



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2014

PROBLEMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

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, les équilibres acide/base et le pH, l'oxydoréduction 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.

93 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	Stœchiométrie, équations	Chimie organique	
Maximum	20	25	25	30	100
Moyenne	7,38	7,85	12,15	10,61	37,86
Pourcentage	36,9	31,4	48,6	35,4	37,9

La moyenne générale obtenue par les élèves (37,9 %) est un peu plus faible que celle de 2013 (40,75 %).

La moyenne obtenue pour le problème sur le pH est de 7,38/20 (soit 36,9 %). Un partim avec bonus de 5 points était proposé aux élèves pour ce problème mais aucun élève n'a pu y répondre correctement.

La moyenne obtenue pour les réponses au problème sur l'oxydoréduction est de 7,85/25 (soit 31,4 %).

Ces matières n'ont peut-être pas encore été vues en classe dans les écoles secondaires au début janvier. Tous les élèves n'ont pas nécessairement vu les équilibres acide-base et le pH ou l'oxydoréduction au 1^{er} semestre.

La moyenne obtenue pour la question de chimie organique est du même ordre que pour les problèmes 1 et 2.

Seule la moyenne au problème 3 est meilleure. Il s'agissait de trouver les formules moléculaires de différents composés du soufre et d'écrire les équations correspondant aux réactions de formation de ces composés. Si les élèves ont généralement calculé correctement la formule de SOCl_2 , seuls 3 élèves ont utilisé les pourcentages massiques fournis pour trouver les formules de autres composés soufrés : SO_2 et SCl_2 .

Ne dramatisons pas ; rappelons que l'Olympiade est un concours, un jeu qui appelle au dépassement de soi et non pas une évaluation du niveau des élèves d'un professeur ou d'un établissement donné.

Les 13 lauréats nationaux de 6^e année sont ceux qui ont obtenu une note égale ou supérieure à 65/100 :

Nom	Prénom	Classement	Ecole	Professeur
CARDINAEL	Pieter	1	AR Arlon	Michelle BAUDOUX
SCHOONEN	Cédric	2	Ath.Com. E. Bockstael, Bxl	Laïla BOUZAKHTI
VROONHOVE	Thibault	2	College St-Michel, Gosselies	Nathalie EVRARD
KRYNSKI	Pawel	4	CES ND des Champs, Uccle	Isabelle BRILMACKER
MOREAU	Hadrien	5	AR Arlon	Michelle BAUDOUX
CHABOT	Caroline	6	AR Waremme	Coralie LIBERT
DRUART	Adrien	7	Inst. ND, Jupille	Michel OBLINGER
PAQUET	Arnaud	8	AR "Air Pur", Seraing	Philippe COLYN
VANDERVILT	Vincent	9	AR Arlon	Michelle BAUDOUX
TSOROJEV	Zaurbek	9	AR Arlon	Michelle BAUDOUX
VERDIERRE	Gaëtan	11	École Européenne, Bruxelles I	Isabelle QUERTON
BLONDIAU	Sébastien	12	AR "Air Pur", Seraing	Philippe COLYN
ROSENBRUCH	Quentin	12	Coll. Ste-Marie, Saint Ghislain	Christelle SUVEE

Pendant les vacances de Pâques, ces 13 lauréats ont été invités à poursuivre à l'Université de Liège une semaine de formation. 7 élèves ont participé à ce stage ; ils ont été classés sur base d'un examen de laboratoire et d'un examen théorique. A l'issue de ces épreuves, deux élèves ont été sélectionnés pour participer à la 46^{ème} IChO 2014 à Hanoï, Vietnam du 20 au 29 juillet 2014 : ce sont Pieter CARDINAEL et Cédric SCHOONEN.

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 46^{ème} Olympiade internationale de chimie:

<http://www.aclg.ulg.ac.be/Olympiades.htm> ; <http://www.olympiades.be> ;
<http://www.icho2014.org>

PROBLEMES

Litre (L) et dm³ 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 cm³.

PROBLEME 1 (20 points + Bonus 5 pts) – titrage acide/base

Soit une solution aqueuse d'acide formique (acide méthanoïque) qui présente un pH de 2,30.

- 1) Représenter la formule semi-développée de ce composé et entourer le proton acide.
- 2) Ecrire l'équation représentant l'équilibre d'ionisation (dissociation) de cet acide, identifier ses formes acide et base conjugués et donner l'expression de sa constante d'acidité K_a . Sachant que $K_a = 1,60 \times 10^{-4}$, quelle est la valeur du pK_a ?
- 3) Quelle est le pourcentage d'ionisation (dissociation) de cet acide, c'est-à-dire le pourcentage de molécules qui sont dissociées dans cette solution ?
- 4) Calculer la concentration initiale de la solution d'acide formique.
- 5) Si l'on ajoute 50,0 mL d'eau distillée à 25,0 mL de cette solution, que deviennent les valeurs du pourcentage d'ionisation et du pH ?
- 6) (Bonus) Si l'on ajoute 25,0 mL d'une solution aqueuse à $5,00 \times 10^{-3}$ mol/L de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique), HCl (aq), à 50,0 mL de la solution initiale d'acide formique, que deviennent les valeurs du pourcentage d'ionisation et du pH ?

PROBLÈME 2 (25 points) Dosage – Oxydoréduction

L'eau oxygénée et ses applications.

Le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée, H_2O_2 (l), présente de multiples applications allant du domaine industriel (décoloration de la pâte à papier, fusées) aux soins capillaires et à la santé. Elle se décompose rapidement en présence de divers catalyseurs (Pt, KI, MnO_2 , catalase) en libérant du dioxygène.

- 1) Ecrire et équilibrer (pondérer) les deux demi-équations ioniques et l'équation ionique globale de cette décomposition :

Les solutions d'eau oxygénée peuvent être utilisées, grâce à l'oxygène libéré par sa décomposition, pour le nettoyage des lentilles de contact, la désinfection des plaies, comme désinfectant buccal ou même pour la propulsion de fusées.

- 2) Quel est le volume de dioxygène libéré dans les Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP) par la décomposition de 100 mL d'eau oxygénée à 34 % en masse (on supposera que la masse volumique de cette solution est égale à 1,00 g/mL)?

On trouve en pharmacie des solutions d'eau oxygénée de différents teneurs suivant l'usage que l'on doit en faire : désinfection d'une plaie ou de la bouche. Les kits de coloration capillaire en contiennent également. Pour déterminer la quantité d'eau oxygénée présente dans ces solutions, on peut réaliser un titrage à l'aide d'une solution de permanganate de potassium, KMnO_4 (aq). La coloration violette de la solution de permanganate disparaît lors de sa réaction avec un réducteur avec formation des ions Mn^{2+} en milieu acide. Le terme du titrage (point d'équivalence) peut être détecté visuellement par l'apparition de la coloration rose du permanganate en excès.

- 3) Ecrire et équilibrer (pondérer) les deux demi-équations ioniques et l'équation ionique globale de la réaction entre le permanganate et l'eau oxygénée :
- 4) On pèse 0,400 g de crème oxydante dans un erlenmeyer de 150 mL ; on dilue avec 50,0 mL d'eau déminéralisée chaude (60-65°C) et on ajoute 5,00 mL de solution d' H_2SO_4 à 30 %. A l'aide d'une burette de 50,0 mL on ajoute progressivement une solution de KMnO_4 à 0,025 mol/L. Il faut ajouter 17,0 mL de la solution de permanganate pour atteindre le terme du titrage. Déterminer le pourcentage en masse d'eau oxygénée dans cette crème oxydante.

Il n'est pas possible de préparer une solution étalonnée du permanganate de potassium par pesée directe du permanganate. Pour déterminer avec précision la concentration de la solution aqueuse utilisée ci-dessus pour le titrage de l'eau oxygénée, on l'étalonne à l'aide d'acide oxalique (acide éthanedioïque), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Au cours de la réaction, l'acide oxalique est converti en CO_2 (g) et les ions MnO_4^- (aq) en ions Mn^{2+} (aq), en milieu acide. Il faut 15,0 mL de la solution de permanganate de potassium pour atteindre le terme du titrage de 0,118 g d'acide oxalique dihydraté.

- 5) Ecrire et équilibrer (pondérer) les deux demi-équations ioniques et l'équation ionique globale de la réaction entre le permanganate et l'acide oxalique.
- 6) Calculer la concentration exacte de la solution de permanganate.

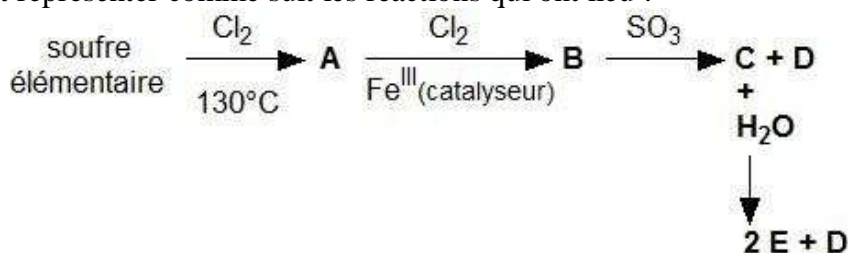
PROBLÈME 3 (25 points) Agent de chloration¹

En chimie organique, les réactions de chloration de certains composés, les alcools et les acides carboxyliques par exemple, font intervenir des substances comme le chlorure de thionyle.

Le soufre élémentaire et le dichlore réagissent ensemble pour former les composés **A** et **B**. Lorsqu'on fait réagir le composé **B** avec du trioxyde de soufre, on obtient les composés **C** et **D**. Le composé **C**, sensible à l'humidité, réagit avec l'eau en donnant les composés **E** et **D**. N.B. Dans la suite, tous les pourcentages donnés sont des pourcentages en masse.

Le composé **A** est un liquide jaune contenant 52,50 % de chlore ; il existe sous forme de dimère (soit un composé de formule X_2Y_2). Le composé **B** est un liquide rouge sensible à l'humidité contenant 68,86 % de chlore. Le composé **C**, le **chlorure de thionyle**, contient 26,96 % de soufre, 13,45 % d'oxygène et 59,59 % de chlore ; sa masse molaire est de 118,97 g/mol. Le composé **D** contient 50,05 % de soufre et 49,95 % d'oxygène.

On peut représenter comme suit les réactions qui ont lieu :



- 1) Donner les formules moléculaires les plus simples de A, B, C, D, E et nommer les composés A, B, D et E :

C (chlorure de thionyle) : détailler le calcul)

A :

B :

D :

E :

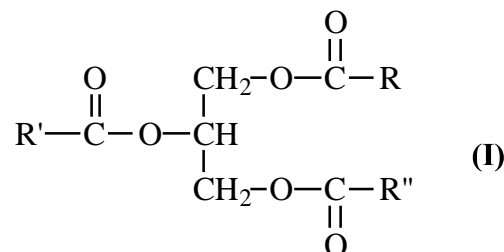
Ecrire et équilibrer (pondérer) les équations correspondant aux réactions rencontrées :

- 2) Formation de **A** :
- 3) Formation de **B** :
- 4) Réaction de **B** avec SO_3 :
- 5) Réaction de **C** avec H_2O :

PROBLÈME 4 (30 points) - Chimie Organique

La saponification est la réaction d'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 de longues chaînes hydrocarbonées saturées ou insaturées.

¹ Adapté du problème 20 des Problèmes préparatoires à la 41^{ème} Olympiade internationale de Chimie, UK 2009.

Les triglycérides sont saponifiés par réaction avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH. Les sels d'acides carboxyliques peuvent ensuite être utilisés pour préparer des savons. Le savon de Marseille contient 30% en masse d'oléate de sodium provenant principalement de la saponification de l'huile d'olive contenant de l'oléine ($R = R' = R'' = C_{17}H_{33}$).

- Nommer la(les) fonction(s) chimique(s) apparente(s) dans la formule générale (I)
- L'oléine est-elle une huile saturée ou insaturée? Justifier à l'aide d'un calcul.
- Écrire l'équation-bilan de saponification de l'oléine par l'hydroxyde de sodium.
- Identifier et nommer les fonctions chimiques autres que celles citées en a) présentes dans les composés organiques qui interviennent dans la réaction c.
- Calculer la masse d'oléine nécessaire pour obtenir un pain de savon de 150 g sachant que le rendement de la réaction est 80%.
- Calculer la masse de l'alcool, appelé glycérol (propane-1, 2, 3-triol), obtenu lors de cette réaction.
- Alors que les triglycérides sont insolubles dans l'eau, leurs produits d'hydrolyse basique le sont. Justifier cette différence de solubilité par d'autres arguments que la différence entre les masses molaires du triglycéride et de ses produits d'hydrolyse.

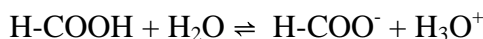
REPONSES

PROBLEME 1 (20 points) – titrage acide/base

- La formule semi-développée de ce composé est : H-COOH

H : proton acide

- Equilibre de dissociation de cet acide :



acide conjugué : H-COOH

base conjuguée : H-COO⁻

Expression de sa constante d'équilibre (constante d'acidité ou constante d'ionisation ou constante de dissociation) :

$$K_a = \frac{[\text{H-COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H-COOH}]}$$

valeur du $\text{p}K_a = -\log K_a = 3,796$ (accepter 3,80)

(accepter H⁺ au lieu de H₃O⁺)

- La valeur du pourcentage d'ionisation (de dissociation) de cet acide dans cette solution vaut :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COO}^-] + [\text{H-COOH}]} \\ &= \frac{1}{\left\{ \frac{[\text{H-COO}^-]}{[\text{H-COOH}]} + 1 \right\}} = \frac{1}{\left\{ \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} + 1 \right\}} \\ &= \frac{1}{\left\{ \frac{10^{-2,300}}{10^{-3,796}} + 1 \right\}} = \frac{1}{\left\{ 10^{1,496} + 1 \right\}} = 0,0309 \text{ (3,09 \%)} \\ &\text{(accepter 3,065 \% avec } \text{p}K_a = 3,80\text{).} \end{aligned}$$

- Calcul de la concentration de la solution initiale à partir de la formule simplifiée $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c_a)$:

$$\log c_a = 3,796 - 2,3 \times 2 = -0,804$$

$$c_a = 1,57 \times 10^{-1} \text{ mol/L (accepter } 15,85 \times 10^{-2} \text{ mol/L avec } \text{p}K_a = 3,80\text{).}$$

Calcul plus précis :

$$c_{\text{tot}} = [\text{H-COOH}] + [\text{H-COO}^-] = 1,57 \times 10^{-1} + 10^{-2,3} = 1,62 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

- Si l'on ajoute 50 mL d'eau distillée à 25 mL de cette solution, la solution sera diluée 3 fois et les valeurs du degré de dissociation et du pH seront :

$$\Delta\text{pH} = \frac{1}{2} \log (c_1/c_2) = \frac{1}{2} \log 3 = 0,24 \text{ d'où } \text{pH}_2 = 2,30 + 0,24 = 2,54$$

$$\alpha = 1 / \{ (10^{-2,54} / 10^{-3,80}) + 1 \} = 1 / \{ (10^{1,26} + 1) \} = 0,0521 \text{ (5,21 \%)}$$

(la dilution augmente le degré de dissociation)

Calcul plus précis avec résolution de l'équation du second degré fournit :

$$c_{\text{tot}} = (16,2 / 3) \times 1,62 \times 10^{-1} \text{ mol/L} = 5,40 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 2,86 \times 10^{-3} \text{ mol/L} ; \text{pH} = 2,546$$

$$\text{Alpha} = 5,30 \%$$

- 6) (Bonus, 5 pts) L'ajout de 25 mL d'HCl $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ à 50 mL de la solution initiale

$$\text{d'acide formique, donne } c_{\text{HCl}} = 5,0 \times 10^{-3} / 3 = 1,67 \times 10^{-3} = [\text{Cl}^-]$$

En appliquant le principe d'électroneutralité on trouve :

$$[\text{H}^+] = [\text{H-COO}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{H}^+] = [\text{H-COO}^-] + 1,67 \times 10^{-3}$$

En remplaçant dans l'expression de la constante d'équilibre et en résolvant l'équation du second degré, on obtient :

$$1,60 \times 10^{-4} = \{ [\text{H}^+] ([\text{H}^+] - 1,67 \times 10^{-3}) / 0,106$$

$$\text{solution initiale diluée au } 2/3 : [\text{H-COOH}] = 0,1585 \times 2/3 = 0,106$$

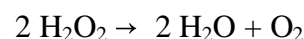
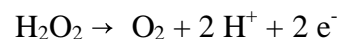
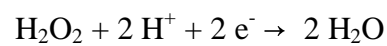
$$[\text{H}^+] = \{ 1,67 \times 10^{-3} + \sqrt{70,8 \times 10^{-6}} \} / 2 = 5,04 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,3$$

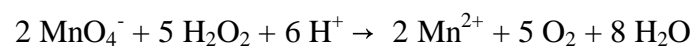
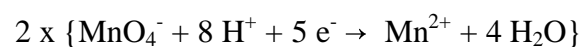
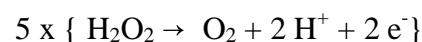
$$\alpha = 1 / \{ (10^{-2,30} / 10^{-3,80}) + 1 \} = 0,0306 \text{ (3,06 \%)}$$

PROBLÈME 2 (25 points) Dosage – Oxydo-réduction

- 1) Demi-équations ioniques et équation ionique globale de la décomposition :

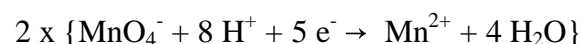
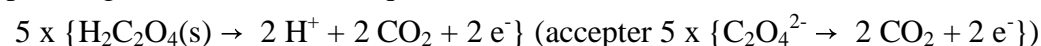


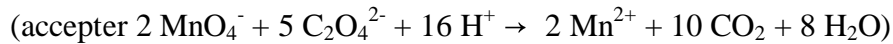
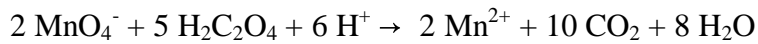
- 2) $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,02 \text{ g/mol}$; 100 mL d'eau oxygénée à 34 % en masse = 1 mole volume de dioxygène libéré dans les CNTP : $22,4 \text{ L}/2 = 11,2 \text{ L}$
 3) demi-équations ioniques et l'équation ionique globale de la réaction entre le permanganate et l'eau oxygénée :



- 4) 17 mL de la solution de permanganate $0,025 \text{ M} = 0,025 \times 17 / 1000 \text{ mol}$
 $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 \times 0,025 \times 17 / (2 \times 1000) \text{ mol}$ de H_2O_2 dans 0,400 g de crème
 ou $= 5 \times 0,025 \times 17 \times 34,02 / (2 \times 1000) \text{ g}$ de H_2O_2 dans 0,400 g de crème
 $= 0,0361 \times 100/0,4 = 9,03 \%$

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





6) concentration exacte de la solution de permanganate.

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,08 \text{ g/mol}$$

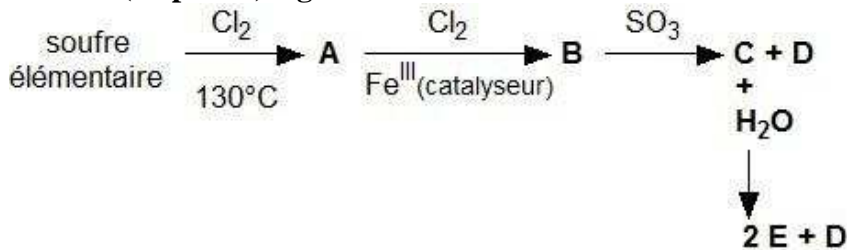
$$0,118 \text{ g de } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,118/126,08 \text{ mol}$$

nombre de moles de permanganate de potassium :

$$2 \times 0,118 / (5 \times 126,08) \text{ mole de } \text{MnO}_4^- \text{ dans } 15 \text{ mL}$$

$$= 2 \times 0,118 \times 1000 / (5 \times 126,08 \times 15) = 0,0250 \text{ mol/L}$$

PROBLÈME 3 (25 points) Agent de chloration



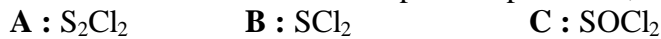
1) Pour le composé **C** de masse molaire $M = 118,97 \text{ g/mol}$, on trouve :

$$n_{\text{S}} = 0,2696 \times 118,97 / 32,07 = 1 \text{ atome de S}$$

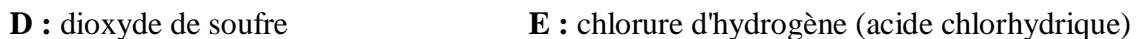
$$n_{\text{O}} = 0,1345 \times 118,97 / 16,00 = 1 \text{ atome de O}$$

$$n_{\text{Cl}} = 0,5959 \times 118,97 / 35,45 = 2 \text{ atome de Cl}$$

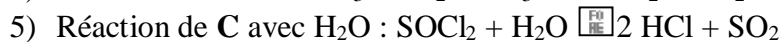
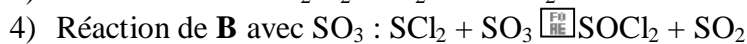
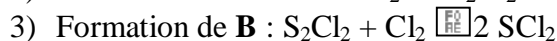
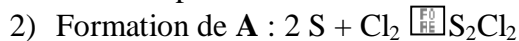
Les formules moléculaires les plus simples de A, B, C, D, E sont :



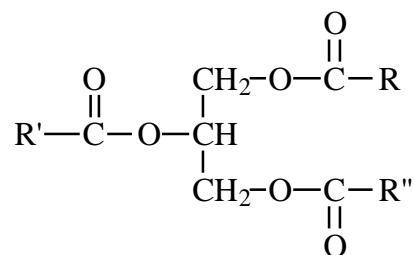
Les noms des composés A, B et D sont :



Equations correspondant aux réactions rencontrées :



PROBLÈME 4 (30 points) - Chimie Organique



- a) fonction(s) chimique(s) dans la formule générale : 3 fonctions ester
- b) l'oléine est une huile insaturée. Les chaînes R ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}$) devraient contenir $(17 \times 2) + 2 - 1 = 35$ atomes d'hydrogène pour être saturées ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ moins 1 H sur le carbone porteur de la fonction ester). Il y a donc 1 double liaison (perte de 2 H).
- c) équation bilan de la saponification de l'oléine par l'hydroxyde de sodium :
- $$\text{CH}_2-\text{O}(\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33})-\text{CH}(\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{33} + 3 \text{NaOH} \rightarrow 3 \text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COO}^- + 3 \text{Na}^+ + \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \text{ (glycérol)}$$
- d) fonctions chimiques autres que celles citées en a) présentes dans les composés organiques qui interviennent dans la réaction c :
- sel d'acide carboxylique (carboxylate) à longue chaîne (savon) ; alcool (triol ; 3 fonctions alcool)
- e) masse d'oléine nécessaire pour obtenir un pain de savon de 150 g sachant que le rendement de la réaction est 80%. Chaque pain de savon de 150 g contient 30 %, soit 45 g d'oléate de sodium. Pour obtenir 45 g d'oléate de sodium, il faut en préparer $45 / 0,8 = 56,25$ g (rendement 80 %).
- M (oléine) = 885,61 g/mol ; M (savon, sel sodique) = 304,5 g/mol
- $3 \times 304,5$ g proviennent de 885,61 g d'oléine ; 56,25 g proviennent de $885,61 \times 56,25 / (3 \times 304,5) = 54,53$ g d'oléine
- f) masse de l'alcool, appelé glycérol, obtenue lors de cette réaction :
- M (glycérol) = 92,1 g/mol
- 885,61 g d'oléine donnent 92,1 g de glycérol ; 54,53 g donnent $92,1 \times 54,53 / 885,61 = 5,68$ g de glycérol.
- g) différence de solubilité : les ions formés par dissociation du sel d'acide gras s'hydratent lors du passage en solution. Il y a formation de micelles. Le triol contient 3 fonctions alcool qui forment des liaisons hydrogène avec l'eau, ce qui le rend soluble.