



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2013

PROBLEMES - NIVEAU II (élèves de sixième année)

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

Les élèves devaient répondre à **4 problèmes** dont les matières portaient sur la chimie générale, la stœchiométrie, le pH, l'oxydoréduction, les équilibres de solubilité et la chimie organique. Ils avaient deux heures pour répondre et avaient à leur disposition un tableau périodique, les valeurs de quelques constantes physico-chimiques et les formules simplifiées de pH.

84 élèves ont pris part à l'épreuve et les moyennes obtenues sont reprises ci-dessous :

N° problème	1	2	3	4	TOTAL
Matière	Titrage acide-base / pH	Dosage / oxydoréduction	Equilibres en phase gazeuse	Chimie organique	
Maximum	25	25	25	25	100
Moyenne	16,76	4,11	5,48	14,40	40,75
Pourcentage	67,04	16,44	21,92	57,60	40,75

La moyenne générale obtenue par les élèves a été comparable à celle de 2012 (42,2 %).

Les problèmes 1 et 4 ont obtenu une note raisonnable compte tenu de la difficulté de la deuxième épreuve. Dans le deuxième problème, beaucoup d'élèves n'ont pas répondu ; peu d'élèves ont pondéré (équilibré) l'équation d'oxydation des ions iode par l'ozone et la comptabilisation du nombre d'électrons échangés a posé de gros problèmes. Citons quelques « perles » dans les équations :



A la décharge des élèves, on aurait pu mieux expliciter la démarche à suivre.

Dans le troisième problème, il semble que la remarque ajoutée, précisant la démarche à suivre pour l'utilisation des pressions partielles au lieu des concentrations, n'a pas suffi à éclairer les élèves. Ils avaient des difficultés à appliquer les procédés qui leur ont été enseignés pour les calculs stœchiométriques sur les constantes d'équilibres en termes de pression.

Les 13 lauréats nationaux de 6^e année, qui ont obtenu plus de 60 % sont :

	Nom	Prénom	Ecole	Professeur
1	BERLANGER	Hadrien	AR Jean Absil, Bruxelles	Marc THIRIFAYS
2	WASTIAUX	Aidan	Inst. St-Jean-Baptiste, Wavre	Catherine MARLIER
3	BEN AYED	Ayoub	Coll. Notre-Dame, Wavre	Bertrand DROULEZ
4	NICOL	Edward	Coll. Christ-Roi, Ottignies-Lln	Martine DELVIGNE
5	RITTER	Martin	AR Jean Absil, Bruxelles	Marc THIRIFAYS
6	DUMONT	Louise	Coll. St-Julien, Ath	Régine BROHEE
7	FRANCKEN	David	AR Arlon	Michelle BAUDOUX
8	MUSQUAR	Claire	Ecole Européenne Bruxelles I	Isabelle QUERTON
9	VITELLO	Romain	CS St Benoit St Servais Liège	Daniele GUILLAUME
10	CORDIER	Corentin	Ste Marie Saint Ghislain	Christelle SUVEE
11	GALLEZ	Guillaume	AR Mons I	Silvana GRECA
12	DETHINNE	Nicolas	Coll. St-Barthelemy, Liège	Thérèse SURINX
13	MARTENS	Maxime	AR Jules Bara, Tournai	Christelle LEMOINE

L'Olympiade internationale de chimie 2013

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

1. Une première épreuve de qualification à l'Université de Liège le 20 mars 2013
2. Un stage à l'Université de Liège pendant les vacances de Pâques du 8 au 12 avril 2013
3. Un examen théorique à l'Université de Liège, le mercredi 8 mai de 14 à 17 h, sur la matière du stage de formation

Les résultats à cet examen constituent le critère de sélection des deux élèves qui représenteront la Belgique francophone lors de la 45^{ème} Olympiade internationale de Chimie qui se déroule cette année à Moscou du 15 au 24 juillet 2013.

Toutes nos félicitations à Céline ROSSIGNON et Nicolas REMICHE de l'A.R. Arlon qui ont été retenus sur base de cet examen et des résultats de l'épreuve du stage de formation. Pour ces deux étudiants, une préparation particulière est programmée à la fin du mois de juin et début du mois de juillet.

Félicitations à tous les participants et, en particulier, à nos représentants, ainsi qu'à l'ensemble des professeurs de l'Enseignement secondaire qui ont su motiver et révéler les aptitudes d'un public jeune pour notre discipline. Si vous voulez en savoir plus sur les olympiades de chimie, consultez les sites de l'ACLg, des olympiades nationales et de la 45^{ème} Olympiade internationale de chimie:

<http://www.aclg.ulg.ac.be/Olympiades.htm> ; <http://www.olympiades.be> ; <http://www.icho2013.chem.msu.ru>

PROBLEMES

PROBLEME 1 (25 points) – titrage acide/base

Dans un procédé ancien, on faisait réagir à chaud de l'acide sulfurique avec du chlorure de sodium solide. Il y avait formation d'un acide gazeux (A) et, en même temps que l'acide A, il se formait de l'hydrogénosulfate de sodium.

En supposant qu'il se forme 40,0 g d'hydrogénosulfate de sodium et que l'acide A est entièrement dissous dans 200 mL d'eau,

- 1) Ecrire et pondérer (équilibrer) l'équation de la réaction de formation de A.
- 2) Quelle est la concentration molaire de A dans la solution aqueuse ?

On fait réagir 50,0 mL de la solution de l'acide A avec 2,00 g d'un échantillon impur contenant un hydroxyde X et une substance inerte (ne réagissant pas avec l'acide). Au cours de cette réaction, il se forme un sel qui contient 79,8 % en masse de chlore et 20,2 % en masse d'aluminium.

- 3) Donner la formule moléculaire du sel d'aluminium et de l'hydroxyde X.
- 4) Ecrire et pondérer (équilibrer) l'équation de la réaction entre A et X.

Une fois la réaction terminée, l'excès d'acide A est titré par une solution d'hydroxyde de sodium en présence de phénolphthaléine comme indicateur. Il faut 16,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium pour atteindre le point équivalent détecté par le virage au rouge de l'indicateur.

La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium préalablement étalonnée au moyen d'hydrogénophthalate (biphthalate) de potassium vaut 1,02 mol/L.

- 5) Calculer le pourcentage de l'hydroxyde X dans l'échantillon impur le contenant.

Remarque

Dans le cas des processus chimiques en phase gazeuse, les pressions partielles p peuvent simplement remplacer les concentrations. En effet, la relation des gaz parfaits montre que p est directement proportionnel à c : $pV = n R T$ d'où $p = (n/V) R T = c R T$. Ainsi, les relations donnant les constantes d'équilibre K_p s'écrivent de la même manière que K_c en remplaçant c par p . Les pressions partielles s'additionnent, comme les concentrations, et la pression totale est égale à la somme des pressions partielles, $p_{\text{tot}} = \sum p_i$.

PROBLEME 4 (25 points) - Chimie Organique²

Un hydrocarbure gazeux utilisé, après avoir été polymérisé, pour la fabrication du chewing-gum et des pneus de voiture a été analysé.

- 1) La combustion de 0,108 g du composé fournit 0,352 g de CO_2 et 0,109 g de H_2O . Sachant que la masse molaire du composé vaut 54,1 g/mol, déterminer sa formule moléculaire et écrire l'équation pondérée (équilibrée) de sa réaction de combustion.
- 2) Donner les formules semi-développées des isomères non cycliques du composé.
- 3) L'hydrogénation catalytique du composé accroît sa masse molaire jusqu'à 58,1 g/mol. Que peut-on en conclure à propos de la nature du composé ? Ecrire l'équation de sa réaction d'hydrogénation.
- 4) Choisir parmi les isomères proposés en 2 celui qui ne contient ni triple liaison, ni doubles liaisons adjacentes. Une mole du composé choisi réagit avec deux moles de bromure d'hydrogène pour former un composé organique saturé. Ecrire l'équation de cette réaction et donner la formule développée ainsi que le nom du produit bromé.

REPONSES

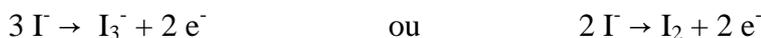
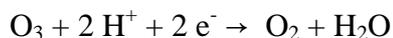
PROBLEME 1 (25 points) – titrage acide/base

- 1) Equation de la réaction de formation de A :
$$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow$$
- 2) Concentration molaire de A dans la solution aqueuse :
 $M_{\text{NaHSO}_4} = 120 \text{ g/mol}$; 40,0 g correspond à 1/3 mol
Il se forme donc 1/3 mol de HCl dissous dans 200 mL, soit une concentration de $5/3 = 1,67 \text{ mol/L}$
- 3) Le sel d'aluminium est AlCl_3 et l'hydroxyde X est $\text{Al}(\text{OH})_3$
- 4) L'équation de la réaction entre A et X s'écrit :
$$3 \text{HCl} + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$$
- 5) Le pourcentage de l'hydroxyde X dans l'échantillon impur vaut :
50,0 mL de HCl à 1,67 mol/L correspond à 0,0833 mol de HCl
L'excès de HCl vaut : $16 \times 1,02/1000 = 1,63 \times 10^{-2} \text{ mol}$
Le nombre de mole de HCl consommé vaut donc : $0,0833 - 0,0163 = 0,0670$, soit
 $0,0670/3 = 0,0223 \text{ mol}$ ou $0,0223 \times 78 = 1,74 \text{ g}$ de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans 2,00 g d'échantillon.
La pureté de l'échantillon est donc de : $1,74/2,00 = 0,87$ ou 87 %.

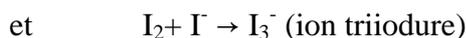
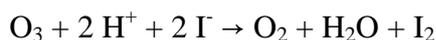
² Adapté de "Principes de Chimie", Atkins et Jones, Ed. DeBoeck 2008, Ch.18, p.751.

PROBLÈME 2 (25 points) Dosage – Oxydo-réduction

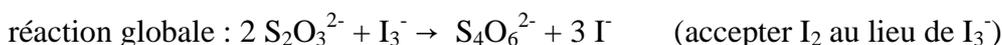
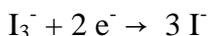
- 1) L'équation de la réaction de l'ozone avec les ions iodure s'écrit :



ou



- 2) L'équation de la réaction des ions triiodure I_3^- avec les ions thiosulfate, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ s'écrit :



- 3) Détermination le pourcentage en masse d'ozone dans l'échantillon analysé.

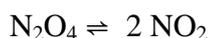
34,6 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $2,47 \times 10^{-3}$ mol/L correspond à $8,55 \times 10^{-5}$ mol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
soit $4,28 \times 10^{-5}$ mol de I_3^- et de O_2 d'après les équations globales en 1) et 2).

$$\begin{aligned} M_{\text{O}_3} &= 48,0 \text{ g/mol} ; \text{ d'où } 4,28 \times 10^{-5} \text{ mol de } \text{I}_3^- \text{ ou de } \text{O}_3 = 48,0 \times 4,28 \times 10^{-5} \\ &= 2,05 \times 10^{-3} \text{ g d'ozone dans } 43,2 \text{ g d'air.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Le pourcentage d'ozone dans l'échantillon d'air vaut donc : } & (2,05 \times 10^{-3} / 43,2) \times 100 \\ &= 4,75 \times 10^{-3} \%. \end{aligned}$$

PROBLÈME 3 (25 points) Équilibres

- 1) L'équation de l'équilibre de dissociation du dimère B s'écrit :



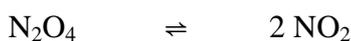
- 2) Les valeurs de la pression exercée à 25,0°C et à 50,0°C par les 2,00 g de B avant leur dissociation sont :

$$M_{\text{N}_2\text{O}_4} = 92 \text{ g/mol d'où } p_{25} = (2,00/92) \times 0,0821 \times 298,15 = 0,532 \text{ atm.}$$

$$\text{et } p_{50} = 0,577 \text{ atm.}$$

- 3) Les valeurs des pressions partielles du monomère et du dimère à l'équilibre, aux deux températures, sont :

A 25 °C :



$$0,532 \times (1-p) \quad 0,532 \times 2 p$$

$$p_{\text{tot}} = 0,532 + 0,532 p \text{ d'où } p = (0,653 - 0,532) / 0,532 = 0,227 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,532 \times (1 - 0,227) = 0,411 \text{ atm}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 0,532 \times 2 \times 0,227 = 0,242 \text{ atm}$$

A 50 °C :

$$0,577 \times (1-p) \qquad 0,577 \times 2 p$$
$$p_{\text{tot}} = 0,577 + 0,577 p \text{ d'où } p = (0,838 - 0,577) / 0,577 = 0,452 \text{ atm}$$
$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,577 \times (1 - 0,452) = 0,316 \text{ atm}$$
$$p_{\text{NO}_2} = 0,577 \times 2 \times 0,452 = 0,522 \text{ atm}$$

4) Expression de la constante d'équilibre de dissociation K_p du dimère B :

$$K_p = (p_{\text{NO}_2})^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

A 25 °C :

$$K_p = (0,242)^2 / 0,411 = 0,142 \text{ atm}$$

A 50 °C :

$$K_p = (0,522)^2 / 0,316 = 0,862 \text{ atm}$$

5) La réaction de dissociation du dimère est endothermique.

6) Suivant le principe de Le Châtelier, l'augmentation de pression provoquera un déplacement de l'équilibre dans le sens de la formation du dimère B (diminution du nombre de mole).

PROBLÈME 4 (25 points) - Chimie Organique

1) Détermination de la formule moléculaire de l'hydrocarbure :

- 1 g du composé produit par combustion 0,352/0,108 = 3,26 g de CO₂, soit
0,352 / (0,108 × 44,0) = 0,074 mol de CO₂.

1 mol du composé (54,1 g) produit donc (0,352 × 54,1) / (0,108 × 44,0) = 4 mol de CO₂ ou mol d'atomes de C.

- 1 g du composé produit par combustion 0,109/0,108 g de H₂O, soit
0,109 / (0,108 × 18,0) = 0,074 mol de H₂O.

1 mol du composé (54,1 g) produit donc (0,109 × 54,1) / (0,108 × 18,0) = 3 mol de H₂O ou 2 × 3 = 6 mol d'atomes de H.

- La formule moléculaire de l'hydrocarbure est donc C₄H₆ et l'équation de sa réaction de combustion est : C₄H₆ + (11/2) O₂ → 4 CO₂ + 3 H₂O

2) Les formules semi-développées des isomères non cycliques du composé sont:



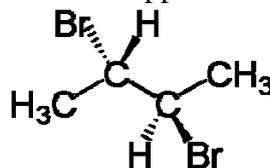
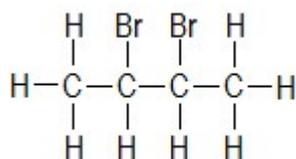
3) La masse molaire augmentant de 4 unités, il s'agit donc d'un hydrocarbure non-saturé contenant 2 liaisons doubles ou une liaison triple.

L'équation de sa réaction d'hydrogénation s'écrit : C₄H₆ + 2 H₂ → C₄H₁₀

4) Parmi les isomères proposés en 2 celui qui ne contient ni triple liaison, ni doubles liaisons adjacentes est le (A), le butadiène.

La réaction avec le bromure d'hydrogène s'écrit : C₄H₆ + 2 HBr → C₄H₈Br₂

Il s'agit du 2, 3-dibromobutane dont la formule développée est :



(Accepter aussi les deux autres isomères du dibromobutane)