

Avec le soutien de



FÉDÉRATION  
WALLONIE-BRUXELLES



Wallonie



et des Universités  
Francophones et  
leurs Associations de  
promotions des  
sciences

## OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2018



### PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6<sup>ème</sup>)

R. CAHAY, S. CAUBERGH, S. DAMMICCO, L. DEMARET,  
R. FRANCOIS, J. FURNEMONT, C. HOUSSIER<sup>†</sup>, M. HUSQUINET-  
PETIT, T. JUNGERS, V. LONNAY, C. MALHERBE,  
A. MAREE, L. MERCINY.

**Votre n° d'inscription à conserver :**

Chères étudiantes, chers étudiants,

Nous vous félicitons pour votre participation à l'Olympiade de chimie et nous vous souhaitons plein succès dans cette deuxième 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-joint **4 problèmes**. 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. Justifiez vos réponses et indiquez les unités aux réponses finales.** La dernière feuille est une feuille de brouillon qui ne sera pas prise en considération pour l'évaluation. Détachez les deux premières feuilles et conservez-les. Indiquez clairement le numéro d'inscription personnel qui vous a été communiqué sur chacune des feuilles de questions et de réponses. Le détail des cotes pour chaque question se trouve en haut de page sous la forme d'un tableau.

À l'issue de l'évaluation de cette deuxième épreuve, les LAUREATS DE L'OLYMPIADE NATIONALE seront connus et invités à suivre un stage de formation en vue de la sélection des deux représentants francophones aux Olympiades Internationales de Chimie.

**Les organisateurs de l'Olympiade Francophone  
de Chimie.**

*Détachez cette feuille et conservez-la*



## Constantes Utiles

(Déterminez cette feuille si nécessaire)

LIÈGE université Groupe Transition 2017 TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 Ia		masse atomique relative nombre atomique										13 14 15 16 17 IIIa IVa Va VIa VIIa						18 VIIIa
H 1	2 IIa											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	He 2	
Li 3	Be 4	3 IIIb	4 IVb	5 Vb	6 VIb	7 VIIb	8 VIIIb	9	10	11 Ib	12 IIb	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
1,01	9,01											10,81	12,01	14,01	16,00	19,00	20,18	
6,94	24,31											26,98	28,09	30,97	32,07	35,45	39,95	
Na 11	Mg 12	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	
39,10	40,08	44,96	47,88	50,94	52,00	54,94	55,85	58,93	58,69	63,55	65,39	69,72	72,61	74,92	78,96	79,90	83,80	
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 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	
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 55	Ba 56	57 - 70	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po* 84	At* 85	Rn* 86
*	*	(2)	Lr* 103	Rf* 104	Db* 105	Sg* 106	Bh* 107	Hs* 108	Mt* 109	Ds 110	Rg* 111	Cn* 112	Nh* 113	Fl* 114	Mc* 115	Lv* 116	Ts* 117	Og* 118

138,92	140,12	140,91	144,24		150,36	151,97	157,25	158,93	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04
La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm* 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70
Ac* 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np* 93	Pu* 94	Am* 95	Cm* 96	Bk* 97	Cf* 98	Es* 99	Fm* 100	Md* 101	No* 102

\* Éléments n'ayant pas de nucléide (isotope) de durée suffisamment longue et n'ayant donc pas une composition terrestre caractéristique.

(1) 14 éléments de la famille des lanthanides ; (2) 14 éléments de la famille des actinides

### Constantes

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

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

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

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

Volume d'une mole d'un gaz idéal à 273 K et 101 325 Pa : 22,4 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (L mol<sup>-1</sup>)

### 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<sup>3</sup> représentent la même unité de volume. Toutes les valeurs ont été exprimées en L. Il en est de même pour mL utilisé comme équivalent à cm<sup>3</sup>.



N° d'inscription :

## Problème I : Vitamine C

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	Total Problème I
3	2	3	3	1	2	4	7	25

« Que ton aliment soit ton médicament » était l'un des principes essentiels de la médecine d'Hippocrate (460 avant notre ère). La vitamine C, par exemple, est indispensable au bon fonctionnement de l'organisme humain dont elle renforce les défenses immunitaires. N'étant pas synthétisée par le métabolisme, elle doit nécessairement être apportée par l'alimentation, en particulier par les fruits et légumes.

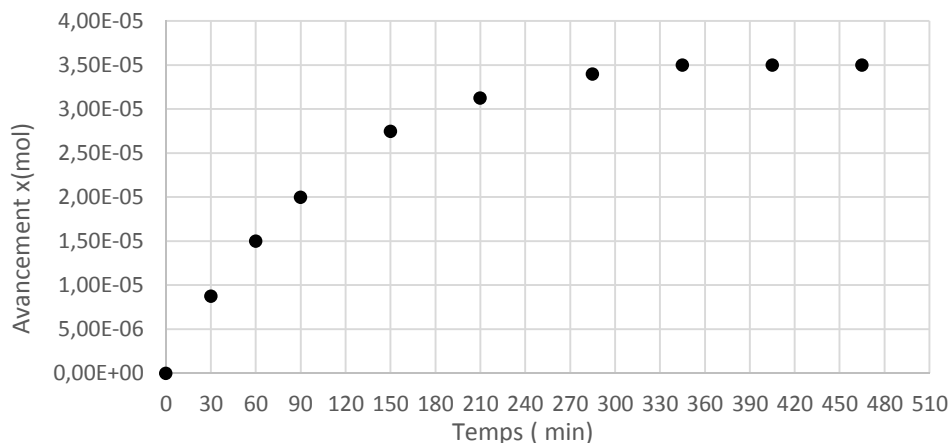
Elle est aussi utilisée comme additif alimentaire, référencé E300 ; elle fait partie de la famille des antioxydants. Réducteur facilement oxydable, elle protège en effet les autres nutriments de l'oxydation.

C'est de plus un acide réagissant de façon limitée avec l'eau, que l'on notera HA dans la suite de l'exercice.

### I. Dégradation de la vitamine C

La vitamine C se dégrade facilement par oxydation enzymatique aérobie, chauffage ou exposition à la lumière. La forme oxydée reste néanmoins physiologiquement active.

Pour étudier ce phénomène on réalise des titrages au cours du temps d'un volume de 100 mL de jus d'orange,  $V_{\text{orange}}$ , on obtient la courbe de la figure ci-dessous.



a) Déterminer le temps de demi-réaction de dégradation.

## II. Etude des propriétés acido-basiques

La réaction entre la vitamine C (HA) et l'eau conduit à un état d'équilibre.

- b) Ecrire l'équation de cette réaction et donner l'expression de la constante d'acidité.

- c) Sachant que la constante d'acidité du couple  $\text{HA}/\text{A}^-$  de la vitamine C vaut  $K_a = 8,9 \times 10^{-5}$ , quelle est l'espèce prédominante à  $\text{pH} = 3$  ?

- d) Calculer le rapport des concentrations  $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$  dans une solution de vitamine C de  $\text{pH} = 6$ .

## III. Titrage colorimétrique

On réalise le titrage acido-basique d'une solution S, de volume  $V_S = 100 \text{ mL}$ , obtenue en dissolvant dans de l'eau distillée un comprimé de 3,01 g contenant de la vitamine C.

On titre  $V_a = 20,0 \text{ mL}$  de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c(\text{NaOH}) = c_b = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Le virage de l'indicateur acido-basique utilisé a lieu pour un volume  $V_{b,\text{equiv}} = 14,0 \text{ mL}$ .

- e) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu lors du titrage. On considèrera que toute la vitamine C est présente sous sa forme acide.

- f) Déterminer la concentration  $c_a$  de la solution S.

- g) En déduire le pourcentage en masse de vitamine C présente dans le comprimé. On donne  $M(\text{HA}) = 176,1 \text{ g mol}^{-1}$ .

- h) Déterminer le pH après l'addition de 4,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium,  $\text{NaOH}(\text{aq})$ .



N° d'inscription :

## Problème II : Précipitation sélective de sels de plomb et de baryum

2a	2b	2c	2d	2e	Total Problème II
4	3	8	6	7	28

Le baryum est un élément présent naturellement dans le sol, souvent en faible concentration. Il peut cependant se dissoudre dans les eaux souterraines et les contaminer. Il en va de même du plomb qui représente un des éléments les plus toxiques que l'on retrouve dans notre environnement.

On souhaite réaliser une analyse quantitative du baryum et du plomb dans l'eau par précipitation sélective à l'aide d'ions sulfate.

Données =  $K_{PS}(\text{PbSO}_4) = 1,82 \times 10^{-8}$        $K_{PS}(\text{BaSO}_4) = 1,10 \times 10^{-10}$

- a) Quelle est la solubilité du sulfate de baryum dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L ?

Une solution de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $c = 1,00 \times 10^{-2}$  mol/L) est ajoutée progressivement à 100 mL d'une solution de nitrate de plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $1,00 \times 10^{-4}$  mol/L) et de nitrate de baryum ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $1,00 \times 10^{-4}$  mol/L).

- b) Préciser la nature du premier précipité qui apparait et justifier.

- c) Quelle est, dans la solution, la concentration en cation du sel précipitant en premier lorsque le second précipite ? La dilution pourra être négligée.

- d) Quel est le pourcentage du premier sel récupérable sous forme solide lorsque le second commence à précipiter ? La dilution pourra être négligée.

- e) La dilution a été négligée aux questions c et d. Vérifier que cette approximation est valide en calculant le volume de la solution de sulfate de sodium versée.



N° d'inscription :

### Problème III : La piscine verte des JO de Rio 2016<sup>1</sup>

3a	3b	3c	3d	3e(i)	3e(ii)	3f	3g	Total Problème III
1	2	3	3	3	3	3	2	20

En 2016, aux Jeux Olympiques de Rio, lorsque l'eau de la piscine de plongée est devenue verte, on a suggéré que la croissance des algues en était responsable ; ceci a été fortement contesté par les organisateurs. Même après la publication du rapport officiel, il eut encore beaucoup de spéculations quant à la véritable raison de ce changement de couleur.



L'un des composés les plus couramment utilisés dans la chloration des piscines est l'hypochlorite de sodium, NaClO.

a) Déterminer le nombre d'oxydation du chlore dans l'hypochlorite de sodium, NaClO.

Une fois dissous, un équilibre s'établit entre  $\text{ClO}^-$  et son acide conjugué.

b) Ecrire une équation pour cet équilibre.

Cet équilibre dépend fortement du pH et, dans des conditions acides, du dichlore est produit.

c) Ecrire une équation pour la production de dichlore à partir d'hypochlorite et de HCl.

<sup>1</sup> Epreuve 1 des Olympiades britanniques de 2017



Les organisateurs ont finalement expliqué la couleur verte dans la piscine comme étant due à la croissance d'algues après l'addition accidentelle d'une grande quantité de peroxyde d'hydrogène, lequel a consommé l'hypochlorite et formé des ions chlorure.

**d)** Ecrire une équation pour la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite.

Les hypochlorites ont également tendance à réagir avec l'ammoniac et avec les composés ammoniacaux pour former des composés contenant de l'azote et du chlore. Un de ces composés est le trichlorure d'azote, qui peut provoquer une irritation des yeux et qui est responsable de l'odeur caractéristique des piscines.

**e)** (i) Ecrire l'équation de formation du trichlorure d'azote lors de la réaction de l'ammoniac avec un hypochlorite.

(ii) Représenter une structure du trichlorure d'azote, montrant sa forme, et indiquer l'angle de liaison approximatif Cl-N-Cl.

En fonction de la proportion des réactifs mis en jeu, un autre résultat possible de la réaction entre l'ammoniac et l'hypochlorite est la formation hydrazine,  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ , et d'ions chlorure.

**f)** Ecrire une équation de cette réaction.

Le sulfate de cuivre (II) est parfois ajouté aux piscines et cela a également été suggéré comme cause de la couleur verte. Les ions cuivre (II) ont également été suspectés d'avoir donné une teinte aux cheveux décolorés du nageur américain Ryan Lochte. Les ions cuivre (II) précipitent sur les cheveux en raison du pH élevé de certains shampooings.

**g)** Suggérer une formule pour le précipité bleu sur les cheveux de Ryan Lochte qui les a fait passer au vert.



N° d'inscription :

## Problème IV : Synthèse d'esters

4a	4b	4c	4d	4e	Total Problème IV
2	8	6	5	6	27

On chauffe un mélange renfermant une mole d'acide acétique (acide éthanoïque) et une mole d'un alcool inconnu R-OH.

a) Ecrire l'équation de la réaction ? Quel est le nom de cette réaction ?

On fait ensuite l'analyse quantitative de l'ester obtenu. On trouve que 0,51 g de cet ester, traité par de l'oxyde de cuivre (II), donne 1,1 g de dioxyde de carbone et 0,45 g d'eau.

b) Quelle est la composition centésimale massique des éléments figurant dans l'ester ?

c) Quelle est la formule moléculaire de l'ester?

- d) Lorsque l'alcool, dont l'ester est dérivé, est oxydé par du permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, il y a production d'une substance qui ne réagit pas avec la liqueur de Fehling mais bien avec le réactif de Brady. Donner la structure de l'ester formé.  
Remarque : Le test de Fehling permet de caractériser la présence de fonction aldéhyde dans une molécule organique tandis que le test de Brady révèle la présence d'aldéhyde et de cétone.



- e) Donner la structure semi-développée de 3 isomères possibles de cet ester en précisant de quel acide et de quel alcool dérive chacun d'eux.



# **Brouillon**

Avec le soutien de



Wallonie



et des Universités  
Francophones et  
leurs Associations de  
promotions des  
sciences

## OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2018



### PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6<sup>ème</sup>)

R. CAHAY, S. CAUBERGH, S. DAMMICCO, L. DEMARET,  
R. FRANCOIS, J. FURNEMONT, C. HOUSSIER<sup>†</sup>, M. HUSQUINET-  
PETIT, T. JUNGERS, V. LONNAY, C. MALHERBE,  
A. MAREE, L. MERCINY.

**Votre n° d'inscription à conserver :**

Chères étudiantes, chers étudiants,

Nous vous félicitons pour votre participation à l'Olympiade de chimie et nous vous souhaitons plein succès dans cette deuxième 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-joint **4 problèmes**. 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. Justifiez vos réponses et indiquez les unités aux réponses finales.** La dernière feuille est une feuille de brouillon qui ne sera pas prise en considération pour l'évaluation. Détachez les deux premières feuilles et conservez-les. Indiquez clairement le numéro d'inscription personnel qui vous a été communiqué sur chacune des feuilles de questions et de réponses. Le détail des cotes pour chaque question se trouve en haut de page sous la forme d'un tableau.

À l'issue de l'évaluation de cette deuxième épreuve, les LAUREATS DE L'OLYMPIADE NATIONALE seront connus et invités à suivre un stage de formation en vue de la sélection des deux représentants francophones aux Olympiades Internationales de Chimie.

**Les organisateurs de l'Olympiade Francophone  
de Chimie.**

*Détachez cette feuille et conservez-la*



## Constantes Utiles

(Détachez cette feuille si nécessaire)



Groupe Transition 2017 TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 I a		masse atomique relative Ar										13 14 15 16 17 III a IV a V a VI a VII a						18 VIII a					
H 1		nombre atomique Z										élément						He 2					
II a		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18						
Li 3		III b		IV b		V b		VI b		VII b		VIII b		I b		II b		B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
6,94	9,01																	10,81	12,01	14,01	16,00	19,00	20,18
22,99	24,31																	26,98	28,09	30,97	32,07	35,45	39,95
39,10	40,08	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36						
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						
37	38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54						
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								
55	56	70	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po* 84	At* 85	Rn* 86					
*	*	(2)	Lr* 103	Rf* 104	Db* 105	Sg* 106	Bh* 107	Hs* 108	Mt* 109	Ds 110	Rg* 111	Cn* 112	Nh* 113	Fl* 114	Mc* 115	Lv* 116	Ts* 117	Og* 118					

138,92	140,12	140,91	144,24		150,36	151,97	157,25	158,93	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04
La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm* 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70
Ac* 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np* 93	Pu* 94	Am* 95	Cm* 96	Bk* 97	Cf* 98	Es* 99	Fm* 100	Md* 101	No* 102

\* Éléments n'ayant pas de nucléide (isotope) de durée suffisamment longue et n'ayant donc pas une composition terrestre caractéristique.

(1) 14 éléments de la famille des lanthanides ; (2) 14 éléments de la famille des actinides

### Constantes

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

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

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

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

Volume d'une mole d'un gaz idéal à 273 K et 101 325 Pa : 22,4 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (L mol<sup>-1</sup>)

### 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<sup>3</sup> représentent la même unité de volume. Toutes les valeurs ont été exprimées en L. Il en est de même pour mL utilisé comme équivalent à cm<sup>3</sup>.



N° d'inscription :

## Problème I : Vitamine C

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	Total Problème I
3	2	3	3	1	2	4	7	25

« Que ton aliment soit ton médicament » était l'un des principes essentiels de la médecine d'Hippocrate (460 avant notre ère). La vitamine C, par exemple, est indispensable au bon fonctionnement de l'organisme humain dont elle renforce les défenses immunitaires. N'étant pas synthétisée par le métabolisme, elle doit nécessairement être apportée par l'alimentation, en particulier par les fruits et légumes.

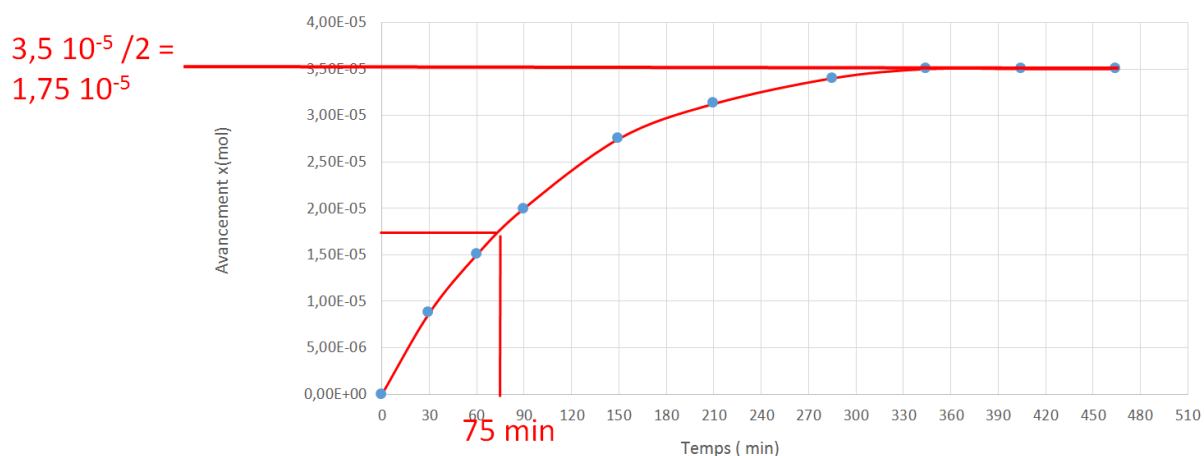
Elle est aussi utilisée comme additif alimentaire, référencé E300 ; elle fait partie de la famille des antioxydants. Réducteur facilement oxydable, elle protège en effet les autres nutriments de l'oxydation.

C'est de plus un acide réagissant de façon limitée avec l'eau que l'on notera HA dans la suite de l'exercice.

### I. Dégradation de la vitamine C

La vitamine C se dégrade facilement par oxydation enzymatique aérobie, chauffage ou exposition à la lumière. La forme oxydée reste néanmoins physiologiquement active.

Pour étudier ce phénomène, on réalise des titrages au cours du temps d'un volume de 100 mL de jus d'orange,  $V_{\text{orange}}$ , on obtient la courbe de la figure ci-dessous.



- a) Déterminer le temps de demi-réaction de dégradation.

Temps de 1/2 réaction = 75 min (graphique)

3pts

**Gagne la totalité des points si réponse entre 70 et 80 min**

## II. Etude des propriétés acido-basiques

La réaction entre la vitamine C (HA) et l'eau conduit à un état d'équilibre.

- b) Ecrire l'équation de cette réaction et donner l'expression de la constante d'acidité.



$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad \mathbf{1pt}$$

- c) Sachant que la constante d'acidité du couple HA/A<sup>-</sup> de la vitamine C vaut  $K_a = 8,9 \times 10^{-5}$ , quelle est l'espèce prédominante à pH = 3 ?

$$\text{pH} = 3 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \mathbf{1pt}$$

$$\rightarrow \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = 11,2 \text{ c'est donc HA qui est prédominant.} \quad \mathbf{2pts (possibilité de faire autrement)}$$

- d) Calculer le rapport des concentrations [A<sup>-</sup>]/[HA] dans une solution de vitamine C de pH = 6.

$$\text{pH} = 6 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6} \text{ mol/L} \quad \mathbf{1pt}$$

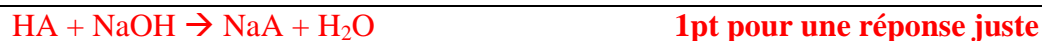
$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 89 \quad \mathbf{2pts}$$

## III. Titrage colorimétrique

On réalise le titrage acido-basique d'une solution S, de volume  $V_S = 100 \text{ mL}$ , obtenue en dissolvant dans de l'eau distillée un comprimé de 3,01 g contenant de la vitamine C.

On titre  $V_a = 20,0 \text{ mL}$  de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c(\text{NaOH}) = c_b = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Le virage de l'indicateur acido-basique utilisé a lieu pour un volume  $V_{b,\text{équiv}} = 14,0 \text{ mL}$ .

- e) Ecrire l'équation chimique qui a lieu lors du titrage. On considèrera que toute la vitamine C est présente sous sa forme acide.



- f) Déterminer la concentration  $c_a$  de la solution S.

$$c_a V_a = c_b V_b$$
$$c_a = c_b V_b / V_a = \frac{4,0 \cdot 10^{-2} \cdot 14}{20} = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \quad \mathbf{2pts}$$



- g) En déduire le pourcentage en masse de vitamine C présente dans le comprimé. On donne  $M(\text{HA}) = 176,1 \text{ g mol}^{-1}$ .

$n_a = c_a V_s = 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$	<b>2pts</b>
$m_a = n_a \times M_a = 0,493 \text{ g}$	<b>1pt</b>
$\% \text{masse} = 100 \times 0,493/3,01 = 16,4\%$	<b>1pt</b>

- h) Déterminer le pH après l'addition de 4,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium, NaOH(aq).

4,0 mL de NaOH correspondent à $n(\text{NaOH}) = 4,0 \times 10^{-2} \times 4,0 \times 10^{-3} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$	<b>1pt</b>
$n_a$ dans les 20 mL de départ = $n_a = c_a V_a = 5,6 \times 10^{-4} \text{ mol}$	<b>1pt</b>
$\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$	
$n_i$ 5,6 $10^{-4}$ 1,6 $10^{-4}$ /	
$n_f$ 4,0 $10^{-4}$ 0      1,6 $10^{-4}$ /	<b>2pts</b>
$\text{p}K_a = -\log K_a = 4,05$	<b>1pt</b>
$\rightarrow \text{pH tampon} = \text{p}K_a + \log \frac{c_b}{c_a} = 4,05 + \log \frac{1,6 \times 10^{-4}}{4,0 \times 10^{-4}} = 3,65$	<b>2pts</b>



N° d'inscription :

## Problème II : Précipitation sélective de sels de plomb et de baryum

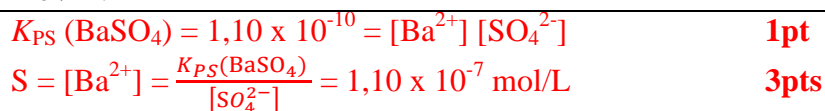
2a	2b	2c	2d	2e	Total Problème II
4	3	8	6	7	28

Le baryum est un élément présent naturellement dans le sol, souvent en faible concentration. Il peut cependant se dissoudre dans les eaux souterraines et les contaminer. Il en va de même du plomb qui représente un des éléments les plus toxiques que l'on retrouve dans notre environnement.

On souhaite réaliser une analyse quantitative du baryum et du plomb dans l'eau par précipitation sélective à l'aide d'ions sulfate.

Données =  $K_{PS}(\text{PbSO}_4) = 1,82 \times 10^{-8}$        $K_{PS}(\text{BaSO}_4) = 1,10 \times 10^{-10}$

- a) Quelle est la solubilité du sulfate de baryum dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L ?



Une solution de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $c = 1,00 \times 10^{-2}$  mol/L) est ajoutée progressivement à 100 mL d'une solution de nitrate de plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $1,00 \times 10^{-4}$  mol/L) et de nitrate de baryum ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   $1,00 \times 10^{-4}$  mol/L).

- b) Préciser la nature du premier précipité qui apparait et justifier.

**Le premier sel à précipiter est le sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) car la valeur de sa constante de solubilité  $K_{PS}$  est plus petite que celle du sulfate de plomb ( $\text{PbSO}_4$ ).**

**3pts pour toute justification correcte**

- c) Quelle est, dans la solution, la concentration en cation du sel précipitant en premier lorsque le second précipite ? La dilution pourra être négligée.

Lorsque le second sel précipite :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{PS}(\text{PbSO}_4)}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1,82 \times 10^{-8} / 10^{-4} = 1,82 \times 10^{-4} \text{ M} \quad \mathbf{4pts}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{PS}(\text{BaSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 1,10 \times 10^{-10} / 1,82 \times 10^{-4} = 6,04 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \mathbf{4pts}$$

- d) Quel est le pourcentage du premier sel récupérable sous forme solide lorsque le second commence à précipiter ? La dilution pourra être négligée.

$$\frac{n_{\text{Ba}^{2+}\text{précipité}}}{n_{\text{Ba}^{2+}\text{total}}} = \frac{n_{\text{Ba}^{2+}\text{total}} - n_{\text{Ba}^{2+}\text{restant}}}{n_{\text{Ba}^{2+}\text{total}}} = \frac{10^{-5} - 6,04 \times 10^{-6}}{10^{-5}} = 0,396$$

→ 39,6%

**6pts**

- e) La dilution a été négligée aux questions c et d. Vérifier que cette approximation est valide en calculant le volume de la solution de sulfate de sodium versée.

$$n_{\text{Ba}^{2+}\text{précipité}} = n_{\text{SO}_4^{2-}\text{précipité}} = 3,96 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$V_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}} = 3,96 \times 10^{-6} / 10^{-2} = 3,96 \times 10^{-4} \text{ L} = 0,396 \text{ mL} \quad \mathbf{7pts}$$



N° d'inscription :

### Problème III : La piscine verte des JO de Rio 2016<sup>1</sup>

3a	3b	3c	3d	3e(i)	3e(ii)	3f	3g	Total Problème III
1	2	3	3	3	3	3	2	20

En 2016, aux Jeux Olympiques de Rio, lorsque l'eau de la piscine de plongée est devenue verte, on a suggéré que la croissance des algues en était responsable ; ceci a été fortement contesté par les organisateurs. Même après la publication du rapport officiel, il eut encore beaucoup de spéculations quant à la véritable raison de ce changement de couleur.



L'un des composés les plus couramment utilisés dans la chloration des piscines est l'hypochlorite de sodium, NaClO.

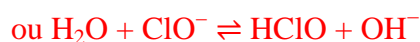
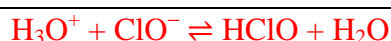
a) Déterminer le nombre d'oxydation du chlore dans l'hypochlorite de sodium, NaClO.

+I (ou 1)

1pt

Une fois dissous, un équilibre s'établit entre ClO<sup>-</sup> et son acide conjugué.

b) Ecrire une équation pour cet équilibre.



2pts

Cet équilibre dépend fortement du pH et, dans des conditions acides, du dichlore est produit.

c) Ecrire une équation pour la production de dichlore à partir d'hypochlorite et de HCl.

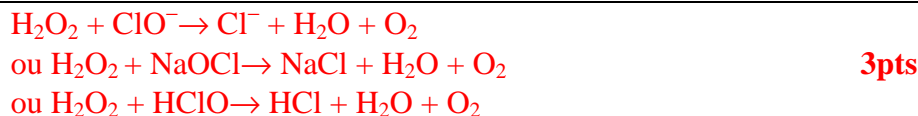


3pts

<sup>1</sup> Epreuve 1 des Olympiades britanniques de 2017

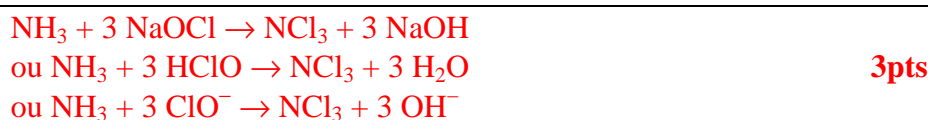
Les organisateurs ont finalement expliqué la couleur verte dans la piscine comme étant due à la croissance d'algues après l'addition accidentelle d'une grande quantité de peroxyde d'hydrogène, lequel a consommé l'hypochlorite et formé des ions chlorure.

d) Ecrire une équation pour la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite.

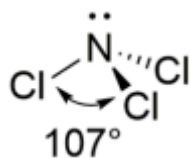


Les hypochlorites ont également tendance à réagir avec l'ammoniac et avec les composés ammoniacaux pour former des composés contenant de l'azote et du chlore. Un de ces composés est le trichlorure d'azote, qui peut provoquer une irritation des yeux et qui est responsable de l'odeur caractéristique des piscines.

e) (i) Ecrire l'équation de formation du trichlorure d'azote lors de la réaction de l'ammoniac avec un hypochlorite.



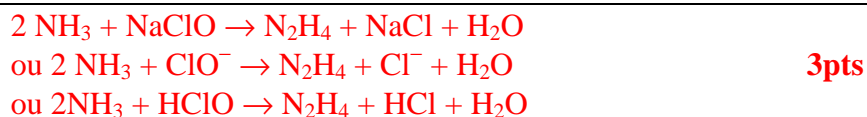
(ii) Représenter une structure du trichlorure d'azote, montrant sa forme, et indiquer l'angle de liaison approximatif Cl-N-Cl.



**1pt** pour la structure pyramidale trigonal  
**1pt** pour un angle compris entre 105 et 108 degré  
**1pt** pour la paire libre

En fonction de la proportion des réactifs mis en jeu, un autre résultat possible de la réaction entre l'ammoniac et l'hypochlorite est la formation hydrazine,  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ , et d'ions chlorure.

f) Ecrire une équation de cette réaction.



Le sulfate de cuivre (II) est parfois ajouté aux piscines et cela a également été suggéré comme cause de la couleur verte. Les ions cuivre (II) ont également été suspectés d'avoir donné une teinte aux cheveux décolorés du nageur américain Ryan Lochte. Les ions cuivre (II) précipitent sur les cheveux en raison du pH élevé de certains shampoings.

g) Suggérer une formule pour le précipité bleu sur les cheveux de Ryan Lochte qui les a fait passer au vert.





N° d'inscription :

## Problème IV : Synthèse d'esters

4a	4b	4c	4d	4e	Total Problème IV
2	8	6	5	6	27

On chauffe un mélange renfermant une mole d'acide acétique (acide éthanoïque) et une mole d'un alcool inconnu R-OH.

a) Ecrire l'équation de la réaction ? Quel est le nom de cette réaction ?



Réaction d'estérification (de Fisher) **0.5pt**

On fait ensuite l'analyse quantitative de l'ester obtenu. On trouve que 0,51 g de cet ester, traité par de l'oxyde de cuivre (II), donne 1,1 g de dioxyde de carbone et 0,45 g d'eau.

b) Quelle est la composition centésimale massique des éléments figurant dans l'ester ?



$$n(\text{CO}_2) = 1,1/44,01 = 0,025 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{C}} = 0,025 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{C}} = 0,025 \times 12,01 = 0,30 \text{ g} \quad \mathbf{1pt}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,45/18,02 = 0,025 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{H}} = 0,025 \text{ mol} \rightarrow m_{\text{H}} = 0,05 \times 1,01 = 0,05 \text{ g} \quad \mathbf{1pt}$$

$$m_{\text{C}}/m(\text{ester}) \times 100 = 58,8\% \quad \mathbf{2pts}$$

$$m_{\text{H}}/m(\text{ester}) \times 100 = 9,8\% \quad \mathbf{2pts}$$

$$\rightarrow m_{\text{O}}/m(\text{ester}) \times 100 = 31,4\% \quad \mathbf{2pts}$$

**Si bonnes réponses avec autre méthode ok**

c) Quelle est la formule moléculaire de l'ester?

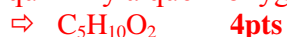
$$m_{\text{O}} = 31,4 \times 0,51/100 = 0,16 \text{ g} \quad \mathbf{2pts}$$

$$n_{\text{C}} = 0,025 \text{ mol} \quad \mathbf{2,5} \quad \mathbf{x2 = 5}$$

$$n_{\text{H}} = 0,05 \text{ mol} \quad \text{On divise le tout par le ppcm (0.01)} \quad \mathbf{5} \quad \mathbf{x2 = 10}$$

$$n_{\text{O}} = 0,16/16 = 0,01 \text{ mol} \quad \mathbf{1} \quad \mathbf{x2 = 2}$$

Vu qu'il n'y a que 2 oxygènes dans l'ester, ce sont les bonnes proportions



d) Lorsque l'alcool, dont l'ester est dérivé, est oxydé par du permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, il y a production d'une substance qui ne réagit pas avec la liqueur de Fehling mais bien avec le réactif de Brady.

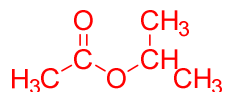
Remarque : Le test de Fehling permet de caractériser la présence de fonction aldéhyde dans une molécule organique tandis que le test de Brady révèle la présence d'aldéhyde et de cétone.

Deux possibilités :



Le bon est le premier car lors de son oxydation, il y aura formation d'une fonction cétone.

La formule de l'ester est donc :



**5pts**

- e) Donner la structure semi-développée de 3 isomères possibles de cet ester en précisant de quel acide et de quel alcool dérive chacun d'eux.

