthane dans une solution aqueuse de chlorure de lithium ($pK_a(\text{CH}_4) \approx 60$) ? Expliquez brièvement. (3 points)



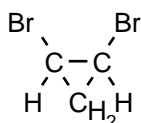
Non. CH_4 est un acide extrêmement faible ($pK_a \approx 60$). De même, Cl^- (provenant de LiCl) est une base particulièrement faible car elle est conjuguée à HCl qui est un acide fort. La réaction ne peut donc avoir lieu car elle conduirait à la formation d'une base extrêmement forte ($^-\text{CH}_3$) ainsi qu'à celle d'un acide fort (HCl).

Question 2 (13 points)

Quel est le nom des composés suivants ? (2 points)



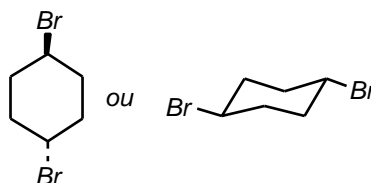
le 3-méthylpent-1-ène



le cis-1,2-dibromocyclopropane

Représentez : (3 points)

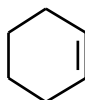
- le *trans*-1,4-dibromocyclohexane



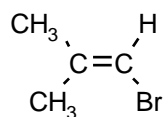
- l'éthanol

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

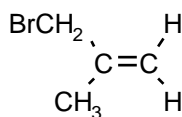
- le cyclohexène



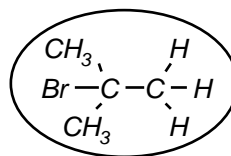
Entourez le produit formé lors de la réaction suivante : (1 point)



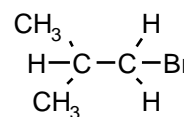
ou



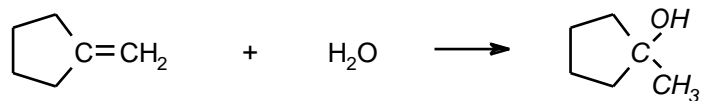
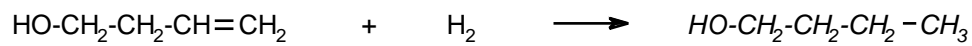
ou



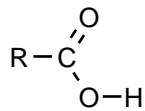
ou



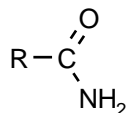
Complétez : (4 point)



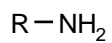
Quelles sont les fonctions suivantes ? (3 points)



acide carboxylique



amide



amine



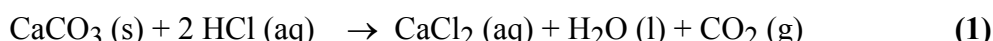
OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2004¹

par A. DEMONCEAU, R. CAHAY, A. CORNELIS, J. FURNEMONT, R. HULS, M. HUSQUINET-PETIT, G. KROONEN-JENNES, L.MERCINY, R. MOUTON-LEJEUNE.

DEUXIÈME ÉPREUVE – PROBLÈMES

PROBLÈME 1 (30 points) - CHIMIE GÉNÉRALE, STœCHIOMÉTRIE, pH, RÉDOX²

A. (2 points) Les coquilles d'œufs sont formées principalement de carbonate de calcium ; elles contiennent aussi d'autres sels et de la matière organique. Un laboratoire a la tâche de déterminer le pourcentage de carbonate de calcium dans des coquilles d'œufs. Pour ce faire, un excès d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) est versé sur un échantillon de coquilles. L'équation de la réaction est la suivante :



S'agit-il d'une réaction d'oxydoréduction ? Justifier.

B. (11 points) 0,500 g de coquilles sont traités avec 125 cm³ (mL) d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) de concentration égale à 0,100 mol dm⁻³ (mol L⁻¹). Après deux jours, le volume de la solution est porté à 250 cm³ (mL) au moyen d'eau désionisée. Un échantillon de 50,0 cm³ (mL) de cette solution est prélevé et, après avoir ajouté quelques gouttes de bleu de bromothymol, cette solution est titrée par 7,0 cm³ (mL) d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, NaOH (aq), de concentration 9,85 x 10⁻² mol dm⁻³ (mol L⁻¹).

- Calculer :
- la quantité de matière (nombre de moles) d'acide chlorhydrique ajouté initialement aux coquilles ;
 - la quantité de matière (nombre de moles) d'acide chlorhydrique réagissant avec le carbonate de calcium ;
 - la quantité de matière (nombre de moles) de l'excès d'acide chlorhydrique ajouté aux coquilles ;
 - la quantité de matière de carbonate de calcium, CaCO₃ (s), contenue dans l'échantillon de coquilles ;
 - la masse de carbonate de calcium contenue dans l'échantillon de coquilles ;
 - le pourcentage massique de carbonate de calcium dans les coquilles d'œufs ;
 - Cette méthode d'analyse implique une hypothèse à propos des coquilles d'œufs. Formuler cette hypothèse.

C. (6 points) Dès que des œufs commencent à pourrir, il y a formation d'un gaz malodorant, le sulfure d'hydrogène, H₂S (g). Le sulfure d'hydrogène se comporte comme un acide faible en solution aqueuse.

¹ Avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon-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.

² Question A3 du Baccalauréat européen 2003

- i) Écrire les deux équations d'ionisation successives du sulfure d'hydrogène en solution aqueuse.
- ii) Parmi les espèces figurant dans ces équations, laquelle peut réagir comme particule amphiprotique (amphotère, ampholyte) dans l'eau ? Justifier votre réponse.
- iii) Sachant que le pH d'une solution de sulfure d'hydrogène, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, est de 5,5, calculer la concentration molaire du sulfure d'hydrogène en ne considérant que la première dissociation de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$.

On donne $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}, \text{aq}) = 8,91 \times 10^{-8}$ (mol dm^{-3} ou mol L^{-1}).

D. (11 points) Le sulfure d'hydrogène, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, est présent dans les eaux usées. Pour déterminer la quantité de $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ présente dans un échantillon d'eaux usées, on en prélève $50,0 \text{ cm}^3$ (mL) que l'on fait réagir avec $50,0 \text{ cm}^3$ (mL) d'une solution de diiode, $\text{I}_2(\text{aq})$, en excès, de concentration égale à $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (mol L^{-1}). Lors de la réaction, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ est oxydé en soufre, $\text{S}(\text{s})$ et le diiode, $\text{I}_2(\text{aq})$, réduit en ions iodure, $\text{I}^-(\text{aq})$.

Le dosage de la quantité de diiode, $\text{I}_2(\text{aq})$, en excès nécessite $15,0 \text{ cm}^3$ (mL) d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ de concentration égale à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ (mol L^{-1}).

L'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ est converti en $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$.

1. Dans la réaction d'oxydoréduction entre $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})$,
 - i) Écrire et équilibrer (pondérer) la demi-équation d'oxydation :
 - ii) Écrire et équilibrer (pondérer) la demi-équation de réduction :
 - iii) Écrire et équilibrer (pondérer) l'équation globale de la réaction d'oxydoréduction entre $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ et $\text{I}_2(\text{aq})$.
2. Dans la réaction entre le diiode, $\text{I}_2(\text{aq})$, en excès et les ions thiosulfate, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$,
 - i) Écrire et équilibrer (pondérer) la demi-équation d'oxydation :
 - ii) Écrire et équilibrer (pondérer) la demi-équation de réduction :
 - iii) Écrire et équilibrer (pondérer) l'équation globale de la réaction d'oxydoréduction entre le diiode, $\text{I}_2(\text{aq})$, en excès et les ions thiosulfate, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$.
3. Calculer la concentration molaire en sulfure d'hydrogène de l'échantillon d'eaux usées.

PROBLÈME 2 (25 points) - CHIMIE GÉNÉRALE, STÉCHIOMÉTRIE, pH, ÉQUILIBRES³

« Certains crabes de la Jamaïque ont quitté l'environnement marin pour s'installer dans les creux des feuilles des bromélias qui retiennent l'eau de pluie. Le problème c'est que cette eau ne constitue pas un milieu favorable au développement des larves.

Elle est trop acide (pH = 4) et ne contient pas assez de calcium⁴ pour l'élaboration de leur carapace.

Avant et après la naissance des larves, les mères crabes contrôlent constamment pendant des semaines la qualité de l'eau : elles nettoient la petite réserve en eau en éliminant d'abord les feuilles mortes car les micro-organismes épuisent son oxygène et la rendent acide. Ce nettoyage double le contenu en oxygène et diminue l'acidité de l'eau, pas assez toutefois. Pour augmenter davantage le pH, elles apportent du milieu environnant des coquilles d'escargots riches en ions carbonate. Le pH augmente ainsi jusqu'à la valeur de 6,4 proche de la neutralité. Cet apport de coquilles a aussi permis d'augmenter la teneur en ions calcium nécessaire pour la croissance de carapaces des larves. »

- iv) **(15 points)** L'eau présente dans les bromélias provient de la pluie et l'eau de pluie est de l'eau pure chargée d'un peu de dioxyde de carbone atmosphérique.

a) Sachant que la dissolution du dioxyde de carbone est représentée par l'équation :



quel est le caractère acido-basique de l'eau de pluie ?

neutre	acide	basique
--------	-------	---------

Entourer la bonne réponse. Justifier brièvement

b) Les micro-organismes présents dans l'eau de pluie recueillie dans les bromélias produisent, en respirant, du dioxyde de carbone.

Lorsque des micro-organismes enrichissent cette eau de pluie en CO₂, le pH de cette eau de pluie

ne change pas	augmente	diminue
---------------	----------	---------

Entourer la bonne réponse. Justifier brièvement.

c) On admet qu'il y a 1,0 cm³ (mL) d'eau de pluie dans un bromélia et que son pH est de 5,4.

Pourquoi peut-on écrire que $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]$ dans cette solution ?

d) Lorsque l'équilibre est atteint, calculer dans 1,0 cm³ (mL) d'eau de pluie, la quantité de matière (nombre de moles) :

- d'ions hydrogénécarbonate : $n(\text{HCO}_3^-(\text{aq}))$.
- de dioxyde de carbone en solution : $n(\text{CO}_2(\text{aq}))$.
- de dioxyde de carbone CO₂(g) qui s'est dissoute : $n(\text{CO}_2(\text{total}))$.

La constante d'acidité K_{a1} du couple H₂O, CO₂ / HCO₃⁻ vaut $4,5 \times 10^{-7}$ (mol dm⁻³ ou mol L⁻¹).

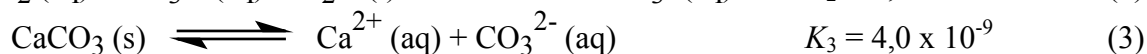
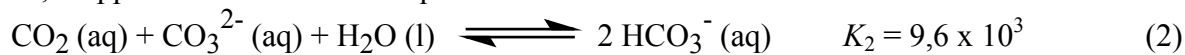
³ Inspiré d'un problème de l'ouvrage de J.F. LE MARÉCHAL, Chimie Terminale S, Paris, Hatier, Micromega, p. 145, 2002 ; le texte entre guillemets vient d'un article de Sciences et Avenir, Juillet 1999

⁴ Il s'agit évidemment d'ions calcium et non de calcium métallique.

N.B. H₂O, CO₂ peut s'écrire CO₂ (aq) ou H₂CO₃

- v) **(10 points)** Pour modéliser l'apport de coquilles d'escargots à l'eau des bromélias, on prélève 1,0 cm³ (mL) d'eau pure dans laquelle on dissout du dioxyde de carbone, CO₂ (g), jusqu'à ce que le pH de la solution atteigne 5,4. On ajoute ensuite du carbonate de calcium solide, CaCO₃ (s).

Dès lors, il apparaît deux nouveaux équilibres dans la solution :



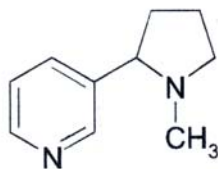
- iv) Que vaut la concentration en ions carbonate, CO₃²⁻ (aq), dans la solution, **avant** l'addition de carbonate de calcium ?

- v) Le pH passe de 5,4 à 6,4 suite à l'addition de carbonate de calcium, CaCO₃ (s).

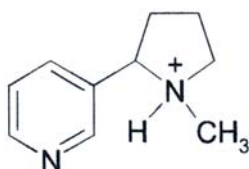
Comparer le rapport $\frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}$ à pH = 5,4 et à pH = 6,4 et discuter.

PROBLÈME 3 (25 points) – pH⁵

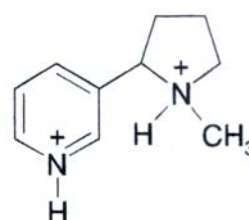
La nicotine (B) est une base bifonctionnelle : elle peut capter successivement deux protons pour former les acides conjugués : HB⁺ et H₂B²⁺ :



B



HB⁺



H₂B²⁺

Question 1 (4 points)

On envisage le titrage de la nicotine par le chlorure d'hydrogène HCl.

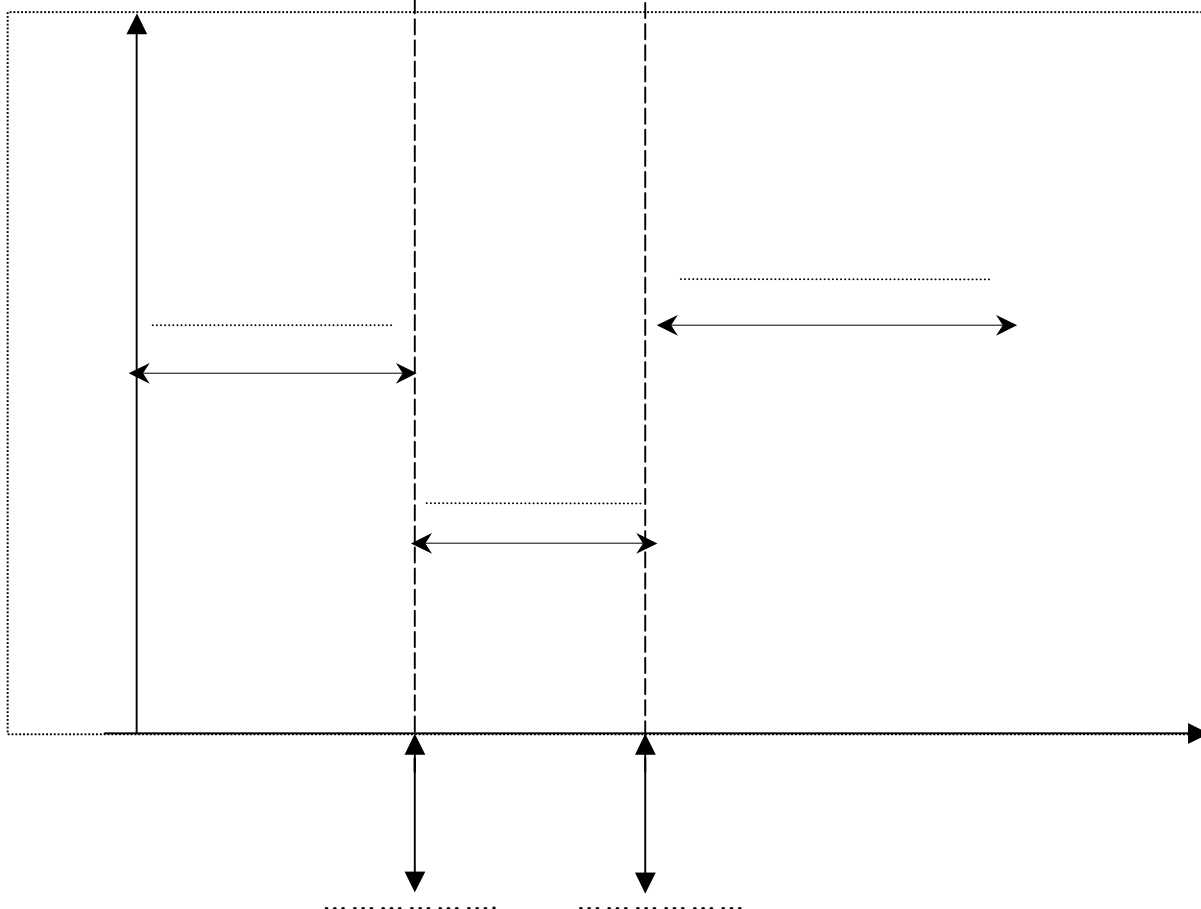
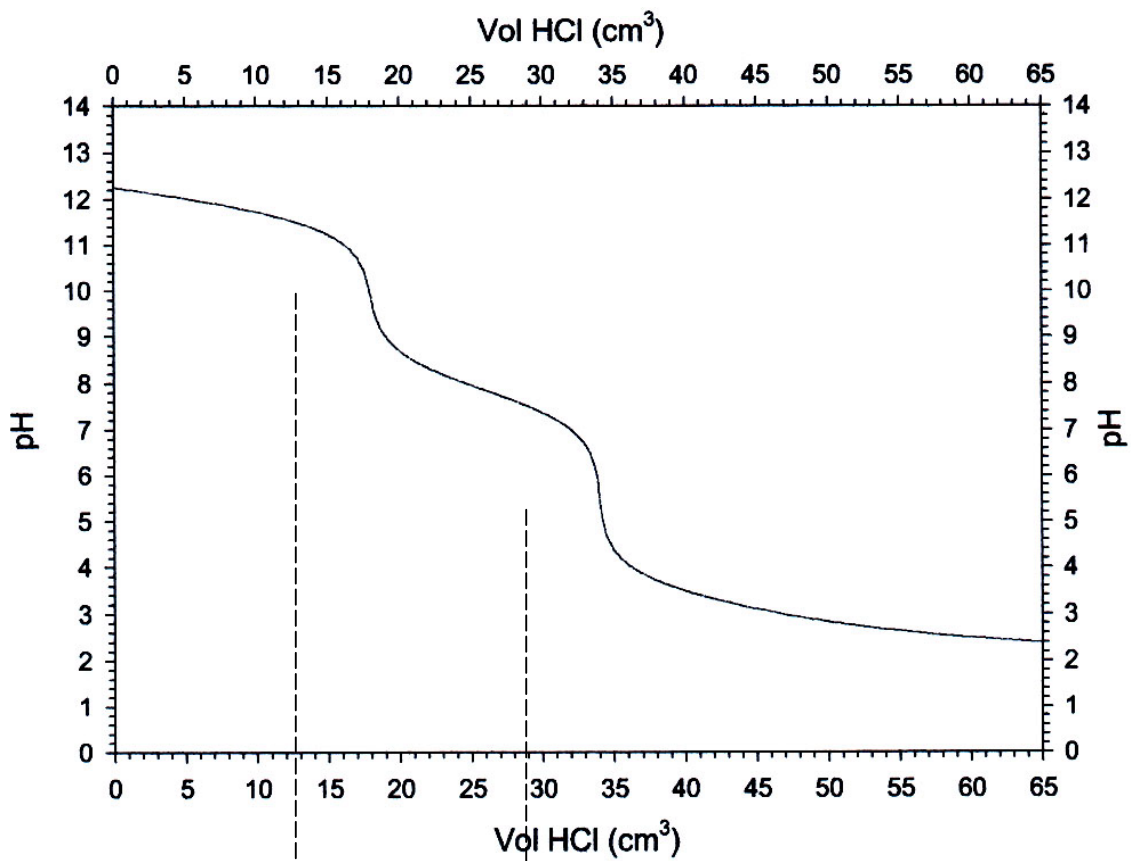
En utilisant les formules simplifiées données ci-dessus (B, ...), écrire et équilibrer (pondérer) les équations des deux réactions qui se dérouleront successivement :

Question 2 (11 points)

La courbe de titrage figurant à la page suivante est obtenue en titrant 20,0 cm³ (mL) d'une solution aqueuse contenant à la fois de la nicotine, B, et de l'hydroxyde de sodium, NaOH, par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique, HCl, $c = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} (\text{mol L}^{-1})$).

Dans le tableau situé en dessous de la courbe de titrage, pour chacune des portions de la courbe repérées par des flèches, indiquer, sur les pointillés correspondants, l'(les) espèce(s) majoritaire(s) (excepté l'eau).

⁵ Inspiré d'un problème proposé par R. Müller, Cours de chimie analytique, 2^e candidature biologique, ULg



Question 3 (6 points)

Calculer la concentration en nicotine de la solution de départ.

Pour calculer, vous pouvez vous référer aux indications suivantes :

- 1^{er} point équivalent : neutralisation des OH^- du NaOH ainsi que de la 1^e fonction basique de la nicotine ;
- 2^e point équivalent : neutralisation de la deuxième fonction basique de la nicotine.

N.B. Pour les volumes, vous pouvez prendre des valeurs entières en cm^3 (mL)

Question 4 (4 points)

Sachant que la solution titrée a été obtenue à partir de 0,998 g d'un échantillon solide, calculer le pourcentage en masse de nicotine dans cet échantillon ?

La masse molaire moléculaire de la nicotine est de $162,26 \text{ g mol}^{-1}$

RÉPONSES AUX PROBLÈMES (2004)

PROBLÈME 1 (30 points) - CHIMIE GÉNÉRALE, STœCHIMÉTRIE, pH, RÉDOX⁶

A. (2 points) *Il ne s'agit-il pas d'une réaction d'oxydoréduction car aucun élément ne change de nombre d'oxydation.*

vi) (11 points)

iv) La quantité de matière (nombre de moles) d'acide chlorhydrique ajouté initialement aux coquilles est : $n(\text{HCl initial}) = 0,125 \text{ L} \times 0,1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} = 0,0125 \text{ mol}$

v) La quantité de matière (nombre de moles) d'acide chlorhydrique réagissant avec le carbonate de calcium est :

$$n(\text{HCl réagissant}) = \frac{7,0 \times 10^{-3} \text{ L} \times 9,85 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 250 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} = 3,45 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

vi) La quantité de matière (nombre de moles) de l'excès d'acide chlorhydrique ajouté aux coquilles est : $n(\text{HCl en excès}) = 0,0125 -$

$$\frac{7,0 \times 10^{-3} \text{ L} \times 9,85 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 250 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} = 9,05 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

vii) La quantité de matière de carbonate de calcium, CaCO_3 (s), contenue dans l'échantillon de coquilles est :

$$n(\text{CaCO}_3 \text{ (s)}) = \frac{n(\text{HCl réagissant})}{2} = \frac{3,45 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2} = 1,725 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

viii) La masse de carbonate de calcium contenue dans l'échantillon de coquilles est :

$$m(\text{CaCO}_3 \text{ (s)}) = 1,725 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 100,09 \text{ g mol}^{-1} = 0,173 \text{ g}$$

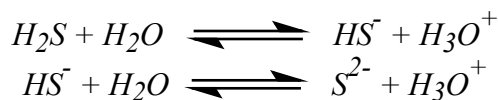
ix) Le pourcentage massique de carbonate de calcium dans les coquilles d'œufs est :

$$\frac{0,173 \text{ g}}{0,500 \text{ g}} \times 100 = 34,6 \%$$

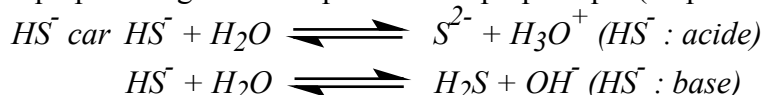
x) Cette méthode d'analyse implique comme hypothèse que *les coquilles ne contiennent pas d'autres substances réagissant avec l'acide chlorhydrique que CaCO_3*

vii) (6 points)

ii) Les deux équations d'ionisation successives du sulfure d'hydrogène en solution aqueuse sont :



iii) L'espèce qui peut réagir comme particule amphiprotique (amphotère, ampholyte) est :



⁶ Question A3 du Baccalauréat européen 2003

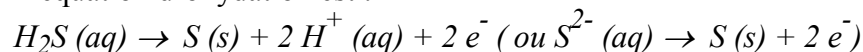
$$\text{iv) } pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c_{ac} \text{ avec } pK_a = -\log 8,91 \times 10^{-8} = 7,05$$

$$5,5 = \frac{7,05}{2} - \frac{1}{2} \log c_{ac} \text{ d'où } c_{ac} = 1,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

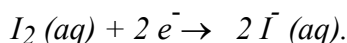
viii) (11 points)

1. Dans la réaction d'oxydoréduction entre H_2S (aq) et I_2 (aq),

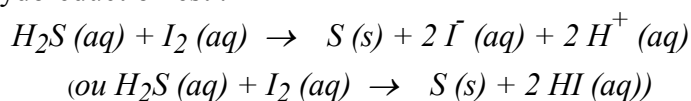
iv) La demi-équation d'oxydation est :



v) La demi-équation de réduction est:

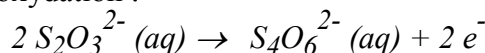


vi) La réaction d'oxydoréduction est :

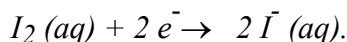


2. Dans la réaction entre le diiode, I_2 (aq) et les ions thiosulfate, $S_2O_3^{2-}$ (aq),

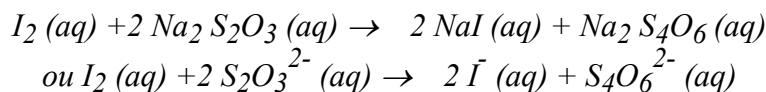
vi) La demi-équation d'oxydation :



vii) La demi-équation de réduction :



viii) L'équation globale de la réaction d'oxydoréduction est :



3. La concentration molaire en sulfure d'hydrogène de l'échantillon d'eaux usées est :

$$n(I_2 \text{ initial}) = 5,00 \times 10^{-2} \text{ L} \times 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(S_2O_3^{2-} \text{ utilisé}) = 1,50 \times 10^{-2} \text{ L} \times 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(I_2 \text{ excès}) = \frac{1,50 \times 10^{-3}}{2} = 7,50 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(I_2 \text{ consommé dans la réaction avec } H_2S) = 2,50 \times 10^{-3} - 7,50 \times 10^{-4} = 1,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Concentration en sulfure d'hydrogène de l'échantillon d'eaux usées =

$$\frac{1,75 \times 10^{-3} \text{ mol}}{5,00 \times 10^{-2} \text{ L}} = 0,0350 \text{ mol L}^{-1}$$

PROBLÈME 2 (25 points) - CHIMIE GÉNÉRALE, STÉCHIOMÉTRIE, pH, ÉQUILIBRES⁸

1. (15 points) a) Le caractère acido-basique de l'eau de pluie est :

	<i>acide</i>	
--	--------------	--

L'équation (1) indique la formation d'ions H_3O^+ (aq) rendant le milieu acide

b) Lorsque des micro-organismes enrichissent cette eau de pluie en CO_2 , le pH de cette eau de pluie

	<i>diminue</i>	
--	----------------	--

D'après l'équation (1), si la concentration en CO_2 (aq) augmente, la concentration en ions H_3O^+ (aq) doit aussi augmenter et le pH doit diminuer.

c) On peut écrire que $[HCO_3^- (aq)] = [H_3O^+ (aq)]$ dans cette solution

parce qu'on peut considérer que tous les ions proviennent de l'équation (1) (H_2O et $HCO_3^- (aq)$) sont des acides beaucoup plus faibles que $CO_2 (aq)$)

d) Dans $1,0 \text{ cm}^3$ (mL) d'eau de pluie, la quantité de matière (nombre de moles)

xii) d'ions hydrogénocarbonate : $n (HCO_3^- (aq))$ est

$$[HCO_3^- (aq)] = [H_3O^+ (aq)] = 1 \times 10^{-5,4} \text{ mol L}^{-1} \text{ d'où } n (HCO_3^- (aq)) \\ = 1 \times 10^{-5,4} \text{ mol L}^{-1} \times 1 \times 10^{-3} \text{ L} = 1 \times 10^{-8,4} = 3,95 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+ (aq)] [HCO_3^- (aq)]}{[CO_2 (aq)]} = \frac{1 \times 10^{-5,4} \times 1 \times 10^{-5,4}}{[CO_2 (aq)]} = 4,5 \times 10^{-7}$$

xiii) de dioxyde de carbone en solution : $n (CO_2 (aq))$

D'après l'expression de la constante d'acidité du couple $H_2O, CO_2 / HCO_3^-$ et l.c, on a :

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+ (aq)] [HCO_3^- (aq)]}{[CO_2 (aq)]} = \frac{1 \times 10^{-5,4} \times 1 \times 10^{-5,4}}{[CO_2 (aq)]} = 4,5 \times 10^{-7}$$

$$\text{d'où } [CO_2 (aq)] = 3,52 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{et } n (CO_2 (aq)) = 3,52 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \times 10^{-3} \text{ L} = 3,52 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

xiv) de dioxyde de carbone CO_2 (g) qui s'est dissoute : $n (CO_2 (\text{total}))$.

$$n (CO_2 (\text{total})) = 3,98 \times 10^{-9} + 3,52 \times 10^{-8} = 3,918 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

⁸ Inspiré d'un problème de l'ouvrage de J.F. LE MARÉCHAL, Chimie Terminale S, Paris, Hatier, Micromega, p. 145, 2002 ; le texte entre guillemets vient d'un article de Sciences et Avenir, Juillet 1999

xviii) (10 points)

xii) La concentration en ions carbonate, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, dans la solution, **avant** l'addition de carbonate de calcium est :

Zéro si l'on se réfère à l'équation (1).

$$\text{Selon l'équation (2) : } K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})][\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]} = 4,6 \times 10^3$$

et, en tenant compte des résultats de 1. d) i)

$$[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})] \cdot 4,6 \times 10^3} = \frac{(1 \times 10^{-5,4})^2}{3,52 \times 10^{-5} \times 4,6 \times 10^3} = 4,69 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

xiii) Comparer le rapport $\frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}$ à pH = 5,4 et à pH = 6,4 et discuter.

$$\text{On a } K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \text{ d'où, } \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} \quad (4)$$

$$\text{A pH} = 5,4, \text{ la relation (4) donne } \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]} = \frac{1 \times 10^{-5,4}}{4,5 \times 10^{-7}} \quad (5)$$

$$\text{A pH} = 6,4, \text{ la relation (4) donne } \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]} = \frac{1 \times 10^{-6,4}}{4,5 \times 10^{-7}} \quad (6)$$

En comparant les valeurs données par les relations (5) et (6), on voit que le rapport

$$\frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]} \text{ diminue d'un facteur 10 quand le pH passe de 5,4 à 6,4.}$$

L'équilibre (2) montre que si la concentration $[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$ augmente par adjonction de CaCO_3 , on doit avoir une augmentation de la concentration $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]$ et une diminution de la concentration $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ d'où une diminution du rapport (4).

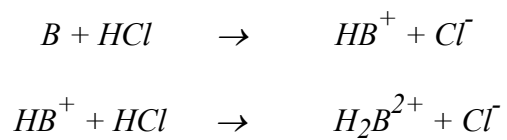
Ou encore :

L'ajout de CaCO_3 , augmente la concentration $[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$ (de peu car CaCO_3 est peu soluble) ;
or $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ est une base ($\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$) ; il y a donc augmentation du pH et par conséquent, diminution du rapport (4)

PROBLÈME 3 (25 points) – pH⁹

Question 1 (4 points)

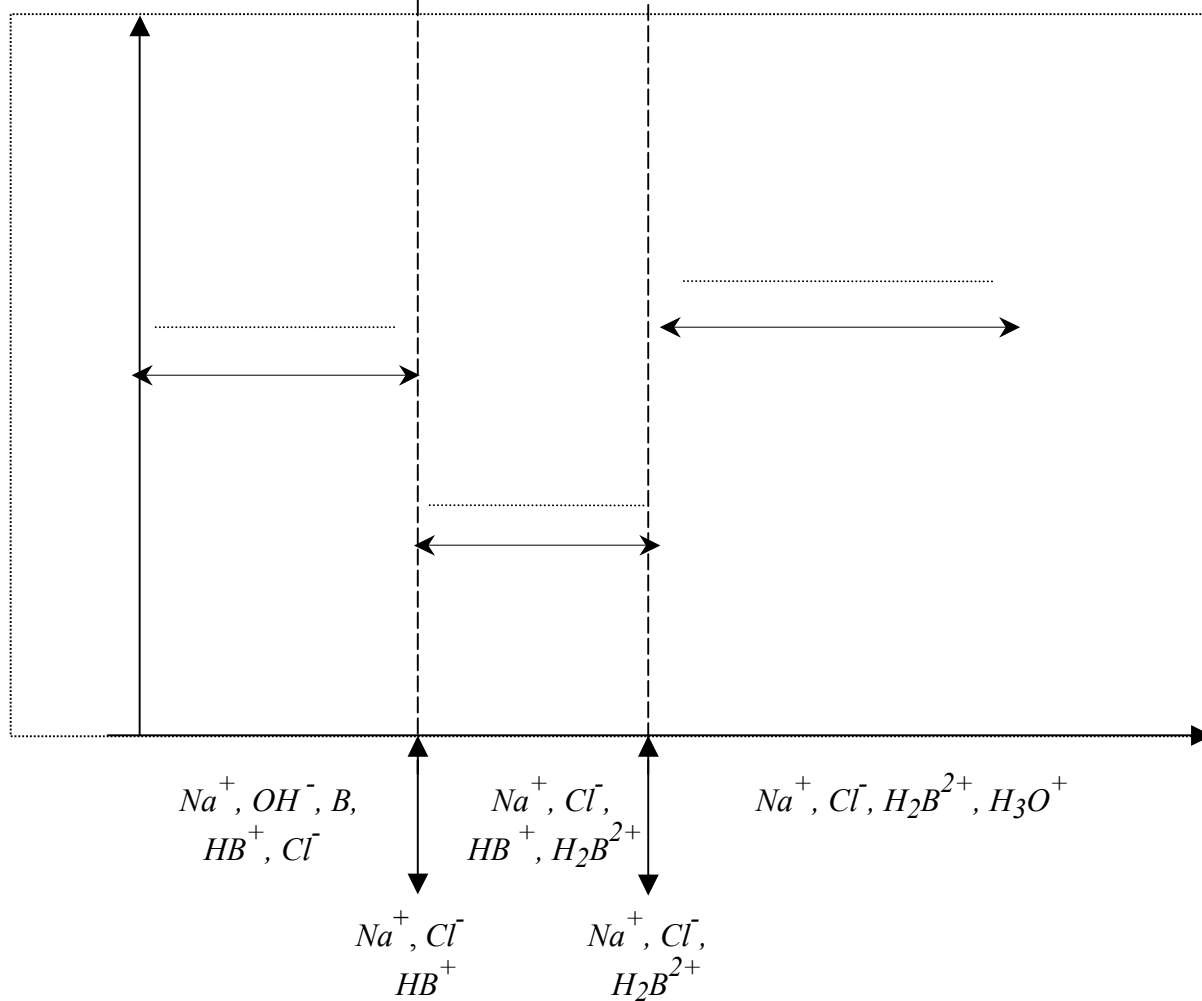
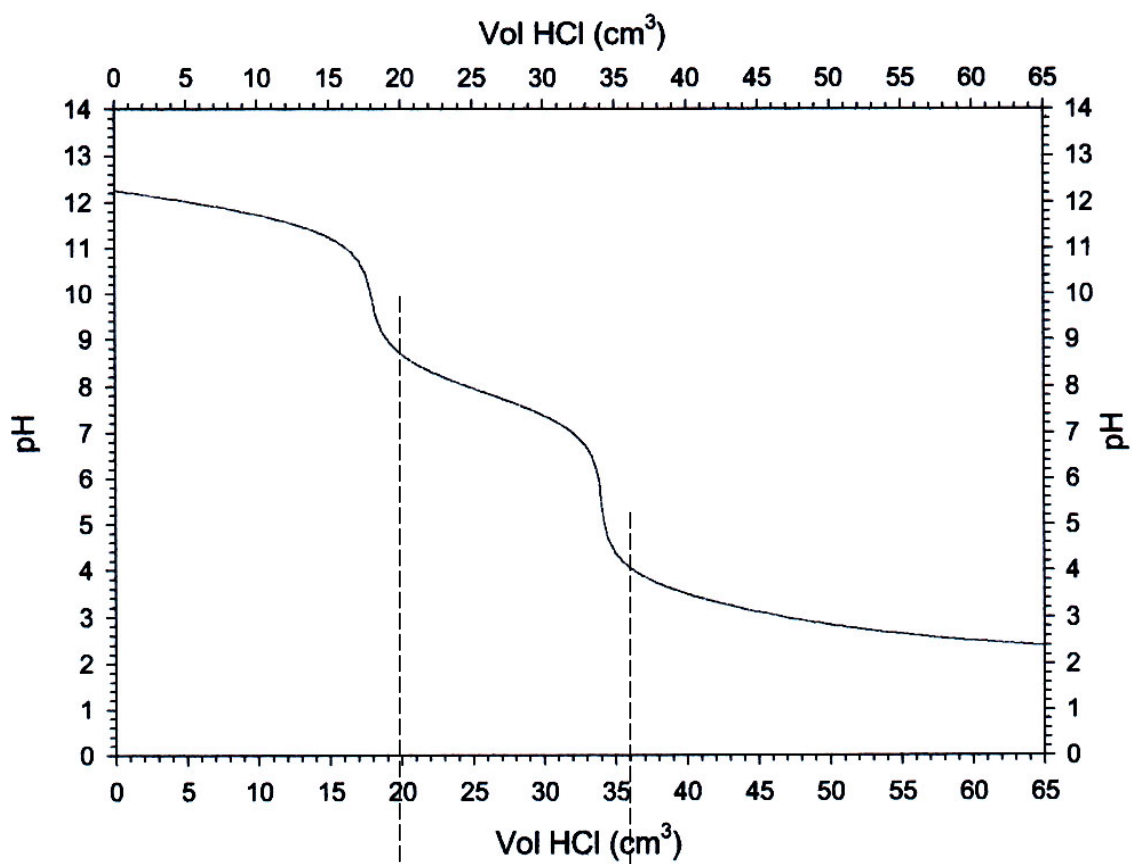
Les équations des deux réactions qui se déroulent successivement lors du titrage de la nicotine par le chlorure d'hydrogène, HCl, sont :



Question 2 (11 points)

Dans le tableau situé en dessous de la courbe de titrage, les espèces majoritaires (excepté l'eau) sont :

⁹ Inspiré d'un problème proposé par R. Müller, Cours de chimie analytique, 2^e candidature biologie, ULg
A.C.Lg. Olympiade francophone de chimie 2004 - problèmes - 14



Question 3 (6 points)

La concentration en nicotine de la solution de départ est calculée comme suit :

Pour la réaction $HB^+ + HCl \rightarrow H_2B^{2+} + Cl^-$, on consomme $34 - 18 = 16 \text{ cm}^3$ de la solution aqueuse de HCl, $c = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Soit $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \times 0,016 \text{ dm}^3 = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de HCl.

On a donc $3,2 \times 10^{-4}$ de B dans $20,0 \text{ cm}^3$ de la solution initiale d'où :

$$[B] = \frac{3,2 \times 10^{-4} \text{ mol}}{2,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3} = 0,016 \text{ mol dm}^{-3}$$

Question 4 (4 points)

Le pourcentage en masse de nicotine dans cet échantillon est :

Masse de nicotine trouvée par analyse : $162,26 \text{ g mol}^{-1} \times 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,05192 \text{ g}$

Pourcentage de nicotine dans l'échantillon : $\frac{0,05192 \text{ g}}{0,998 \text{ g}} \times 100 = 5,2 \%$



A.C.Lg

Logo of the organizing institution



N° d'inscription :

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2005¹ PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

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.

Nous vous félicitons aussi d'avoir réussi la première épreuve, ce qui vous permet, aujourd'hui, d'aborder l'épreuve "**Problèmes**".

Vous trouverez ci-après **4 questions**. **Les matières sur lesquelles portent ces questions sont : la chimie générale, la stœchiométrie, le pH, l'oxydoréduction et la chimie organique.**

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

Répondez à chacun des problèmes sur la feuille où figure l'énoncé. **Indiquez clairement votre raisonnement et vos calculs**. La dernière feuille est une feuille de brouillon qui ne sera pas prise en considération pour l'évaluation.

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

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

1. un test de motivation : du 23/02/2005 au 23/03/2005
2. une semaine de formation :
 - a. à l'Université de Liège et dans les labos de l'IST – Haute Ecole de la ville de Liège
 - b. du 4 au 8 avril 2005 (2^{ème} semaine des vacances de Pâques)
3. un examen théorique :
 - a. à l'Université de Liège
 - b. le mercredi 13 avril 2005 de 14 à 17 H

A l'issue de cette sélection, les DEUX ELEVES FRANCOPHONES EN ROUTE POUR LA 37^{ème} OLYMPIADE INTERNATIONALE DE CHIMIE seront connus.

Cette épreuve se déroule cette année à Taipei (Taiwan) du 16 au 25 juillet prochain

Pour ces deux étudiants, une préparation particulière est programmée dans les environs des 11, 12 et 13 juillet. Ces deux étudiants s'engageront formellement à participer à l'ensemble de la formation et au séjour à Taïwan.

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

Les organisateurs de l'Olympiade Francophone de Chimie.

¹ Avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon-Rupel ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; Fedichem Wallonie ; Fedichem Bruxelles; le Fonds de Formation Employés de l'Industrie chimique ; Belgochlor ; Belgian Shell ; la Société Royale de Chimie, l'Association des Scientifiques sortis de l'Université libre de Bruxelles (AScBr), l'Association des Chimistes sortis de l'Université catholique de Louvain (ACL) et le Centre de Didactique des Sciences de l'Université de Mons-Hainaut.


Groupe Transition1998 TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

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

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

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

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

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

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

Formules simplifiées de pH :

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

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

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

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

Barème	PROBLÈME 1 (30 points) - pH, STÉCHIOMÉTRIE
	<p>L'acide benzoïque²</p> <p>Utilisé dans les boissons de type soda, l'acide benzoïque, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, est un conservateur alimentaire codé E210. C'est un solide blanc, d'aspect soyeux, de masse molaire $122,13 \text{ g mol}^{-1}$; il est peu soluble dans l'eau ; sa solubilité à température ordinaire est de $3,4 \text{ g L}^{-1}$ à 25°C. Le benzoate de sodium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$, est un solide ionique de masse molaire $144,11 \text{ g mol}^{-1}$, très soluble dans l'eau ; sa solubilité est d'environ 625 g L^{-1} à une température ambiante de 25°C. L'acide benzoïque et l'ion benzoate constituent un couple acide-base dont le $\text{p}K_a$ est de 4,2.</p> <p>1. On prépare 500,0 mL d'une solution S_1 en dissolvant dans l'eau 0,500 g d'acide benzoïque.</p> <p>a) Calculer la solubilité (en mol L^{-1}) de l'acide benzoïque. Tout l'acide benzoïque se dissout-il dans l'eau ?</p> <p>3</p> <p>b) Quelle est alors la concentration molaire en acide benzoïque de la solution S_1 ?</p> <p>3</p> <p>c) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.</p> <p>2</p> <p>d) Le pH de la solution S_1 est de 3,2. Sans recourir au calcul des valeurs des concentrations, quelle est la forme prédominante du couple acide benzoïque-ion benzoate dans cette solution ?</p> <p>4</p> <p>e) A $\text{pH} = 3,2$, quelles sont les concentrations en acide benzoïque, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, et en ions benzoate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$?</p> <p>3</p> <p>f) A partir des valeurs trouvées en e), calculer les valeurs de la constante d'acidité K_a et du $\text{p}K_a$. Cette dernière valeur est-elle en accord avec celle fournie dans l'énoncé ci-dessus ?</p> <p>3</p>

² Cfr J.F. Le Maréchal et al., Chimie Terminale S, Paris, Hatier Micromega, p.124.



	<p>2. On prépare une autre solution S_2 en dissolvant 50,0 g de benzoate de sodium, $C_6H_5CO_2Na$ dans 400,0 mL (cm^3) d'eau. On y ajoute un peu d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) et on constate que le pH de la solution de benzoate de départ diminue et qu'il se forme un précipité. Le pH final est de 4,2.</p>
2	a) Quel est le pH de la solution S_2 de benzoate ?
2	b) Quelles sont les valeurs des concentrations $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ après addition de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ?
2	c) Ecrire l'équation de la réaction chimique responsable de la diminution du pH.
4	d) A $pH = 4,2$, quel est le rapport des concentrations en acide benzoïque et en ions benzoate?
2	En déduire la nature du précipité et interpréter la formation de ce dernier.

Barème	PROBLÈME 2 (25 points) - REDOX, STœCHIMÉTRIE
10	<p>On réalise une pile $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$. en utilisant 200 mL ($\text{cm}^3$) d'une solution de sulfate de zinc (II) de concentration $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, 200 mL d'une solution de nitrate d'argent (I) de concentration $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, une électrode de zinc et une électrode d'argent. L'électrode de zinc est une tige de masse 1,0 g dont la moitié plonge dans la solution de sulfate de zinc.</p> <p>a) Faire un schéma de la pile ainsi réalisée</p> <p>b) Noter :</p> <p>l'équation correspondant à la réaction d'oxydation :</p> <p>l'équation correspondant à la réaction de réduction :</p> <p>l'équation correspondant à la réaction globale de fonctionnement de la pile :</p> <p>c) Sur le schéma, noter le sens de déplacement des électrons</p> <p>d) Déterminer les concentrations des solutions en Ag^+ et en Zn^{2+} à la fin du fonctionnement de la pile. Considérer que la réaction est complète (quantitative).</p> <p>e) Déterminer les variations de masse des électrodes à la fin du fonctionnement de la pile.</p> <p>On donne les valeurs des potentiels standard des deux couples :</p> <p>$E^\circ \text{Ag}^+ / \text{Ag} : +0,80 \text{ V}$</p> <p>$E^\circ \text{Zn}^{2+} / \text{Zn} : -0,76 \text{ V}$</p>

Barème	PROBLÈME 3 (25 points) - CHIMIE GÉNÉRALE, STÉCHIOMÉTRIE³			
	<p>Le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée (H₂O₂) est un liquide incolore, fréquemment employé, en solution aqueuse, comme agent oxydant. Il sert en coiffure à la décoloration des cheveux et sert également d'agent bactéricide (antiseptique) ; c'est aussi un agent de blanchiment.</p> <p>Pour déterminer la concentration d'une solution aqueuse diluée de peroxyde d'hydrogène, on la titre par une solution aqueuse de permanganate de potassium, KMnO₄ (aq) en milieu acide. L'équation pondérée (équilibrée) de la réaction est :</p> $2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 5 \text{O}_2 (\text{g})$ <p>Au terme du titrage, la coloration violette due aux ions permanganate disparaît et la solution devient incolore.</p> <p>Le titrage</p> <p>On prélève 2,00 mL (cm³) de la solution initiale de peroxyde d'hydrogène que l'on dilue avec de l'eau désionisée jusqu'à un volume de 100,0 mL. On prélève ensuite 25 mL de la nouvelle solution obtenue et l'on y ajoute 10 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 6 mol L⁻¹, puis environ 100 mL d'eau désionisée.</p> <p>On titre cette solution par une solution de permanganate de potassium de concentration 1,00 x 10⁻² mol L⁻¹.</p> <p>L'équivalence est obtenue après l'addition de 18,7 mL de la solution de permanganate de potassium.</p> <p>N.B. On considère que la masse volumique des solutions est égale à celle de l'eau pure, soit 1,00 kg L⁻¹.</p> <p>a) Quel matériel faut-il utiliser pour prélever les 25,0 mL de la solution de peroxyde d'hydrogène à titrer ?</p> <p><i>Entourer la bonne réponse</i></p>			
2	Une pipette	Une burette graduée	Une éprouvette graduée	Un ballon jaugé
	<p>b) Quel instrument faut-il utiliser pour ajouter progressivement la solution aqueuse de permanganate de potassium ?</p> <p><i>Entourer la bonne réponse</i></p>			
2	Une pipette	Une burette graduée	Une éprouvette graduée	Un ballon jaugé
	<p>c) Quel instrument faut-il utiliser pour préparer les 100,0 mL de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène?</p> <p><i>Entourer la bonne réponse</i></p>			
2	Une pipette	Une burette graduée	Une éprouvette graduée	Un ballon jaugé

³ Inspiré de la question A3 du Baccalauréat européen 2004

2	d) Quel récipient convient le mieux pour réaliser le titrage si l'on doit agiter le mélange réactionnel à la main ? <i>Entourer la bonne réponse</i>			
	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Un becher ou vase de Berlin</td> <td>Un erlenmeyer ou flacon conique</td> <td>Une éprouvette graduée</td> <td>Un ballon jaugé</td> </tr> </table>	Un becher ou vase de Berlin	Un erlenmeyer ou flacon conique	Une éprouvette graduée
Un becher ou vase de Berlin	Un erlenmeyer ou flacon conique	Une éprouvette graduée	Un ballon jaugé	
2	e) Pourquoi n'ajoute-t-on pas d'indicateur coloré dans ce titrage ?			
1	f) Pourquoi peut-on se permettre d'ajouter environ 100 mL d'eau à la solution diluée de peroxyde d'hydrogène avant de commencer le titrage?			
4	g) Calculer la concentration de la solution de peroxyde d'hydrogène de départ.			
2	h) Calculer la masse de peroxyde d'hydrogène contenue dans 100 g de la solution initiale?			
1	i) Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique à la solution avant son titrage?			
2	<p>A température ambiante et sous la pression atmosphérique normale, l'eau oxygénée se décompose lentement selon l'équation (non pondérée) (non équilibrée) :</p> $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{O}_2 (\text{g})$ <p>j) Pondérer (équilibrer) l'équation ci-dessus.</p>			

3	<p>En pharmacie, on vend de l'eau oxygénée en solution diluée stabilisée par de faibles additions de produits comme l'acide borique. Cette solution est couramment appelée eau oxygénée à 10 volumes, ce qui signifie que 1,0 litre de solution est capable de dégager 10,0 litres de gaz dioxygène dans les conditions normales de température et de pression (0 °C, 101 375 Pa)</p> <p>k) Calculer le volume dégagé par 1,0 litre d'une solution renfermant 3,00 g de peroxyde d'hydrogène par 100 g de solution dans les conditions normales de température et de pression (0 °C, 101 375 Pa)</p>
2	<p>l) Comment désignerait-on la concentration de la solution k) en pharmacie ?</p>

Barème

PROBLÈME 4 (20 points) - CHIMIE ORGANIQUE
Les composés cycliques et polycycliques

Les hydrocarbures saturés à chaîne ouverte ont pour formule moléculaire C_nH_{2n+2} où n représente le nombre d'atomes de carbone. Ainsi l'hexane normal a C_6H_{14} pour formule moléculaire.

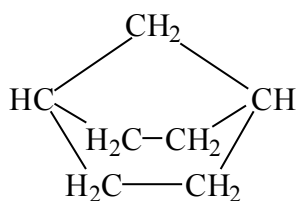
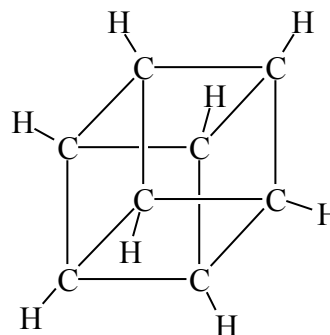
Lorsque la chaîne hydrocarbonée forme un cycle, chaque fermeture de ce cycle utilise deux liaisons d'atomes de carbone – liaisons qui ne sont donc plus disponibles pour fixer deux atomes d'hydrogène. Ainsi, le cyclohexane, qui possède un cycle, a pour formule moléculaire C_6H_{12} .

On peut démontrer que, chez un hydrocarbure saturé de formule C_nH_m , le nombre de cycles est donné par

$$\text{nombre de cycles} = \frac{(2n+2)-m}{2}$$

Question:

Appliquez les considérations ci-dessus à la détermination du nombre de cycles du norbornane d'une part, et du cubane d'autre part.


 Norbornane
(1)

 Cubane
(2)

Réponses :

4

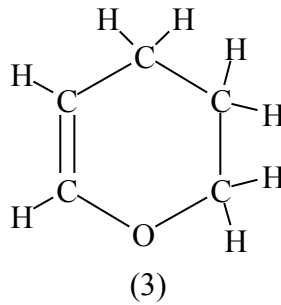
Nombre de cycles du norbornane :

4

Nombre de cycles du cubane :

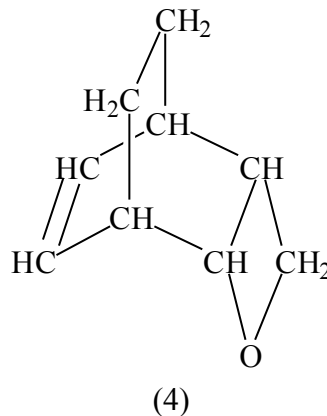
Barème

Pour déterminer le nombre de cycles d'une molécule plus complexe, par exemple possédant des fonctions ou des insaturations, il faut déterminer le nombre de cycle de l'hydrocarbure saturé qui lui sert d'archétype. Ainsi, tout comme le cyclohexane qui est son archétype, la molécule représentée ci-dessous possède un seul cycle.



Question :

Combien de cycles comporte la molécule ci-après :



Réponse :

4

La molécule (4) contient-elle des carbones asymétriques?

8 **Entourer la bonne réponse :** oui non

Si oui, combien et les identifier sur la molécule :



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2005¹

par , M. HUSQUINET-PETIT, R. CAHAY, A. CORNELIS, A. DEMONCEAU, J. FURNEMONT, Cl. HOUSIER, R. HULS, G. KROONEN-JENNES, L. MERCINY, R. MOUTON-LEJEUNE.

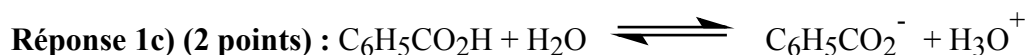
DEUXIÈME ÉPREUVE – REPONSES AUX PROBLÈMES

PROBLEME 1 (30 points)

L'acide benzoïque

Réponse 1a) (3 points) : $S(C_6H_5CO_2H) = 3,4 \text{ g L}^{-1} = (3,4 \text{ g/L}) / (122,13 \text{ g/mol}) = 0,0278 \text{ mol/L}$; on peut donc dissoudre 1,7 g dans 500,0 mL. Comme il n'y en a que 0,500 g, tout l'acide benzoïque se dissout dans l'eau.

Réponse 1b) (3 points) : $n(C_6H_5CO_2H) = \frac{0,500 \text{ g}}{122,13 \text{ g mol}^{-1}} = 4,094 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $c(C_6H_5CO_2H) = \frac{0,004093 \text{ mol}}{0,5000 \text{ L}} = 8,19 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$



Réponse 1d) (4 points) : A $\text{pH} = 3,2$, $[H_3O^+] = [C_6H_5CO_2^-] = 10^{-3,2} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
Or, $K_a = \frac{[H_3O^+] \times [C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5CO_2H]}$ d'où $\frac{[C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5CO_2H]} = \frac{[K_a]}{[H_3O^+]} = \frac{[10^{-4,2}]}{[10^{-3,2}]} = 0,1$

La forme prépondérante est l'acide benzoïque.

Réponse 1e) (3 points) : A $\text{pH} = 3,2$, $[H_3O^+] = [C_6H_5CO_2^-] = 10^{-3,2} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.
La concentration en acide benzoïque (restante) est donc : $8,19 \times 10^{-3} - 6,3 \times 10^{-4} = 7,56 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Réponse 1f) (3 points) :

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5CO_2H]} = \frac{6,3 \times 10^{-4} \times 6,3 \times 10^{-4}}{7,56 \times 10^{-3}} = 5,25 \times 10^{-5}$$

$\text{p}K_a = -\log 5,25 \times 10^{-5} = 4,28$, valeur proche de celle de l'énoncé (4,2).

¹ Avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon-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.

Réponse 2a) (2 points) : La solution S₂ est à 50 g / 400 mL, soit 125 g/L de benzoate de sodium. Sa concentration molaire vaut donc : $\frac{125 \text{ g L}^{-1}}{144,11 \text{ g mol}^{-1}} = 0,867 \text{ mol L}^{-1}$.

Comme il s'agit d'une base faible (sel d'un acide faible et d'une base forte), son pH se calcule par la formule reprise dans les formules simplifiées de pH :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_{\text{base}} \\ &= 7 + 1/2 [4,2 + \log(0,867)] = 9,07 \end{aligned}$$

Réponse 2b) (2 points) : Après addition de chlorure d'hydrogène, le pH atteint étant de 4,2, les concentrations en $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ valent :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-4,2} = 10^{-9,8} = 1,585 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Réponse 2c) (2 points) : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

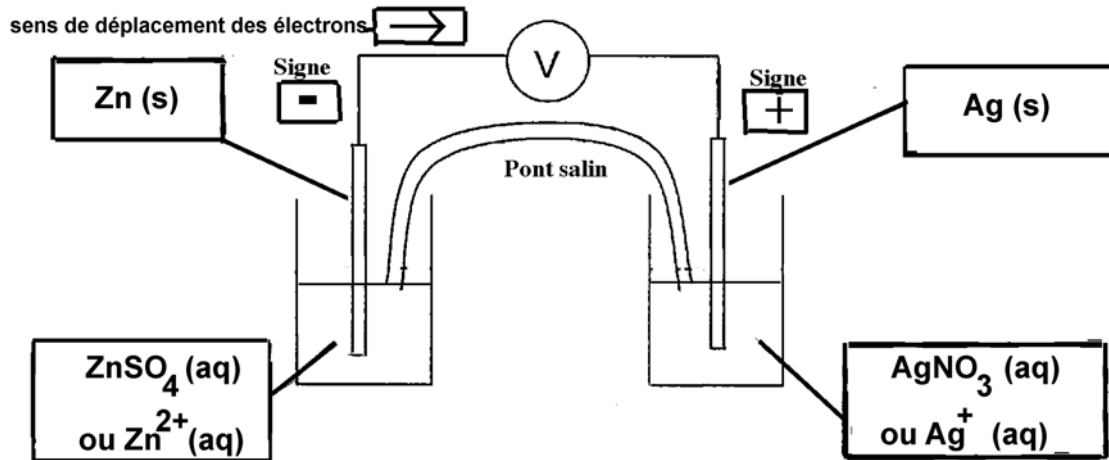
Réponse 2d) (4 points) : Le pH atteint étant égal au pK_a du couple acide/base, les concentrations en base conjuguée, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$, et en acide conjugué, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, sont donc égales et $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] = 1$.

(2 points) Le précipité observé est de l'acide benzoïque car sa solubilité est très inférieure à celle du benzoate de sodium (3,4 g/L au lieu de 625 g/L).

PROBLEME 2 (25 points)

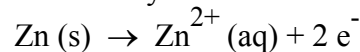
Rédox, Stoechiométrie

a) (10 points)

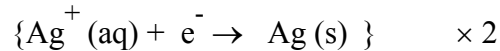


b) (3x2 points)

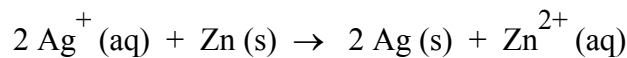
Equation correspondant à la réaction d'oxydation :



Equation correspondant à la réaction de réduction :



Equation correspondant à la réaction globale de fonctionnement de la pile :

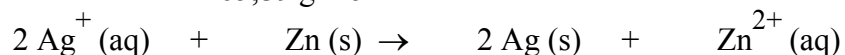


c) (2 points)

Le sens de déplacement des électrons (du zinc vers l'argent) est indiqué sur le schéma.

d) (4 points) Concentrations des solutions en ions Ag^{+} et en Zn^{2+} à la fin du fonctionnement de la pile en considérant que la réaction est complète (quantitative).

La quantité de matière de zinc est de $\frac{0,5 \text{ g}}{65,39 \text{ g mol}^{-1}} = 7,65 \times 10^{-3} \text{ mol}$



n au départ : $0,10 \text{ mol L}^{-1} \times 0,2 \text{ L} = 0,020 \text{ mol}$ $7,65 \times 10^{-3} \text{ mol}$ électrode $0,10 \text{ mol L}^{-1} \times 0,2 \text{ L} = 0,020 \text{ mol}$

n à la fin : $0,020 - 2 \times 7,65 \times 10^{-3} \text{ mol} \cong 0$ $0,020 + 7,65 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,02765 \text{ mol}$

$c = n/V$ $0,0235 \text{ mol L}^{-1}$ $0,138 \text{ mol L}^{-1}$

e) (3 points) Variation de masse des électrodes à la fin du fonctionnement de la pile.

Zinc : on considère que la moitié du zinc plongeant dans la solution est transformée en ions $\text{Zn}^{2+} (\text{aq})$; la diminution de masse de l'électrode de zinc est : $\Delta m = 0,5 \text{ g}$

Argent : il se forme $2 \times 7,65 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'argent ; l'augmentation de la masse de l'électrode est : $\Delta m = 2 \times 7,65 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 107,87 \text{ g mol}^{-1} = 1,65 \text{ g}$

PROBLEME 3 (25 points)

Chimie générale, Stoechiométrie

Réponse a) (2 points) : une pipette

Réponse b) (2 points) : une burette graduée

Réponse c) (2 points) : un ballon jaugé

Réponse d) (2 points) : un erlenmeyer ou flacon côneique

Réponse e) (2 points) : la solution de permanganate de potassium, fortement colorée en violet, se décolore lorsqu'elle est réduite en sel manganoux Mn^{2+} . Le terme sera donc aisément détecté par l'apparition de la coloration violette lorsqu'un léger excès de solution de permanganate est ajouté.

Réponse f) (1 point) : l'addition des 100 mL d'eau ne modifie pas la quantité de peroxyde d'hydrogène à doser présente dans l'erlenmeyer.

Réponse g) (4 points) : Dans une prise d'essai de 25 mL, on a:
 $n(MnO_4^-) = 18,7 \times 10^{-3} L \times 1,00 \times 10^{-2} mol L^{-1} = 1,87 \times 10^{-4} mol$

$n(H_2O_2) = 5/2 \times 1,87 \times 10^{-4} = 4,675 \times 10^{-4} mol$

Dans 100 mL, on a $4,675 \times 10^{-4} \times 4 = 1,87 \times 10^{-3} mol$

Comme on a obtenu ces 100 mL en amenant à 1 L 2,00 mL de la solution initiale, 1 L de cette solution contient : $1,87 \times 10^{-3} \times 50 = 0,935 mol$.

La concentration de la solution à titrer est donc de $0,935 mol L^{-1}$.

Compte tenu de la stoechiométrie de la réaction de titrage donnée dans l'énoncé, le calcul de la concentration de la solution diluée de peroxyde d'hydrogène peut aussi se faire sur base de la relation :

$$V_{H_2O_2} \times 2 \times C_{H_2O_2} = V_{KMnO_4} \times 5 \times C_{KMnO_4}$$
$$25 \times 2 \times C_{H_2O_2} = 18,7 \times 5 \times 0,01$$

d'où

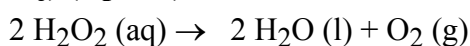
$$C_{H_2O_2} = 0,0187 mol/L$$

Pour préparer cette solution destinée au titrage, on a dilué 50 fois la solution concentrée. La concentration de cette dernière vaut donc : $0,935 mol/L$.

Réponse h) (2 points) : Dans 100 mL (ou 1/10 L) de la solution initiale d'eau oxygénée, il y a $0,935/10 = 0,0935 mol$ de H_2O_2 (masse molaire = 34,02 g/mol), soit $0,0935 \times 34,02 = 3,18 g$.

Réponse i) (1 point) : D'après la réaction de titrage donnée dans l'énoncé, le milieu doit être acide (présence de protons H^+ (aq)).

Réponse j) (2 point) :



Réponse k) (3 point) : Dans 1 litre de solution de peroxyde d'hydrogène à 3 g %, il y a 30 g ou $30/34,02 = 0,882$ mol de H_2O_2 . D'après la réaction équilibrée en j), 2 moles de H_2O_2 dégagent 1 mol de dioxygène. Le nombre de mol de dioxygène dégagées vaudra donc 0,441 ce qui correspond à un volume de $0,441 \times 22,4 = 9,88$ (environ 10 L) puisque, dans les conditions normales de température et de pression, une mole d'un gaz parfait occupe un volume de 22,4 litres. Le calcul peut aussi se faire à partir de la relation $PV = n RT$.

Réponse l) (2 point) : La solution k serait appelée "eau oxygénée à 10 volumes" puisque 1 litre de cette solution se décompose en libérant 10 L de dioxygène.

PROBLEME 4 (20 points)

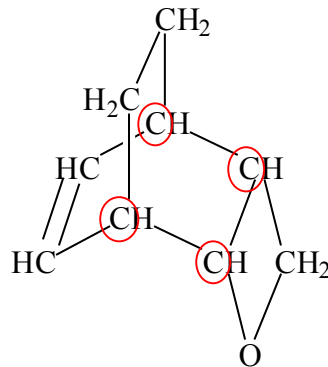
Chimie Organique

Réponse 4-1 (4 points) : Le norbornane contient 7 atomes de carbone et 12 atomes d'hydrogène (C_7H_{12}). D'après la formule définissant le nombre de cycles qu'il contient, on obtient : $[(2 \times 7 + 2) - 12] / 2 = 2$

Réponse 4-2 (4 points) : Le cubane contient 8 atomes de carbone et 8 atomes d'hydrogène (C_8H_8). D'après la formule définissant le nombre de cycles qu'il contient, on obtient : $[(2 \times 8 + 2) - 8] / 2 = 5$. Attention, le nombre de cycles ne correspond pas au nombre de faces du cube (6) mais au nombre de liaisons qu'il faut rompre pour former une chaîne ouverte.

Réponse 4-3 (4 points) : L'hydrocarbure saturé qui sert d'archétype à la molécule 4 contient 9 atomes de carbone et 14 atomes d'hydrogène (2 en plus que la molécule 4 puisque celle-ci contient une double liaison). Il faut aussi remplacer l'oxygène par un groupe CH_2 , le nombre d'atome de carbone passant alors à 10 et celui de l'hydrogène à 16. D'après la formule définissant le nombre de cycles qu'elle contient, on obtient :
 $[(2 \times 9 + 2) - 14] / 2 = 3$ ou $[(2 \times 10 + 2) - 16] / 2 = 3$.

Réponse 4-4 (8 points) : La molécule 4 contient bien des carbones asymétriques. Ils sont au nombre de 4 et sont entourés sur la formule.





A.C.Lg

Logo of UCB



Fonds de Formation
Employés
Industrie Chimique



PRAYON



N° d'inscription :

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2006¹ PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

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.

Nous vous félicitons aussi d'avoir réussi la première épreuve, ce qui vous permet, aujourd'hui, d'aborder l'épreuve "**Problèmes**".

Vous trouverez ci-après **4 questions**. Les matières sur lesquelles portent ces questions sont : la chimie générale, la stœchiométrie, le pH, l'oxydoréduction et la chimie organique.

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

Répondez à chacun des problèmes sur la feuille où figure l'énoncé. **Indiquez clairement votre raisonnement et vos calculs**. La dernière feuille est une feuille de brouillon qui ne sera pas prise en considération pour l'évaluation.

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

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

Cette sélection comporte différentes étapes :

1. *Vous recevrez vers le 10 mars, un syllabus de motivation, portant sur des matières sélectionnées*
2. *une semaine de formation :*
 - a. *à l'Université de Liège et dans les labos de l'IST – Haute Ecole de la ville de Liège*
 - b. *du 3 au 7 avril 2006 (2^{ème} semaine des vacances de Pâques)*
 - i. *le lundi 7 avril : test sur le syllabus de motivation*
 - ii. *le vendredi 7 avril : test de laboratoire*
3. *un examen théorique :*
 - a. *à l'Université de Liège*
 - b. *le mercredi 19 avril 2006 de 14 à 17 H*

A l'issue de cette sélection, les DEUX ELEVES FRANCOPHONES EN ROUTE POUR LA 38^{EME} OLYMPIADE INTERNATIONALE DE CHIMIE seront connus.

Cette épreuve se déroule cette année en Corée du Sud du 2 au 11 juillet prochain.

Pour ces deux étudiants, une préparation particulière est programmée à la fin du mois de juin.

Ces deux étudiants s'engageront formellement à participer à l'ensemble de la formation et au séjour en Corée.

Nous espérons bien sûr vous revoir à Liège et en Corée.

Les organisateurs de l'Olympiade Francophone de Chimie.

¹ Avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; Fedichem Wallonie ; Fedichem Bruxelles ; le Fonds de Formation Employés de l'Industrie chimique ; Belgochlor ; Belgian Shell ; la Société Royale de Chimie, l'Association des Scientifiques sortis de l'Université libre de Bruxelles (AScBr), l'Association des Chimistes sortis de l'Université catholique de Louvain (ACL) et le Centre de Didactique des Sciences de l'Université de Mons-Hainaut.


Groupe Transition1998 TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1																		18					
I a																		VIII					
																		a					
masse atomique relative A_r																							
																		X élément					
																		Z					
																		13 14 15 16 17					
																		III a IV a V a VI a VII a					
																		2					
																		4,00					
1,01	H	2																10,81	12,01	14,01	16,00	19,00	20,18
1	I a	II a																B	C	N	O	F	Ne
6,94	Li	Be																5	6	7	8	9	10
22,99	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
11	12		III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII b			I b	II b	13	14	15	16	17	18					
39,10	K	Ca	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					
19	20		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
85,47	Rb	Sr	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					
37	38		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
132,91	Cs	Ba	(1)	174,97	178,49	180,95	183,9	186,21	190,21	192,22	195,08	196,97	200,59	204,38	207,21	208,98	*	*	*				
55	56	57-70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
*	*	(2)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				
Fr	Ra	89-102	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub											
87	88		103	104	105	106	107	108	109	110	111	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

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

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

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

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

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

Formules simplifiées de pH :

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

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

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

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

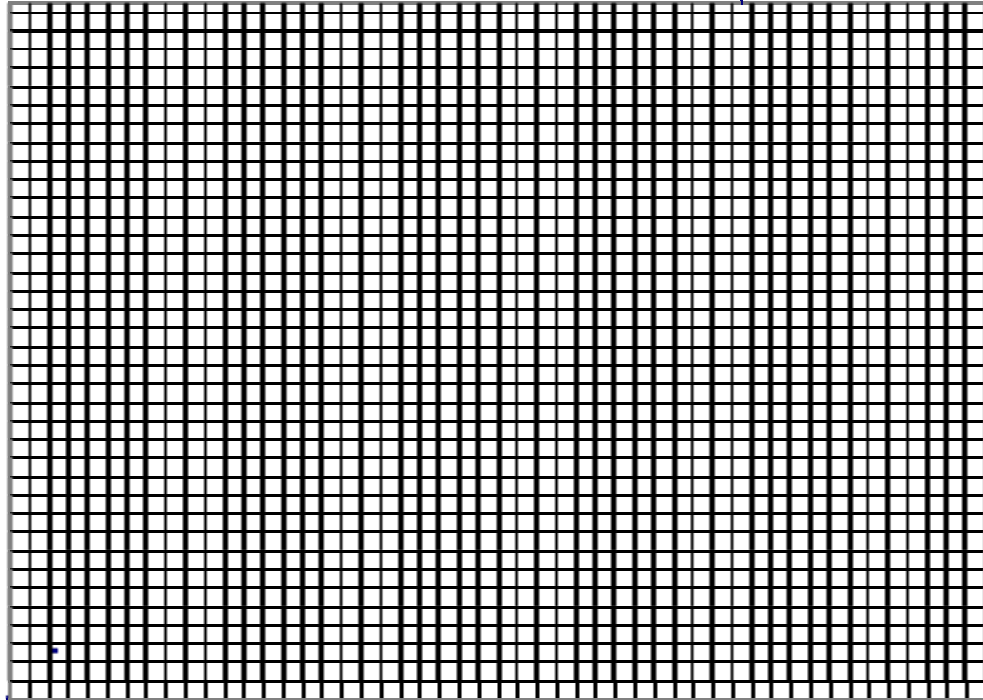
Barème	PROBLÈME 1 (25 points) - ACIDES - BASES, pH
4	<p style="text-align: center;">A PROPOS DE LA SOLUTION COMMERCIALE D'AMMONIAC²</p> <p>Une solution commerciale d'ammoniac peut être utilisée, après dilution, comme produit nettoyant (évier, lavabos...) ou comme produit détachant (moquette, tapis...).</p> <p>I. Une solution commerciale désignée par S_0.</p> <p>La solution aqueuse utilisée contient 20,0 % en masse d'ammoniac (NH_3) et sa masse volumique vaut $0,92 \text{ g cm}^{-3}$.</p> <p>Calculez la concentration molaire de la solution commerciale S_0.</p>
4	<p>II. Dilution de la solution commerciale</p> <p>On se propose de déterminer par titrage acido-basique la concentration molaire de la solution commerciale. Celle-ci étant très concentrée, une dilution est nécessaire.</p> <p>On dispose d'un exemplaire de chacun des récipients repris ci-dessous :</p> <ol style="list-style-type: none"> bechers : 50 mL, 100 mL, 250 mL ; erlenmeyers (flacons coniques) : 125 mL, 250 mL ; ballons ou fioles jaugé(e)s : 100 mL, 250 mL, 500 mL, 1000 mL ; pipettes jaugées : 10 mL, 25 mL ; éprouvette graduées: 10 mL, 25 mL, 50 mL. <p>Justifiez le choix du matériel à utiliser pour diluer 1000 fois la solution commerciale afin d'obtenir une solution notée S</p>
	<p>III. Titrage de la solution utilisée</p> <p>La solution S est titrée au moyen d'une solution aqueuse A de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) de concentration $c_A = 0,015 \text{ mol/L}$</p> <p>Dans 20,0 mL de la solution S, on verse progressivement la solution A et, après chaque ajout, on mesure le pH de la solution. Les résultats suivants sont obtenus :</p>

² Inspiré de DURUPHTY et al, Chimie, Collection Duruphty, p. 179, Paris, Hachette, 2000

	V_A (mL)	0	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0
	pH	10,6	10,3	10,0	9,8	9,5	9,2	9,0	8,7
	V_A (mL)	13,0	14,0	14,5	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0
	pH	8,2	7,3	4,4	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7
4	a) Faites un schéma avec légende du dispositif de titrage.								
1	b) Ecrivez et équilibrez (pondérez) l'équation de la réaction de titrage :								
1	c) Quelles sont les espèces présentes au terme du titrage ?								
2	Que valent leurs concentrations respectives ?								

- d) Tracez le graphe $\text{pH} = f(V_A)$ (indiquez clairement les échelles des axes ainsi que les légendes de ceux-ci) et déduisez-en la concentration c de la solution S puis celle de la solution S_0

4



Comparez la concentration obtenue pour la solution S_0 avec la valeur obtenue en I.

1

2	<p>e) Parmi les indicateurs colorés figurant ci-après, choisissez un indicateur qui pourrait être utilisé pour réaliser ce titrage et justifiez</p>	
2	<p>Quelle sera la couleur de l'indicateur avant et après le terme du titrage ?</p>	
	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	incolore < 8,2 > 10 rose
	thymolphtaléine	incolore < 9,4 > 10,6 bleu

Barème	PROBLÈME 2 (25 points) - REDOX, STÉCHIOMÉTRIE³ A PROPOS DE DIVERS COMPOSÉS DE L'AZOTE
	<p>Lorsqu'on ajoute une solution de nitrite de sodium (NaNO_2, $M = 69,00 \text{ g/mol}$) à une solution aqueuse de chlorure d'hydroxylammonium ($[\text{HONH}_3]^+ \text{Cl}^-$, $M = 69,50 \text{ g/mol}$), il se dégage un gaz incolore et inodore contenant notamment de l'azote et il se forme de l'eau et un sel. Pour déterminer la formule de ce gaz, on procède de la manière suivante. On ajoute une solution aqueuse contenant 0,560 g de nitrite de sodium à une solution aqueuse contenant 0,495 g de chlorure d'hydroxylammonium. Une fois la réaction terminée, on détermine la quantité de nitrite de sodium qui n'a pas réagi comme suit. On, ajoute au mélange réactionnel 20,0 mL d'une solution aqueuse de permanganate de potassium (KMnO_4) ($c = 0,0500 \text{ mol/L}$) qui est réduit en ions $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$. Après acidification et chauffage pour oxyder les ions nitrite, on titre l'excès de permanganate au moyen d'une solution d'oxalate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). On trouve qu'il reste 12,0 mL (valeur moyenne de plusieurs titrages) de la solution aqueuse de permanganate n'ayant pas réagi.</p>
	<p>1. Dans la réaction de titrage des ions nitrite par les ions permanganate,</p>
	<p>a) notez les nombres d'oxydation :</p>
1	- du manganèse dans l'ion permanganate :
1	- de l'azote dans l'ion nitrite :
	b) écrivez et équilibrez (pondérez) :
1	- l'équation ionique correspondant à la réaction d'oxydation :
1	- l'équation ionique correspondant à la réaction de réduction :
1	- l'équation ionique correspondant à la réaction globale :
2	2. Calculez la quantité de matière (en mol) de nitrite de sodium de départ :
2	3. Calculez la quantité de matière (en mol) d'ions permanganate ajoutée au mélange réactionnel :

³ Inspiré du problème 3-13 des problèmes préparatoires de l'épreuve nationale d'Allemagne à la 37^{ème} Olympiade Internationale de Chimie (Taipei 2005)

2	4. Calculez la quantité de matière (en mol) d'ions permanganate en excès :
2	5. Calculez la quantité de matière (en mol) d'ions permanganate ayant réagi :
2	6. Calculez la quantité de matière (en mol) d'ions nitrite en excès :
2	7. Calculez la quantité de matière (en mol) de nitrite de sodium ayant réagi :
1	8. Dans la réaction entre le nitrite de sodium et le chlorure d'hydroxylammonium, a) notez les nombres d'oxydation de l'azote : - dans le nitrite de sodium (rappel du point 1a) : - dans le chlorure d'hydroxylammonium :
2	b) calculez la quantité de matière (en mol) de chlorure d'hydroxylammonium ayant réagi :
1	c) Quelle est le rapport entre les quantités stœchiométriques des deux réactifs ?
1	d) En tenant compte des quantités de matière ayant réagi, écrivez et équilibrez (pondérez) l'équation correspondant à la réaction entre le nitrite de sodium et le chlorure d'hydroxylammonium :
1	9. La solution aqueuse d'acide nitreux (HNO_2) est instable et se décompose rapidement quand on la chauffe en subissant une réaction de dismutation. L'oxyde d'azote (II) ou monoxyde d'azote est le seul produit gazeux de la décomposition.
	Ecrivez et équilibrez (pondérez) l'équation de décomposition de l'acide nitreux en détaillant comme suit :
1	- équation ionique correspondant à la réaction d'oxydation :
1	- équation ionique correspondant à la réaction de réduction :
1	- équation ionique correspondant à la réaction globale :

Barème	PROBLÈME 3 (25 points) - PRECIPITATION A PROPOS DE DEUX ELEMENTS ALCALINO-TERREUX
	<p>a) Le magnésium est l'un des éléments nécessaires au corps humain. On le trouve principalement dans les muscles et dans les os, mais aussi dans plusieurs types d'enzymes. Si les sels (chlorure, bromure, sulfate, nitrate) de magnésium sont solubles dans l'eau, les ions $Mg^{2+}(aq)$ précipitent sous forme d'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2(s)$ lorsque la concentration en ions $OH^-(aq)$ dépasse une certaine valeur. Sachant que le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium est : $5,61 \times 10^{-12} (mol/L)^3$ à $25^\circ C$.</p>
3	1. Calculez la solubilité (en g/L) de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau pure ?
3	2. Quel est le pH d'une solution aqueuse saturée en hydroxyde de magnésium ?
1	3. La solubilité de l'hydroxyde de magnésium sera-t-elle inférieure ou supérieure dans une solution aqueuse à $pH = 9$?
3	4. Calculez la solubilité de l'hydroxyde de magnésium dans une solution aqueuse à $pH = 9$?
	<p>b) L'élément calcium est un constituant essentiel des os et des dents. Dans la nature, on trouve le calcium sous forme de calcaire ou carbonate de calcium, $CaCO_3$.</p>
3	5. Sachant que chauffé au-delà de $500^\circ C$, le calcaire se transforme en oxyde de calcium, écrivez l'équation chimique pondérée de cette réaction :
	<p>c) Le lait est une source de calcium et de magnésium. Les ions de ces deux éléments forment des ions complexes avec l'EDTA, ce que l'on peut représenter par l'équation :</p> $Ca^{2+}(aq) + EDTA^{4-}(aq) \rightarrow [CaEDTA]^{2-}(aq)$ $Mg^{2+}(aq) + EDTA^{4-}(aq) \rightarrow [MgEDTA]^{2-}(aq)$ <p>On peut déterminer la teneur en ions calcium et magnésium dans le lait par titrage au moyen d'une solution aqueuse d'EDTA en présence d'un indicateur coloré en milieu tamponné ($pH = 9,5$).</p>



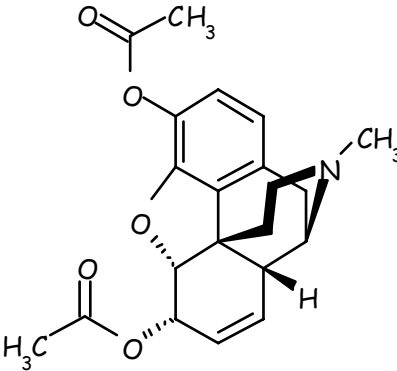
A.C.Lg

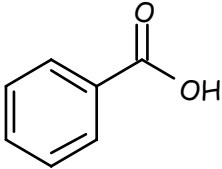
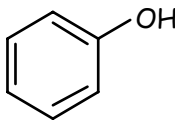
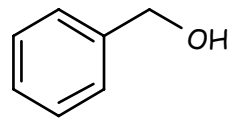
Logo of the organizing institution



N° d'inscription :

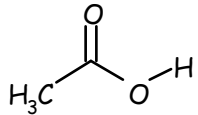
4x3	<p>Ainsi, si on traite un échantillon de 10,16 g de lait, il faut ajouter 12,50 mL d'une solution d'EDTA à 0,0400 mol/L pour titrer l'échantillon.</p> <p>Pour doser les ions calcium seuls, on précipite les ions magnésium sous forme d'hydroxyde de magnésium en ajoutant une solution d'hydroxyde de potassium puis on titre les ions calcium par l'EDTA en présence d'un autre indicateur coloré mais à un pH plus élevé (environ 12).</p> <p>Un échantillon de 10,27 g de lait a été amené en milieu basique par addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium, KOH (aq) ; il a fallu 9,25 mL d'une solution d'EDTA à 0,0400 mol/L pour titrer cet échantillon.</p> <p>6. Calculez :</p> <ul style="list-style-type: none">- la quantité de matière d'ions (en mol) calcium et de magnésium dans le premier échantillon :- la quantité de matière d'ions (en mol) calcium dans le deuxième échantillon :- la masse de calcium élémentaire dans 100 g de lait :- la masse de magnésium élémentaire dans 100 g de lait :
-----	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Barème	<p align="center">PROBLÈME 4 (25 points) - CHIMIE ORGANIQUE (Voir Annexe : Représentation des molécules organiques)</p>
5	<p>A. Identifiez les différentes fonctions présentes dans la diacétylmorphine (ou héroïne) représentée ci-dessous.</p> <div style="text-align: center;">  <p>diacétylmorphine ou héroïne</p> </div>
5	<p>B. Représentez 5 isomères répondant à la formule moléculaire C₃H₆O.</p>

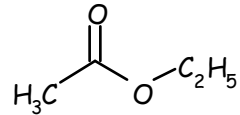
Barème	C. Un chimiste dispose au laboratoire d'un mélange des trois espèces solides représentées ci-dessous :
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>acide benzoïque pKa = 4,2</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>phénol pKa = 9,99</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>alcool benzylique pKa = 15,2</p> </div> </div>
3	<p>1) Ces différentes espèces sont très peu (voire pas du tout) solubles dans l'eau sous leur forme neutre. Par contre, les bases conjuguées de ces molécules sont totalement solubles dans l'eau.</p> <p>Ecrivez les formules de structure de ces bases conjuguées.</p>
3	<p>2) Que se passera-t-il si l'on place chacune de ces trois espèces</p> <p>a) dans un becher contenant une solution aqueuse à pH = 1, 8 ?</p>
3	<p>b) dans un becher contenant une solution aqueuse à pH = 13 ?</p> <p>Expliquez votre raisonnement.</p>
2	<p>3) À votre avis, est-il possible de dissoudre totalement l'alcool benzylique dans l'eau ? Expliquez.</p>

Barème

D. En général, la température d'ébullition d'un liquide est directement proportionnelle à sa masse moléculaire. Expliquez pourquoi l'acétate d'éthyle ($M = 88 \text{ g/mol}$) a une température d'ébullition voisine de 77°C , alors que l'acide acétique ($M = 60 \text{ g/mol}$) présente une température d'ébullition voisine de 118°C ?



acide acétique




acétate d'éthyle

4

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2006
SOLUTIONS PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

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

Barème	Réponse PROBLÈME 1 (25 points) - ACIDES - BASES, pH
	A PROPOS DE LA SOLUTION COMMERCIALE D'AMMONIAC
4	<p>I. Solution commerciale S₀.</p> <p>La solution aqueuse utilisée contient 20,0 % en masse d'ammoniac (NH₃) et sa masse volumique vaut 0,92 g cm⁻³. La concentration molaire de la solution commerciale S₀ vaut donc :</p> <ul style="list-style-type: none"> - masse de NH₃ = 0,92 × 20 / 100 = 0,184 g/mL - [NH₃] = (0,184/17,01) × 1000 = 10,82 mol/L
4	<p>II. Dilution de la solution commerciale – Préparation de la solution S</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) prélever 25 mL de S₀ à la pipette et diluer à 250 mL (ballon jaugé) 2) prélever 10 mL de la solution diluée 10 fois et diluer à 1000 mL (ballon jaugé) <p>Pipette et ballon jaugé permettent des mesures plus précises que les autres récipients.</p>
4	<p>III. Titrage de la solution S</p> <p>a) Schéma avec légende du dispositif de titrage :</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;"> <p>Burette contenant le titrant (NH₃)</p> <p>Erlenmeyer (flacon conique) contenant les 20 mL de solution S à titrer et l'indicateur.</p> </div>  </div>
1	<p>b) Equation de la réaction de titrage :</p> $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4^+\text{Cl}^-$

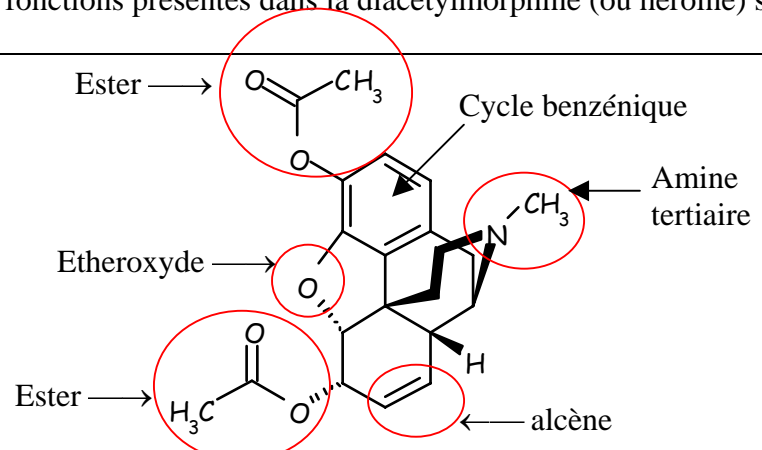
1	<p>c) Les espèces présentes <u>au terme du titrage</u> sont :</p> <p style="text-align: center;">NH_4^+ Cl^- H_3O^+ OH^- (H_2O)</p> <p>Leurs concentrations respectives valent :</p>
2	<p style="text-align: center;">$[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] = (0,0145 \times 0,015) / 0,0345 = 0,0063 \text{ mol/L}$</p> <p style="text-align: center;">ou $(10,82 \times 0,02) / (1000 \times 0,0345) = 0,0063 \text{ mol/L}$</p> <p>Au terme du titrage, $\text{pH} = 5$ à 6 d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5}$ à 10^{-6} mol/L et $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / (10^{-5} \text{ à } 10^{-6}) = 10^{-9}$ à 10^{-8} mol/L</p> <p>(la concentration en molécules d'eau, qui ne varie pas sensiblement lors du titrage, est égale à $1000/18,015 = 55,5 \text{ mol/L}$)</p> <p>(au terme du titrage, le volume est passé de 20 mL à $34,5 \text{ mL}$)</p>

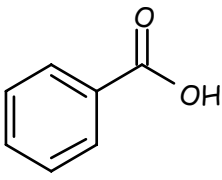
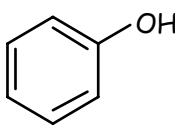
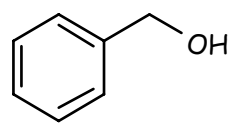
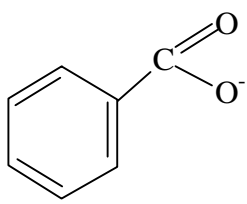
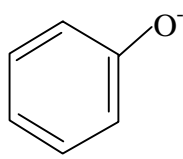
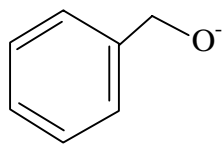
4	<p>d) La courbe de neutralisation de la solution S par HCl est donnée ci-dessous :</p> <div style="text-align: center;"> </div>
1	<p>La concentration de la solution S₀ déduite du titrage vaut :</p> <p style="text-align: center;">$(0,0063 \times 0,0345 \times 1000) / 0,02 = 10,86 \text{ mol/L}$</p> <p style="text-align: center;">ou mieux $(0,0145 \times 0,015 \times 1000) / 0,02 = 10,87 \text{ mol/L}$ (terme du titrage : $14,5 \text{ mL}$)</p> <p>soit un peu plus que la valeur obtenue en I.</p>
2	<p>e) Les indicateurs qui pourrait être utilisés pour réaliser ce titrage sont le méthylorange et le bleu de bromothymol.</p>
2	<p>Leurs couleurs avant et après le terme du titrage sont : jaune et orange(rouge) pour le méthylorange, bleu et jaune pour le bleu de bromothymol.</p>

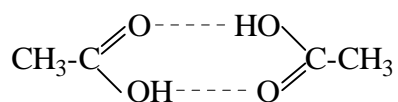
Barème	Réponse PROBLÈME 2 (25 points) - REDOX, STÉCHIOMÉTRIE A PROPOS DE DIVERS COMPOSES DE L'AZOTE
	<p>10. Dans la réaction de titrage des ions nitrite par les ions permanganate,</p> <p>a) le nombre d'oxydation :</p> <p>1 - du manganèse dans l'ion permanganate est +7</p> <p>1 - celui de l'azote dans l'ion nitrite est +3</p> <p>b)</p> <p>1 - l'équation ionique correspondant à la réaction d'oxydation s'écrit :</p> $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ <p>1 - l'équation ionique correspondant à la réaction de réduction s'écrit :</p> $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ <p>1 - l'équation ionique correspondant à la réaction globale s'écrit :</p> $5 \text{NO}_2^- + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{NO}_3^- + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$
2	11. La quantité de matière de nitrite de sodium de départ vaut : $0,56 / 69 = 0,0081$ mole
2	12. La quantité de matière d'ions permanganate ajoutée au mélange réactionnel vaut : $0,050 \times 0,02 = 0,001$ mole
2	13. La quantité de matière d'ions permanganate n'ayant pas réagi avec les ions nitrite vaut donc : $0,050 \times 0,012 = 0,0006$ mole
2	14. La quantité de matière d'ions permanganate ayant réagi avec les ions nitrite vaut alors : $0,001 - 0,0006 = 0,0004$ mole
2	15. Et la quantité de matière d'ions nitrite n'ayant pas réagi avec le permanganate de potassium : $0,0081 - (0,0004 \times 5 / 2) = 0,0071$ mole

2	<p>16. Dans la réaction entre le nitrite de sodium et le chlorure d'hydroxylammonium,</p> <p>a) La quantité de matière de nitrite de sodium ayant réagi avec le chlorure d'hydroxylamine : $0,0081 - 0,001 = 0,0071$ mole</p>
2	<p>b) La quantité de matière (nombre de mol) de chlorure d'hydroxylammonium ayant réagi : $0,495/69,5 = 0,0071$ mole</p>
1	<p>c) Le rapport entre les quantités stœchiométriques des deux réactifs vaut donc : $0,0071 / 0,0071 = 1$</p>
1	<p>d) Les nombres d'oxydation de l'azote sont : - +3 dans le nitrite de sodium (rappel du point 1a) - -1 dans le chlorure d'hydroxylammonium</p>
1	<p>e) En tenant compte des quantités de matière ayant réagi, l'équation correspondant à la réaction entre le nitrite de sodium et le chlorure d'hydroxylammonium s'écrit : $\text{NaNO}_2 + (\text{HONH}_3)^+ \rightarrow \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$</p>
1	<p>17. L'équation de décomposition de l'acide nitreux s'écrit - pour la réaction d'oxydation :</p>
1	<p>$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ (équation en 1b)</p> <p>- pour la réaction de réduction :</p>
1	<p>$\text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>- et pour l'équation ionique globale :</p>
1	<p>$3 \text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{NO} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$</p>

Barème	Réponse PROBLÈME 3 (25 points) - PRECIPITATION A PROPOS DE DEUX ELEMENTS ALCALINO-TERREUX
	a) Le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium est donné par l'expression : $K_{PS} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 5,61 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$ à 25°C. et correspond à l'équilibre : $Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2 OH^-$
3	7. La solubilité (en g/L) de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau pure vaut donc : $[Mg^{2+}] = (5,61 \times 10^{-12} / 4)^{1/3} = 1,12 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ soit $1,12 \times 10^{-4} \times 58,33 = 0,0065 \text{ g/L}$
3	8. Le pH d'une solution aqueuse saturée en hydroxyde de magnésium vaut : $[OH^-] = 2 \times 1,12 \times 10^{-4}$ d'où $[H^+] = 10^{-14} / 2,24 \times 10^{-4} = 0,446 \times 10^{-10}$ $pH = -\log_{10}(0,446 \times 10^{-10}) = 10,35$
1	9. La solubilité de l'hydroxyde de magnésium dans une solution aqueuse à pH = 9 sera supérieure.
3	10. Elle vaudra : A pH = 9, $[H^+] = 10^{-9}$ et donc $[OH^-] = 10^{-5}$ d'où $[Mg^{2+}] = 5,61 \times 10^{-12} / (10^{-5})^2 = 0,0561 \text{ mol/L}$ soit $0,0561 \times 58,33 = 3,272 \text{ g/L}$
	b)
3	11. Chauffé au-delà de 500°C, le calcaire se transforme en oxyde de calcium, suivant l'équation chimique pondérée : $CaCO_3 (s) \rightarrow CaO (s) + CO_2 (g)$
	c)
3	12. Les quantités de matière valent : - pour les ions calcium et magnésium dans le premier échantillon : $0,0125 \times 0,04 = 5 \times 10^{-4} \text{ mole}$ (ce qui donnera 5,054 mole dans les 10,27 g de lait du second échantillon)
3	- pour les ions calcium dans le deuxième échantillon : $0,0925 \times 0,04 = 3,7 \times 10^{-4} \text{ mole}$
3	- pour la masse de calcium élémentaire dans 100 g de lait : $(3,7 \times 10^{-4} \times 40 \times 100) / 10,27 = 0,144 \text{ g}$
3	- pour la masse de magnésium élémentaire dans 100 g de lait : $\{(5,054 \times 10^{-4} - 3,7 \times 10^{-4}) \times 24,3 \times 100\} / 10,27 = 0,032 \text{ g}$

Barème	Réponse PROBLÈME 4 (25 points) - CHIMIE ORGANIQUE
5	<p>A. Les différentes fonctions présentes dans la diacétylmorphine (ou héroïne) sont indiquées ci-dessous.</p>  <p style="text-align: center;">diacétylmorphine ou héroïne</p>
5	<p>B. Voici les isomères de la molécule répondant à la formule moléculaire C₃H₆O :</p> <p>CH₃-CH₂-CHO CH₃-CO-CH₃</p> <p>CH₂=CH-O-CH₃ CH₂=CH-CH₂OH CH₂=COH-CH₃</p> <p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array}$ </p>

Barème	<p>C. Pour le mélange des trois substances solides représentées ci-dessous :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>acide benzoïque pKa = 4,2</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>phénol pKa = 9,99</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>alcool benzylique pKa = 15,2</p> </div> </div> <p>1) les bases conjuguées totalement solubles dans l'eau ont pour formules de structure :</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p>2) Si l'on place chacune de ces trois espèces</p> <p>a) dans un becher contenant une solution aqueuse à pH = 1,8 , ces trois substances restent insolubles car elles sont sous leur forme acide conjugué (figure supérieure). 3</p> <p>b) dans un becher contenant une solution aqueuse à pH = 13, l'acide benzoïque et le phénol formeront leur bases conjuguées et seront donc solubles. 3</p> <p>3) Il n'est pas possible de dissoudre totalement l'alcool benzylique dans l'eau car aux pHs disponibles aisément (< 14), on se trouve bien en-dessous du pKa et il se forme donc très peu de base conjuguée. 2</p>
---------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Barème	<p>D. L'acétate d'éthyle (M = 88 g/mol) a une température d'ébullition nettement inférieure à celle de l'acide acétique (M = 60 g/mol) car ce dernier s'accocie en dimères par formation de liaisons hydrogène</p> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  </div> <p style="text-align: center;">4</p>
---------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2007¹ PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

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.

Nous vous félicitons aussi d'avoir réussi la première épreuve, ce qui vous permet, aujourd'hui, d'aborder l'épreuve "**Problèmes**".

Vous trouverez ci-après **4 questions**. Les matières sur lesquelles portent ces questions sont : la chimie générale, la stœchiométrie, le pH, l'oxydoréduction et la chimie organique.

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

Répondez à chacun des problèmes sur la feuille (recto et verso, si nécessaire) où figure l'énoncé. **Indiquez clairement votre raisonnement et vos calculs**. La dernière feuille est une feuille de brouillon qui ne sera pas prise en considération pour l'évaluation.

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

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

1. Vous recevrez vers le 15 février 2007, un syllabus de motivation, portant sur des matières sélectionnées
2. une semaine de formation :
 - a. à l'Université de Liège
 - b. du 2 au 6 avril 2007 (1^{ère} semaine des vacances de Pâques)
 - i. le lundi 2 avril : test sur le syllabus de motivation et sur la chimie organique (la matière vous sera précisée)
 - ii. le vendredi 6 avril : test de laboratoire
3. un examen théorique :
 - a. à l'Université de Liège
 - b. le mercredi 2 mai 2007 de 14 à 17 H

A l'issue de cette sélection, les DEUX ELEVES FRANCOPHONES EN ROUTE POUR LA 39^{ÈME} OLYMPIADE INTERNATIONALE DE CHIMIE seront connus.

Cette épreuve se déroule cette année à Moscou du 15 au 24 juillet 2007.

Pour ces deux étudiants, une préparation particulière est programmée à la fin du mois de juin et durant les 10 premiers jours de juillet.

Ces deux étudiants s'engageront formellement à participer à l'ensemble de la formation et au séjour en Russie.

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

Les organisateurs de l'Olympiade Francophone de Chimie.

¹ Avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; Fedichem Wallonie ; Fedichem Bruxelles ; le Fonds de Formation Employés de l'Industrie chimique ; Belgochlor ; Belgian Shell ; la Société Royale de Chimie, l'Association des Scientifiques sortis de l'Université libre de Bruxelles (AScBr), l'Association des Chimistes sortis de l'Université catholique de Louvain (ACL) et le Centre de Didactique des Sciences de l'Université de Mons-Hainaut.



Groupe Transition 1998 TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

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

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

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

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

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

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

Formules simplifiées de pH :

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

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

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

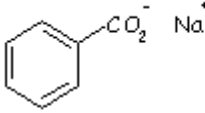
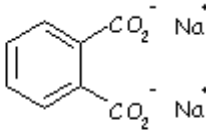
Litre (L) et dm^3 représentent la même unité de volume. Toutes les unités ont été données en L.

Barème	PROBLÈME 1 (24 points) - ACIDES - BASES, pH
4	On dissout dans l'eau 0,661 g d'un acide organique monoprotique que l'on peut représenter par HA pour obtenir 50,0 mL d'une solution A. On titre cette solution A au moyen d'une solution standardisée d'hydroxyde de sodium, NaOH de concentration égale à 0,125 mol/L. Lorsqu'on ajoute 25,0 mL de la solution standardisée d'hydroxyde de sodium dans la solution A, on mesure un pH de 4,68.
4	Lorsqu'on ajoute 60,0 mL de la solution standardisée d'hydroxyde de sodium dans la solution A, on atteint le point d'équivalence.
4	a) Ecrivez l'équation moléculaire de neutralisation de l'acide organique
6	b) Calculez la masse molaire de l'acide HA.
6	c) Ecrivez une formule semi-développée de cet acide en sachant qu'il s'agit d'un acide aliphatique saturé.
6	d) Calculez la constante d'acidité de l'acide organique.
6	e) Calculez la valeur du pH au point d'équivalence.

Barème	PROBLÈME 2 (26 points) - REDOX, STœCHIOMÉTRIE
	<p>On peut déterminer par titrage la quantité de dioxygène O₂ dissous dans une eau naturelle à 25 °C. Pour ce faire, on ajoute d'abord des solutions de sulfate de manganèse, MnSO₄ et d'hydroxyde de sodium, NaOH pour convertir le dioxygène dissous en MnO₂, suivant l'équation chimique (1) non pondérée (non équilibrée) :</p> $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad (1)$ <p>On ajoute alors des solutions d'acide sulfurique, H₂SO₄ et d'iodure de potassium, KI et la réaction (2) suivante a lieu (équation non pondérée (non équilibrée)) :</p> $\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) + \text{H}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad (2)$ <p>Enfin, le diiode formé est titré au moyen d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ suivant l'équation (3) non pondérée (non équilibrée) :</p> $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + \text{I}^{-}(\text{aq}) \quad (3)$ <p>Quand on titre 25,0 mL d'eau suivant le procédé décrit, il faut 2,45 mL d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃, c = 0,0112 mol/L.</p> <p>a) En formulant les demi-équations d'oxydation et de réduction appropriées dans lesquelles figurera le nombre d'électrons impliqués, montrez que l'équation (1) correctement pondérée (équilibrée) s'écrit :</p> $2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ <p>b) Équilibrez (pondérez) les 2 équations (2) et (3) en formulant les demi-équations d'oxydation et de réduction appropriées avec mention du nombre d'électrons impliqués.</p> <p>c) Trouvez la quantité de matière (nombre de moles) d'ions S₂O₃²⁻(aq) nécessaires pour réagir avec 1 mole de dioxygène dissous en utilisant les équations chimiques présentées ci-dessus.</p> <p>d) Calculez la quantité de matière (nombre de moles) de dioxygène dissous dans 25,0 mL d'eau naturelle.</p> <p>e) Calculez la concentration (en mol/L) de dioxygène dissous dans l'échantillon d'eau naturelle.</p> <p>f) Exprimez en ppm la quantité de dioxygène dissous dans cette eau naturelle (NB : 1 ppm = 1 partie par million = 1 mg O₂ (aq) par litre de solution).</p> <p>g) Calculez le volume (en mL) de dioxygène dissous dans 1,00 L de cette eau naturelle dans les conditions normales de température et de pression (0 °C, sous une pression de 1 atm (101300 Pa)).</p>
2	
4	
4	
4	
4	
4	
4	

Barème	PROBLÈME 3 (25 points) - Dosage de l'eau de mer
	<p>Un échantillon d'eau de mer a été analysé. Il était supposé contenir du chlorure de sodium, du chlorure de magnésium, du sulfate de sodium et du chlorure de calcium et aucun autre composé ionique.</p> <p>On a déterminé les concentrations des différents ions comme suit.</p> <p>A) la concentration des ions chlorure a été déterminée par titrage au moyen des ions argent avec précipitation du chlorure d'argent. On a dilué 100 mL d'eau de mer à 1,00 L dans un ballon jaugé. On a ensuite prélevé 15,0 mL de la solution diluée et il a fallu 6,85 mL d'une solution de nitrate d'argent, $c = 0,100 \text{ mol/L}$.</p> <p>3 a) Ecrivez l'équation correspondant à la réaction entre les ions chlorure et les ions argent donnant lieu à la formation de chlorure d'argent.</p> <p>6 b) Calculez la concentration des ions chlorure dans l'eau de mer.</p> <p>B) La concentration des ions sulfate a été déterminée par précipitation du sulfate de baryum. On a ajouté un excès d'une solution aqueuse de nitrate de baryum à 100 mL d'eau de mer. On suppose que tous les ions sulfate ont été précipités sous forme de sulfate de baryum. On a filtré, lavé, séché et pesé le précipité. On a obtenu une masse de 0,630 g.</p> <p>3 a) Ecrivez l'équation correspondant à la réaction entre les ions sulfate et les ions baryum donnant lieu à la formation de sulfate de baryum.</p> <p>6 b) Calculez la concentration des ions sulfate dans l'eau de mer.</p> <p>C) Les concentrations des ions calcium et magnésium ont été déterminées par titrage avec une solution de sel disodique de l'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) de concentration égale à $0,0109 \text{ mol/L}$. Pour ce faire, on a transféré 25,0 mL d'eau de mer dans un ballon jaugé de 100 mL et on a ajouté de l'eau désionisée jusqu'au trait de jauge. On a prélevé 25,0 mL de la solution diluée et il a fallu 27,5 mL de la solution de ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) pour la titrer.</p> <p>On peut schématiser l'équation de la réaction entre ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) (que l'on peut représenter par H_2Y^{2-}) et les ions calcium et magnésium comme suit :</p> $\text{H}_2\text{Y}^{2-} (\text{aq}) + \text{M}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{MY}^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq})$ <p>Calculez la concentration globale des ions calcium et magnésium dans l'eau de mer.</p> <p>7</p>

Barème	<p align="center">PROBLÈME 4 (25 points) - CHIMIE ORGANIQUE (Voir Annexe : Représentation des molécules organiques)</p>
<p>4</p> <p>2</p> <p>2</p>	<p>A. Ecrivez la formule développée ou semi-développée de chacun des produits A, B, C, D et E obtenu au cours des réactions suivantes :</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Et = Ethyle = C₂H₅ EtONa = Ethoxyde de sodium</p>
<p>4</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>1</p>	<p>B. L'éthoxyde de sodium (EtONa) est généré au départ de sodium métallique et d'éthanol. Ecrivez la formule de structure de l'éthanol et formulez la réaction pondérée (équilibrée) qui se déroule entre ce dernier et le sodium métallique.</p> <p>Quelle est la nature de cette réaction? Cette réaction doit se produire en milieu anhydre. Expliquez pourquoi l'eau pose un problème au cours de cette réaction.</p> <p>Un dégagement gazeux se produit au cours de cette transformation. Quelle est la nature du gaz formé ?</p>

<p>2</p> <p>2</p> <p>2</p>	<p>C. Représentez les molécules suivantes</p> <p>a) le 3-méthyl-2-pentène ou 3-méthylpent-2-ène</p> <p>b) le 1-méthyl-4-propyl-1,3-cyclohexadiène ou 1-méthyl-4-propylcyclohexa-1,3-diène</p> <p>c) l'acide 2-propénoïque ou acide prop-2-énoïque</p>
<p>2</p> <p>1</p>	<p>D. Laquelle des deux molécules représentées ci-dessous sera la plus soluble dans l'eau. Expliquez brièvement les raisons de cette différence de solubilité ?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Benzoate de sodium</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Phthalate de sodium</p> </div> </div> <p>Comment procéderiez-vous pour générer ces deux sels au départ de leurs acides conjugués ?</p>

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2007
SOLUTIONS PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

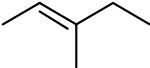
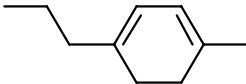
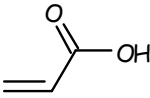
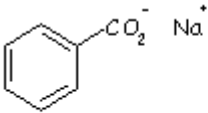
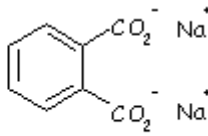
(Litre (L) et dm³ représentent la même unité de volume. Toutes les unités ont été données en L)

Barème	Réponse PROBLÈME 1 (24 points) - ACIDES - BASES, pH
4	<p>a) Equation moléculaire de la réaction de neutralisation de l'acide organique :</p> $\text{HA (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{NaA (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$ <p>ou mieux</p> $\text{R-COOH (aq)} + \text{NaOH (aq)} \rightarrow \text{R-COO}^- \text{(aq)} + \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O (l)}$
4	<p>b) $n(\text{NaOH (aq)}) = 60,0 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0,125 \text{ mol/L} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ au point équivalent ; ce nombre de moles correspond au nombre de moles de l'acide organique présentes dans les 0,661 g dissout au départ ; la masse molaire de l'acide vaut donc : $0,661 / (7,5 \times 10^{-3}) = 88,1 \text{ g/mol}$.</p>
4	<p>c) L'acide carboxylique monoprotique aliphatique saturé possédant une telle masse molaire a pour formule semi-développée :</p> $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH} \quad \text{ou son isomère} \quad \text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-COOH}$
6	<p>d) On peut calculer la constante d'acidité de cet acide carboxylique à partir du pH atteint après ajout de 25,0 mL de NaOH, ce qui correspond à une zone proche de la demi-neutralisation où le pH est donné par la formule des tampons :</p> $\text{pH} = \text{pK}_a + \log(c_{\text{base}}/c_{\text{acide}})$ $4,68 = \text{pK}_a + \log(25/35) \text{ d'où } \text{pK}_a = 4,68 - (-0,146) = 4,83$ <p>(les 25 mL de NaOH ajoutés sont proportionnels à c_{base}, et il manque 35 mL pour atteindre les 60 mL nécessaires à la neutralisation totale, ce qui correspond à l'acide restant c_{acide})</p> <p>De manière plus détaillée, on peut écrire :</p> $n(\text{NaOH}) = 0,025 \text{ L} \times 0,125 \text{ mol/L} = 3,125 \times 10^{-3} \text{ mol} = n(\text{A}^-)$ $n(\text{HA}) = 7,5 \times 10^{-3} - 3,125 \times 10^{-3} = 4,375 \times 10^{-3}$ $4,68 = \text{pK}_a + \log(3,125 \times 10^{-3} / 4,375 \times 10^{-3}) \text{ d'où } \text{pK}_a = 4,68 - (-0,146) = 4,83$ <p>La constante d'acidité K_a vaut donc :</p> $K_a = 10^{-4,68} \times 3,125 \times 10^{-3} / (4,375 \times 10^{-3}) = 1,49 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}^{-1}$
6	<p>e) Au point équivalent, le pH est donné par la relation du pH d'une solution d'un sel d'acide faible et de base forte :</p> $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log c_{\text{base}}) = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log c_{\text{sel}}) = 7 + \frac{1}{2} 4,83 + \frac{1}{2} \log(7,5 \times 10^{-3} \times 1000 / 110) = 8,83$ <p>(NB / 110 mL est le volume total de la solution ce qui introduit un facteur de dilution)</p> <p>Si l'on a calculé au point a), la concentration de la solution d'acide initiale :</p> $c_{\text{acide}} = 7,5 \times 10^{-3} / 50,0 \times 10^{-3} = 0,15 \text{ mol/L}$ <p>on peut aussi obtenir le pH au point d'équivalence de la manière suivante :</p> $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 4,83 + \frac{1}{2} \log(0,15 \times 50 / 110) = 8,83$

Barème	Réponse PROBLÈME 2 (26 points) - REDOX, STœCHIMÉTRIE
2	h) Les demi-équations d'oxydation et de réduction conduisant à l'équation (1) s'écrivent : Oxydation : $2 \times (\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^{-})$ Réduction : $\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^{-} \rightarrow 4 \text{OH}^{-}(\text{aq})$ <hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> $2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{OH}^{-}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad (1)$
2	i) Les demi-équations des réactions (2) et (3) s'écrivent : Réduction : $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ Oxydation : $2 \text{I}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-}$ <hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad (2)$
2	Oxydation : $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-}$ Réduction : $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{I}^{-}(\text{aq})$ <hr style="width: 50%; margin: 10px auto;"/> $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) \quad (3)$
4	j) Le nombre de moles d'ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ nécessaires pour réagir avec 1 mole de dioxygène vaut : 1 mol de O_2 fournit 2 mol de MnO_2 (éqn.1) qui fournissent 2 mol de I_2 (éqn.2), qui nécessiteront 4 mol de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (éqn.3) $n \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2,45 \times 10^{-3} \times 0,0112 \text{ mol/L} = 2,744 \times 10^{-5} \text{ mol}$
4	k) Le nombre de moles de dioxygène dissous dans 25,0 mL d'eau naturelle vaut : $n \text{O}_2 = 2,744 \times 10^{-5} / 4 = 6,86 \times 10^{-6} \text{ mol}$
4	l) La concentration (en mol/L) de dioxygène dissous dans l'échantillon d'eau naturelle vaut : $c(\text{O}_2) = 6,86 \times 10^{-6} \text{ mol} / 0,025 \text{ L} = 2,744 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
4	m) La quantité de dioxygène dissous (en ppm) dans cette eau naturelle vaut : $\text{Masse}(\text{O}_2) = 2,744 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 32 \text{ g/mol} = 8,78 \times 10^{-3} \text{ g/L} = 8,78 \text{ mg/L} = 8,78 \text{ ppm}$
4	n) Le volume (en mL) de dioxygène dissous dans 1,00 L de cette eau naturelle dans les conditions normales de température et de pression (0 °C, sous une pression de 1 atm (101300 Pa)) vaut : $V = 22,4 \text{ L/mol} \times 2,744 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,00615 \text{ L} = 6,15 \text{ mL}$

Barème	Réponse PROBLÈME 3 (25 points) - Dosage de l'eau de mer
3	<p>A) c) L'équation correspondant à la réaction entre les ions Cl^- et les ions Ag^+ s'écrit :</p> $\text{Cl}^- (\text{aq}) + \text{Ag}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl} (\text{s})$
6	<p>d) Calculez la concentration des ions chlorure dans l'eau de mer. $n (\text{Ag}^+ (\text{aq})) = 0,100 \text{ mol/L} \times 6,85 \times 10^{-3} \text{ L} = 6,85 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $n (\text{Cl}^- (\text{aq})) = 6,85 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans 15 mL soit une concentration en Cl^- de : $c(\text{Cl}^- (\text{aq})) = (6,85 \times 10^{-4}/15) \times 1000 = 4,57 \times 10^{-2}$ pour l'eau de mer diluée, ou 0,457 mol/L pour la solution initiale (avant la dilution d'un facteur 10)</p>
3	<p>B) c) Ecrivez l'équation correspondant à la réaction entre les ions sulfate et les ions baryum donnant lieu à la formation de sulfate de baryum.</p> $\text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4 (\text{s})$
6	<p>d) Calculez la concentration des ions sulfate dans l'eau de mer. La masse molaire de BaSO_4 vaut : $137,33 + 32,07 + 64 = 233,4 \text{ g/mol}$ A partir de 100 mL d'eau de mer on obtient donc : $n (\text{BaSO}_4) = 0,630 \text{ g} / 233,4 \text{ g/mol} = 2,70 \times 10^{-3} \text{ mol}$ formés à partir de $2,70 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions SO_4^{2-}. Dans un litre, il y aura donc : $c (\text{SO}_4^{2-}) = 10 \times 2,70 \times 10^{-3} = 2,70 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$</p>
7	<p>C) $n (\text{EDTA}) = 0,0109 \times 27,5 / 1000 = 3,00 \times 10^{-4}$ $n (\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) = 3,00 \times 10^{-4}$ dans 25 mL d'eau de mer diluée soit une concentration globale de : $c (\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) = (3,00 \times 10^{-4} / 25) \times 1000 = 1,2 \times 10^{-2}$ Pour la solution initiale d'eau de mer, 4 fois plus concentrée, la concentration vaut donc : $c (\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}) = 4 \times 1,2 \times 10^{-2} = 4,8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$</p>

Barème	PROBLÈME 4 (25 points) - CHIMIE ORGANIQUE
<p>4</p> <p>2</p> <p>2</p>	<p>A. La formule développée ou semi-développée de chacun des produits A, B, C, D et E est reprise dans la figure ci-dessous :</p> <p>Et = Ethyle = C₂H₅ EtONa = Ethoxyde de sodium</p>
<p>4</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>1</p>	<p>B. La réaction pondérée (équilibrée) qui se déroule entre l'éthanol et le sodium métallique s'écrit :</p> $\text{EtOH} + \text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{EtO}^- + \text{H}_2$ <p>Cette réaction est une oxydo-réduction.</p> <p>L'eau réagit très facilement (et de manière plutôt violente) avec le sodium métallique pour produire de l'hydroxyde de sodium et de l'hydrogène selon la réaction d'oxydo-réduction suivante :</p> $\text{H}_2\text{O} + \text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2$ <p>Si l'éthanol utilisé contient de l'eau, celle-ci réagira préférentiellement avec le sodium. Il y aura donc moins de sodium disponible pour former l'éthoxyde de sodium. De plus, le produit obtenu sera contaminé par de l'hydroxyde de sodium.</p> <p>Le dégagement qui se produit au cours de cette réaction est de l'hydrogène gazeux.</p>

<p>2</p> <p>2</p> <p>2</p>	<p>C.</p> <p>a) le 3-méthyl-2-pentène ou 3-méthylpent-2-ène</p>  <p>b) le 1-méthyl-4-propyl-1,3-cyclohexadiène ou 1-méthyl-4-propylcyclohexa-1,3-diène</p>  <p>c) l'acide 2-propénoïque ou acide prop-2-énoïque</p> 
<p>2</p> <p>1</p>	<p>D.</p> <p>De ces deux molécules celle qui est la plus soluble dans l'eau (qui est un solvant polaire) sera celle dont la polarité est la plus élevée. Dans notre cas, la molécule la plus polaire est le phtalate de sodium, de part la présence de ces deux fonctions carboxylate (chargées) alors que le benzoate de sodium n'en compte qu'une seule.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Benzoate de sodium</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Phtalate de sodium</p> </div> </div> <p>Pour générer ces deux sels au départ de leurs acides conjugués, il suffit de traiter ces acides par une solution aqueuse de NaOH diluée selon le schéma ci-dessous :</p> <div style="margin-top: 20px;"> $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)(\text{COOH}) + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)(\text{COOH}) + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2 + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ </div>