



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2008¹ NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - première épreuve

A.C.Lg

par

Cl. HOUSIER, R. CAHAY, S. DELFOSSE, R. FRANCOIS, J. FURNEMONT,
M. HUSQUINET-PETIT, R. HULS, C. MALHERBE, R. MOUTON-LEJEUNE.

510 élèves de sixième année se sont inscrits au niveau 2 pour présenter la première épreuve dans leur école, les copies étant corrigées par leur professeur. C'est une cinquantaine d'élèves de plus qu'en 2007 ; serait-ce dû au fait que l'épreuve s'est déroulée plus tard dans l'année scolaire ? L'épreuve était cotée sur 100 points et les élèves devaient répondre en 1h40 à 18 questions n'abordant ni l'oxydoréduction ni le pH. Les élèves pouvaient utiliser une machine à calculer non programmable et avaient à leur disposition les valeurs de quelques constantes ainsi qu'un tableau périodique.

La moyenne obtenue par les 360 élèves ayant participé à l'épreuve a été de 47,2 % soit une moyenne un peu supérieure à celle obtenue en 2007 (45,4%). Cela reste faible, ce qui nous pose question car le but de la première épreuve est aussi de prendre un peu le pouls de l'enseignement de la chimie dans l'enseignement secondaire en Communauté française. Rappelons que le nombre d'heures de sciences, notamment de chimie, a été raboté. Ajoutons aussi, à la décharge des élèves, qu'il y avait beaucoup de questions (18) et que ces dernières étaient recadrées autant que possible dans un contexte demandant une lecture attentive ; n'est-ce pas, en effet, en restituant la chimie dans un contexte réel que l'on rendra à la chimie ses lettres de noblesse ? Une autre question se pose : pourquoi certains professeurs signalent-ils que ce ne sont pas les meilleurs élèves qui se présentent à l'Olympiade ?

Les moyennes obtenues aux différentes questions ont été les suivantes :

N° question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Maximum	6	7	6	5	7	5	8	4	6	6
Moyenne	5,2	4,55	1,50	2,36	1,35	1,96	2,53	2,85	3,37	2,91
%	86,7	65,0	25,0	47,2	19,3	39,2	31,6	71,2	56,2	48,5

N° question	11	12	13	14	15	16	17	18	TOTAL
Maximum	6	4	5	5	8	4	4	4	100
Moyenne	4,75	1,09	3,73	3,09	3,18	0,6	1,38	0,78	47,2
%	78,3	27,2	74,6	61,8	39,8	15,0	34,5	19,5	47,2

91 élèves ayant obtenu plus de 57 % ont été invités à participer à la deuxième épreuve (problèmes).

L'examen des résultats de la première épreuve appelle les commentaires suivants.

Les deux questions faisant intervenir une lecture de graphique (Q1, 86,7 % et Q13, 74,6 %) et les deux questions sur les équilibres (Q11, calcul d'une constante d'équilibre, 78,3 % et Q8, déplacement d'un équilibre acide/base, 71,2 %) ont été les mieux réussies. Par contre, la question Q6 sur l'équilibre de formation du monoxyde d'azote n'a recueilli que 39,2 % ; est-ce la notion de rendement abordée dans cette question qui posait problème ?

Les notions de stœchiométrie (Q9, 56,2 %), pondération d'équations chimiques simples (Q2, 65,0 %) et désignation des instruments de laboratoire (Q14, 61,2 %) semblent assez bien maîtrisées. Toutefois, la question sur la myoglobine (Q3, 25,0 %) pouvant être aussi considérée comme question de stœchiométrie n'a pas du tout été réussie. La formulation a probablement perturbé les élèves. De même la moyenne obtenue à la question Q5 sur le dosage de l'amphétamine par titrage n'est que de (19,3) %. Est-ce de nouveau, la formulation

¹ Organisée par l'Association des Chimistes de l'Université de Liège (ACLg) avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Région Bruxelloise ; la Communauté Germanophone de Belgique ; les Universités francophones ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon S.A. ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; Essenscia Wallonie ; Essenscia Bruxelles ; le Fonds de Formation des 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.

de la question qui pourrait être mise en cause alors que nous n'avons pas voulu piéger les élèves en précisant que l'amine RNH_2 se comportait comme l'ammoniac, NH_3 ?

Les résultats en chimie organique ne sont guère meilleurs qu'en 2007. De nouveau, le recours à la notation simplifiée des molécules explique peut-être en partie cet état de choses. Les professeurs ne pourraient-ils nous faire part de leur avis à ce propos ? Les scores à trois questions dépassent 40 % : la question Q4 (47,2 %) sur la combustion incomplète des hydrocarbures, la question Q10 (48,5 %) sur les glucides et édulcorants et la question 15 (39,8 %) abordant nomenclature et propriétés. La question Q17 (34,5 %) sur la réaction de l'éthanol avec le sodium métallique semblait simple mais pas pour les élèves apparemment. Enfin, étonnamment, la question Q18 sur les fonctions chimiques n'a obtenu qu'un score de 19,5 % alors que l'on demandait de reconnaître 4 groupes fonctionnels parmi les cinq groupes suivants : noyau benzénique, amine (tertiaire), ester, fonction éthylénique, éther.

Que faut-il enfin dire des résultats catastrophiques obtenus pour la question Q7 sur les produits chimiques et la vie courante (31,6 %) et la question Q12 (27,2 %) sur la loi des gaz parfaits !

Le fait que 150 élèves inscrits n'ont pas participé à l'épreuve nous interpelle. La date de l'épreuve (13 février) coïncidant avec la visite à l'ULg des rhétos de la région en est probablement une des causes. Nous n'avons pas été attentifs à cette coïncidence. Il faut aussi signaler que certains professeurs mettent en cause les activités, sorties et tests organisés par l'école au même moment.

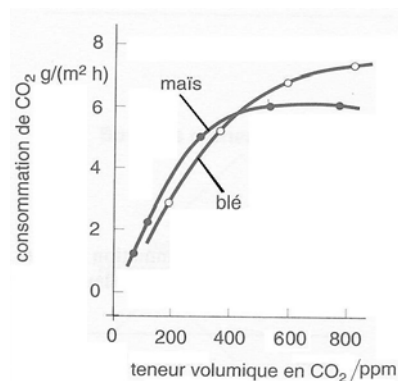
Nous remercions sincèrement les professeurs qui ont corrigé cette épreuve dans leur école et contribué au succès de cette Olympiade.

Questions

Réponses

1. Dioxyde de carbone et croissance des plantes² (6 points) Le dioxyde de carbone est la matière première nécessaire à l'élaboration des substances organiques par photosynthèse et constitue le composé nutritif le plus important pour les plantes. Grâce à diverses expériences, on sait que le dioxyde de carbone exerce une influence sur la croissance des plantes. On doit toutefois se montrer prudent sur les prévisions de croissance et de rendement à cause de l'existence d'interactions complexes.

Sur la base du graphique ci-contre, indiquer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses. La croissance de la plante est mesurée par la consommation de CO_2 en g par m^2 et par heure. (NB : 1 ppm = une part par million = 1 mg/1000 g)



1. Au delà de 600 ppm de CO_2 dans l'air, plus la teneur en CO_2 est élevée, plus la croissance du maïs augmente
2. Des teneurs élevées en CO_2 dans l'air modifient de manière significative la croissance du blé
3. Pour une teneur de 800 ppm de CO_2 dans l'air, il vaut mieux cultiver du maïs que du blé si l'on tient compte de la capacité de la céréale à consommer du CO_2

VRAI FAUX

VRAI FAUX

VRAI FAUX

2. Une autre façon de titrer : mesurer la conductivité des solutions³ (7 points) On mélange respectivement les solutions suivantes en proportions stoechiométriques et on mesure la conductivité des mélanges obtenus.

- A. $\text{HCl} + \text{NaOH}$ B. $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl}$ C. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl}$
D. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2$ E. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$

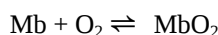
1. Equilibrer (pondérer) les équations moléculaires correspondant aux réactions chimiques qui ont lieu lors du mélange des solutions indiquées ci-dessus.

² Cfr C. BLIEFERT et R. PERRAUD, Chimie de l'environnement / air, eau, sol, déchets, p.143, De Boeck Université, Paris, Bruxelles.

³ cfr Examen national de chimie 2003 pour les écoles secondaires du Canada

2. Parmi les 5 mélanges, quel est celui qui présente la conductivité électrique la plus faible, sachant que la conductivité augmente avec la quantité d'ions présents ? (Chaque solution a une concentration de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ avant mélange). (NB : le chlorure d'argent et le sulfate de baryum sont des sels très peu solubles dans l'eau ; tous les autres composés sont solubles à cette concentration)

3. Une molécule bien oxygénée⁴ (6 points) La myoglobine (Mb) est une protéine contenant un groupe hémique (noyau porphyrinique) au centre duquel se trouve un ion Fe^{2+} , permettant le stockage de l'oxygène. Chaque molécule de myoglobine peut se lier réversiblement à une molécule de dioxygène suivant l'équation :



Le stockage d'oxygène est important pour les animaux marins comme les baleines. On peut considérer qu'une molécule de myoglobine peut « remplir » une boîte qui a comme dimensions $4,5 \text{ nm} \times 3,5 \text{ nm} \times 2,5 \text{ nm}$ ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Comme la molécule a la forme d'un ellipsoïde, on peut considérer que le volume de la molécule est environ la moitié de celui de la boîte. La masse volumique de cette protéine est de 1400 kg/m^3 .

a) En sachant que la constante d'Avogadro est $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, estimer la masse molaire de la myoglobine (Mb) :

- volume de la "boîte" contenant une molécule de Mb :
- volume occupé par Mb :
- masse de Mb dans ce volume :
- masse molaire de Mb :

b) Les baleines consomment l'oxygène en respirant de l'air à la surface de l'eau. Elles peuvent rester sous l'eau longtemps en utilisant l'air stocké. En considérant que 20 % de la masse des tissus musculaires sont constitués de myoglobine, calculer la quantité de matière (nombre de moles) de dioxygène qu'une baleine peut stocker par kg de tissu musculaire.

4. Combustion incomplète des hydrocarbures⁵ (5 points) Parmi les propositions ci-dessous, quels sont les produits les plus probables obtenus par combustion incomplète d'un hydrocarbure ?

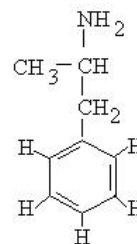
- A. Du dioxyde de carbone et de l'eau
- B. Du dioxyde de carbone et de l'hydrogène
- C. Du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'eau
- D. Du monoxyde de carbone uniquement
- E. Du monoxyde de carbone et de l'hydrogène

5. L'amphétamine⁶ (7 points)

Actuellement, la lutte contre le dopage est devenue une des priorités des responsables sportifs. Parmi les stimulants puissants, on trouve les amphétamines. L'amphétamine la plus simple (benzadrine) est représentée ci-contre ; il s'agit d'une base aminée que l'on désignera plus simplement par R-NH_2 (se comporte comme NH_3).

On veut connaître la teneur en amphétamine d'un médicament. Pour ce faire, on broie un comprimé de ce médicament dans un certain volume d'eau distillée. On titre ensuite la solution obtenue à l'aide d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène, HCl(aq) dont la concentration est de $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ (mol L^{-1}). Le point d'équivalence est atteint après addition de $15,0 \text{ cm}^3$ (mL) de la solution d'acide.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'amphétamine (utiliser la formule simplifiée) et la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène.
2. Calculer la masse molaire de l'amphétamine en utilisant la formule fournie ci-dessus.
3. Calculer en mg la masse d'amphétamine présente dans un comprimé.



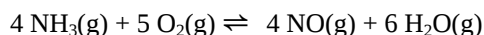
6. La préparation industrielle de l'acide nitrique⁷ (5 points) La première étape dans la production de l'acide nitrique implique la réaction entre l'ammoniac et l'oxygène de l'air en utilisant un catalyseur à base de platine à une température de 900°C .

L'équation correspondant à la réaction chimique qui se produit dans ces conditions est :

⁴ cfr Problème 2 préparatoire à l'Olympiade Internationale de Chimie, Groningen, IChO 34, 2002

⁵ cfr Question 26 du Baccalauréat international 2001, chimie, niveau moyen, épreuve 1

⁶ cfr Question B2 d du Baccalauréat européen 2004



Cette réaction, exothermique, est limitée à un équilibre chimique. Cocher la (ou les) case(s) correspondant à l'(aux) action(s) qui permet(tent) d'augmenter le **rendement** en monoxyde d'azote

- A. Augmenter la pression totale
- B. Augmenter la température
- C. Opérer la réaction sans catalyseur
- D. Ajouter du diazote au mélange réactionnel
- E. Condenser l'eau

7. Produits chimiques et vie courante (8 points)

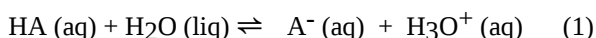
Voici une liste de huit produits commerciaux que l'on est amené à utiliser occasionnellement dans le ménage.

Eau de Javel	Revêtement antiadhésif
Esprit de sel	Régénérant d'adoucisseur d'eau
Sel de lave-vaisselle	Absorbeur d'humidité
Déboucheur éviers	Détartrant pour machine à café

La connaissance des propriétés des substances chimiques qui les composent peut aider à mieux comprendre leur action. Parmi les 9 substances chimiques ci-dessous, indiquer, à côté de chacun des produits commerciaux ci-dessus, le chiffre correspondant à la substance active.

- | | |
|--|---|
| 1. chlorure de calcium | 5. eau distillée |
| 2. solution aqueuse d'hypochlorite de sodium | 6. solution aqueuse de chlorure d'hydrogène |
| 3. polymère type téflon | 7. hydrogénocarbonate de sodium |
| 4. chlorure de sodium | 8. hydroxyde de sodium solide |
| | 9. acide citrique ou acétique |

8. Acide/Base (4 points) L'acide acétylsalicylique (aspirine) que l'on représente ici par HA se dissocie partiellement, en solution aqueuse, suivant la réaction limitée à un équilibre :



- La forme acide de l'acide acétylsalicylique est :
- La base conjuguée de l'acide acétylsalicylique est :

Dans l'estomac, l'aspirine rencontre le suc gastrique, riche en ions H_3O^+ (concentration en HCl environ 0,1 mol/L). L'équilibre (1) de dissociation ionique de l'acide acétylsalicylique sera donc :

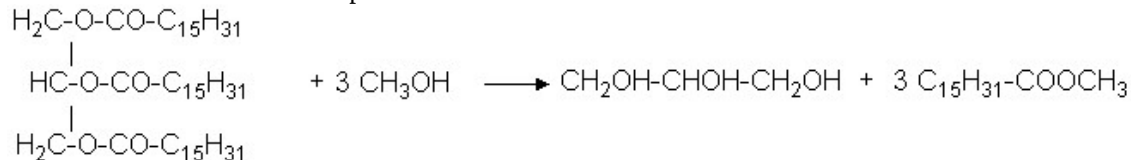
- A) déplacé vers la droite
- B) déplacé vers la gauche
- C) ne sera pas modifié

(Entourer la lettre correspondant à la bonne réponse)

9. Fabrication des biocarburants (6 points) Le biodiesel est obtenu par la transformation d'une huile végétale par une réaction chimique de transestérification au moyen de méthanol. L'huile est un mélange composé d'esters du glycérol et d'acides carboxyliques.

Supposons, pour simplifier, que l'huile soit exclusivement constituée de tripalmitate de glycérol ($M = 807,49$ g/mol); le biodiesel obtenu est alors le palmitate de méthyle ($M = 270,51$ g/mol).

La réaction de transestérification peut s'écrire :



tripalmitate de glycérol

glycérol

palmitate de méthyle

Calculer

- la masse (en kg) de méthanol à utiliser pour la transestérification de 100 kg de tripalmitate de glycérol.
- la masse (en kg) de biodiesel ainsi obtenue.

⁷ cfr Examen national de chimie 2003 pour les écoles secondaires du Canada

10. Glucides et édulcorants⁸ (6 points) Les glucides appelés aussi sucres ou hydrates de carbone sont des composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dont la formule générale se ramène à l'expression $C_n(H_2O)_n$ ou $C_n(H_2O)_{n-1}$. Dans cette formule, la valeur de n peut varier de trois à quelques milliers. Les glucides les plus répandus comptent 6 atomes de carbone comme le glucose ($CH_2OH-(CHOH)_4-COH$) et le fructose, ou douze comme le saccharose. Actuellement, les glucides de certains produits alimentaires dits « sans sucre » sont remplacés par des polyols (polyalcools). L'un de ces polyols est le sorbitol ou hexane-1,2,3,4,5,6-hexol.

1. Écrire la formule semi-développée du sorbitol.

Le sorbitol peut être obtenu par hydrogénation catalytique du glucose

2. Écrire l'équation de cette réaction en utilisant les formules moléculaires

3. Le sorbitol est-il un glucide ? (Entourer la bonne réponse)

OUI

NON

11. Constante d'équilibre⁹ (6 points) A température élevée, le diazote réagit avec le dioxygène pour former du monoxyde d'azote. En analysant la composition du système à l'équilibre, on obtient les valeurs suivantes des concentrations :

$[N_2] = 4,10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[O_2] = 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[NO] = 4,70 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

1. Equilibrer (pondérer) l'équation de la réaction :

2. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre :

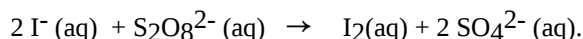
3. Calculer la valeur de la constante d'équilibre :

12. Ballons à gaz (4 points) Jacques Alexandre CHARLES (1746-1823) fut le premier à formuler la loi de la dilatation des gaz. Il rêvait de voler. En 1783, il fit construire par les frères ROBERT un ballon fait d'étoffe de soie imperméabilisée avec un produit caoutchouteux. Ce ballon de 4 mètres de diamètre et d'un volume de 33 mètres cubes a été rempli de dihydrogène obtenu par action d'acide sulfurique sur de la limaille de fer. Il a fallu 4 jours pour remplir le ballon, lequel a finalement parcouru 16 km.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide sulfurique avec le fer. La réaction produit du sulfate de fer (II) :

2. En présence d'un excès de limaille de fer, quel volume d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 12 mol/L faudrait-il utiliser pour gonfler un ballon de 33 m³, si le gaz s'y trouve à une pression de 1 atm (= 1,01325 × 10⁵ Pa) et à une température de 25°C ?

13. Cinétique¹⁰ (5 points) Soit la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate (persulfate) en solution aqueuse :



On réalise 3 expériences, A, B et C, au cours desquelles on détermine expérimentalement l'évolution de la concentration en iode (diode) au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Pour chaque expérience, on modifie la concentration initiale en ions iodure ($[I^-]_0$). Le tableau suivant précise les conditions de chaque expérience:

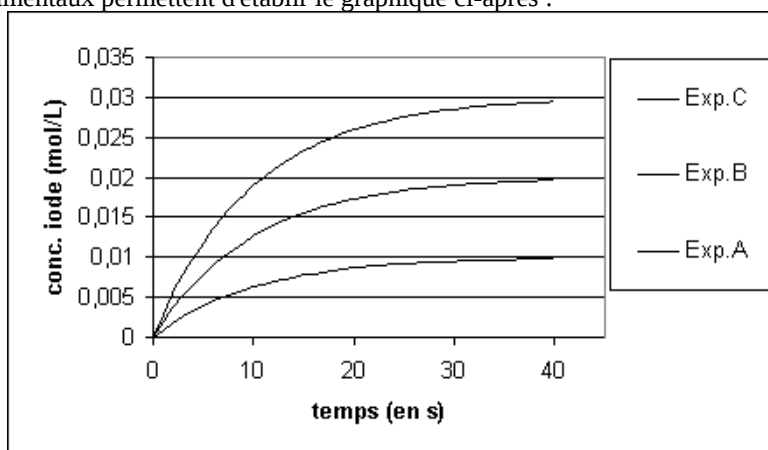
Expérience	$[I^-]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$[S_2O_8^{2-}]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	Température (K)
A	$2,00 \times 10^{-2}$	1,00	293
B	$4,00 \times 10^{-2}$	1,00	293
C	$6,00 \times 10^{-2}$	1,00	293

⁸ cfr Question B 3 du Baccalauréat européen 2001

⁹ cfr S.S. Zumdahl, Chimie des solutions, 2^{ème} édition, p.190, De Boeck Université, Bruxelles, 1998.

¹⁰ Olympiades de Chimie 1996

Les résultats expérimentaux permettent d'établir le graphique ci-après :

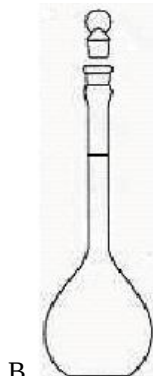


Ces expériences permettent de tirer les conclusions notées ci-dessous (*Dans chaque cas, entourer la case qui convient*) :

a) La réaction la plus lente s'observe dans l'expérience :	A	B	C
b) La réaction la plus rapide s'observe dans l'expérience :	A	B	C
c) La vitesse de la réaction est influencée par : $[I^-]_0$	oui	non	Impossible à déduire des données
la température	oui	non	Impossible à déduire des données
$[S_2O_8^{2-}]_0$	oui	non	Impossible à déduire des données

14. Choisir le bon instrument au laboratoire¹¹ (5 points)

Les instruments ci-dessous sont souvent utilisés dans les laboratoires traditionnels de chimie



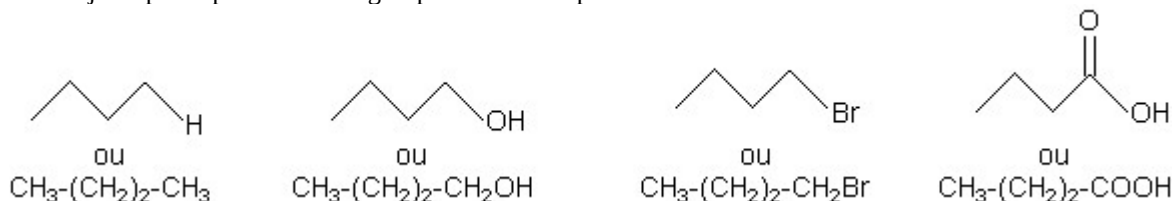
Pour quelle utilisation conviennent-ils le mieux ?

Noter, à côté de l'utilisation suggérée, la lettre correspondant à l'instrument le plus approprié.

1. Prélever un volume précis d'une solution
2. Séparer deux liquides non miscibles
3. Ajouter un volume précis d'une solution
4. Préparer un volume précis d'une solution
5. Ajouter un volume approximatif d'une solution

¹¹ cfr Quelques instruments et flacons courants au laboratoire de chimie, Université de Liège, Activités préparatoires en chimie

15. (8 points) Les quatre molécules organiques suivantes possèdent toutes 4 atomes de carbone. Elles diffèrent juste par la présence d'un groupe fonctionnel particulier. Nommer ces 4 molécules.



Parmi ces composés quelles sont les deux substances qui présentent les températures d'ébullition les plus élevées ?

Pour ces deux substances, quelle force intermoléculaire intervient pour leur conférer des températures d'ébullition élevées ?

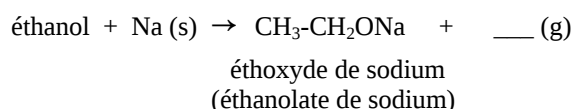
Parmi ces 4 composés, quel est celui qui est le plus soluble dans l'eau ? Quelle est l'origine de cette solubilité élevée ?

16. (4 points) Représenter les produits des 4 réactions ci-dessous.



17. (4 points) Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser l'éthoxyéthane (oxyde de diéthyle, éther diéthylique ou diéthyl éther). L'une d'entre elles, appelée synthèse de Williamson, nécessite l'emploi d'éthoxyde de sodium (éthanolate de sodium) que l'on fait réagir avec un dérivé halogéné.

Représenter les formules développées (structure) de l'éthanol, de l'éthoxyde de sodium et de l'éthoxyéthane. L'éthoxyde de sodium est produit par réaction entre l'éthanol et le sodium métallique, comme indiqué ci-dessous.



De quel type de réaction s'agit-il : acide/base ; oxydo-réduction ; métathèse (échange d'ions) ? Entourer la bonne réponse.

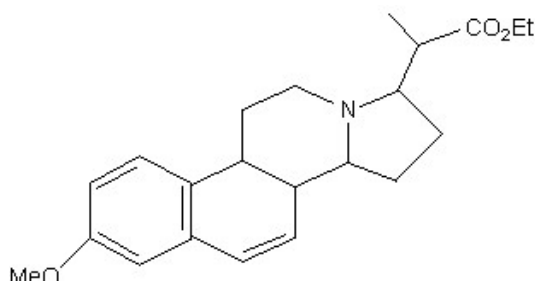
Un gaz explosif est produit au cours de cette réaction. Quelle est la nature de ce gaz ?

Ecrire et pondérer (équilibrer) l'équation moléculaire de la réaction.

18. (4 points) Quels sont les groupes fonctionnels présents dans la molécule suivante ?

(Me = CH_3 ; Et = C_2H_5)

Entourer sur la formule les fonctions présentes et indiquer leur nom.



Réponses

1. (6 points) 1. FAUX ; 2. VRAI ; 3. FAUX

2. (7 points)

- A. $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 B. $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$
 C. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow)$
 D. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
 E. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

Parmi les 5 mélanges, celui qui présente la conductivité électrique la plus faible est le mélange D (le chlorure d'argent du mélange B est précipité mais il est accompagné du nitrate de sodium totalement dissocié ; le sulfate de baryum du mélange D est précipité et il n'y a pas de sel dissocié dans la solution)

3. (6 points)

a) la masse molaire de la myoglobine (Mb) se calcule comme suit :

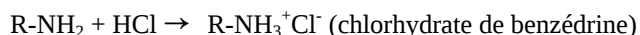
- volume de la "boîte" contenant une molécule de Mb : $4,5 \times 3,5 \times 2,5 \times 10^{-27} \text{ m}^3 = 39,375 \times 10^{-27} \text{ m}^3$;
- volume occupé par Mb : $39,375 \times 10^{-27} / 2 = 19,6875 \times 10^{-27} \text{ m}^3$
- masse de Mb dans ce volume : $1400000 (\text{g/m}^3) \times 19,6875 \times 10^{-27} (\text{m}^3) = 2,756 \times 10^{-20} \text{ g}$
- masse molaire de Mb : $2,756 \times 10^{-20} (\text{g}) \times 6,02 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1}) = 16593 \text{ g/mol}$.

b) Considérant que 20 % de la masse des tissus musculaires sont de la myoglobine, dans 1 kg de tissu il y a donc 200 g de myoglobine soit $200\text{g}/16593 \text{ g mol}^{-1} = 0,012 \text{ mol}$. Chaque mole de myoglobine pouvant stocker 1 mole de dioxygène, la quantité de matière (nombre de moles) de dioxygène qu'une baleine peut stocker par kg de muscle vaut donc 0,012 mol.

4. (5 points) La combustion incomplète d'un hydrocarbure donne les produits C

5. (7 points)

1. L'équation de la réaction de la benzédrine avec la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène s'écrit :



2. La formule moléculaire de la benzédrine s'écrit $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$. Sa masse molaire vaut donc :

$$(9 \times 12,01) + (13 \times 1,01) + 14,01 = 135,23 \text{ g/mol}$$

3. Les 15 mL d'HCl à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ nécessaires pour atteindre le point équivalent contiennent :

$$n(\text{benzédrine}) = n(\text{HCl}) = 15,0 \times 10^{-3} \text{ L} \times 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Compte tenu de la stœchiométrie 1:1 de la réaction, il y a donc $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ soit : $m(\text{benzédrine}) = 1,50 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 135,23 \text{ g/mol} = 0,203 \text{ g}$ de cette amphétamine dans un comprimé.

6. (5 points) Pour augmenter le rendement en monoxyde d'azote il faut condenser l'eau

7. (8 points)

Eau de Javel	2 (solution aqueuse d'hypochlorite de sodium)	Revêtement anti-adhésif	3 (polymère type téflon)
Esprit de sel	6 (solution aqueuse de chlorure d'hydrogène)	Régénérant d'adoucisseur d'eau	4 (chlorure de sodium)
Sel de lave-vaisselle	4 (chlorure de sodium)	Absorbeur d'humidité	1 (chlorure de calcium)
Déboucheur éviers	8 (hydroxyde de sodium solide)	Détartrant pour machine à café	9 (acide citrique ou acétique)

8. (4 points)

1. La forme acide de l'acide acétylsalicylique est HA

2. La base conjuguée de l'acide acétylsalicylique est A^-

L'équilibre (1) d'ionisation de l'acide acétylsalicylique sera déplacé vers la gauche (réponse B)

9. (6 points)

1. La masse (en kg) de méthanol à utiliser pour la transestérification de 100 kg d'huile se calcule comme suit :
- quantité de matière (nombre de moles) de tripalmitate de glycérol dans 100 kg d'huile :

$$100 \times 10^3 \text{ g} / 807,49 \text{ g mol}^{-1} = 123,84 \text{ mol}$$

- quantité de matière (nombre de moles) de méthanol : $3 \times 123,84 \text{ mol} = 371,52 \text{ mol}$

- masse de méthanol : $371,52 \text{ mol} \times M(\text{CH}_3\text{OH}) = 371,52 \text{ mol} \times 32,05 \text{ g mol}^{-1} = 11907,2 \text{ g} = 11,91 \text{ kg}$ de méthanol

2. Masse (en kg) de biodiesel obtenue :

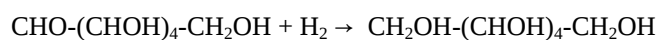
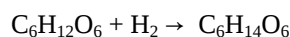
- quantité de matière de palmitate de méthyle : $3 \times 123,84 \text{ mol} = 371,52 \text{ mol}$

- masse de biodiesel : $371,52 \text{ mol} \times 270,51 \text{ g/mol} = 100500 \text{ g} = 100,5 \text{ kg}$

10. (6 points)

1. La formule semi-développée du sorbitol s'écrit : $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$

2. La réaction d'hydrogénation catalytique du glucose s'écrit :



3. Le sorbitol n'est pas un glucide parce qu'il ne répond pas à une des formules générales $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$ ou $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$. Ce n'est ni un aldose, ni un cétose.

11. (6 points)

1. L'équation pondérée correspondant à la réaction s'écrit : $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$

2. L'expression de la constante d'équilibre s'écrit : $K_C = [\text{NO}]^2 / [\text{N}_2] [\text{O}_2]$

3. La constante d'équilibre vaut : $(4,70 \times 10^{-4})^2 / (4,10 \times 10^{-2} \times 7,80 \times 10^{-3}) = 6,90 \times 10^{-4}$ (sans unité)

12. (4 points)

1. L'équation de la réaction de l'acide sulfurique avec le fer d'écrit :



- 2.

- quantité de matière de H_2SO_4 = quantité de matière de H_2 :

$$n = P V / RT = (1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 33 \text{ m}^3) / (8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 1350 \text{ mol}$$

- volume de solution d'acide sulfurique à 12 mol/L : $V = 1350 \text{ mol} / 12 \text{ mol L}^{-1} = 112 \text{ L}$

13. (5 points)

- a) La réaction la plus lente s'observe dans l'expérience A

- b) La réaction la plus rapide s'observe dans l'expérience C

- c) La vitesse de la réaction est influencée par :

[I]₀
la température
[S₂O₈²⁻]₀

oui		
		Impossible à déduire des données
		Impossible à déduire des données

14. (5 points)

1. Prélever un volume précis d'une solution E (pipette)
2. Séparer deux liquides non miscibles A (ampoule à décanter)
3. Ajouter un volume précis d'une solution C (burette graduée)
4. Préparer un volume précis d'une solution B (ballon jaugé)
5. Ajouter un volume approximatif d'une solution D (éprouvette graduée)

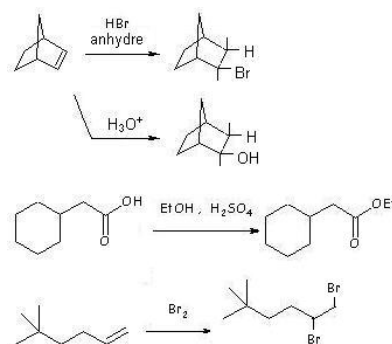
15. (8 points)

Les 4 molécules se nomment : butane ; butan-1-ol ou n-butanol ; 1-bromobutane ; acide butanoïque

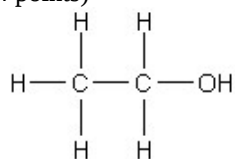
Les deux composés présentant les températures d'ébullition les plus élevées sont le butan-1-ol et l'acide butanoïque. La force intermoléculaire qui entre en jeu pour leur conférer ces températures d'ébullition élevées est la liaison hydrogène (ou pont hydrogène).

Le composé qui est le plus soluble dans l'eau est l'acide butanoïque. Les forces intermoléculaires (liaisons hydrogène ou ponts hydrogène) formées avec les molécules d'eau sont à la base de cette solubilité élevée.

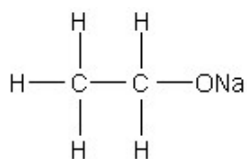
NB. Dans l'eau, l'acide butanoïque se dissocie partiellement en ions butanoate et H^+ (ou H_3O^+) ; on peut aussi dire qu'il peut transférer un proton à l'eau pour former H_3O^+ et l'ion butanoate. Ceci favorise également sa dissolution dans l'eau.

16. (4 points)

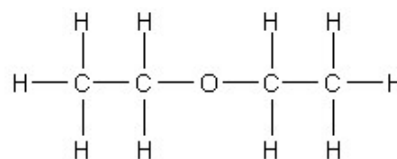
(EtOH=C₂H₅OH)

17. (4 points)

(éthanol)



(éthoxyde de sodium)

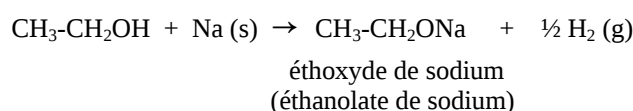


(éthoxyéthane)

Le métal agit comme réducteur ; il réduit H^+ en H_2 . C'est donc une oxydo-réduction.

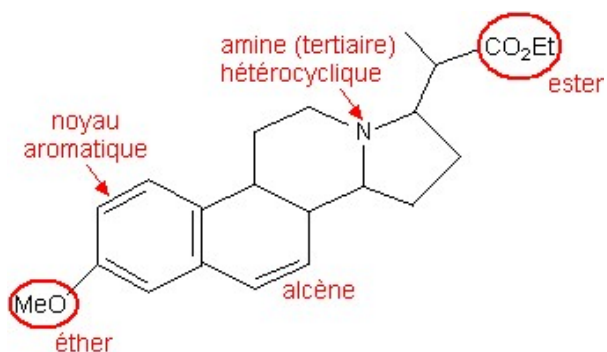
Le gaz explosif produit au cours de cette réaction est l'hydrogène.

L'équation pondérée s'écrit :

**18. (4 points)**

Les groupes fonctionnels présents dans la molécule sont indiqués sur la figure.

(1 point par réponse correcte ; 4 réponses correctes donnent droit au 4 points)





OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2009¹
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
Première épreuve

A.C.Lg

Cl. HOUSSIER, R. CAHAY, S. DELFOSSE, R. FRANCOIS, J. FURNEMONT,
M. HUSQUINET-PETIT, R. HULS, C. MALHERBE, R. MOUTON-LEJEUNE.

449 élèves de sixième année se sont inscrits au niveau 2 pour présenter la première épreuve dans leur école, les copies étant corrigées par leur professeur. C'est une soixantaine d'élèves en moins qu'en 2008, un nombre proche des inscrits de 2007. 349 élèves seulement ont réellement participé à l'épreuve, à peu près comme en 2008. Nous n'avons pas d'explication rationnelle à ces fluctuations !

L'épreuve était cotée sur 100 points et les élèves devaient répondre en 1h40 à 15 questions n'abordant ni l'oxydoréduction ni le pH. Les élèves pouvaient utiliser une machine à calculer non programmable et avaient à leur disposition les valeurs de quelques constantes ainsi qu'un tableau périodique.

La moyenne obtenue a été de 52,47 % soit une moyenne supérieure à celle obtenue en 2008 (47,2%). Cela reste faible, ce qui nous pose toujours question car le but de la première épreuve est aussi de prendre le pouls de l'enseignement de la chimie dans l'enseignement secondaire en Communauté française. Pour améliorer les résultats, le nombre de questions avait été ramené à 15 et on avait pris soin de diminuer la longueur des textes à lire.

Les moyennes obtenues aux différentes questions ont été les suivantes :

N°question	1	2	3	4	5	6	7	8
Maximum	5	7	7	10	5	6	6	12
Moyenne	4,02	3,30	4,43	4,55	2,57	2,56	3,04	5,54
%	80,4	47,1	63,3	45,5	51,4	42,7	50,7	46,2

N°question	9	10	11	12	13	14	15	Total
Maximum	5	6	6	5	8	6	6	100
Moyenne	3,58	3,70	2,61	4,41	3,85	1,90	2,77	52,47
%	71,7	61,6	43,5	88,2	48,1	31,7	46,2	52,5

98 élèves ayant obtenu 65 % ou plus ont été retenus pour participer à la deuxième épreuve (problèmes).

L'examen des résultats appelle les commentaires suivants.

Les questions Q 12 / 88,2 % (choisir le bon instrument), Q1 / 80,4 % (dissociation des électrolytes) et Q9 / 71,7 % (préparation de l'éthanol et équilibre chimique) ont été les mieux réussies. Les questions Q3 / 63,3 % (stœchiométrie de la réaction $\text{HN-NHCH} + \text{NO}$) et Q10 / 61,6 % (synthèse de l'ammoniac et équilibre chimique) ont obtenu un peu plus de 60 %. Les questions Q5 / 51,4 % (loi des gaz), Q7 / 50,7 % (équilibre de dissociation) ont obtenu la moitié de points. Les questions Q13 / 48,1% (points d'ébullition et forces

¹ Organisée par l'Association des Chimistes de l'Université de Liège (ACLg) avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Région Bruxelloise ; la Communauté Germanophone de Belgique ; les Universités francophones ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon S.A. ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; Essenscia Wallonie ; Essenscia Bruxelles ; le Fonds de Formation des 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.

intermoléculaires), Q2, 47,1 % (constitution de l'air), Q15, 46,2 % (stœchiométrie), Q8 / 46,2 % (réaction estérification), Q4 / 45,5 % (acide/base), Q11 / 43,5 % (isométrie), Q6 / 42,7 % (nomenclature et représentation des molécules organiques) ont obtenu une moyenne inférieure à 50 %. Seule la question Q14 / 31,7 % (détermination de la formule d'un acide organique) a obtenu un très mauvais score. Par rapport aux huit questions de 2008 ayant obtenu moins de 40 %, il y a un réel progrès !

Nous remercions sincèrement les professeurs qui ont corrigé cette épreuve dans leur école et contribué au succès de cette Olympiade.

QUESTIONS

Réponses

1. Composition ionique d'une solution² (5 points). Une solution a été réalisée en dissolvant dans l'eau du nitrate de magnésium, du chlorure de potassium et du sulfate de sodium. Parmi les analyses suivantes, quelle est celle qui pourrait correspondre à cette solution ?

Entourer le chiffre correspondant à la bonne réponse : **1 , 2 , 3 ou 4.**

Donner les 3 équations de dissociation justifiant la réponse choisie.

1.	Ion	Concentration (mol/L)
	Mg ²⁺	0,030
	K ⁺	0,040
	Na ⁺	0,020
	Cl ⁻	0,060
	SO ₄ ²⁻	0,010
	NO ₃ ⁻	0,040

2.	Ion	Concentration (mol/L)
	Mg ²⁺	0,030
	K ⁺	0,040
	Na ⁺	0,020
	Cl ⁻	0,040
	SO ₄ ²⁻	0,030
	NO ₃ ⁻	0,020

3.	Ion	Concentration (mol/L)
	Mg ²⁺	0,030
	K ⁺	0,030
	Na ⁺	0,030
	Cl ⁻	0,060
	SO ₄ ²⁻	0,015
	NO ₃ ⁻	0,030

4.	Ion	Concentration (mol/L)
	Mg ²⁺	0,030
	K ⁺	0,040
	Na ⁺	0,020
	Cl ⁻	0,040
	SO ₄ ²⁻	0,010
	NO ₃ ⁻	0,060

2. L'air (7 points) Donner les 4 constituants principaux de l'air "naturel et sec". Indiquer par une croix dans la (ou les) colonne(s) appropriée(s), le constituant :

- responsable du caractère légèrement acide de l'eau, même distillée, en contact avec l'air
- indispensable à la respiration de tous les êtres vivants
- indispensable à la photosynthèse chez les plantes vertes
- indispensable à la fabrication des engrais (nitrés)
- inerte chimiquement

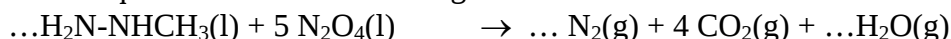
² Inspiré d'une question extraite du Test des Prérequis de Chimie, Université de Liège, Propédeutique d'été 2002

Constituant	Formule	Caractère acide de l'eau	Indispensable respiration	Indispensable photosynthèse	Indispensable engrais	Inerte chimiquement

3. Chimie et propulsion (7 points)

On appelle ergol un comburant ou combustible entrant dans la composition d'un propergol (produit composé d'un ou plusieurs ergols et capable, par réaction chimique, de fournir l'énergie de propulsion d'une fusée). Dans le cas de la fusée Ariane 5, un des étages contient de la monométhylhydrazine de formule moléculaire $\text{H}_2\text{N}-\text{NHCH}_3$ comme combustible et du tétraoxyde de diazote comme comburant.

On peut représenter par l'équation bilan (non équilibrée) ci-dessous la réaction qui s'amorce spontanément dès que les réactifs sont mélangés :



Dans le cas de la navette spatiale américaine mise au point à partir de 1975³, les réservoirs d'un des modules avaient une capacité de 422 kg de monométhylhydrazine et de 675 kg de tétraoxyde de diazote.

$M(\text{H}_2\text{N}-\text{NHCH}_3) = 46,09 \text{ g/mol}$; $M(\text{N}_2\text{O}_4) = 92,02 \text{ g/mol}$

- Equilibrer (pondérer) l'équation ci-dessus
- Calculer la masse de tétraoxyde de diazote qui réagit stœchiométriquement avec 422 kg de monométhylhydrazine
- Dans l'article cité, le rapport massique entre N_2O_4 et $\text{H}_2\text{N}-\text{NHCH}_3$ est de 1,6. Est-ce qu'il s'agit du rapport stœchiométrique ?
- Si ce n'est pas le cas, quel est le réactif limitant (en quantité insuffisante) ?

4. Acide/Base (10 points) Soit les sels suivants en solutions de concentration $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Dans chaque cas, écrire l'équation traduisant leur ionisation dans l'eau et écrire l'équation justifiant le caractère acido-basique de la solution.

Composé	Equation d'ionisation et équation responsable du caractère acide ou basique	Indiquer le caractère acide ou basique de la solution
NH_4Cl		
KCl		
Na_2CO_3		
KI		
Na_2SO_3		

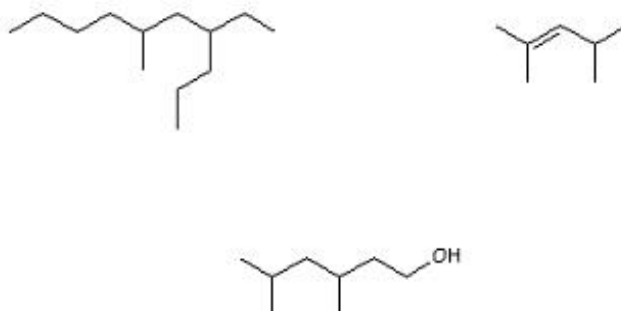
5. Loi des gaz (5 points) On remplit 2 ballons en caoutchouc avec 1,0 L d'air sous une pression de 101 325 Pa (1 atm) à une température de 27 °C.

- Calculer le volume qu'aurait un des ballons au-dessus du Mont-Blanc en considérant que le sommet est situé à 4 807 m, que la pression atmosphérique moyenne y est de 54 715 Pa et la température moyenne de - 13 °C
- Quel est le facteur dominant dans la détermination du volume final du ballon :
 - la diminution de pression
 - la diminution de température ?

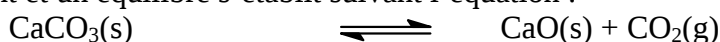
Entourer la bonne réponse

³ R. DEJAIFFE, La navette spatiale américaine, Ciel et Terre, **98**, 205-222, 1982

6. Nomenclature et représentation des molécules organiques (6 points) Donner les noms et les formules semi-développées des 3 molécules représentées ci-dessous.



7. Décomposition du carbonate de calcium⁴ (6 points) On chauffe du carbonate de calcium à 800 K dans un récipient fermé de 1 L. A cette température, le carbonate se décompose partiellement et un équilibre s'établit suivant l'équation :



Il s'agit d'une réaction endothermique dont la constante K_c vaut $3,35 \times 10^{-3}$ (mol/L) à 800 K.

1) Si, grâce à un piston, on double le volume du récipient sans changer la température, quand le nouvel équilibre sera établi, on observe que :

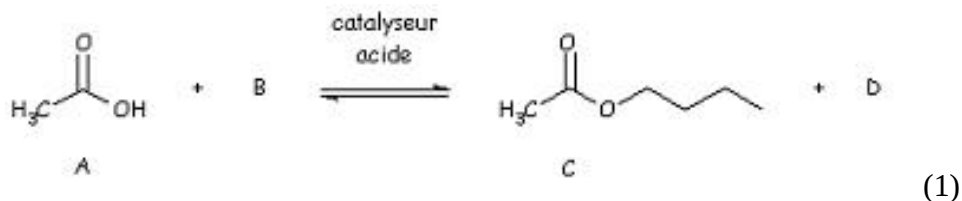
a) la concentration en CO_2 aura diminué de moitié	VRAI / FAUX
b) la quantité de matière (nombre de moles) de CO_2 aura doublé	VRAI / FAUX
c) la quantité de matière totale (nombre total de moles) de solide dans le récipient n'aura pas changé	VRAI / FAUX
d) la masse de carbonate de calcium aura diminué de 0,335 g	VRAI / FAUX

2) Si on élève la température du récipient jusqu'à $T = 1000$ K, on observe que :

a) la valeur de la constante d'équilibre sera plus grande	VRAI / FAUX
b) la quantité de matière totale (nombre total de moles) de solide aura changé	VRAI / FAUX

Entourer le choix correct (VRAI ou FAUX)

8. Les esters – des fonctions organiques importantes (12 points) Les esters sont des fonctions organiques très répandues qui se retrouvent aussi bien dans la vie quotidienne (textiles, alimentation, cosmétiques) que dans des domaines bien plus pointus (industrie aéronautique,...). Ces fonctions sont synthétisées naturellement ou par des procédés chimiques réalisés en laboratoire ou à grande échelle au niveau industriel. L'une des méthodes de synthèse, appelée synthèse de Fischer, est illustrée par l'équation chimique suivante :



- 1) Quelle est la formule semi-développée du réactif B ?
- 2) Représenter le produit D.
- 3) Quels sont les noms des molécules A, B, C et D ?

⁴ Inspiré de J.DAUCHOT, P.SLOSSE et B. WILMET, QCM Chimie générale, p 61. Dunod, 1993

4) Un catalyseur acide est nécessaire à cette réaction. Choisir parmi les 2 propositions suivantes le catalyseur qui conviendra le mieux.

- a) Acide sulfurique anhydre ;
- b) Acide chlorhydrique à 1 mol/L (en solution dans l'eau).

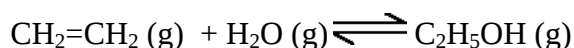
Entourer la bonne réponse

5) Si on dispose de 6 g de A et de 37 g de B, quelle masse maximale de D (en g) formera-t-on en fin de réaction ? *Détailler le calcul.*

6) Comme la réaction (1) l'indique, la synthèse d'un ester est limitée à un équilibre. Remplir le tableau suivant pour indiquer dans quel sens se déplacera l'équilibre selon les différentes modifications imposées.

	Sens du déplacement de l'équilibre
Employer du CH ₃ COOH dilué dans l'eau	
Ajouter un excès de CH ₃ COOH anhydre	
Réaliser la réaction dans un récipient humide	

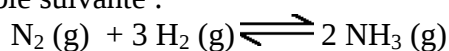
9. Préparation de l'éthanol et équilibre chimique (5 points) Le processus industriel de fabrication de l'éthanol consiste à faire réagir de l'éthène avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur:



À 127 °C, $K_c = 285,86 (\text{mol/L})^{-1}$ et à 327 °C, $K_c = 63,3 (\text{mol/L})^{-1}$

- 1) Écrire l'expression de la constante d'équilibre.
- 2) La réaction de formation de l'éthanol est-elle endothermique ou exothermique ? (*Entourer la bonne réponse*)

10. Synthèse de l'ammoniac et équilibre chimique (6 points) La synthèse de l'ammoniac repose sur la réaction inversible suivante :

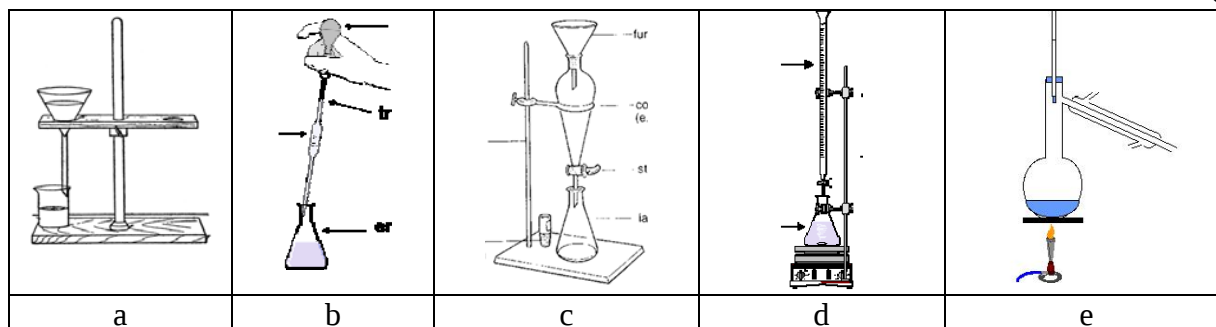


La réaction est exothermique dans le sens de la production d'ammoniac. Quel sera l'effet des facteurs suivants sur cette réaction (plusieurs effets peuvent survenir simultanément) ?

	Production d'une plus faible quantité d'NH ₃	Production d'une plus grande quantité d'NH ₃	Atteinte plus rapide de l'équilibre
Augmentation de la température			
Addition d'un catalyseur			
Addition de dihydrogène			
Diminution du volume de l'enceinte réactionnelle à température constante			

11. Isomérisation (6 points) Proposer 3 isomères de formule moléculaire C₃H₆O₂ contenant une seule fonction chimique. *Donner leurs formules semi-développées.*

12. Choisir le bon instrument au laboratoire (5 points) Associer les opérations de laboratoire suivantes au montage expérimental adéquat : filtrer – titrer – séparer deux phases – prélever un volume précis de solution – distiller



13. Points d'ébullition et forces intermoléculaires (8 points) Restituer à chacun des composés ci-dessous son point d'ébullition parmi la liste des valeurs suivantes (en °C) : -164 ; -89 ; -42 ; -23 ; 78,5 ; 100,8 :

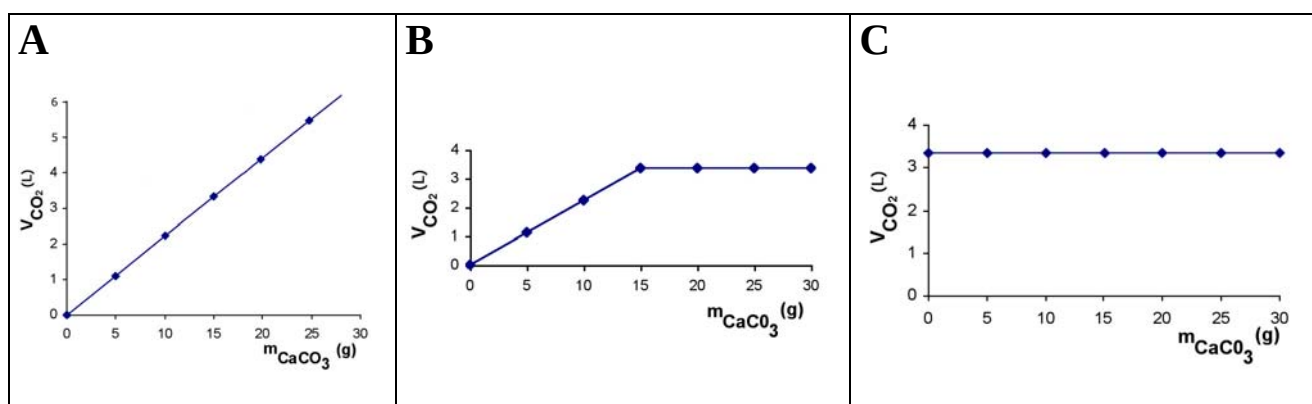
- 1) éthanol (alcool éthylique) ; méthane ; éthane ; acide éthanoïque (acide acétique) ; propane ; méthoxyméthane (diméthyléther).
- 2) A quoi attribuer les points d'ébullition les plus élevés de deux des composés ?
- 3) A quoi est due l'évolution des points d'ébullition les plus bas de trois des composés ?

14.⁵ Détermination de la formule d'un acide organique (6 points) La vapeur d'un acide carboxylique a une masse volumique 30 fois supérieure à celle du dihydrogène. Pour neutraliser 0,19 g de cet acide, il faut 31,7 mL de solution à 0,1 mol/L d'hydroxyde de sodium.

- 1) Quelle est la quantité de matière (nombre de moles) d'hydroxyde de sodium utilisée ?
- 2) Donner le nom, la formule moléculaire et la formule semi-développée de cet acide.

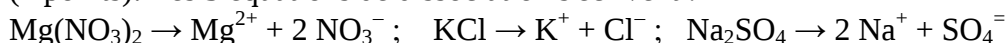
15. Stœchiométrie d'une réaction (6 points) Dans une série d'expériences successives, on fait réagir des masses différentes de carbonate de calcium, avec, chaque fois, un même volume (50 mL) d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (concentration = 6 mol/L). On mesure à 0°C, sous une pression d'une atmosphère (101325 Pa), les volumes de dioxyde de carbone dégagés.

- 1) Lequel des graphiques est en accord avec les mesures effectuées ?
A B C Entourer la bonne réponse.
- 2) Calculer le volume de CO₂ dégagé, à 0°C, sous une pression d'une atmosphère, par l'attaque de 15 g de carbonate de calcium. *Détailler le calcul.*



REPONSES

1. Composition ionique d'une solution (5 points). La composition ionique correcte est la 4 (2 points). Les 3 équations de dissociation s'écrivent :

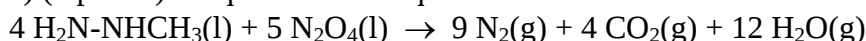


2. L'air (7points). 0,5 point par constituant, formule, et propriété correcte ; - 0,5 point par réponse fausse ; pas de cote négative

Constituant	Formule	Caractère acide de l'eau	Indispensable respiration	Indispensable photosynthèse	Indispensable engrais	Inerte chimiquement
diazote	N ₂				X	X
dioxygène	O ₂		X			
dioxyde de carbone	CO ₂	X		X		
Argon	Ar					X

3. Chimie et propulsion (7 points)

a) (2 points) L'équation bilan équilibrée s'écrit :



Proportions stoechiométriques en masse :

46,09 g/mol $\times$ 4 mol = 184,36 g de monométhylhydrazine pour 92,02 g/mol $\times$ 5 mol = 460,1 g de tétraoxyde de diazote.

b) (3 points) La masse de tétraoxyde de diazote qui réagit stœchiométriquement avec 422 kg de monométhylhydrazine vaut :

$$460,1 \text{ g} \times 422 \text{ kg} / 184,36 \text{ g} = 1053,17 \text{ kg de N}_2\text{O}_4$$

c) (1 point) 1,6 n'est pas le rapport stœchiométrique qui vaut 460,1 g / 184,36 g = 2,5.

d) (1 point) Le réactif limitant (en quantité insuffisante) est N₂O₄

4. Acide/Base (10 points). 1 point pour l'équation d'ionisation, 0,5 pour l'équation justifiant le caractère acide ou basique de la solution et 0,5 pour le caractère acido-basique.

Composé	Equation d'ionisation et équation responsable du caractère acide ou basique	Indiquer le caractère acide ou basique de la solution
NH ₄ Cl	$\rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- ; \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	acide
KCl	$\rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^- ;$ pas de réaction avec H ₂ O	neutre
Na ₂ CO ₃	$\rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} ; \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	basique
KI	$\rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^- ;$ pas de réaction avec H ₂ O	neutre
Na ₂ SO ₃	$\rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-} ; \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$	basique

5. Loi des gaz (5 points)

a) (3 points) $V = 1 \text{ L} (260 \text{ K} / 300 \text{ K}) \times (101325 \text{ Pa} / 54715 \text{ Pa}) = 1,6 \text{ L}$

b) (2 points) Le facteur dominant dans la détermination du volume final est la diminution de pression (rapport des pressions proche de 2 alors que le rapport des températures n'est que de 0,87)

6. Nomenclature et représentation des molécules organiques (3x2 points)

4-éthyl-6-méthyldécane : $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_3\text{H}_7$

2,4-diméthylpent-2-ène ou 2,4-diméthyl-2-pentène : $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

3,5-diméthylhexan-1-ol ou 3,5-diméthyl-1-hexanol : $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$

7. Décomposition du carbonate de calcium (6 points)

1) a) FAUX ; b) VRAI ; c) VRAI ; d) VRAI

2) a) VRAI ; b) FAUX

8. Les esters – des fonctions organiques importantes (12 points) M (acide éthanóïque) = 60,06 g/mol ; M (n-butanol) = 74,14 g/mol M (éthanoate de butyle) = 116,18 g/mol ; M = 18,02 g/mol1) (2 points) réactif B : $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 2) (1 point) D : H_2O

3) (2 points) A : acide éthanóïque ou acétique ; B : n-butanol, 1-butanol ou butan-1-ol ;

C : éthanoate (ou acétate) de butyle ; D: eau

4) (1 point) Le catalyseur qui convient le mieux est l'acide sulfurique anhydre.

5) (3 points) Si on dispose de 6 g de A (0,1 mol) et de 37 g de B (0,5 mol), la masse maximale de D (en g) formée en fin de réaction de $18,02 \text{ g/mol} \times 0,1 \text{ mol} = 1,8 \text{ g}$ car l'acide éthanóïque est le réactif limitant.

6) (3 points) Les différentes modifications imposées déplaceront l'équilibre (1) comme suit :

	Sens du déplacement de l'équilibre
Employer du CH_3COOH dilué dans l'eau	vers la gauche
Ajouter un excès de CH_3COOH anhydre	vers la droite
Réaliser la réaction dans un récipient humide	vers la gauche

9. Préparation de l'éthanol et équilibre chimique (5 points)

1) (3 points) L'expression de la constante d'équilibre est :

$$K_C = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] / \{[\text{CH}_2=\text{CH}_2] \times [\text{H}_2\text{O}]\}$$

2) (2 points) La réaction de formation de l'éthanol est exothermique

10. Synthèse de l'ammoniac et équilibre chimique (4x1,5 points)

	Production d'une plus faible quantité d' NH_3	Production d'une plus grande quantité d' NH_3	Atteinte plus rapide de l'équilibre
Augmentation de la température	X		X
Addition d'un catalyseur			X
Addition de dihydrogène		X	
Diminution du volume de l'enceinte réactionnelle à température constante		X	

11. Isomérisation (6 points). Les 3 isomères de formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ contenant une seule fonction chimique sont : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$, $\text{CH}_3\text{-COOCH}_3$ et $\text{H-COOC}_2\text{H}_5$.

12. Choisir le bon instrument au laboratoire (5 points)

Les opérations de laboratoire correspondant au montage expérimental adéquat sont :				
a) filtrer	b) prélever un volume précis de solution	c) séparer deux phases	d) titrer	e) distiller

13. Points d'ébullition et forces intermoléculaires (8 points).

1) (6 points) éthanol (alcool éthylique) : $78,5^\circ\text{C}$; méthane : -164°C ; éthane : -89°C ; acide éthanóïque (acide acétique) : $100,8^\circ\text{C}$; propane : -42°C ; méthoxyméthane (diméthyléther) : -23°C

2) (1 point) Les points d'ébullition les plus élevés de deux des composés (éthanol et acide éthanóïque) sont dus à la formation de ponts hydrogène (entre les atomes d'oxygène et les atomes H portés par les O (OH et COOH)).

3) (1 point) L'évolution des points d'ébullition les plus bas de trois des composés est due à l'évolution de leur masse molaire : méthane ($M = 16,5 \text{ g/mol}$) ; éthane ($M = 30,8 \text{ g/mol}$) ; propane ($M = 44,11 \text{ g/mol}$)

14. Détermination de la formule d'un acide organique (6 points)

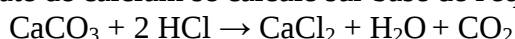
1) (2 points) La quantité de matière (nombre de moles) d'hydroxyde de sodium utilisée, donc d'acide présent : $0,0317 \text{ L} \times 0,1 \text{ mol/L} = 3,17 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de NaOH, ou de proton de l'acide carboxylique.

2) (4 points) Le nom, la formule moléculaire et la formule semi-développée de l'acide s'obtiennent après avoir remarqué que les 0,19 g de cet acide contiennent $n \times 0,19 / M = 3,17 \times 10^{-3}$. Comme la masse volumique de l'acide carboxylique est 30 fois supérieure à celle du dihydrogène, sa masse molaire vaut donc 60 g/mol. Il s'agit donc d'un acide monocarboxylique puisque $n = 60 \times 3,17 \times 10^{-3} / 0,19 = 1$. Il s'agit de l'acide éthanóïque (voir question 8), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ou $\text{CH}_3\text{-COOH}$

15. Stœchiométrie d'une réaction (6 points)

1) (3 points) Le graphique en accord avec les mesures effectuées est le **B**.

2) (3 points) Le volume de CO_2 dégagé, à 0°C , sous une pression d'une atmosphère, par l'attaque de 15 g de carbonate de calcium se calcule sur base de l'équation chimique :



$M(\text{CaCO}_3) = 100,09 \text{ g/mol}$

50 mL de HCl à 6 mol/L correspondent à 0,3 mol d'HCl qui attaquera au maximum 0,15 mol de CaCO_3 , soit 15 g (graphique B). Il se formera 0,15 mol de CO_2 , soit $0,15 \text{ mol} \times 22,4 \text{ L/mol} = 3,36 \text{ L}$, à 0°C , sous une pression d'une atmosphère.

Détachez cette feuille et conservez-la



ACLg

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2010

NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - Première épreuve

Chères (chers) élèves,

Nous vous félicitons pour votre participation à l'Olympiade de chimie et nous vous souhaitons plein succès dans cette épreuve ainsi que dans vos études et dans toutes vos entreprises futures.

Avant d'entamer cette épreuve, lisez attentivement ce qui suit.

Vous devez répondre à 15 questions pour un total de 100 points.

REMARQUES IMPORTANTES

- Respectez scrupuleusement les consignes pour libeller vos réponses.
- Vous disposez, au début du questionnaire, d'une page comportant une table des masses atomiques relatives des éléments, la valeur de quelques constantes, ainsi que les électronégativités des éléments des trois premières périodes. À la fin du questionnaire, vous avez une feuille de brouillon pour préparer vos réponses.
- La durée de l'épreuve est fixée à 1 heure et 40 minutes.
- L'utilisation d'une machine à calculer non programmable est autorisée.
- Pour faciliter le travail des élèves, l'indication des états d'agrégation n'est pas exigée.

Dans plusieurs questions, vous aurez à faire un choix entre deux ou plusieurs réponses. Dans ce cas, entourez simplement de manière très visible, sans rature, le(s) chiffre(s), la(les) lettre(s) ou la(les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

La centaine de candidats sélectionnés au terme de cette première épreuve seront invités à participer à une **journée de leçons de chimie** (générale, physique et organique) le **jeudi 18 février 2010** à l'Université de Liège.

Ils seront convoqués à la **deuxième épreuve (problèmes)** qui aura lieu le **mercredi 17 mars 2010** à 14h30 précises dans un des 5 centres régionaux : Arlon, Bruxelles, Liège, Mons ou Namur.

En vous souhaitant bon travail, nous vous prions de croire en nos meilleurs sentiments.

Les organisateurs de l'Olympiade francophone de Chimie

Avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon sa ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; Essenscia Wallonie ; Essenscia Bruxelles ; le Fonds de Formation de l'Industrie chimique ; Belgochlor ; Belgian Shell ; la Société Royale de Chimie ; la Région Bruxelloise ; les Universités Francophones.

Détachez cette feuille et conservez-la



Groupe Transition1998

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

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

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

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

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

Électronégativités des éléments des trois premières périodes : H : 2,1 ; Li : 1,0 ; Be : 1,5 ; B : 1,5 ; C : 2,5 ; N : 3,0 ; O : 3,5 ; F : 4,0 ; Na : 1,08 ; Mg : 1,42 ; Al : 1,18 ; Si : 1,81 ; P : 2,14 ; S : 2,37 ; Cl : 3,17.



ACLg

NOM :

Prénom :

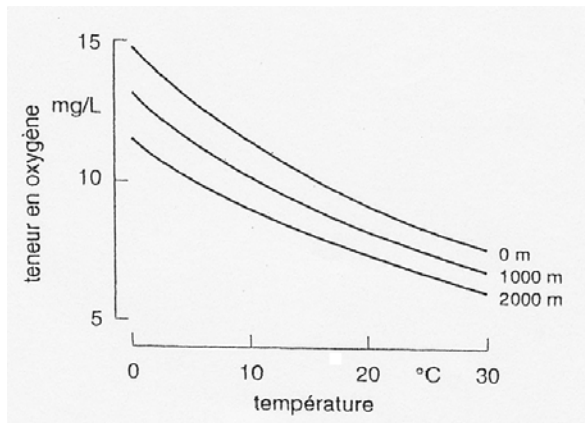
OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2010

NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - PREMIÈRE ÉPREUVE : QUESTIONS  Réponses

6 pts	QUESTION I Composition ionique de l'eau de mer					
0,5 x 6	La composition ionique approximative (en mol/L) d'une eau de mer est la suivante : $[\text{Cl}^-] = 6,0 \times 10^{-1}$; $[\text{Na}^+] = 5,0 \times 10^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \times 10^{-2}$; $[\text{Mg}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-2}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 2,0 \times 10^{-2}$; $[\text{K}^+] = 9,7 \times 10^{-3}$; $[\text{Br}^-] = 7,0 \times 10^{-4}$ Indiquer les concentrations (en mol/L) des sels suivants qu'il faudrait utiliser pour préparer une solution de composition proche de celle de l'eau de mer.					
	[KBr]	[KCl]	[MgSO ₄]	[NaCl]	[MgCl ₂]	[CaCl ₂]
3 x 1	Donner les valeurs des concentrations obtenues pour les ions Cl^- , Mg^{2+} et K^+ .					
	Ion	Cl^-		Mg^{2+}		K^+
	Conc. (mol/L)					

6 pts	QUESTION II L'air					
	Parmi les substances suivantes qui sont, ou peuvent être, présentes dans notre atmosphère, quelle(s) est (sont) celle(s) qui est (sont) responsables : des pluies acides, de l'effet de serre, de la protection contre les radiations ultraviolettes du soleil, de la photosynthèse, de la fertilisation des sols ? <i>Mettre une croix dans la case appropriée</i> (1 point par réponse correcte ; -1 point par réponse fausse ; pas de résultat global négatif)					
	Composé	Pluies acides	Effet de serre	Protection rayons UV	Photosynthèse	Fertilisation
	diazote					
	dioxygène					
	dioxyde de carbone					
	dioxyde de soufre					
	Ozone stratosphérique					
	méthane					

8 pts	QUESTION III Combustion des alcanes
4	La combustion complète de 500 mL d'un mélange gazeux de propane et de butane fournit 1,75 L de dioxyde de carbone gazeux (tous les volumes sont mesurés à 20°C et sous une pression de 1013 hPa).
4	1) Pondérer les équations des réactions de combustion
	2) Quels sont les pourcentages en volume de propane et de butane dans le mélange initial ? Détailler le raisonnement.

8 pts	QUESTION IV Solubilité du dioxygène												
	Sur base du graphique ci-dessous ¹ donnant la teneur en dioxygène dissous dans l'eau en fonction de la température et de l'altitude, cocher la case VRAI ou FAUX pour chacune des propositions énoncées.												
													
	<table><tr><td></td><td>VRAI</td><td>FAUX</td></tr><tr><td>2</td><td></td><td></td></tr><tr><td>2</td><td></td><td></td></tr><tr><td>2</td><td></td><td></td></tr></table>		VRAI	FAUX	2			2			2		
	VRAI	FAUX											
2													
2													
2													
2	4. A 10 °C, la solubilité du dioxygène dans l'eau (en mg/L), au niveau de la mer, est de (<i>estimer</i>).												

¹ Cfr C. BLIEFERT et R. PERRAUD, Chimie de l'environnement, p.294 Bruxelles, De Boeck Université

8,5 pts	QUESTION V Titrage Acide/Base																										
	On dispose de 10 mL de liquide gastrique d'un patient qui se plaint de brûlures d'estomac. On propose : a) de le diluer 10 fois dans l'eau distillée, puis b) de titrer la solution diluée à l'aide d'une solution aqueuse à $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L d'hydroxyde de sodium. Indiquer parmi l'équipement de laboratoire de chimie représenté ci-dessous, ce qu'il faudra utiliser pour effectuer les opérations a) et b). a) Dilution : indiquer dans le tableau ci-dessous les lettres et noms des 4 équipements minimum nécessaires pour cette opération. <table><tr><td>Equipement</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Nom</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> b) Titrage : indiquer dans le tableau ci-dessous les lettres et noms des 7 équipements minimum nécessaires pour cette opération. <table><tr><td>Equipement</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>Nom</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table> c) Calculer la concentration en chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) du suc gastrique du patient s'il a fallu 15 mL de solution d'hydroxyde de sodium à $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L pour atteindre le terme du titrage de 20 mL de la solution diluée de suc gastrique.	Equipement					Nom					Equipement								Nom							
Equipement																											
Nom																											
Equipement																											
Nom																											
4 x 0,5																											
7 x 0,5																											
3																											

5 pts	QUESTION VI Equilibre				
1	Soit la réaction suivante, limitée à un équilibre : $\text{SO}_2 (\text{g}) + \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g})$ Sa constante d'équilibre K_c vaut 1 à 307°C. 1) Ecrire l'expression de K_c en fonction des concentrations des différents composés.				
	2 2) Si on mélange, à 307 °C, 4 moles de SO_2 et 6 moles de NO_2 dans un ballon de 2 litres , quelle sera, parmi les valeurs ci-dessous, la valeur de la concentration (en mol/L) de SO_3 à l'équilibre ? (<i>Entourer la bonne réponse</i>) <table><tr><td>1,0</td><td>1,2</td><td>1,5</td><td>2,4</td><td>4</td></tr></table>	1,0	1,2	1,5	2,4
1,0	1,2	1,5	2,4	4	
2	3) Exprimer la constante d'équilibre en fonction de la concentration x en SO_3 dans le mélange envisagé en 2) ci-dessus. En extraire la valeur de x .				

6 pts	QUESTION VII Equilibres				
2	Soient les deux réactions suivantes, en phase gazeuse, limitées à un équilibre : $\frac{1}{2} \text{N}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2 (\text{g}) \qquad K_1$ $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \qquad K_2$ 1) Exprimer les constantes d'équilibre K_1 et K_2.				
	2) Comment peut-on calculer la constante d'équilibre K_3 de l'équilibre suivant $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g})$ à partir de K_1 et K_2. (<i>Entourez la bonne réponse dans le tableau ci-dessous</i>) <table><tr><td>$K_3 = K_1 \times K_2$</td><td>$K_3 = 1/(K_1^2 \times K_2)$</td><td>$K_3 = 1/(K_1 \times K_2)$</td><td>$K_3 = K_2 / K_1$</td><td>$K_3 = K_1^2 \times K_2$</td></tr></table>	$K_3 = K_1 \times K_2$	$K_3 = 1/(K_1^2 \times K_2)$	$K_3 = 1/(K_1 \times K_2)$	$K_3 = K_2 / K_1$
$K_3 = K_1 \times K_2$	$K_3 = 1/(K_1^2 \times K_2)$	$K_3 = 1/(K_1 \times K_2)$	$K_3 = K_2 / K_1$	$K_3 = K_1^2 \times K_2$	
2	3) Donner le calcul détaillé de K_3 à partir de K_1 et K_2 pour l'expression choisie en 2) ci-dessus.				

6 pts	QUESTION VIII A propos des métaux					
6 x 1	Les métaux font partie de notre environnement et sont utilisés dans une série d'applications familières. Soient les métaux suivants :					
	A	B	C	D	E	F
	zinc	aluminium	silicium	tungstène	cuivre	fer
	Indiquer dans le tableau ci-dessous la lettre correspondant au métal approprié à l'application mentionnée.					
						Métal
	1.	Sert de filament dans les ampoules électriques traditionnelles, en voie de disparition car trop énergivores.				
	2.	Est utilisé dans la fabrication des cellules photovoltaïques.				
	3.	Sert dans la fabrication de gouttières et est aussi utilisé actuellement comme recouvrement de toitures.				
	4.	Est un constituant essentiel des aciers.				
	5.	Sert de film d'emballage dans les ménages.				
	6.	Est utilisé pour le transport du courant dans les fils électriques.				

8 pts	QUESTION IX Relation propriétés/structures²		
2 2 2 2	Indiquer si les propositions suivantes concernant les liaisons hydrogène sont vraies ou fausses. (Cocher la colonne « vrai » ou « faux » dans le tableau ci-dessous)		
		VRAI	FAUX
	Les liaisons hydrogène forment des ponts entre les atomes électronégatifs.		
	Les molécules organiques de faible masse molaire ayant tendance à former des liaisons hydrogène sont généralement solubles dans l'eau.		
	Les liaisons hydrogène ne sont pas importantes dans les édifices biochimiques.		
	Les molécules d'eau et d'alcool sont unies entre elles par des liaisons hydrogène.		

² PCEM Ex. corrigés P.25 Ex.30

7,5 pts	QUESTION X Les esters – des fonctions organiques importantes
3	Un ester A de formule moléculaire (brute) $C_4H_8O_2$ est un liquide neutre qui se décompose (s'hydrolyse) lentement dans l'eau en donnant un milieu progressivement de plus en plus acide. Cette décomposition est accélérée par l'addition d'une base telle que l'hydroxyde de sodium. Proposer trois formules semi-développées, sans double liaison $>C=C<$, pour 3 esters isomères de ce composé.
2,5	Si l'on sépare les deux composés issus de la réaction d'hydrolyse, le plus volatil des deux a une masse molaire de 32 g/mol et un point d'ébullition de 65 °C. Parmi les trois isomères proposés, quel est celui qui correspond au composé A ? Ecrire les équations des réactions d'hydrolyse :
1	a) dans l'eau :
1	b) dans un milieu basique (NaOH) :
1	c) quel(s) rôle(s) joue l'hydroxyde de sodium ?

6 pts	QUESTION XI Isomérisie cis/trans³		
6 x 1	Les hydrocarbures dont la formule est donnée ci-dessous possèdent-ils des isomères cis et trans ? (Cocher la case correspondant à la bonne réponse)		
		Oui	Non
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$		
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$		
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$		
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			

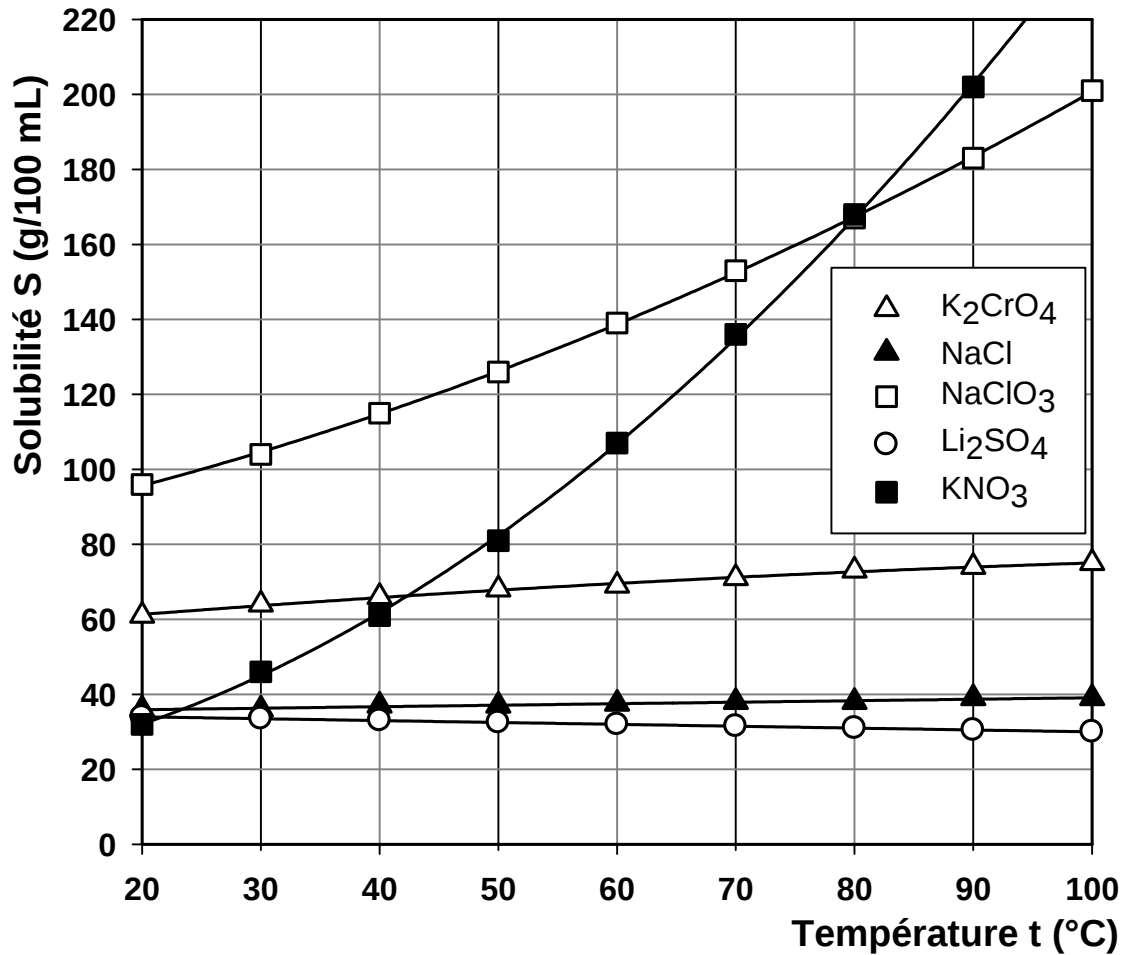
³ Olympiade francophone de Chimie 1995, question 10.

6 pts	QUESTION XII Gazéification du charbon⁴
3	Dans le processus de gazéification du charbon, le charbon est converti en un mélange combustible de monoxyde de carbone et de dihydrogène (gaz à l'eau) suivant la réaction : $\text{H}_2\text{O (g)} + \text{C (s)} \rightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \quad (1)$ 1) Calculer la variation d'enthalpie standard, $\Delta H^\ominus (1)$, accompagnant la réaction (1) (chaleur de réaction) à partir des chaleurs de réaction des deux réactions suivantes : $2 \text{ C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ CO (g)} \quad (2) \quad \Delta H^\ominus (2) = - 221,0 \text{ kJ}$ $2 \text{ H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O (g)} \quad (3) \quad \Delta H^\ominus (3) = - 483,6 \text{ kJ}$ 2) Le gaz à l'eau peut être utilisé comme combustible. C'était le cas chez nous, à l'époque où les mines de charbon étaient florissantes. Sa réaction de combustion s'écrit : $\text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \quad (4)$ Calculer la chaleur de la réaction (4), $\Delta H^\ominus (4)$, connaissant la chaleur de réaction suivante : $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} \quad (5) \quad \Delta H^\ominus (5) = - 393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
3	

⁴ Preparatory problems, 41th ICHO, UK 2009, Problem 4.

7 pts QUESTION XV Solubilité

Le graphique suivant représente la variation de la solubilité dans l'eau de cinq composés en fonction de la température.



- 0,5 (a) Quel est le composé le plus soluble à 20°C ?
- 0,5 (b) Quel est le composé le plus soluble à 90°C ?
- 1 (c) Quels sont les composés qui ont une solubilité semblable à 30°C ?
- 1 (d) Quelle est la solubilité **en g/L** du nitrate de potassium à 50°C ?
- 1 (e) Classez ces composés par ordre décroissant de solubilité à 70°C.
- 1,5 (f) Donner un exemple, parmi les composés repris sur la figure, de sel dont la dissolution est endothermique. Nommer ce sel.
- 1,5 (g) Donner un exemple, parmi les composés repris sur la figure, de sel dont la dissolution est exothermique. Nommer ce sel.

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2010
NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - **PREMIÈRE ÉPREUVE : REPONSES**

6 pts	QUESTION I Composition ionique de l'eau de mer					
0,5 x 6	Les concentrations (en mole/L) des sels à utiliser pour préparer une solution de composition proche de celle de l'eau de mer sont :					
	[KBr]	[KCl]	[MgSO ₄]	[NaCl]	[MgCl ₂]	[CaCl ₂]
	$7,0 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$
3 x 1	Les valeurs des concentrations obtenues pour les ions Cl ⁻ , Mg ²⁺ et K ⁺ sont :					
	Ion	Cl ⁻		Mg ²⁺		K ⁺
	Conc. (mol/L)	0,009 + 0,5 + 0,05 + 0,04 = 0,599		(2,5+2,5) × 10 ⁻² = 5 × 10 ⁻²		9,0 × 10 ⁻³ + 7,0 × 10 ⁻⁴ = 9,7 × 10 ⁻³

6 pts	QUESTION II L'air					
	Les substances suivantes sont responsables des effets indiqués. Le dioxygène ne doit pas être coché car il intervient pour la respiration et est dégagé lors de la photosynthèse. (1 point par croix correctement placée et – 1 point par croix mal placée)					
	Composé	Pluies acides	Effet de serre	Protection rayons UV	Photosynthèse	Fertilisation
	diazote					X
	dioxygène					
	dioxyde de carbone		X		X	
	dioxyde de soufre	X				
	Ozone stratosphérique			X		
	méthane		X			

8 pts	QUESTION III					
2	1) Equations des réactions de combustion :					
	$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$					
2	$C_4H_{10} + (13/2) O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O$					
4	2) Les pourcentages en volume de propane et de butane dans le mélange initial sont :					
	volume initial : $v_{prop} + v_{but} = 0,50 \text{ L}$					
	volume de CO ₂ résultant de la combustion : $3 v_{prop} + 4 v_{but} = 1,75 \text{ L}$					
	$v_{but} = 0,25 \text{ L}$; $v_{prop} = 0,25 \text{ L}$ 50 % de propane et de butane dans le mélange initial.					

8,5 pts	QUESTION V Titration Acide/Base																
4 x 0,5	a) Dilution : les lettres et noms des 4 équipements minimum nécessaires pour cette opération sont : <table> <tr> <th>Equipement</th><th>D</th><th>H</th><th>C</th><th>M</th></tr> <tr> <td>Nom</td><td>pipette de 5,0 mL</td><td>poire à pipeter</td><td>Flacon ou ballon jaugé de 50 mL</td><td>Pissette d'eau distillée</td></tr> </table> (NB : les volumes de la pipette et du ballon jaugé peuvent être omis)	Equipement	D	H	C	M	Nom	pipette de 5,0 mL	poire à pipeter	Flacon ou ballon jaugé de 50 mL	Pissette d'eau distillée						
Equipement	D	H	C	M													
Nom	pipette de 5,0 mL	poire à pipeter	Flacon ou ballon jaugé de 50 mL	Pissette d'eau distillée													
7 x 0,5	b) Titration : les lettres et noms des 7 équipements minimum nécessaires pour cette opération. <table> <tr> <th>Equipement</th><th>A</th><th>N</th><th>I</th><th>P</th><th>O</th><th>D</th><th>H</th></tr> <tr> <td>Nom</td><td>burette</td><td>statif</td><td>Erlenmeyer (flacon conique)</td><td>Flacon NaOH 0,02 M</td><td>indicateur</td><td>Pipette de 20 mL</td><td>poire à pipeter</td></tr> </table> (NB : le volume de la pipette peut être omis)	Equipement	A	N	I	P	O	D	H	Nom	burette	statif	Erlenmeyer (flacon conique)	Flacon NaOH 0,02 M	indicateur	Pipette de 20 mL	poire à pipeter
Equipement	A	N	I	P	O	D	H										
Nom	burette	statif	Erlenmeyer (flacon conique)	Flacon NaOH 0,02 M	indicateur	Pipette de 20 mL	poire à pipeter										
3	c) La concentration en chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) de la solution diluée de suc gastrique et du suc gastrique du patient valent : - lors du titrage : $n(\text{NaOH})=n(\text{HCl}) = 15,0 \times 10^{-3} \times 2,0 \times 10^{-2} = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $c \text{ (solution diluée)} = 3,0 \times 10^{-4} / 20,0 \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ - suc gastrique non dilué : $c \text{ (solution initiale)} = 10 \times 1,5 \times 10^{-2} = 1,5 \times 10^{-1} \text{ mol/L (0,15 M)}$																

5 pts	QUESTION VI Equilibre
	1) L'expression de la constante d'équilibre K_c en fonction des concentrations en les différents composés pour l'équilibre
1	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \text{ est } K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]}$
2	2) Si on mélange 4 moles de SO_2 et 6 moles de NO_2 dans un ballon de 2 litres , la valeur de la concentration en SO_3 à l'équilibre vaut 1,2 mol/L.
2	3) L'expression de la constante d'équilibre en fonction de la concentration x en SO_3 pour le mélange 2) est : $K_c = x^2 / \{(2-x)(3-x)\} = 1$ (à 307°C)
	D'où on extrait une valeur de x : $6 - 2x - 3x + x^2 = x^2$ ou $x = 1,2$.

6 pts	QUESTION VII Equilibres
2	1) L'expression des constantes d'équilibre relative K_1 et K_2 est : $K_1 = \{[\text{NO}_2]\} / \{[\text{O}_2][\text{N}_2]^{1/2}\} \quad \text{et} \quad K_2 = [\text{N}_2\text{O}_4] / [\text{NO}_2]^2$
2	2) La constante d'équilibre K_3 peut être obtenue à partir de K_1 et K_2 par la relation $K_3 = 1/(K_1^2 \times K_2)$
2	3) Le calcul détaillé de K_3 à partir de K_1 et K_2 pour l'expression choisie en 2) fournit : $K_3 = 1 / \{([\text{NO}_2] / \{[\text{O}_2][\text{N}_2]^{1/2}\})^2 \times ([\text{N}_2\text{O}_4] / [\text{NO}_2]^2)\} =$ $\{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2 / ([\text{NO}_2]^2) \times \{[\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4]\} = \{[\text{N}_2][\text{O}_2]^2\} / [\text{N}_2\text{O}_4]$

6 pts

QUESTION VIII A propos des métaux

Soient les métaux suivants :

A	B	C	D	E	F
zinc	aluminium	silicium	tungstène	cuivre	fer

Le tableau ci-dessous indique la lettre correspondant au métal approprié à l'application mentionnée.

		Métal
1.	Sert de filament dans les ampoules électriques traditionnelles, en voie de disparition car trop énergivores.	D
2.	Est utilisé dans la fabrication des cellules photovoltaïques.	C
3.	Sert dans la fabrication de gouttières et est aussi utilisé actuellement comme recouvrement de toitures.	A
4.	Est un constituant essentiel des aciers.	F
5.	Sert de film d'emballage dans les ménages.	B
6.	Est utilisé pour le transport du courant dans les fils électriques.	E

6 x 1

8 pts	QUESTION IX Relation propriétés/structures ¹		
	Propositions concernant les liaisons hydrogène.		
		VRAI	FAUX
2	Les liaisons hydrogène forment des ponts entre les atomes électronégatifs.		X
2	Les molécules organiques de faible masse molaire ayant tendance à former des liaisons hydrogène sont généralement solubles dans l'eau.	X	
2	Les liaisons hydrogène ne sont pas importantes dans les édifices biochimiques.		X
2	Les molécules d'eau et d'alcool sont unies entre elles par des liaisons hydrogène.	X	

7,5 pts	QUESTION X Les esters – des fonctions organiques importantes		
3	Les formules semi-développées, sans double liaison $>C=C<$, des 3 esters isomères de $C_4H_8O_2$ sont : $CH_3-CH_2-COOCH_3$ $CH_3-COOC_2H_5$ $HCOOC_3H_7$ Parmi ces trois isomères, celui qui correspond au composé A est $CH_3-CH_2-COOCH_3$ L'équation de sa réaction d'hydrolyse s'écrit :		
1,5	a) dans l'eau : $CH_3-CH_2-COOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2-COOH + CH_3OH$ b) dans un milieu basique (NaOH) :		
1,5	$CH_3-CH_2-COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3-CH_2-COONa + CH_3OH$ ou $CH_3-CH_2-COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3-CH_2-COO^- + Na^+ + CH_3OH$ ou $CH_3-CH_2-COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3-CH_2-COO^- + CH_3OH$		
1,5	c) les rôles de l'hydroxyde de sodium sont (accepter un ou plusieurs des 3 choix) : - déplace l'équilibre (vers la droite) - neutralise l'acide carboxylique formé - catalyseur (accélère la réaction d'hydrolyse)		

¹ PCEM Ex. corrigés P.25 Ex.30

6 pts	QUESTION XI Isomérisie cis/trans ²		
6 x 1	Parmi les hydrocarbures du tableau, ceux qui possèdent des isomères cis et trans sont		
		Oui	Non
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_3$	X	
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$		X
	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & & \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$		X
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	X	
	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$		X
	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	X	

6 pts	QUESTION XII Gazéification du charbon ³		
3	1) Le changement d'enthalpie standard pour la réaction (1) vaut :		
	$\text{C (s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO (g)} \quad (2) \quad \Delta H^\ominus (2) = - 110,5 \text{ kJ}$		
	$\text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{H}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \quad (3) \quad \Delta H^\ominus (3) = 241,8 \text{ kJ}$		
	$\text{H}_2\text{O (g)} + \text{C (s)} \rightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \quad (1) \quad \Delta H^\ominus (1) = -110,5 + 241,8 = 131,3 \text{ kJ.}$		
3	2) La chaleur de la réaction (4) vaut :		
	$\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} \quad (5) \quad \Delta H^\ominus (5) = - 393,5 \text{ kJ}$		
	$\text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)} + \text{C (s)} \quad (1) \quad \Delta H^\ominus (1) = - 131,3 \text{ kJ}$		
	$\text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \quad (4)$ $\Delta H^\ominus (4) = - 393,5 - 131,3 = - 524,8 \text{ kJ}$		

² Olympiade francophone de Chimie 1995, question 10.

³ Preparatory problems, 41th ICHO, UK 2009, Problem 4.

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2011¹1^{ère} épreuve -NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

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

410 élèves de sixième année se sont inscrits au niveau 2 pour présenter la première épreuve dans leur école, les copies étant corrigées par leur professeur. C'est une septantaine d'élèves inscrits en moins qu'en 2010 et il n'y a que 323 élèves qui ont réellement participé à l'épreuve. Il y a évidemment quelques explications à ces désistements : panne d'électricité à l'école, élèves malades ou en excursion mais cela n'explique pas tout !

L'épreuve était cotée sur 100 points et les élèves devaient répondre en 1h40 à 15 questions n'abordant ni l'oxydoréduction ni le pH. Les élèves pouvaient utiliser une machine à calculer non programmable et avaient à leur disposition les valeurs de quelques constantes ainsi qu'un tableau périodique.

La moyenne obtenue a été de 50,8 % soit une moyenne comparable à celle obtenue en 2010 (50,2 %) et 2009 (52,47%). Cela reste encore trop faible avec un nombre de questions limité à 15.

Les moyennes obtenues aux différentes questions ont été les suivantes :

n°Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
Maximum	5	5	6	7	6	6	6	9	8	6	10	7	6	6	7	100
Moyenne	3,71	4,67	1,76	4,09	2,28	3,17	3,76	5,64	5,00	1,65	4,51	3,64	1,13	3,51	2,28	50,78
%	74,2	93,4	29,3	58,4	38,0	52,8	62,6	62,7	62,5	27,5	45,0	52,0	18,8	58,5	32,6	50,8

99 élèves ayant obtenu plus de 60 % plus les 14 lauréats de 5ème en 2010 ont été invités à présenter la deuxième épreuve ; 81 élèves se sont présentés.

L'examen des résultats à la première épreuve appelle les commentaires suivants.

Seules les deux questions Q2 / 93,4 % (synthèse du carbonate de sodium) et Q1 / 74,2 % (états d'agrégation) ont été bien réussies. Trois questions Q7 / 62,6 % (dissociation dans l'eau), Q9 / 62,5 % (équilibres) et Q8 / 62,5 % (déplacement d'équilibre) ont obtenu plus de 60 %. Quatre questions Q4 / 58,4 % (préparation d'une solution analytique), Q14 / 58,5 % (fonctions organiques et dissociation), Q6 / 52,8 % (cinétique) et Q12 / 52,0 % (économie d'atomes et chimie verte) ont obtenu un peu plus de la moitié de points. Les autres questions ont obtenu un « mauvais » score : Q11 / 45,0% (géométrie et polarité des molécules), Q5 / 38,0 % (thermochimie, cycle de Hess, combustion), Q15 / 32,6 % (températures d'ébullition de composés organiques), Q3 / 30,0 % (connaissances générales : masse molaire, formes acide/base conjugués, loi des gaz), Q10 / 27,5 % (titrage acide-base). Une question Q13 / 18,8 % (réactions organiques ; polymérisation) a obtenu un très mauvais score.

Parmi les enseignements à tirer de l'analyse des réponses, on peut citer la difficulté à tirer des informations à partir d'un texte assez long qui fournit une partie de la réponse ; certaines matières ne semblent pas vues dans une partie des établissements : cycle de Hess, polymérisation.

Nous remercions sincèrement les professeurs qui ont corrigé cette épreuve dans leur école et contribué au succès de cette Olympiade.

¹ Organisée par l'Association des Chimistes de l'Université de Liège (ACLg) avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Région Bruxelloise ; la Communauté Germanophone de Belgique ; les Universités francophones ; Solvay ; Le Soir ; UCB-Pharma ; Prayon S.A. ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; essenscia Wallonie ; essenscia Bruxelles ; le Fonds de Formation des Employés de l'Industrie chimique ; Belgochlor ; 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.

QUESTION I (5 points) Etats d'agrégation

Associer à chacune des substances reprises dans le tableau ci-dessous l'état physique (gaz, liquide, solide) sous lequel elle se trouve à 25 °C sous la pression d'une atmosphère (101325 Pa).

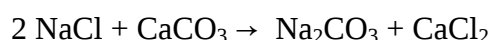
	GAZ	LIQUIDE	SOLIDE
Méthane			
Argon			
Hydroxyde de sodium			
Mercure			
Octane			

Indiquer, dans le tableau, au moyen d'une croix, l'état physique des substances considérées.

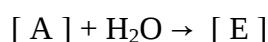
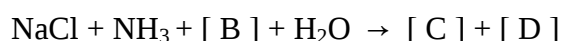
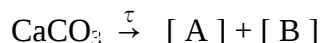
QUESTION II (5 points) Synthèse du carbonate de sodium par le procédé Solvay²

Le carbonate de sodium est une substance couramment utilisée dans l'industrie du verre, des médicaments, des détergents alcalins, etc.

La réaction globale du procédé Solvay est la suivante :



Cette réaction entre le chlorure de sodium et le carbonate de calcium ne se déroule pas directement. Le procédé, employant l'ammoniac, se déroule suivant les cinq étapes de réaction suivantes :



où Δ représente un traitement thermique.

Attribuer à chacun des composés [A] à [E] une des formules chimiques suivantes : NH_4Cl ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; CaO ; NaHCO_3 ; CO_2

[A] : [B] : [C] : [D] : [E] :

NB : Les coefficients stœchiométriques ne peuvent pas être modifiés.

QUESTION III (6 points) Loi des gaz parfaits ; connaissances générales

Un gaz X, présent dans l'atmosphère et constitué de molécules triatomiques, présente une masse volumique 1,57 fois supérieure à celle du diazote dans les mêmes conditions de température et de pression.

1) Quelle est la masse molaire de X (*détailler le mode de calcul*) :

X dissous dans l'eau rend le milieu légèrement acide.

2) Quelles sont les formes acide conjugué et base conjuguée présentes en solution ?

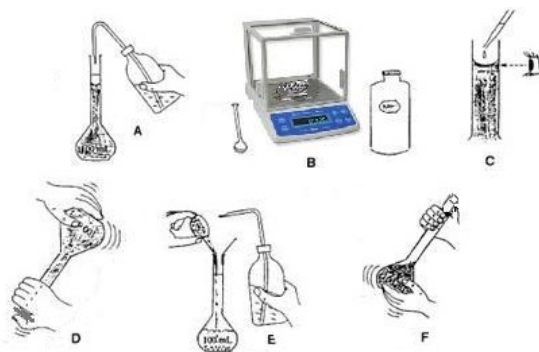
3) Ecrire l'équation globale du processus suivant lequel X peut conduire à la formation de sucres en présence de lumière :

4) Ecrire l'équation globale du processus par lequel X apparaît lors de la respiration des plantes et des animaux :

² 42nd IChO Tokyo 2010

QUESTION IV (7 points) Manipulation de chimie analytique

On doit préparer 100 mL d'une solution aqueuse de dichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$, à la concentration de 0,1 mol/L.



a) Noter dans le tableau ci-dessous les lettres correspondant aux illustrations ci-dessus dans l'ordre chronologique des 6 opérations à accomplir pour préparer la solution par dissolution de dichromate de potassium solide :

1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 :

b) Déterminer la masse de dichromate de potassium nécessaire pour préparer la solution demandée :

c) Le ballon jaugé doit-il avoir été séché après rinçage à l'eau distillée, lorsqu'on commence la préparation ? OUI/NON (Entourer la bonne réponse)

d) Le ballon jaugé peut-il être remplacé par une éprouvette graduée ? OUI/NON (Entourer la bonne réponse)

QUESTION V (6 points) Thermochimie³

La chaleur de formation du propane gazeux à partir du carbone (graphite) et du dihydrogène ne peut être déterminée expérimentalement. Il est possible de la calculer à partir des chaleurs de combustion complète du propane gazeux (- 2220 kJ/mol), du dihydrogène gazeux (- 286 kJ/mol) et du carbone graphite (- 393,5 kJ/mol). Ecrire les équations pondérées des 4 réactions concernées et calculer la valeur de la chaleur de formation du propane.

- Combustion du propane :
- Combustion du dihydrogène :
- Combustion du C_{graphite} :
- Formation du propane :
- Chaleur de formation du propane :

QUESTION VI (6 points) Cinétique

Les données du tableau ci-dessous montrent l'évolution, au cours du temps, de la concentration en peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) lors de sa décomposition en eau et dioxygène, en présence d'un catalyseur.

Temps (min)	$[H_2O_2]$ (mol/L)	Vitesse de décomposition (avec unité)
0	$2,00 \times 10^{-2}$	
200	$1,62 \times 10^{-2}$	
400	$1,31 \times 10^{-2}$	
600	$1,06 \times 10^{-2}$	

Indiquer dans le tableau les valeurs de la vitesse de décomposition pour les intervalles de temps (en min) 0-200, 200-400, 400-600.

Comment évolue cette vitesse avec le temps ?

elle augmente ; elle diminue ; elle ne varie pas. (Entourez la bonne réponse)

³ R.H. Petrucci et al., General Chemistry, 2002, p.242.

QUESTION VII (6 points) Dissociation ionique dans l'eau

Parmi les substances suivantes, quelles sont celles qui se dissocient **totale**ment en ions lors de leur dissolution dans l'eau ?

(Entourer les bonnes réponses et écrire les équations des processus de dissociation totale)

Méthanol CH_3OH :

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$:

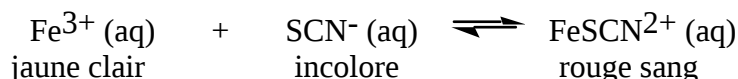
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

Acide éthanoïque (ou acétique) : $\text{CH}_3\text{-COOH}$:

HCl :

QUESTION VIII (9 points) Equilibres

Le système chimique suivant est utilisé pour étudier les déplacements d'équilibre :



Dans une série d'expériences, on modifie les **concentrations** de certaines espèces chimiques, de manière à déplacer l'équilibre. Compléter la colonne "sens du déplacement" dans le tableau ci-dessous en respectant les conventions suivantes :

- 0 si l'équilibre n'est pas modifié
→ si l'équilibre est déplacé vers la droite
← si l'équilibre est déplacé vers la gauche
? si vous ne pouvez prévoir le sens du déplacement

$[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]$	$[\text{SCN}^-(\text{aq})]$	$[\text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})]$	sens du déplacement
augmentation			
	diminution	diminution	
diminution	augmentation		
	diminution		
	diminution	augmentation	
		diminution	

QUESTION IX (8 points) Equilibres

Un des procédés de préparation du dihydrogène consiste à faire réagir de la vapeur d'eau sur du charbon porté au rouge, selon l'équation :



Cette réaction limitée à un équilibre fournit un mélange appelé "gaz à l'eau".

a) En fonction des modifications imposées, indiquer au moyen d'une croix dans le tableau ci-dessous si le rendement en dihydrogène sera augmenté, diminué ou ne sera pas modifié.

Modification imposée	rendement en H ₂ augmenté	rendement en H ₂ diminué	rendement en H ₂ non modifié
augmentation de la pression en H ₂ O			
augmentation de la pression en CO			
addition d'un catalyseur			
augmentation de la pression totale			
augmentation de la quantité de charbon			

b) Sachant que le rendement en H₂ (g) obtenu par la réaction (1) augmente lorsqu'on élève la température, on peut en conclure que la formation du dihydrogène est

endothermique exothermique athermique
(Entourer la bonne réponse)

QUESTION X (6 points) Titrage acide/base

On prépare 100 mL d'une solution contenant 1,26 g d'acide oxalique, (H₂C₂O₄)• 2H₂O.

- Quelle est la concentration en mol/L de cette solution ?
- Ecrire l'équation de la réaction de neutralisation de l'acide oxalique en solution aqueuse par une solution d'hydroxyde de sodium, NaOH (aq) :
- Quel volume, en mL, d'une solution à 0,10 mol/L d'hydroxyde de sodium faudra-t-il pour neutraliser totalement 10,0 mL de la solution d'acide oxalique ?

QUESTION XI (10 points) Relation structure – propriétés

Représenter la structure et indiquer la polarité des molécules dont les formules moléculaires sont données dans le tableau ci-dessous.

	Structures spatiales (dessin + forme géométrique)	Polarité (oui/non)
NH ₃		
CCl ₄		
CO ₂		

Pour les molécules organiques ci-dessous, indiquer les **isomères** possibles et si la molécule de l'isomère considéré est **polaire ou non**.

	Formules développées – Type d'isomérisation	Polarité (oui/non)
C ₃ H ₆ O		
ClHC=CHCl		

QUESTION XII (7 points) La chimie verte⁴

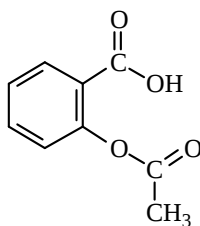
Dans le cadre de la chimie verte, un exemple typique de procédé alternatif de synthèse évitant l'utilisation de substances toxiques est la production de diisocyanates (O=C=N-R-N=C=O) sans faire appel au phosgène⁵ ou dichlorure de méthanoyle (COCl₂), substance excessivement toxique.

⁴ adapté de http://culturesciences.chimie.ens.fr/dossiers-chimie-societe-article-Chimie_Verte_Demirdjian.html

⁵ Le phosgène est un gaz suffocant obtenu à partir de deux autres gaz : Cl₂ et CO

QUESTION XIV (6 points) Fonctions organiques

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



1) Parmi les 5 groupes fonctionnels suivants, entourer celui (ceux) présent(s) dans la molécule d'aspirine :

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

Si l'on représente cette substance par HA, sa dissociation partielle en solution aqueuse suit la réaction limitée à un équilibre :



2) Sur la formule de l'aspirine, entourer le proton transféré de HA vers l'eau lors de ce processus de dissociation (1).

3) On peut dire de cette substance que

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

Entourer la ou les bonne(s) réponse(s)

4) Dans l'estomac, l'aspirine rencontre le suc gastrique, riche en ions oxonium (hydronium) H_3O^+ .

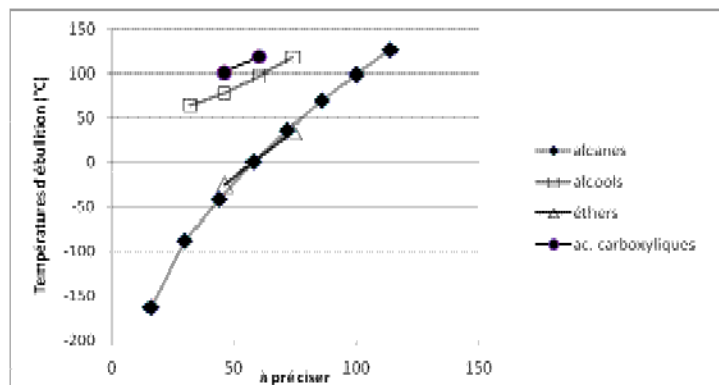
L'équilibre (1) sera donc :

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

Entourer la ou les bonne(s) réponse(s)

QUESTION XV (7 points) Chimie Organique - Températures d'ébullition

Le graphique ci-dessous représente l'évolution des températures d'ébullition de séries homologues de composés organiques.



- 1) Quelle grandeur figure sur l'axe des abscisses ?
- 2) Quelle est l'unité de l'échelle des abscisses ?
- 3) Quelle est la cause de l'augmentation des températures d'ébullition pour les alcanes à chaîne linéaire du graphique ?
- 4) Estimer la température d'ébullition du n-octane :
- 5) Pourquoi les températures d'ébullition des alcools et des acides carboxyliques se situent-elles nettement au-dessus de celles des autres composés représentés ?
- 6) Estimer la température d'ébullition du n-pentanol (ou pentan-1-ol) :
- 7) Pourquoi les températures d'ébullition des éthers (éther-oxydes) sont-elles proches de celles des alcanes ?

REPONSES

QUESTION I (5 points) Etats d'agrégation

méthane : gaz ; argon : gaz ; hydroxyde de sodium : solide ; mercure, octane : liquides

QUESTION II (5 points) Synthèse du carbonate de sodium par le procédé Solvay

[A] = CaO ; [B] = CO₂ ; [C] = NaHCO₃ ; [D] = NH₄Cl ; [E] = Ca(OH)₂

QUESTION III (6 points) Loi des gaz parfaits ; connaissances générales

1) Masse molaire de X (*calcul détaillé*) :

Masse molaire X / Masse molaire N₂ = masse volumique X / masse volumique N₂ = 1,57

Masse molaire X = 28 x 1,57 = 44 g/mol

2) Forme acide conjugué : H₂CO₃ ou (H₂O, CO₂)

Forme base conjuguée : HCO₃⁻

(forme acide conjugué : HCO₃⁻ ; base conjuguée : CO₃⁼)

Accepter aussi : HCO₃⁻ forme ampholyte (ou amphiprotique ou amphotère)

3) 6 CO₂ + 6 H₂O → C₆H₁₂O₆ + 6 O₂

4) C₆H₁₂O₆ + 6 O₂ → 6 CO₂ + 6 H₂O

QUESTION IV (7 points) Manipulation de chimie analytique

a) Ordre chronologique des 6 opérations à accomplir pour préparer la solution par dissolution de dichromate de potassium solide :

1 : B	2 : E	3 : F	4 : A	5 : C	6 : D
-------	-------	-------	-------	-------	-------

b) Masse de dichromate de potassium nécessaire pour préparer la solution demandée :

Masse molaire K₂Cr₂O₇ : 294,2 g/mol

1,00 × 10⁻¹ mol = 29,42 g/L soit 2,942 g dans 100 mL

c) Le ballon jaugé doit-il avoir été séché après rinçage à l'eau distillée, lorsqu'on commence la préparation ? NON

d) Le ballon jaugé peut-il être remplacé par une éprouvette graduée ? NON

QUESTION V (6 points) Thermochimie

Equations pondérées des 4 réactions et valeur de la chaleur de formation du propane.

L'indication de l'état d'agrégation des substances n'est pas exigée.

a) Combustion du propane :



b) Combustion du dihydrogène :



c) Combustion du C_{graphite} :



d) Formation du propane :



e) Chaleur de formation du propane :

$$3 \times (c) + 4 \times (b) - (a) = - 3 \times 393,5 - 4 \times 286 - (- 2220) = - 104,5 \text{ kJ/mol.}$$

QUESTION VI (6 points) Cinétique

Vitesse de décomposition (avec unité) du peroxyde d'hydrogène :

entre 0 et 200 min : $(2,00-1,62) \times 10^{-2}/200 = 1,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

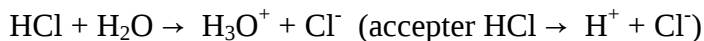
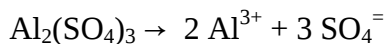
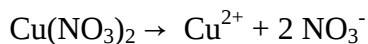
entre 200 et 400 min : $(1,62-1,31) \times 10^{-2}/200 = 1,55 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

entre 400 et 600 min : $(1,31-1,06) \times 10^{-2}/200 = 1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

La vitesse de la réaction diminue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction

QUESTION VII (6 points) Dissociation dans l'eau

Les substances suivantes se dissocient **totalement** dans l'eau suivant les équations :



QUESTION VIII (9 points) Equilibres

augmentation de $[\text{Fe}^{3+}]$: déplacement dans le sens $\rightarrow$

diminution simultanée de $[\text{SCN}^-]$ et $[\text{FeSCN}^{2+}]$: effet non prévisible

diminution de $[\text{Fe}^{3+}]$ et augmentation simultanée de $[\text{SCN}^-]$: effet non prévisible

diminution de $[\text{SCN}^-]$: déplacement dans le sens $\leftarrow$

diminution de $[\text{SCN}^-]$ et augmentation simultanée de $[\text{FeSCN}^{2+}]$: déplacement dans le sens $\leftarrow$

diminution de $[\text{FeSCN}^{2+}]$: déplacement dans le sens $\rightarrow$

QUESTION IX (8 points) Equilibres

a) Les modifications indiquées ont les influences suivantes :

augmentation de la pression en H_2O : rendement en H_2 augmenté ;

augmentation de la pression en CO : rendement en H_2 diminué ;

addition d'un catalyseur : pas d'effet sur le rendement en H_2 ;

augmentation de la pression totale : rendement en H_2 diminué ;

augmentation de la quantité de charbon : pas d'effet sur le rendement en H_2 .

b) la formation du dihydrogène est endothermique.

QUESTION X (6 points) Titrage acide/base

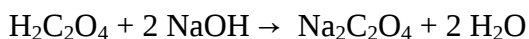
Pour une solution contenant 1,26 g d'acide oxalique, $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pour 100 mL :

a) la concentration en mol/L de cette solution est :

masse molaire $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $90 + 2 \times 18 = 126 \text{ g/mol}$

$1,26 \text{ g}/100 \text{ mL} = 12,6 \text{ g/L}$; solution à $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

b) l'équation de la réaction de neutralisation (totale, complète) est :



c) le nombre de mL de solution à 0,1 mol/L de NaOH nécessaires pour neutraliser totalement 10 mL de la solution d'acide oxalique vaut :

10,0 mL de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 0,10 mol/L = $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ = $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de H^+ . Il faut

$2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de NaOH soit $1000 \text{ mL} \times 2,00 \times 10^{-3} / 0,10 = 20,0 \text{ mL}$

NB : attribuer 3 pts au c), si le calcul fournit 28,0 mL de NaOH 0,1 M, avec une concentration erronée de $1,4 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ pour la solution d'acide oxalique obtenue sans tenir compte des 2 molécules d'eau d'hydratation.

QUESTION XI (10 points) Relation structure - propriétés

NH₃ : pyramidale, polaire ; CCl₄ : tétraédrique, non polaire ; CO₂ : linéaire, non polaire
C₃H₆O : isomérisation de fonction (ou fonctionnelle) ; aldéhyde ou cétone ; polaires
ClHC=CHCl : isomérisation cis/trans ; isomère cis : polaire ; isomère trans : non polaire

QUESTION XII (7 points) La chimie verte

- Valeurs de U.A. en considérant que R = CH₂
pour le procédé avec phosgène : $100 \times [98 / (98 + (4 \times 36,5))] = 40 \%$
pour le procédé sans phosgène : $100 \times [98 / (98 + (2 \times 18))] = 73 \%$
- Le procédé sans phosgène met en œuvre des substances moins nocives VRAI
- Si oui, laquelle, lesquelles ? CO₂ (et H₂O)
- Le procédé sans phosgène répond à tous les principes de la Chimie Verte : FAUX
- Valeur limite supérieure idéale de U.A. pour toute réaction en général : 100 %

QUESTION XIII (6 points) Réactions organiques - Polymères

- Addition de dichlore sur l'éthylène :
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \text{ (X = dichloroéthane)}$$
- Transformation de X en chlorure de vinyle (monochloroéthène) :
$$\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{ClHC}=\text{CH}_2 + \text{HCl} \text{ (Y = HCl)}$$
- Équation de la dissolution de Y dans l'eau :
$$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- \text{ (accepter } \text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-)$$
- Formation du précipité blanc :
$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$$

ion mis en évidence : Cl⁻
- Equation de la réaction de polyaddition du chlorure de vinyle :
$$n \text{ ClHC}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{--[ClHC-CH}_2\text{]}_n\text{--}$$

nom du polymère obtenu : polychlorure de vinyle (PVC)

QUESTION XIV (6 points) Fonctions organiques

- L'aspirine contient les fonctions suivantes :
b) acide et d) ester
- Le proton transféré de HA vers l'eau est celui de la fonction COOH
- On peut dire que HA est un électrolyte faible (réponse A)
- Dans l'estomac, l'équilibre (1) sera déplacé vers la gauche (réponse B)

QUESTION XV (7 points) Chimie Organique - Températures d'ébullition

- La grandeur figurant sur l'axe des abscisses est la masse molaire (ou la masse moléculaire relative)
- L'unité de l'échelle des abscisses est g/mol (ou sans unité si masse moléculaire relative)
- C'est l'augmentation de la masse molaire (ou du nombre de carbone) qui est la cause de l'augmentation des températures d'ébullition pour les alcanes à chaîne linéaire du graphique ?
- La température d'ébullition du n-octane est d'environ 125°C
- Les températures d'ébullition des alcools et des acides carboxyliques se situent nettement au-dessus de celles des autres composés représentés à cause de leur capacité à former des liaisons hydrogène
- La température d'ébullition du n-pentanol (ou pentan-1-ol) obtenue par extrapolation graphique vaut environ 135 ± 10°C
- Les températures d'ébullition des éthers sont proches de celles des alcanes car les molécules des éthers, tout comme celles des alcanes ne peuvent pas former de liaisons hydrogène entre elles.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2012¹ 1^{ère} épreuve -NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

par

R. CAHAY, R. FRANCOIS, J. FURNEMONT, C. HOUSIER, R. HULS,
M. HUSQUINET-PETIT, G. KAISIN, C. MALHERBE, R. MOUTON-LEJEUNE ^{†2}.

410 élèves de sixième année se sont inscrits au niveau 2 pour présenter la première épreuve dans leur école, les copies étant corrigées par leur professeur. C'est une quarantaine d'élèves inscrits en moins qu'en 2011 ; 325 élèves ont réellement participé à l'épreuve.

L'épreuve était notée sur 100 points et les élèves devaient répondre en 2h à 15 questions n'abordant ni l'oxydoréduction ni le pH. Les élèves pouvaient utiliser une machine à calculer non programmable et avaient à leur disposition les valeurs de quelques constantes physiques, ainsi qu'un tableau périodique.

La moyenne obtenue a été de 49,6 % soit une moyenne assez comparable à celles obtenues en 2011 (50,8) et en 2010 (50,2). Compte tenu du nombre relativement réduit de questions (15 questions) aux énoncés brefs, simples et précis, une moyenne aussi faible interpelle. En effet, les lacunes constatées portent très souvent sur des notions de base, notions qui devraient être maîtrisées dès les premières années d'apprentissage de la chimie.

Les moyennes obtenues aux différentes questions ont été les suivantes :

n° question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
Maximum	5	5	5	9	7	6	6	6	7	5	5	10	10	6	8	100
Moyenne	2,36	2,44	3,58	5,44	3,61	3,32	1,83	4,13	3,53	3,20	1,14	6,71	3,10	0,70	3,86	49,63
%	47,2	48,8	71,6	60,4	51,6	55,3	30,5	68,8	50,4	64,0	22,8	67,1	31,0	11,7	48,2	49,6

Les 102 élèves qui ont obtenu 58 % et plus, ainsi que les dix lauréats des épreuves de 5ème en 2011, ont été invités à présenter la deuxième épreuve. 89 élèves se sont présentés.

L'examen des résultats à la première épreuve appelle les commentaires suivants.

Seule la question Q3 / 71,6 % (loi des gaz parfaits) a été bien réussie.

Quatre questions Q8 / 68,8 % (déplacement d'équilibres), Q12 / 67,1 % (titrage acide-base), Q10 / 64,0 % (structure) et Q4 / 60,4 % (manipulation de chimie analytique) ont obtenu plus de 60 %.

Trois questions Q6 / 55,3 % (cinétique chimique), Q5 / 51,6 % (thermochimie) et Q9 / 50,4 % (constante d'équilibre) ont obtenu un peu plus de la moitié de points.

Trois questions ont obtenu un score proche de 50 % : Q2 / 48,8 % (concentration), Q15 / 48,2 % (points d'ébullition de composés organiques) et Q1 / 47,2 % (états d'agrégation).

Les autres questions ont obtenu un « mauvais » score : Q13 / 31,0% (fonctions organiques), Q7 / 30,5 % (dissociation ionique dans l'eau) et Q11 / 22,8 % (polymères). La question Q14 / 11,7 % (réactions organiques) a obtenu un très mauvais score.

Selon l'un des professeurs impliqués dans cette épreuve, le questionnaire de 6ème permet aux élèves de prendre conscience de leur manque de précision et de rigueur, qualités dont ils auront bien besoin dans leurs études ultérieures.

¹ Organisée par l'Association des Chimistes de l'Université de Liège (ACLg), avec le soutien de la Politique Scientifique Fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; la Région de Bruxelles Capitale ; les Universités francophones (Bruxelles, Liège, Mons-Hainaut) ; les Associations des Chimistes et des Sciences des Universités (ACLg : Liège ; AScBr : Bruxelles ; ACL : Louvain-la Neuve ; Didactique des Sciences : Mons-Hainaut) ; le Fonds de Formation des Employés de l'Industrie Chimique ; essenscia Wallonie ; essenscia Bruxelles ; Prayon S.A.; Solvay ; UCB-Pharma ; les Éditions De Boeck ; Le Soir.

² Les membres du comité des Olympiades rendent un hommage tout particulier à Raymonde MOUTON-LEJEUNE, qui nous a quittés récemment. Pendant de nombreuses années, elle s'est consacrée avec enthousiasme et savoir-faire aux Olympiades de chimie et fut l'un des artisans de leur succès auprès des professeurs et des élèves.

Si les équilibres chimiques semblent assez bien maîtrisés, ce n'est pas le cas de la chimie organique. Il est possible qu'à ce moment de l'année scolaire, cette matière n'ait pas été vue de manière approfondie, voire même qu'elle n'ait pas encore été abordée. C'est d'ailleurs l'une des explications avancée par un professeur. Par contre, on ne voit pas d'explication logique aux notes médiocres obtenues dans des matières qui relèvent davantage de la culture générale scientifique : Q1 / 47,2 % (états d'agrégation), Q2 / 48,8 % (concentration) et Q7 / 30,5 % (dissociation ionique dans l'eau). Ce sont des notions qui devraient être acquises depuis la quatrième année.

On trouvera l'histogramme des résultats sur le site www.olympiades.be

Nous remercions chaleureusement les professeurs qui ont corrigé cette épreuve, contribuant cette année encore au succès de l'Olympiade de chimie.

QUESTION I (5 points) Etats d'agrégation

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

- a) le(s) composé(s) solide(s),
- b) liquide(s),
- c) gazeux à 25 °C et sous la pression atmosphérique normale (= 101 325 Pa),
- d) le(s) composé(s) ionique(s) (électrolytes forts),
- e) le(s) composé(s) non soluble(s) dans un solvant polaire.

Composés	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	NaOH	HCl
a) solide(s)					
b) liquide(s)					
c) gazeux					
d) ionique(s)					
e) non soluble(s) dans un solvant polaire					

QUESTION II (5 points) Concentration

Quel volume d'eau faut-il ajouter à 500 cm³ (mL) d'une solution aqueuse contenant 0,10 mol/L d'hydroxyde de sodium, NaOH (aq), pour obtenir une solution aqueuse dont la concentration soit égale à 0,020 mol/L?

- a) 2500 cm³ (mL)
- b) 1500 cm³ (mL)
- c) 1000 cm³ (mL)
- d) 500 cm³ (mL)
- e) 2000 cm³ (mL)

Entourer la bonne réponse.

QUESTION III (5 points) Loi des gaz parfaits

44,8 dm³ (L) de méthane, CH₄ (g), mesurés dans les conditions normales de température et de pression ($t = 0\text{ °C}$ et $p = 1\text{ atm}$ ou 101 325 Pa), correspondent à une masse de :

- a) 16 g
- b) 26 g
- c) 28,9 g
- d) 32,1 g
- e) 44,8 g

Entourer la bonne réponse.

QUESTION IV (9 points) Manipulation de chimie analytique

Quatre flacons contenant des solutions aqueuses de mêmes concentrations ont perdu leur étiquette. On retrouve celles-ci détachées et dans le désordre : AgNO_3 , K_2CO_3 , Na_2S et HCl

Pour identifier les flacons, on les repère par **A**, **B**, **C** et **D** et on fait réagir deux à deux les solutions. Les observations sont reprises dans le tableau ci-dessous :

	B	C	D
A	précipité blanc	dégagement gazeux	dégagement gazeux
B		précipité blanc	précipité noir
C	précipité blanc		rien de visible
D	précipité noir	rien de visible	

a) Attribuer à chaque flacon une des étiquettes **A**, **B**, **C** et **D** à l'aide des informations suivantes relatives aux substances en solution aqueuse.

ANIONS CATIONS	nitrate	chlorure	sulfure	carbonate
hydrogène	soluble	soluble	gaz peu soluble	se décompose en donnant un gaz
sodium	soluble	soluble	soluble	soluble
potassium	soluble	soluble	soluble	soluble
argent	soluble	peu soluble blanc	peu soluble noir	peu soluble blanc

Réponse :

A =

B =

C =

D =

b) Ecrire et pondérer (équilibrer) les 5 équations correspondant aux réactions chimiques observées :

A + B :

A + C :

A + D :

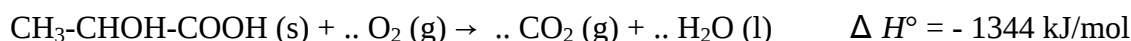
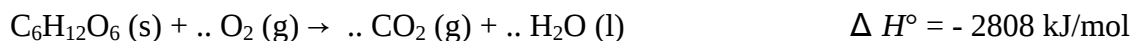
B + C :

B + D :

QUESTION V (7 points) Thermochimie³

Lors d'un effort musculaire excessivement poussé, les muscles insuffisamment oxygénés convertissent le glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, en acide lactique, $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ plutôt que de le transformer complètement en CO_2 et H_2O .

A partir des valeurs des chaleurs de combustion du glucose et de l'acide lactique :



déterminer la chaleur de la réaction :



Pondérer (équilibrer) les 3 réactions ci-dessus.

A quel pourcentage la valeur de cette chaleur de réaction correspond-elle par rapport à la combustion totale d'une mole de glucose :

³ P. Atkins et J. de Paula, "Physical Chemistry for the Life Sciences, Oxford University Press, UK, 2006, p.64.

QUESTION VI (6 points) Cinétique chimique

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

Vitesse de réaction (en $\text{mmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ou $\text{mmol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	12	24	36
Concentration initiale en X (en mol L^{-1})	5	10	15
Concentration initiale en Y (en mol L^{-1})	5	10	5

A partir des données du tableau, on peut déduire que la vitesse de réaction est:

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

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

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

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

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

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

QUESTION VII (6 points) Dissociation ionique dans l'eau

On dissout dans un même volume d'eau afin d'obtenir une concentration de 0,01 mol/L, chacun des composés suivants, tous des électrolytes forts : KI, NaCl, MgSO_4 , Na_2SO_4 , MgCl_2 .

Quelles sont les concentrations totales de chacune des espèces ioniques présentes en solution ?

Espèce ionique	Concentration (mol/L)

QUESTION VIII (6 points) Equilibres

Dans quel sens les équilibres suivants sont-ils déplacés lors d'une augmentation de la pression totale ?

- a) $\text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
 b) $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
 c) $4 \text{ HCl (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (g)}$
 d) $\text{H}_2\text{O (l)} + \text{HCl (g)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$

	a)	b)	c)	d)
1	→	←	X	←
2	←	X	→	→
3	→	←	X	←
4	X	→	←	X
5	←	X	←	←

Entourer une des cinq propositions 1 à 5 qui soit correcte pour les 4 équilibres a), b), c), et d), sur base des conventions suivantes :

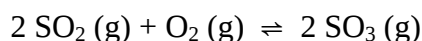
→ équilibre déplacé vers la droite ;

← équilibre déplacé vers la gauche ;

X aucun effet sur l'équilibre.

QUESTION IX (7 points) Equilibres

La préparation de l'acide sulfurique se fait au départ de la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre par le dioxygène. La réaction, limitée à un équilibre chimique, peut être représentée par l'équation :



Dans un système particulier à température constante, lorsque l'équilibre est établi, la concentration de chacun des différents gaz est égale à 0,018 mol/L.

a) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_c :

b) Que deviendra la valeur de la constante d'équilibre si on double le volume occupé par le système en équilibre ?

QUESTION X (5 points) Structure

Parmi les entités chimiques suivantes, toutes formées de 3 atomes, laquelle (ou lesquelles) présente(nt) une structure linéaire ?

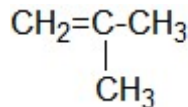
	SO ₂	CO ₂	NO ₂ ⁻	CS ₂	H ₂ S
Molécule linéaire	oui non	oui non	oui non	oui non	oui non

Entourer la (ou les) bonnes réponses.

QUESTION XI (5 points) Réactions organiques - Polymères

La polymérisation d'un monomère éthylénique, le propène ou propylène, donne lieu à la formation d'un polymère, le polypropylène dont la formule peut être représentée par :
 $-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}_n\text{-}$

- a) Donner la formule du polymère obtenu par polymérisation du 2-méthylprop-1-ène ou isobutène :



Ce polymère est utilisé dans les adhésifs.

- b) Donner la formule du monomère donnant lieu à la formation du polyacétate de vinyle (PVA) $-\text{[CH}_2\text{-CH(OOC-CH}_3\text{)]}_n\text{-}$, un polymère utilisé notamment dans les adhésifs et les peintures.

QUESTION XII (10) Titrage acide/base

Compléter le mode opératoire ci-dessous en donnant les équations, en calculant le volume et la masse demandés et en introduisant aux bons endroits les termes adéquats repris dans la liste suivante (certains termes peuvent apparaître plusieurs fois) :

une pipette - une pissette - un entonnoir - un erlenmeyer - sec - une burette - propre - 0,1 – virage - couleur - petites - grandes - 40 - la couleur rose - 0,202 - 0,428 - gouttes - millilitres - indicateur - 20 - bleu - jaune - quantité de matière - neutralisation complète - étalon - devient incolore ;

$$c_b = c_a V_a/V_b; c_b = c_a V_b/V_a.$$

a) Etalonnage d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène par le carbonate de sodium

Pour déterminer avec précision la concentration de la solution, laquelle est voisine de 0,2 mol/L, on peut la doser au moyen d'une substance étalon, par exemple, le carbonate de sodium **anhydre**.

Sachant que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dioxyde de carbone, écrire l'équation de la réaction complète entre le chlorure d'hydrogène et le carbonate de sodium :

- pour obtenir un virage après l'addition d'environ 40 mL de la solution de chlorure d'hydrogène, peser une masse précise de Na_2CO_3 soit environ g et la placer dans un
- dissoudre le carbonate dans 10 à 20 mL d'eau distillée ajoutée au moyen d'une
- ajouter quelques gouttes d' dans la solution.
- remplir une de 50 mL avec la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène à titrer
- si le volume de solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ajouté pour obtenir le virage de l' vaut exactement 40 mL, la concentration précise de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène vaut mol/L

b) Titrage d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par la solution étalonée en a)

La solution à titrer contient environ 0,2 mol/L d'hydroxyde de sodium.

L'équation de la réaction complète entre le chlorure d'hydrogène et l'hydroxyde de sodium s'écrit :

Pour titrer cette solution, on procède comme suit :

- au moyen d'une prélever 20 mL de la solution étalonée de chlorure d'hydrogène ;
- introduire ce volume dans un Celui-ci doit être mais pas nécessairement ;
- ajouter quelques gouttes d' dans cette solution ;
- remplir une de 50 mL avec la solution d'hydroxyde de sodium à titrer ;
- laisser couler la solution d'hydroxyde de sodium dans la solution de chlorure d'hydrogène
- lorsqu'on a ajouté environ 20 mL de la solution d'hydroxyde de sodium, on observe un de l' ; arrêter l'écoulement et noter le volume de la solution titrante ; celui-ci contient la nécessaire à la de l'hydroxyde de sodium ;
- la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium s'obtient en effectuant l'opération mathématique suivante
 $c_b = \dots\dots\dots$

0,5 point par équation, calcul correct et mot correctement placé

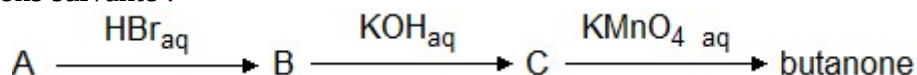
QUESTION XIII (10 points) Fonctions organiques

Ecrire les formules de structure semi-développées de **cinq** isomères non cycliques ne comportant pas de double liaison $>C=C<$ et correspondant à la formule moléculaire $C_5H_{10}O$. Dans chaque cas, indiquer le nom de la fonction oxygénée.

	Formule de structure semi-développée	Fonction oxygénée
1		
2		
3		
4		
5		

QUESTION XIV (6 points) Réactions organiques

Donner la formule semi-développée et le nom de tous les composés organiques impliqués dans la chaîne de transformations suivante :



A :

B :

C :

butanone :

QUESTION XV (8 points) Chimie Organique - Températures d'ébullition

Attribuer à chacun des composés organiques ci-dessous sa température d'ébullition $t_{\text{ébul}}$.

On donne les valeurs suivantes (en $^{\circ}C$) : - 23 ; 100,8 ; 79 ; - 42.

Composé	$t_{\text{ébul}} (^{\circ}C)$
éthanol	
CH_3-O-CH_3	
propane	
H-COOH	

Parmi les facteurs mentionnés ci-dessous, quel est celui qui explique la température d'ébullition la plus élevée d'un des 4 composés ?

- ☐ masse molaire plus élevée du composé ;
- ☐ formation de ponts hydrogène entre les molécules du composé ;
- ☐ caractère non polaire de la molécule.

Cocher la bonne réponse.

REPONSES

QUESTION I (5 points) Etats d'agrégation

Composés	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	NaOH	HCl
a) solide(s)				X	
b) liquide(s)			X		
c) gazeux	X	X			X
d) ionique(s)				X	
e) non soluble(s) dans un solvant polaire	X				
	1 pt	1 pt	1 pt	1 pt	1 pt

QUESTION II (5 points) Concentration

Volume d'eau à ajouter à 500 cm³ d'une solution aqueuse contenant 0,10 mol/L d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour obtenir une solution aqueuse dont la concentration soit égale à 0,020 mol/L?

e) 2000 cm³

QUESTION III (5 points) Loi des gaz parfaits

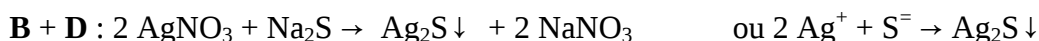
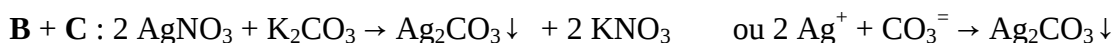
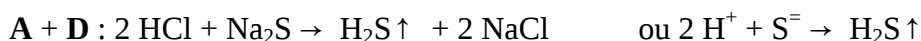
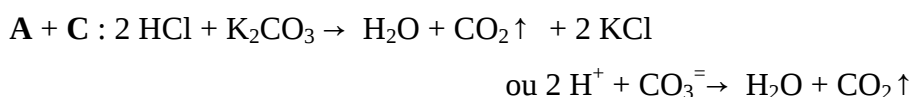
Masse de 44,8 litres de méthane, CH₄, dans les conditions normales de température et de pression ($t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $p = 1\text{ atm}$ ou $101\,325\text{ Pa}$:

d) 32,1 g

QUESTION IV (9 points) Manipulation de chimie analytique

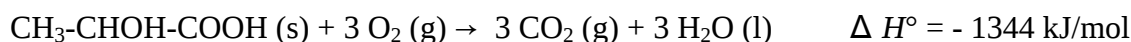
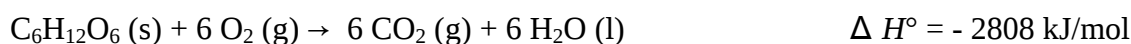
A = HCl **B** = AgNO₃ **C** = K₂CO₃ **D** = Na₂S

Equations correspondant aux réactions chimiques observées :



QUESTION V (7 points) Thermochimie

Combustion du glucose et de l'acide lactique :



La chaleur de la réaction :



$$\text{vaut } \Delta H^\circ = - 2808 - (2 \times - 1344) = - 120 \text{ kJ/mol}$$

Le pourcentage de cette chaleur de réaction par rapport à la combustion totale d'une mole de glucose correspond à $- 120 \times 100/2808 = 4,27\%$

QUESTION VI (6 points) Cinétique chimique

Les données du tableau indiquent que la vitesse de réaction est

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

QUESTION VII (6 points) Dissociation ionique dans l'eau

Les concentrations totales de chacune des espèces ioniques présentes en solution sont :

Espèce ionique	Concentration (mol/L)
Na^+	0,03
K^+	0,01
Mg^{2+}	0,02
Cl^-	0,03
I^-	0,01
$\text{SO}_4^{=}$	0,02

QUESTION VIII (6 points) Equilibres

Les équilibres suivants

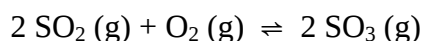
- a) $\text{C (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
- b) $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$
- c) $4 \text{ HCl (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} + 2 \text{ H}_2\text{O (g)}$
- d) $\text{H}_2\text{O (l)} + \text{HCl (g)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)} + \text{Cl}^- \text{ (aq)}$

sont déplacés, lors d'une augmentation de la pression totale, dans le sens indiqué selon la proposition 2.

	a)	b)	c)	d)
2	←	Pas de déplacement	→	→

QUESTION IX (7 points) Equilibres

Pour la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre suivant l'équation :



a) la constante d'équilibre K_c vaut : $K_c = [\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = (0,018)^2 / (0,018)^2 0,018 = 55,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$

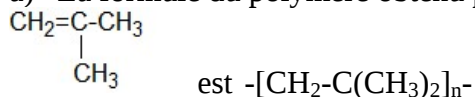
b) la valeur de la constante d'équilibre n'est pas modifiée si on double le volume occupé par le système en équilibre. Par contre, l'équilibre sera déplacé vers la gauche (dans le sens de la décomposition de SO_3).

QUESTION X (5 points) Structure

	SO_2	CO_2	NO_2^-	CS_2	H_2S
Molécule linéaire	non	oui	non	oui	non

QUESTION XI (5 points) Réactions organiques - Polymères

a) La formule du polymère obtenu par polymérisation du 2-méthylprop-1-ène ou isobutène :



b) la formule du monomère donnant lieu à la formation du polyacétate de vinyle (PVA), $-\text{[CH}_2-\text{CH(OOC-CH}_3\text{)]}_n-$, est :

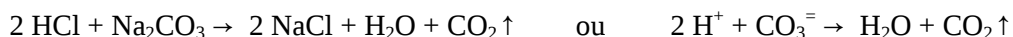


QUESTION XII (10 points) Titrage acide/base

a) Etalonnage d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène par le carbonate de sodium

Pour déterminer avec précision la concentration de la solution, laquelle est voisine de 0,2 mol/L, on peut la doser au moyen d'une substance étalon, par exemple, le carbonate de sodium **anhydre**.

Sachant que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dioxyde de carbone, écrire l'équation de la réaction complète entre le chlorure d'hydrogène et le carbonate de sodium :

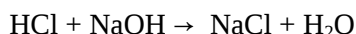


- pour obtenir un virage après l'addition d'environ 40 mL de la solution de chlorure d'hydrogène, peser une masse précise de Na_2CO_3 soit environ **0,428 g** et la placer dans un **erlenmeyer**
- dissoudre le carbonate dans 10 à 20 mL d'eau distillée ajoutée au moyen d'une **pissette**
- ajouter quelques gouttes d' **indicateur** dans la solution.
- remplir une **burette** de 50 mL avec la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène à titrer
- si le volume de solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ajouté pour obtenir le virage de l' **indicateur** vaut exactement 40 mL, la concentration précise de la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène vaut **0,202 mol/L**

b) Titrage d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par la solution étalonnée en a)

La solution à titrer contient environ 0,2 mol/L d'hydroxyde de sodium.

L'équation de la réaction complète entre le chlorure d'hydrogène et l'hydroxyde de sodium s'écrit :



Pour titrer cette solution, on procède comme suit :

- au moyen d'une **pipette** prélever 20 mL de la solution étalonnée de chlorure d'hydrogène ;
- introduire ce volume dans un **erlenmeyer** . Celui-ci doit être **propre** mais pas nécessairement **sec** ;
- ajouter quelques gouttes d' **indicateur** dans cette solution ;
- remplir une **burette** de 50 mL avec la solution d'hydroxyde de sodium à titrer ;
- laisser couler la solution d'hydroxyde de sodium dans la solution de chlorure d'hydrogène
- lorsqu'on a ajouté environ 20 mL de la solution d'hydroxyde de sodium, on observe un **virage** de l' **indicateur** ; arrêter l'écoulement et noter le volume de la solution titrante ; celui-ci contient la **quantité de matière** nécessaire à la **neutralisation complète** de l'hydroxyde de sodium ;
- la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium s'obtient en effectuant l'opération mathématique suivante $c_b = c_a V_a / V_b$.

0,5 point par équation, calcul correct et mot correctement placé

QUESTION XIII (10 points) Fonctions organiques

Cinq isomères non cycliques ne comportant pas de double liaison $>C=C<$ de formule moléculaire $C_5H_{10}O$.

	Formule de structure semi-développée	Fonction oxygénée
1	$CH_3-(CH_2)_3-CHO$	aldéhyde
2	$CH_3-CH(CHO)-CH_2-CH_3$	aldéhyde
3	$CH_3-C(CH_3)_2-CHO$	aldéhyde
4	$CH_3-(CH_2)_2-CO-CH_3$	cétone
5	$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	cétone

Deux autres isomères sont aussi possibles : $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CHO$ (aldéhyde) et $CH_3-CO-CH(CH_3)-CH_3$ (cétone)

QUESTION XIV (6 points) Réactions organiques

A : $CH_3-CH=CH-CH_3$ (but-2-ène ou butène-2)

B : $CH_3-CH_2-CHBr-CH_3$ (2-bromobutane)

C : $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$ (butan-2-ol ou butanol-2)

butanone : $CH_3-CH_2-CO-CH_3$

QUESTION XV (8 points) Chimie Organique - Températures d'ébullition

Attribuer à chacun des composés organiques ci-dessous sa température d'ébullition parmi les valeurs suivantes (en $^{\circ}C$) : -23 ; 100,8 ; 79 ; -42

Composé	$t_{\text{ébul}} (^{\circ}C)$
éthanol	79
CH_3-O-CH_3	- 23
propane	- 42
H-COOH	100,8

Parmi les facteurs repris ci-dessous, celui qui explique la température d'ébullition la plus élevée de l'acide méthanoïque (formique), H-COOH, est la formation de ponts hydrogène entre les molécules du composé.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2013¹

1^{ère} épreuve -NIVEAU II (élèves de sixième année)

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

458 élèves de sixième année se sont inscrits au niveau II pour présenter la première épreuve dans leur école, les copies étant corrigées par leur professeur. C'est une quarantaine d'élèves inscrits de plus qu'en 2012 ; nous avons reçu les résultats de 364 élèves.

L'épreuve était notée sur 100 points et les élèves devaient, en 2h, répondre à 15 questions n'abordant ni l'oxydoréduction ni le pH. Les élèves pouvaient utiliser une machine à calculer non programmable et avaient à leur disposition les valeurs de quelques constantes physiques, ainsi qu'un tableau périodique.

La moyenne obtenue a été de 40,6 % soit 9 % de moins que celle obtenue en 2012 (49,6 %). **Compte tenu du nombre relativement réduit de questions (15 questions) avec des énoncés brefs, simples et précis, une moyenne aussi faible interpelle encore plus qu'en 2012. En effet, les lacunes constatées portent très souvent sur des notions qui devraient être maîtrisées.**

Les moyennes obtenues aux différentes questions ont été les suivantes :

n°question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
Maximum	5	8	5	6	8	5	6	6	8	6	5	8	8	8	8	100
Moyenne	2,83	4,23	2,46	1,78	1,75	3,75	2,96	3,99	1,50	2,33	1,04	2,92	2,88	2,72	3,43	40,6
%	56,6	52,9	49,2	29,7	21,9	75,0	49,3	66,5	18,7	38,8	20,8	36,5	36,0	34,0	42,9	40,6

Les 102 élèves qui ont obtenu 50 % et plus, ainsi que onze lauréats des épreuves de 5^{ème} en 2012, ont été invités à présenter la deuxième épreuve. 84 élèves se sont présentés.

L'examen des résultats de cette première épreuve appelle les commentaires suivants.

Comme en 2012, une seule question a été bien réussie, cette année la question Q6 / 75,1 % (cinétique chimique). Une seule autre question Q8 / 66,5 % (équilibres acide/base) a obtenu plus de 60 %.

Deux questions Q1 / 56,6 % (vie courante /pâte dentifrice) et Q2 / 52,9 % (calcul de concentration) ont obtenu un peu plus de la moitié des points. Trois questions ont obtenu une note entre 50 et 40 % : Q3 / 49,2 % (loi du gaz parfait), Q7 / 49,3 % (dissociation dans l'eau) et Q15 / 42,9 % (températures d'ébullition des alcanes). Quatre questions ont obtenu une note entre 40 et 30 % : Q10 / 38,8 % (structure et polarité des molécules), Q12 / 36,5 % (titrage acide-base et formule moléculaire), Q13 / 36,0 % (fonctions organiques, déshydratation des alcools) et Q14 / 34,0 % (réactions organiques).

Quatre questions ont obtenu un « très mauvais » score : Q4 / 29,7 % (chimie analytique ; présence d'ions), Q5 / 21,9 % (thermochimie), Q9 / 18,7 % (équilibre de solubilité) et Q11 / 20,8 % (réactions organiques ; polymères). On trouvera l'histogramme des résultats sur le site www.olympiades.be

Si les équilibres chimiques acide-base semblent assez bien maîtrisés, ce n'est pas le cas des équilibres de solubilité ni de la chimie organique. Il est possible qu'à ce moment de l'année scolaire, ces matières n'aient pas été vues de manière approfondie, voire même qu'elles n'aient pas encore été abordées.

Nous remercions chaleureusement les professeurs qui ont corrigé cette épreuve, contribuant cette année encore au succès de l'Olympiade de chimie.

¹ Organisée par l'Association des Chimistes de l'Université de Liège (ACLg), avec le soutien de la Politique Scientifique Fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; la Région de Bruxelles Capitale ; les Universités francophones (Bruxelles, Liège, Mons-Hainaut) ; les Associations des Chimistes et des Sciences des Universités (ACLg : Liège ; AScBr : Bruxelles ; ACL : Louvain-la Neuve ; Didactique des Sciences : Mons-Hainaut) ; le Fonds de Formation des Employés de l'Industrie Chimique ; essenscia Wallonie ; essenscia Bruxelles ; Prayon S.A. ; Solvay ; les Éditions De Boeck ; Le Soir.

QUESTION I (5 points) Vie courante – Pâte dentifrice

La composition d'une pâte dentifrice est assez complexe. Elle contient généralement les agents suivants qui jouent chacun un rôle bien spécifique :

- 1) un agent de polissage ou abrasif pour éliminer la plaque dentaire ; il est peu soluble dans l'eau et d'une dureté telle qu'il ne griffe pas l'émail ;
- 2) un agent moussant, émulsifiant, tensioactif contenant de longues chaînes à tête polaire ;
- 3) un agent humectant pour garder au dentifrice sa consistance fluide ; il est constitué de molécules formant des ponts hydrogène ;
- 4) un agent édulcorant ("faux sucre") pour compenser le goût amer de certains des autres composants ;
- 5) un agent anticarie qui permet la formation de fluoroapatites rendant l'émail des dents plus résistant ;

Pour chacun des constituants de cette pâte dentifrice, indiquer la fonction (le rôle) qui peut lui correspondre :

Constituants de la pâte dentifrice	Fonction de l'agent (1 à 5)
A. Glycérol (propane-1,2,3-triol) ou glycérine	
B. Fluorure de sodium	
C. Laurylsulfate ou dodécylsulfate de sodium, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	
D. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monohydrogénophosphate de calcium à 2 molécules d'eau ou phosphate dicalcique hydraté	
E. Saccharine ou aspartame	

QUESTION II (8 points) Concentration²

Pour préparer une solution diluée d'un composé, il est recommandé de préparer d'abord une solution plus concentrée ("solution stock") et de la diluer ensuite.

C'est ainsi que l'on a préparé une solution stock (A) de dichromate de potassium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M = 294,2 \text{ g/mol}$), en pesant 0,662 g de ce composé (avec une balance pesant au milligramme) que l'on a introduit dans un ballon jaugé de 250 mL et dissous dans de l'eau distillée en complétant finalement avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

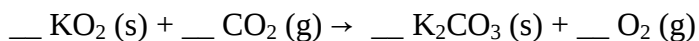
Pour obtenir la solution diluée (B), on a ensuite prélevé 10,0 mL de la solution A que l'on a transféré dans un ballon jaugé de 250 mL et complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- a) Calculer la concentration molaire de la solution stock A : mol/L.
- b) Calculer la concentration molaire de la solution diluée B : mol/L.
- c) Calculer la masse, **en mg**, de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ qu'il aurait fallu peser pour préparer directement la solution diluée B dans le ballon jaugé de 250 mL :
- d) Indiquer quelle doit être la précision de la balance à utiliser pour effectuer la pesée c) avec une précision comparable à celle qui a été atteinte pour préparer la solution A :

² Adapté de "Principes de Chimie" par P. Atkins et L. Jones, Traduction par A. Pousse, De Boeck, Edition 2008, p.153 et F92.

QUESTION III (5 points) Loi du gaz parfait³

Le dioxyde de carbone qui est produit dans les vaisseaux spatiaux habités, dans les sous-marins ou dans les appareils d'assistance respiratoire d'urgence, doit être éliminé. Ceci peut être réalisé grâce à une réaction avec le superoxyde de potassium. Pondérer (équilibrer) l'équation de cette réaction.



Calculer la masse de KO_2 nécessaire pour consommer 50,0 L de CO_2 mesurés à 25°C sous une pression de 1 atm (101325 Pa).

QUESTION IV (6 points) Manipulation de chimie analytique⁴

On dispose des informations de solubilité suivantes :

- les chlorures sont solubles à l'exception de ceux de Ag^+ , Hg_2^{2+} et Pb^{2+} ;
- les sulfates sont solubles à l'exception de ceux de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ (faiblement soluble), Hg_2^{2+} et Pb^{2+} ;
- les sulfures sont insolubles à l'exception des sulfures alcalins (groupe I) et d'ammonium.

On recherche dans une solution la présence éventuelle des ions Ag^+ , Ca^{2+} et Zn^{2+} . On fait les constatations suivantes :

- 1) un précipité se forme lors de l'addition d'une solution de chlorure d'hydrogène ;
- 2) après avoir filtré la solution obtenue en 1) afin d'éliminer le précipité, l'addition d'acide sulfurique ne produit aucune réaction ;
- 3) l'addition de sulfure d'hydrogène à la solution obtenue en 2) provoque l'apparition d'un précipité.

a) Ecrire et pondérer (équilibrer) les équations des deux réactions de précipitation concernées :

b) Entourer les symboles des ions présents dans la solution de départ : Ag^+ , Ca^{2+} et Zn^{2+}

QUESTION V (8 points) Thermochimie

Il est possible de calculer l'enthalpie de formation de l'éthanol (g) connaissant sa variation d'enthalpie standard de combustion (-1368,0 kJ/mol) ainsi que les enthalpies standards de formation de CO_2 (g) (-393,5 kJ/mol) et de H_2O (l) (-285,8 kJ/mol).

Pour ce faire, il faut d'abord pondérer (équilibrer) les équations des 4 réactions concernées:

On peut ainsi en déduire l'enthalpie de formation de l'éthanol (g) :

NB : Pour les enthalpies de formation, les divers composés sont considérés comme se formant à partir des corps simples dans leur forme la plus stable.

QUESTION VI (5 points) Cinétique chimique

Indiquer par une croix dans la case appropriée si chacune des affirmations suivantes est vraie ou fausse.

	Vrai	Faux
La concentration en réactifs n'a jamais d'influence sur la vitesse d'une réaction chimique.		
Une élévation de température augmente la vitesse d'une réaction chimique.		
Un catalyseur positif accélère une réaction chimique.		
Lors d'une réaction chimique, la vitesse initiale de disparition d'un réactif est égale à sa variation de concentration en l'unité de temps au temps $t=0$.		
Dans une réaction chimique, la vitesse de disparition d'un réactif est toujours constante au cours du temps.		

³ ibid exercice G16, p.F60.

⁴ ibid exercice I23, p.F71.

QUESTION VII (6 points) Dissociation ionique dans l'eau

Une solution aqueuse doit contenir les ions ci-dessous aux concentrations indiquées

Ions	Concentrations (mol/L)
Mg^{2+}	0,020
K^+	0,010
Na^+	0,030
SO_4^{2-}	0,005
NO_3^-	0,030
Cl^-	0,040

La façon la plus simple de réaliser cette solution est de dissoudre dans l'eau les quantités adéquates de (cocher la bonne réponse) :

- ☐ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 et NaCl
- ☐ MgSO_4 , KCl et NaNO_3
- ☐ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, KCl et Na_2SO_4
- ☐ MgCl_2 , K_2SO_4 et NaNO_3
- ☐ MgCl_2 , KNO_3 et Na_2SO_4
- ☐ Toutes les réponses ci-dessus sont correctes.
- ☐ Aucune des réponses ci-dessus n'est correcte.

QUESTION VIII (6 points) Equilibres acide/base

Par dissolution du gaz ammoniac (NH_3) dans l'eau, à température constante, on constate la formation d'ions NH_4^+ .

a) Ecrire et pondérer (équilibrer) l'équation de la réaction d'équilibre concernée :

b) En conséquence (Cocher la bonne réponse) :

- ☐ la concentration en ions OH^- diminue.
- ☐ la concentration en ions OH^- augmente.
- ☐ le produit des concentrations en ions H_3O^+ et OH^- diminue.
- ☐ le produit des concentrations en ions H_3O^+ et OH^- augmente.
- ☐ aucune des réponses ci-dessus n'est correcte.

QUESTION IX (8 points) Equilibres de solubilité⁵

On mélange, à 25°C, des volumes égaux de deux solutions aqueuses à 0,20 mol/L respectivement de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et de KI . Le produit de solubilité de l'iodure de plomb PbI_2 vaut $K_{\text{ps}} = 1,4 \times 10^{-8}$ à cette température, dans l'échelle molaire de concentrations.

a) Ecrire l'équation de l'équilibre de solubilité impliqué :

b) Donner l'expression du produit de solubilité K_{ps} :

Etablir par le calcul si PbI_2 précipitera ou pas :

⁵ ibid Ch.11, p.470.

QUESTION X (6 points) Structure et polarité

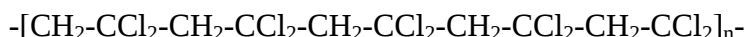
Indiquer, pour chacun(e) des molécules et ions ci-dessous, le nombre N de paires non-liantes (libres) sur l'atome central, la forme géométrique (linéaire, coudée, tétraédrique, triangulaire, pyramidale) et le caractère polaire ou non.

	N	Géométrie	Polaire	Non-polaire
CH ₄				
BF ₃				
NO ₂ ⁻ (nitrite)				
SO ₂				
CO ₂				
NH ₄ ⁺				

QUESTION XI (5 points) Réactions organiques - Polymères

Le plastic appelé "Saran" est un polymère utilisé pour l'emballage alimentaire en raison de sa faible perméabilité à l'oxygène et aux arômes.

Sa formule de structure semi-développée est :



Déterminer la formule du monomère et nommer ce dernier :

- formule du monomère :
- nom du monomère dans la nomenclature officielle :

QUESTION XII (8 points) Titrage acide/base et formule moléculaire⁶

Sur base des informations ci-dessous, on demande d'identifier le composé X extrait d'une plante saisie par les inspecteurs des douanes.

- 1) Le composé X est un solide blanc cristallin. Sa solution aqueuse fait virer la teinture de tournesol au rouge et elle conduit faiblement le courant électrique.
 - 2) L'analyse élémentaire de X indique qu'il contient un pourcentage en masse de 26,68 de C, 2,239 d'H et le reste d'oxygène ; le spectre de masse de X fournit une masse molaire de 90,04 g/mol.
 - 3) 40,0 mL d'une solution aqueuse à 0,100 mol/L de NaOH sont nécessaires pour réagir complètement avec 20,0 mL d'une solution aqueuse à 0,100 mol/L de X.
- a) Le composé X est donc un _____, selon l'observation 1).
- b) Les quantités de matière (nombres de moles, *n*, d'atomes) de chaque espèce présents dans une mole de molécules X valent :
- *n*(C) :
 - *n*(H) :
 - *n*(O) :
- c) La formule moléculaire de X est donc :
- d) Le titrage effectué au point 3) ci-dessus permet de connaître le nombre de protons dissociables H⁺ présents dans la molécule du composé X :
Ce nombre est égal à :
- e) La formule de structure développée de X est :

⁶ ibid exercice J9, p.F77.

QUESTION XIII (8 points) Fonctions organiques

Les alcènes peuvent être obtenus par déshydratation intramoléculaire des alcools. Donner les noms et formules semi-développées des alcènes obtenus par déshydratation (mentionner les isomères s'il y en a)

- a) du n-propanol ou propan-1-ol :
- b) de l'isopropanol ou propan-2-ol :
- c) du n-butanol ou butan-1-ol :
- d) du butan-2-ol :

QUESTION XIV (8 points) Réactions organiques

- a) L'éthanol (ou alcool éthylique) à usage industriel est habituellement préparé par hydratation de l'éthène (ou éthylène) en présence d'acide phosphorique comme catalyseur, tandis que l'alcool destiné aux boissons alcoolisées est plutôt obtenu par fermentation alcoolique des sucres ($C_6H_{12}O_6$). Dans ce dernier processus, il y a également dégagement de dioxyde de carbone.

Ecrire et pondérer les équations de ces deux réactions :

- b) Lorsque l'éthanol est laissé au contact de l'air, en présence de bactéries de type *Acétobacter*, il est converti en vinaigre ("vin aigre"), solution d'acide éthanoïque (ou acide acétique) à 5-8 g/100g (ou 5-8°, "degré").

Ecrire et pondérer l'équation de cette réaction :

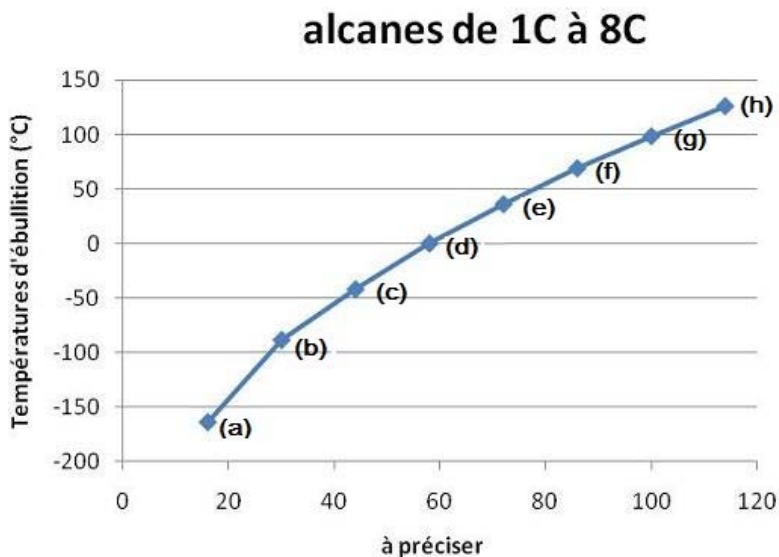
- c) L'éthanoate d'éthyle (ou acétate d'éthyle), utilisé comme dissolvant, se prépare par réaction de l'éthanol avec un acide carboxylique ; lequel ?

- nom :
- formule semi-développée :

Ecrire et pondérer l'équation de cette réaction :

QUESTION XV (8 points) Chimie Organique - Températures d'ébullition

Le graphique ci-dessous représente l'évolution des températures d'ébullition (t_{eb}) pour des hydrocarbures saturés à chaîne linéaire contenant de 1 à 8 atomes de carbone.



- a) Préciser la nature de la grandeur portée en abscisse : _____
- b) Donner les **noms** des hydrocarbures correspondant aux points (a) à (h) :
- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| (a) : | (b) : | (c) : | (d) : |
| (e) : | (f) : | (g) : | (h) : |

- c) Les deux facteurs repris ci-dessous peuvent-ils être responsables de l'évolution de la température d'ébullition, t_{eb} , observée dans la série des alcanes linéaires ?

Entourer la mention adéquate (« Vrai » ou « Faux ») pour chacune des deux propositions.

Il y a augmentation des interactions intermoléculaires avec l'allongement de la chaîne	Vrai	Faux
Il y a augmentation du nombre de liaisons hydrogène (ponts hydrogène) avec l'allongement de la chaîne	Vrai	Faux

- d) Sur ce graphique, les trois composés mentionnés dans le tableau ci-dessous se situeront dans les régions suivantes (indiquer la valeur de l'abscisse et entourer le domaine approprié de température d'ébullition, t_{eb}) :

Composé	Abscisse	t_{eb} (°C)		
Ethanol		< - 50	≈ 0	>> 20
Oxyde de diéthyle ou éthoxyéthane		< 0	≈ 40	>> 50
Acide éthanoïque		< 0	≈ 0	>> 50

REPONSES

QUESTION I (5 points) Vie courante – Pâte dentifrice

Nature de l'agent (1 à 5) : A.3 ; B.5 ; C.2 ; D.1 ; E.4

QUESTION II (8 points) Concentration

a) concentration molaire de la solution stock A :

$$(0,662 \text{ g} / 294,2 \text{ g/mol}) / 0,250 \text{ L} = 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

b) concentration molaire de la solution diluée B :

$$(9,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 0,010 \text{ L}) / 0,250 \text{ L} = 3,60 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

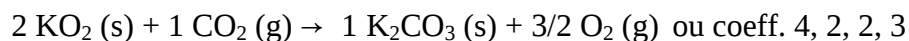
c) masse, **en mg**, de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à peser pour préparer directement la solution diluée B dans le ballon jaugé de 250 mL :

$$(3,60 \times 10^{-4} \text{ mol} / 4) \times 294,2 \text{ g/mol} = 2,65 \times 10^{-2} \text{ g} = 26,5 \text{ mg}$$

d) précision de la balance à utiliser : 0,1 mg

QUESTION III (5 points) Loi du gaz parfait

Réaction du CO_2 avec le superoxyde de potassium :



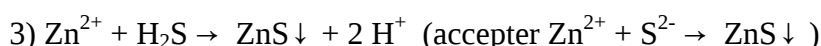
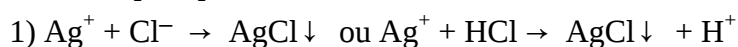
Masse de KO_2 nécessaire pour consommer 50,0 L de CO_2 dans les conditions normales de température et de pression (25°C, sous 1 atm = 101325 Pa) :

$$n_{\text{CO}_2} = PV / RT = 1 \times 50,0 / (0,082 \times 298) = 2,046 \text{ moles}$$

$$\text{masse de } \text{KO}_2 = 71,1 \text{ g/mol} \times 2,046 \text{ mol} \times 2 = 291 \text{ g}$$

QUESTION IV (6 points) Manipulation de chimie analytique

Réactions de précipitation concernées :

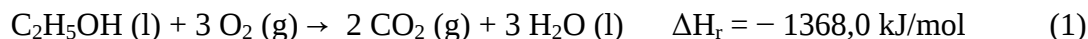


Ions présents dans la solution de départ : Ag^+ et Zn^{2+}

QUESTION V (8 points) Thermochimie

Réactions concernées (ne pas exiger l'indication de l'état d'agrégation) :

- Combustion de l'éthanol :



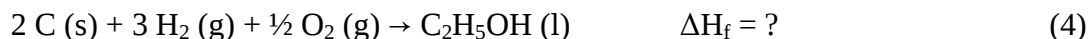
- formation de CO_2 (ou combustion du carbone) :



- formation de H_2O (ou combustion de l'hydrogène) :



- formation de l'éthanol :



Enthalpie de formation de l'éthanol :

$$\Delta H_f (\text{éthanol}) = 3 \times (3) + 2 \times (2) - (1)$$

$$= 3 \times (-285,8) + 2 \times (-393,5) - (-1368,0) = -276,4 \text{ kJ/mol}$$

QUESTION VI (5 points) Cinétique chimique

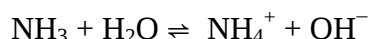
	Vrai	Faux
La concentration en réactifs n'a jamais d'influence sur la vitesse d'une réaction chimique.		X
Une élévation de température augmente la vitesse d'une réaction chimique.	X	
Un catalyseur positif accélère une réaction chimique.	X	
Dans une réaction chimique, la vitesse initiale de disparition d'un réactif est égale à la variation de concentration en l'unité de temps au temps $t=0$.	X	
Dans une réaction chimique, la vitesse de disparition d'un réactif est toujours constante au cours du temps.		X

QUESTION VII (6 points) Dissociation ionique dans l'eau

Pour réaliser la solution, on peut dissoudre dans l'eau les quantités adéquates de MgCl_2 , K_2SO_4 et NaNO_3

QUESTION VIII (6 points) Equilibres acide/base

La réaction d'équilibre résultant de la dissolution du gaz ammoniac (NH_3) dans l'eau est :

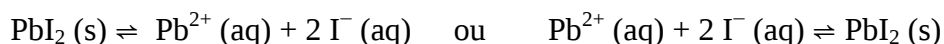


(attribuer 1 point /3 si la double flèche d'équilibre n'est pas indiquée)

En conséquence la concentration en ions OH^- augmente.

QUESTION IX (8 points) Equilibres de solubilité

- l'équation de l'équilibre de solubilité impliqué s'écrit :



- l'expression du produit de solubilité K_{ps} est : $K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = 1,4 \times 10^{-8}$

- $[\text{Pb}^{2+}] = (0,20/2) \text{ mol/L}$ $[\text{I}^-] = (0,20/2) \text{ mol/L}$

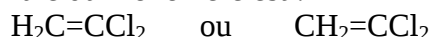
PbI_2 précipitera puisque : $Q = 0,10 \times (0,10)^2 = 10^{-3} \gg K_{ps}$

QUESTION X (6 points) Structure et polarité

	N	Géométrie	Polaire	Non-polaire
CH ₄	0	tétraédrique		X
BF ₃	0	triangulaire		X
NO ₂ ⁻ (nitrite)	1	coudée	X	
SO ₂	1	coudée	X	
CO ₂	0	linéaire		X
NH ₄ ⁺	0	tétraédrique		X

QUESTION XI (5 points) Réactions organiques - Polymères

La formule du monomère est :



Son nom dans la nomenclature officielle est : 1,1-dichloroéthène ou 1,1-dichloroéthylène.

QUESTION XII (8 points) Titrage acide/base et formule moléculaire

- a) Le composé X est donc un acide (carboxylique)
 b) Les quantités de matière ou nombres de moles d'atomes de chaque espèce présents dans une mole de molécule X valent :

$$- n(\text{C}) = 26,68 \times 90,04 / (100 \times 12,01) = 2$$

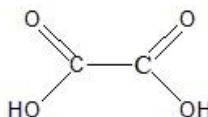
$$- n(\text{H}) = 2,239 \times 90,04 / (100 \times 1,01) = 2$$

$$- n(\text{O}) = (100 - 26,68 - 2,239) \times 90,04 / (100 \times 16) = 71,08 \times 90 / (100 \times 16) = 4$$

c) La formule moléculaire de X est donc : C₂H₂O₄ HOOC-COOH

d) Le titrage fournit un nombre de protons dissociables H⁺ égal à 2

e) La formule de structure développée de X est :

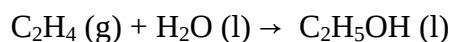
**QUESTION XIII (8 points) Fonctions organiques**

- a) la déshydratation du n-propanol ou propan-1-ol fournit le propène CH₃-CH=CH₂
 b) la déshydratation de l'isopropanol ou propan-2-ol fournit le propène CH₃-CH=CH₂
 c) la déshydratation du n-butanol ou butan-1-ol fournit le but-1-ène C₂H₅-CH=CH₂
 d) la déshydratation du butan-2-ol fournit le but-2-ène CH₃-CH=CH-CH₃ (cis ou trans)

QUESTION XIV (8 points) Réactions organiques

Les équations des réactions de production de l'éthanol s'écrivent :

- hydratation de l'éthène en présence d'acide phosphorique comme catalyseur :

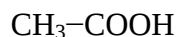


- fermentation alcoolique des sucres : C₆H₁₂O₆ (aq) → 2 C₂H₅OH (l) + 2 CO₂ ↑ (g)

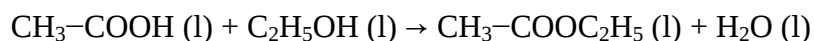
L'équation de la réaction de conversion de l'éthanol en vinaigre à l'air en présence de bactéries de type *Acétobacter* est :



L'éthanoate d'éthyle (ou acétate d'éthyle) se prépare par réaction de l'éthanol avec l'acide éthanoïque ou acétique dont la formule semi-développée est :



L'équation de cette réaction d'estérification s'écrit :



QUESTION XV Chimie Organique - Températures d'ébullition

a) La grandeur portée en abscisse est la masse molaire

b) Les **noms** des hydrocarbures correspondant aux points **a** à **h** sont :

a : méthane

b : éthane

c : propane

d : n-butane

e : n-pentane

f : n-hexane

g : n-heptane

h : n-octane

(accepter les noms sans n-)

c) L'origine de la variation de $t_{\text{éb}}$ observée pour les alcanes linéaires est :

augmentation des interactions intermoléculaires avec l'allongement de la chaîne	Vrai	
augmentation du nombre de liaisons hydrogène (ponts hydrogène) avec l'allongement de la chaîne		Faux

d) Sur le graphique, les trois composés ci-dessous se placeront aux endroits suivants (abscisse et gamme de température) :

Composé	Abscisse	$t_{\text{éb}}$ (°C)		
Ethanol	46			>> 20
oxyde de diéthyle ou éthoxyéthane	74		≈ 40	
acide éthanoïque	60			>> 50



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2014

1^{ère} épreuve -NIVEAU 2 (élèves de 6^{ème})

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

418 élèves de sixième année se sont inscrits au niveau 2 pour présenter la première épreuve dans leur école, les copies étant corrigées par leur professeur. C'est une quarantaine d'élèves inscrits de moins qu'en 2013 ; nous avons reçu les résultats de 347 élèves.

L'épreuve était notée sur 100 points et les élèves devaient, en 2h, répondre à 15 questions n'abordant ni l'oxydoréduction ni le pH. Les élèves pouvaient utiliser une machine à calculer non programmable et avaient à leur disposition les valeurs de quelques constantes physiques, ainsi qu'un tableau périodique.

La moyenne obtenue a été de 55,2 % soit 18 % de plus que celle obtenue en 2013 (36,95 %).

Il semble donc que les questions étaient mieux en concordance avec les programmes de chimie.

Les moyennes obtenues aux différentes questions ont été les suivantes :

n°Question	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Barème	5	6	8	6	8	6	6	6	8
Moyennes	3,60	1,35	5,24	4,87	3,45	2,83	3,93	3,24	1,61
%	72,0	22,6	65,5	81,2	43,1	47,2	65,5	53,9	20,1

n°Question	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	Total
Barème	6	5	6	7	7	10	100
Moyennes	4,41	2,60	1,83	5,45	5,28	5,56	55,2
%	73,5	52,0	30,6	77,9	75,4	55,6	55,2

Les 89 élèves qui ont obtenu 67 % et plus, ainsi que douze lauréats des épreuves de 5^{ème} en 2013, ont été invités à présenter la deuxième épreuve. 93 élèves se sont présentés.

L'examen des résultats à la première épreuve appelle les commentaires suivants.

Contrairement à 2013, une question a obtenu une note supérieure à 80 % : QIV / 81,2 % (carbonate de sodium et procédé Solvay) et quatre autres questions ont obtenu une note comprise entre 80 et 70% : QXIII / 77,9 % (fonctions organiques, les phéromones), QXIV / 75,4 % (réactions organiques et équilibres chimiques), QX / 73,5 % (les polymères dans la vie quotidienne) et QI / 72,0 % (vie courante).

Deux questions ont obtenu une note comprise entre 70 et 60% : QIII : 65,5 % (loi du gaz parfait) et QVII / 65,5 % (solubilité et stœchiométrie).

Trois questions ont obtenu une note comprise entre 60 et 50 % : QXV / 55,6 % (chimie organique, températures d'ébullition), QVIII / 53,9 % (équilibres en phase gazeuse, valorisation des déchets) et QXI / 52,0 % (couples acide/base).

Deux questions ont obtenu une note comprise entre 50 et 40 % : QVI / 47,2 % (cinétique chimique) et QV / 43,1 % (thermochimie, pouvoir calorifique des hydrocarbures).

Une question a obtenu un peu plus de 30 % : QXII / 30,6 % (isomérisation des molécules organiques).

Deux questions ont obtenu un « très mauvais » score : QII / 22,6 % (concentration ; solutions isotoniques) et QIX / 20,1 % (titrage et solubilité, la culture des moules).

Si les équilibres chimiques classiques et la chimie organique semblent assez bien maîtrisés, ce n'est pas le cas des équilibres de solubilité ni de l'isomérisation en chimie organique. Le mauvais score à la question QII est probablement lié à une lecture inattentive ou à une mauvaise compréhension des données. Quant au mauvais score à la question QXII, il fallait trouver le bon composé et aucun point n'était attribué pour le raisonnement.

On trouvera l'histogramme des résultats sur le site www.olympiades.be

Nous remercions chaleureusement les professeurs qui ont corrigé cette épreuve, contribuant cette année encore au succès de l'Olympiade de chimie.

QUESTIONS

QUESTION I (5 pts) Vie courante¹

A la pompe, en Europe, on trouve de l'essence sans plomb 95. Ce nombre indique :

- ☐ la masse volumique de l'essence.
- ☐ la température d'ébullition de l'essence.
- ☐ l'indice d'octane (résistance de l'essence à l'auto-inflammation).
- ☐ le contenu de l'essence en éthanol, ajouté pour améliorer la combustion.
- ☐ le contenu en huile végétale de l'essence.

QUESTION II (6 pts) Concentration, solutions isotoniques

Les solutions de chlorure de sodium à 0,90 g %, ou de glucose à 5,5 g % sont isotoniques (pression osmotique égale à celle du milieu intracellulaire). Calculer leur concentration molaire en ions et en glucose (masse molaire = 180,2 g/mol). Les masses volumiques des solutions peuvent être considérées comme proches de celle de l'eau.

La pression osmotique est liée à la concentration par la relation $\pi = i c R T$ où i est proche de 1 pour les solutions diluées de composés non-électrolytes et proche du nombre d'ions issus de la dissociation d'une molécule pour les électrolytes.

Quelle est la valeur de i ?

- pour la solution de chlorure de sodium :
- pour la solution de glucose :

QUESTION III (8 pts) Loi du gaz parfait

Donner les formules chimiques et classer par ordre de masse volumique croissante les gaz suivants, tous à l'état pur et idéal, à 273 K et sous une pression de 1 atmosphère (101325 Pa).

A : monoxyde d'azote B : dichlore C : argon
D : dihydrogène E : diazote F : dioxygène

Masse volumique

la plus faible

la plus élevée

--	--	--	--	--	--

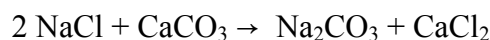
Que deviendra la masse volumique de ces gaz si la température est portée à 819 K et la pression à 3 atmosphères ? (*Entourer la bonne réponse*)

Elle triplera	Elle ne changera pas	Elle diminuera d'un facteur 3
---------------	----------------------	-------------------------------

¹ Inspiré de "La chimie est un jeu" par A. Bender et C. Rabbe, Librio Mémo 2011, p.53 ; voir aussi http://fr.wikipedia.org/wiki/Essence_%28hydrocarbure%29#Indice_d.27octane.

QUESTION IV (6 pts) Carbonate de sodium et procédé Solvay

C'est en 1863² qu'est breveté le procédé Solvay permettant de produire du carbonate de sodium, Na₂CO₃, de manière plus économique. Ce procédé est décrit par la réaction globale :

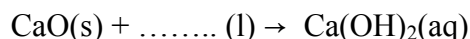


Cette réaction nécessite pour sa réalisation 8 étapes successives.

- 1) **Préparation d'une saumure** (solution saturée de chlorure de sodium, NaCl).
- 2) **Absorption d'ammoniac** NH₃ dans cette saumure.
- 3) **Calcination du calcaire** dans un four à chaux :



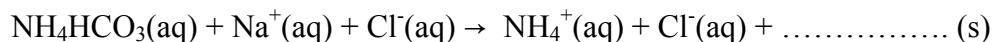
- 4) **Préparation d'un lait de chaux** en présence d'un excès d'eau :



- 5) **Carbonatation** avec CO₂ de la saumure saturée en ammoniac :

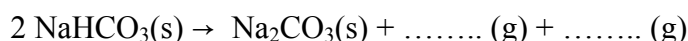


et **précipitation de l'hydrogénocarbonate de sodium** en présence de chlorure de sodium :

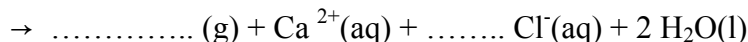
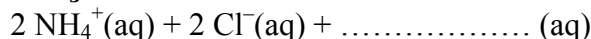


- 6) **Filtration de l'hydrogénocarbonate de sodium :**

- 7) **Calcination de l'hydrogénocarbonate de sodium** vers 150 - 200°C :



- 8) **Régénération de NH₃** à l'aide du lait de chaux :



CaCl₂ est un coproduit partiellement valorisé comme desséchant, sel de déneigement. NaHCO₃, produit intermédiaire dans le procédé Solvay, n'est pas utilisé directement car il n'est pas suffisamment pur. On utilise NaHCO₃ notamment comme poudre levante dans l'alimentation et comme sel effervescent dans les boissons et les comprimés.

Dans les équations chimiques précédentes, ajouter les formules des composés chimiques manquants et pondérer (équilibrer) si nécessaire les équations rencontrées.

QUESTION V (8 pts) Thermochimie³, pouvoir calorifique des hydrocarbures

On brûle séparément, dans un excès de dioxygène, 1 mole de propane et 1 mole de n-butane.

1. Ecrire et pondérer (équilibrer) les équations de ces 2 réactions de combustion :
2. Sachant que les chaleurs de combustion de ces 2 hydrocarbures valent respectivement (en kJ/mol) : - 2220 ; - 2878
déterminer les chaleurs de réaction
 - par groupe -CH₂- :
 - et par groupe -CH₃ :
3. Estimer la valeur de la chaleur de combustion du n-pentane :

² http://gfev.univ-tln.fr/ChIndus/ORGA_INDUSTRIELLE.htm ;

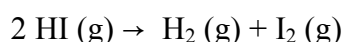
<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm> (Na/carbonate de sodium)

³ Inspiré de "Principe de Chimie" par P. Atkins et L. Jones, Trad. A. Pousse, De Boeck, Edition 2008, exercice 18.31, p.749.

4. Calculer les quantités de chaleur dégagées par la combustion de 1,00 g de :
 - propane :
 - n-butane :
 - n-pentane :
5. Comme combustible, quel est l'hydrocarbure le plus intéressant par rapport à la masse à transporter ?

QUESTION VI (6 pts) Cinétique chimique⁴

L'étude de la cinétique de décomposition de l'iodure d'hydrogène gazeux



fournit les valeurs suivantes de l'évolution au cours du temps de la concentration en iodure d'hydrogène à 700 K :

temps (s)	0	1000	2000	3000	4000	5000
$c(\text{HI})(\text{mmol/L})$	10,0	4,40	2,80	2,10	1,60	1,30

Estimer les valeurs de la

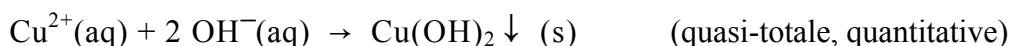
- vitesse moyenne de disparition de HI au début de la réaction :
- vitesse de disparition de HI dans l'intervalle de temps 4000 à 5000 s :

Si l'on étudie cette cinétique en dosant par titrage le diiode formé, quelles seront les valeurs de la

- vitesse moyenne d'apparition de I_2 au début de la réaction :
- vitesse d'apparition de I_2 dans l'intervalle de temps 4000 à 5000 s :

QUESTION VII (6 pts) Solubilité et stœchiométrie⁵

Dès qu'on verse une goutte de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II), la réaction de précipitation suivante a lieu :



L'hydroxyde de cuivre est très soluble dans l'eau.	☐ Vrai	☐ Faux
--	-------------------------------	-------------------------------

On mélange alors 0,03 mol d'ions Cu^{2+} et 0,03 mol d'ions OH^{-} .

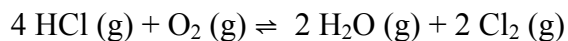
Le mélange initial est stœchiométrique.	☐ Vrai	☐ Faux
Tous les ions OH^{-} réagissent.	☐ Vrai	☐ Faux
Il apparaît 0.03 mol d'hydroxyde de cuivre (II).	☐ Vrai	☐ Faux
Tous les ions Cu^{2+} réagissent.	☐ Vrai	☐ Faux

⁴ Adapté de "Principe de Chimie" par P. Atkins et L. Jones, Trad. A. Pousse, De Boeck, Edition 2008, exercice 13.7, p.571.

⁵ M. SONNEVILLE et J. MAUREL, "Groupe Lycée-Post-baccalauréats" : bilan d'une année d'activités, Bull. Union des Physiciens, 92, p. 240, 1998.

QUESTION VIII (6 pts) Equilibres en phase gazeuse⁶, valorisation des déchets

Lorsque de grandes quantités de chlorure d'hydrogène apparaissent comme "déchets" dans un processus industriel, il est possible de les valoriser en les transformant en dichlore par réaction à 400°C avec le dioxygène suivant le procédé de Deacon, **réaction exothermique** limitée à un équilibre et décrite par l'équation globale :



Quel sera l'effet des facteurs suivants sur le rendement en dichlore obtenu à l'équilibre ?
(Entourer les bonnes réponses)

Action	Rendement en chlore		
Augmentation de la pression du dioxygène injecté	diminution	pas de modification	augmentation
Compression de volume de l'enceinte réactionnelle	diminution	pas de modification	augmentation
Ajout d'un catalyseur	diminution	pas de modification	augmentation
Extraction de l'eau formée à l'aide d'un desséchant	diminution	pas de modification	augmentation
Augmentation de la température	diminution	pas de modification	augmentation

QUESTION IX (8 pts) Titrage et solubilité⁷. La culture des moules

Le choix d'une zone appropriée pour la culture de moules nécessite la connaissance de la salinité de l'eau de mer.

Pour doser la quantité d'ions chlorure dans l'eau de mer, on réalise un titrage à l'aide d'une solution aqueuse de nitrate d'argent préalablement étalonnée à l'aide d'une solution aqueuse standard de chlorure de sodium. Les ions chlorure précipitent lors de l'addition du nitrate d'argent et le terme du titrage est détecté grâce à l'introduction, dans l'eau de mer à titrer, de chromate de potassium, K_2CrO_4 , qui donne une coloration rouge-orange dès que le terme est dépassé.

1. Ecrire l'équation ionique décrivant la précipitation avant le terme du titrage :
2. Ecrire l'équation ionique décrivant le trouble rouge-orange au-delà du terme du titrage :
3. Que peut-on dire de la solubilité du sel qui précipite à partir du terme du titrage par rapport à celle du sel qui précipite avant le terme (*entourer la bonne réponse*) ?
Elle est plus élevée moins élevée égale
4. S'il faut 28,0 mL de la solution aqueuse de nitrate d'argent pour atteindre le terme du titrage de 5,00 mL de la solution aqueuse standard à 32,7 g/L de chlorure de sodium, quelle est la concentration de la solution aqueuse de nitrate d'argent ?
5. Quelle est la concentration en ions chlorure de l'échantillon d'eau de mer, sachant qu'il a fallu ajouter 26,8 mL de la solution étalonnée de nitrate d'argent à 5,00 mL de l'échantillon d'eau de mer pour atteindre le terme du titrage ?

⁶ R.H. Petrucci et al., General Chemistry, Prentice Hall, 2002, exercice 21, p.658.

⁷ EUSO, Vol.1 (2003-2007) p.98-108.

QUESTION X (6 pts) Les polymères dans la vie quotidienne

Depuis une centaine d'années déjà, les matières plastiques ont révolutionné notre vie quotidienne.

- 1) Dès 1946, le polyéthylène (PE) est utilisé pour la conservation alimentaire.
- 2) Dès 1951, le polystyrène (PS) intervient dans la fabrication du stylo à bille BIC ; il est largement utilisé actuellement comme matériau isolant (polystyrène expansé).
- 3) Dès 1952, le polychlorure de vinyle (PVC) intervient dans les équipements médicaux (poches à sang, sondes, cathéters...) ; il est largement employé dans les canalisations.
- 4) A partir de 1954, le polytétrafluoroéthylène (PTFE, TEFLON) est utilisé pour le revêtement de poêles anti-adhésives.
- 5) Dès 1968, le polypropylène ou polypropène (PP) est utilisé pour la fabrication des réservoirs d'essence.

Les différents polymères cités ci-dessus proviennent de la polymérisation, par addition, de petites molécules organiques appelées monomères. Rendre à chaque monomère ci-dessous le numéro du polymère correspondant dans la liste ci-dessus.

- A) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
B) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$
C) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$
D) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$
E) $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$

A et	B et	C et	D et	E et
------	------	------	------	------

Donner le nom du monomère C :

QUESTION XI (5 pts) Acide/base

Pour chacun(e) des substances ou ions suivant(e)s, écrire le(s) couple(s) acide/base dans lequel il (elle) est impliqué(e).

	Couples acide/base conjugués
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	
CO_3^{2-}	
NO_2^-	
H_2PO_4^-	
NH_4^+	

QUESTION XII (6 pts) Isomérisie des composés organiques

Parmi les hydrocarbures suivants :

- a) 2,3-diméthylpent-2-ène,
- b) 2-méthylbutane,
- c) 3,3-diméthylcyclopentène,
- d) 4-méthylpent-2-ène,
- e) 3-éthyl-4-méthylpent-1-ène,
- f) 2-méthylpent-2-ène

trouver l'hydrocarbure correspondant aux critères suivants :

- appartient à la famille des alcènes ;
- n'est pas cyclique ;
- est un isomère de constitution du 2-éthylbut-1-ène ;
- **ne possède pas** d'isomères cis-trans (Z-E).

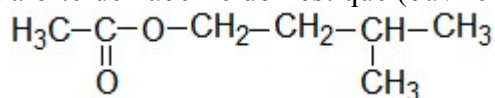
Nom :

Formule semi-développée :

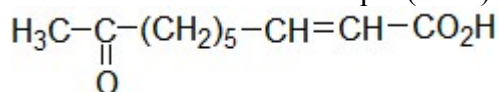
QUESTION XIII (7 pts) Fonctions organiques⁸, les phéromones

Chez les insectes l'émission et la perception des odeurs est la principale forme de communication ; les molécules échangées s'appellent des phéromones. Les trois formules développées suivantes correspondent à des phéromones de l'abeille domestique.

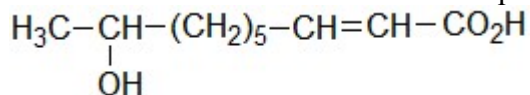
Molécule 1 : phéromone d'alerte de l'abeille domestique (ouvrière)



Molécule 2 : phéromone sexuelle de l'abeille domestique (reine).



Molécule 3 : phéromone de rassemblement de l'abeille domestique (reine)



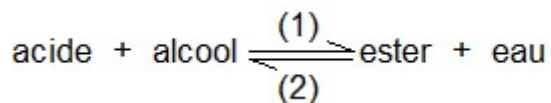
Compléter le tableau suivant en notant par une croix, dans la(les) case(s) adéquate(s), si la molécule possède la propriété indiquée.

Molécule(s) possédant	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
une double liaison carbone-carbone			
une fonction alcool			
une fonction cétone			
une fonction acide carboxylique			
une fonction ester			

⁸ Inspiré de M. SONNEVILLE et J. MAUREL, "Groupe Lycée-Post-baccalauréats" : bilan d'une année d'activités, Bull. Union des Physiciens, 92, p. 239, 1998

QUESTION XIV (7 pts) Réactions organiques⁹ et équilibre chimique

On réalise un mélange de 0,100 mol d'un acide carboxylique et de 0,100 mol d'alcool. Une réaction conduit à la formation d'un ester et d'eau :

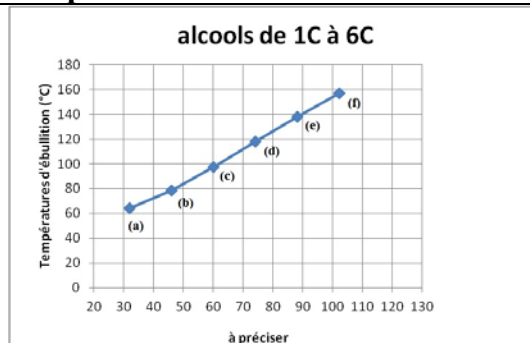


Aubout d'une journée, on constate que la quantité d'ester formé ne varie plus et est égale à 0,066 mol.

On a alors atteint l'état d'équilibre chimique	☐ Vrai	☐ Faux
Le rendement en ester de la réaction est 34 %	☐ Vrai	☐ Faux
Une fois l'équilibre atteint, plus aucune molécule ne réagit	☐ Vrai	☐ Faux
En ajoutant un catalyseur, on peut obtenir plus d'ester	☐ Vrai	☐ Faux
En distillant, quand c'est possible, l'ester au fur et à mesure de sa formation, on peut augmenter le rendement	☐ Vrai	☐ Faux
En ajoutant de l'acide, on déplace l'équilibre dans le sens (2)	☐ Vrai	☐ Faux
En éliminant l'eau avec un desséchant, on augmente le rendement en ester de la réaction	☐ Vrai	☐ Faux

QUESTION XV (10 pts) Chimie Organique - Températures d'ébullition

Le graphique ci-contre représente l'évolution des températures d'ébullition ($t_{\text{éb}}$) pour des alcools primaires à chaîne linéaire contenant de 1 à 6 atomes de carbone.



- a) Préciser la nature et l'unité de la grandeur portée en abscisse : _____
- b) Donner les **noms** des alcools correspondant aux points (a) à (f) :
- (a) : (b) : (c) : (d) :
 (e) : (f) :
- c) Les deux facteurs repris ci-dessous peuvent-ils être responsables de l'évolution de la température d'ébullition, $t_{\text{éb}}$, observée pour cette série d'alcools primaires ?

Cocher la case adéquate pour chacune des deux propositions.

Il y a augmentation des interactions intermoléculaires avec l'allongement de la chaîne	☐ Vrai	☐ Faux
Le nombre de liaisons hydrogène (ponts hydrogène) diminue avec l'allongement de la chaîne	☐ Vrai	☐ Faux

- d) Dans le même système d'axes de coordonnées, où se situeront les trois composés mentionnés dans le tableau ci-dessous reprenant les domaines de températures (indiquer la valeur de l'abscisse et entourer le domaine approprié de températures d'ébullition, $t_{\text{éb}}$) :

⁹ ibidem p. 241.

Composé	Abscisse	Ordonnée		
n-hexane		$t_{\text{éb}} \ll 120^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{éb}} \approx 130^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{éb}} > 140^{\circ}\text{C}$
n-heptanol		$t_{\text{éb}} \ll 150^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{éb}} \approx 170^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{éb}} \approx 150^{\circ}\text{C}$
Acide éthanoïque		$t_{\text{éb}} \ll 100^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{éb}} \approx 100^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{éb}} > 100^{\circ}\text{C}$

REPONSES

QUESTION I (5 pts) Vie courante

A la pompe, en Europe, on trouve de l'essence sans plomb 95. Ce nombre indique :

☒ l'indice d'octane (résistance de l'essence à l'auto-inflammation).

QUESTION II (6 pts) Concentration, solutions isotoniques

Les concentrations des solutions de chlorure de sodium à 0,90 g %, et de glucose à 5,5 g % valent :

- pour NaCl : $c_M = 0,90 \text{ g} \times 1000 \text{ g/L} / (100 \text{ g} \times 58,44 \text{ g/mol}) = 0,154 \text{ mol/L}$
- pour le glucose : $c_M = 5,50 \text{ g} \times 1000 \text{ g/L} / (100 \text{ g} \times 180,2 \text{ g/mol}) = 0,305 \text{ mol/L}$

La valeur de i :

- pour la solution de chlorure de sodium est 2
- pour la solution de glucose est 1

QUESTION III (8 pts) Loi du gaz parfait

Masse volumique

la plus faible

la plus élevée

H ₂	N ₂	NO	O ₂	Ar	Cl ₂
----------------	----------------	----	----------------	----	-----------------

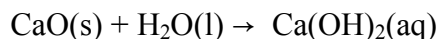
Si la température est portée à 819 K et la pression à 3 atmosphères, la masse volumique de ces gaz ne changera pas.

QUESTION IV (6 pts) Carbonate de sodium et procédé Solvay

1) **Calcination du calcaire** dans un four à chaux :



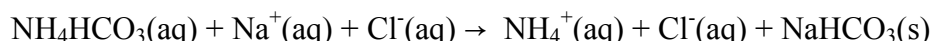
2) **Préparation d'un lait de chaux** en présence d'un excès d'eau :



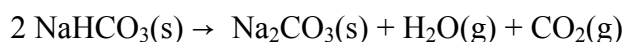
3) **Carbonatation** avec CO₂ de la saumure saturée en ammoniac :



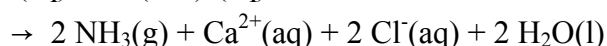
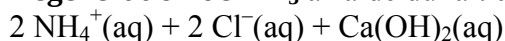
et **précipitation de l'hydrogénocarbonate de sodium** en présence de chlorure de sodium :



7) **Calcination de l'hydrogénocarbonate de sodium** vers 150 - 200°C :



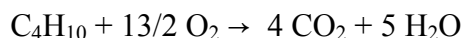
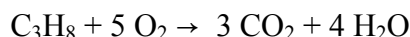
8) **Régénération de NH₃** à l'aide du lait de chaux :



QUESTION V (8 pts) Thermochimie, pouvoir calorifique des hydrocarbures

Combustion d'une mole de propane et d'une mole de n-butane.

1. équations des 2 réactions de combustion :



L'indication du signe des chaleurs de réaction ne sera pas exigée.

2. chaleurs de réaction :

- par groupe $-\text{CH}_2-$: $-2878 - (-2220) = -658 \text{ kJ/mol}$
- et par groupe $-\text{CH}_3$: $[-2220 - (-658)]/2 = -781 \text{ kJ/mol}$

3. chaleur de combustion du n-pentane :

$$-2878 + (-658) = -3536 \text{ kJ/mol}$$

4. quantités de chaleur dégagées par la combustion de 1,00 g de

- propane : $-2220/44,11 = -50,3 \text{ kJ/g}$
- n-butane : $-2878/58,14 = -49,5 \text{ kJ/g}$
- n-pentane : $-3536/72,17 = -49,0 \text{ kJ/g}$

5. Comme combustible, l'hydrocarbure le plus intéressant par rapport à la masse à transporter est le propane.

QUESTION VI (6 pts) Cinétique chimique

Valeurs de la

vitesse moyenne de disparition de HI au début de la réaction :

$$v = \Delta c / \Delta t = (4,40 - 10,0) / 1000 = -5,6 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (accepter } 5,6 \times 10^{-3})$$

vitesse de disparition de HI dans l'intervalle de temps 4000 à 5000 s :

$$v = (1,30 - 1,60) / 1000 = -0,3 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (accepter } 0,3 \times 10^{-3})$$

Valeurs de la

vitesse moyenne d'apparition de I_2 au début de la réaction :

$$-(-5,6 \times 10^{-3} / 2) = +2,8 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

vitesse d'apparition de I_2 dans l'intervalle de temps 4000 à 5000 s :

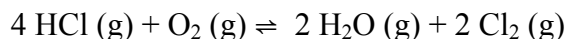
$$-(-0,3 \times 10^{-3}) / 2 = +0,15 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

QUESTION VII (6 pts) Solubilité et stœchiométrie

L'hydroxyde de cuivre est très soluble dans l'eau.		Faux
On mélange alors 0,03 mol d'ions Cu^{2+} et 0,03 mol d'ions OH^- .		
Le mélange initial est stœchiométrique.		Faux
Tous les ions OH^- réagissent.	Vrai	
Il apparaît 0,03 mol d'hydroxyde de cuivre (II).		Faux
Tous les ions Cu^{2+} réagissent.		Faux

QUESTION VIII (6 pts) Equilibres en phase gazeuse, valorisation des déchets

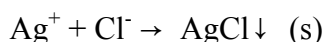
Effet des facteurs suivants sur le rendement en dichlore pour l'équilibre :



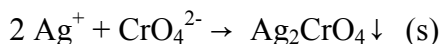
Action	Rendement en chlore		
Augmentation de la pression du dioxygène injecté			augmentation
Compression de volume de l'enceinte réactionnelle			augmentation
Ajout d'un catalyseur		pas de modification	
Extraction de l'eau formée à l'aide d'un desséchant			augmentation
Augmentation de la température	diminution		

QUESTION IX (8 pts) Titrage et solubilité. La culture des moules

1. Equation ionique décrivant la précipitation avant le terme du titrage :



2. Equation ionique décrivant le trouble rouge-orange au-delà du terme du titrage :



3. La solubilité du sel qui précipite à partir du terme du titrage par rapport à celle du sel qui précipite avant le terme est plus élevée

4. La concentration de la solution standard de NaCl vaut :

$$c_{\text{NaCl}} = (32,7 \text{ g/L}) / (58,44 \text{ g/mol}) = 0,5595 \text{ mol/L} = 0,560 \text{ mol/L}$$

La concentration de la solution aqueuse de nitrate d'argent vaut donc :

$$\begin{aligned} n_{\text{NaCl}} \text{ (dans 5 mL)} &= (5,00 \times 10^{-3} \text{ L} \times 32,7 \text{ g/L}) / (58,44 \text{ g/mol}) \\ &= 0,00280 \text{ mol} = n_{\text{AgNO}_3} \text{ (dans 28 mL)} \end{aligned}$$

$$c_{\text{AgNO}_3} = 0,00280 \text{ mol} / (28,0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 0,100 \text{ mol/L (ou 0,100 M)}$$

5. Concentration en ions chlorure de l'échantillon d'eau de mer :

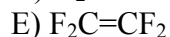
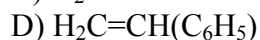
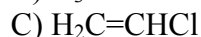
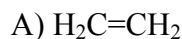
$$n_{\text{AgNO}_3} \text{ (dans 26,8 mL)} = 0,100 \text{ mol/L} \times 26,8 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,68 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Ag}^+}$$

$$c_{\text{Cl}^-} = (2,68 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (5 \times 10^{-3} \text{ L}) = 0,536 \text{ mol/L}$$

QUESTION X (6 pts) Les polymères dans la vie quotidienne

Les monomères ci-dessous correspondent aux numéros 1 à 5 des polymères de la liste :



A et 1)	B et 5)	C et 3)	D et 2)	E et 4)
---------	---------	---------	---------	---------

Le nom du monomère C est monochloroéthène ou chlorure de vinyle

QUESTION XI (5 pts) Acide/base

Les couples acide/base sont les suivants :

	Couples acide/base conjugués
CH ₃ -COOH	CH ₃ -COOH/CH ₃ -COO ⁻
CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻
NO ₂ ⁻	HNO ₂ /NO ₂ ⁻
H ₂ PO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻ et H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻
NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺ /NH ₃

QUESTION XII (6 pts) Isomérisie des composés organiques

Hydrocarbure correspondant aux critères indiqués :

Nom : 2-méthylpent-2-ène

Formule semi-développée : CH₃-C(CH₃)=CH-C₂H₅

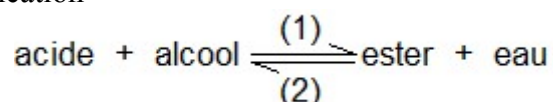
QUESTION XIII (7 pts) Fonctions organiques, les phéromones

Les molécules possédant la propriété indiquée sont :

Molécule(s) possédant	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3
une double liaison carbone-carbone		X	X
une fonction alcool			X
une fonction cétone		X	
une fonction acide carboxylique		X	X
une fonction ester	X		

QUESTION XIV (7 pts) Réactions organiques et équilibre chimique

Pour la réaction d'estérification



les constatations suivantes s'appliquent lorsque la quantité d'ester formé ne varie plus et est égale à 0,066 mol :

On a alors atteint l'état d'équilibre chimique	Vrai	
Le rendement en ester de la réaction est 34 %		Faux
Une fois l'équilibre atteint, plus aucune molécule ne réagit		Faux
En ajoutant un catalyseur, on peut obtenir plus d'ester		Faux
En distillant, quand c'est possible, l'ester au fur et à mesure de sa formation, on peut augmenter le rendement	Vrai	
En ajoutant de l'acide, on déplace l'équilibre dans le sens (2)		Faux
En éliminant l'eau avec un desséchant, on augmente le rendement en ester de la réaction	Vrai	

QUESTION XV (10 pts) Chimie Organique - Températures d'ébullition

- a) la nature et l'unité de la grandeur portée en abscisse est la masse molaire (en g/mol)
b) les **noms** des alcools correspondant aux points (a) à (f) sont :
 (a) : méthanol (b) : éthanol (c) : n-propanol (d) : n-butanol
 (e) : n-pentanol (f) : n-hexanol
c) Les deux facteurs qui pourraient être responsables de l'évolution de la température d'ébullition, $t_{\text{éb}}$, observée pour cette série d'alcools primaires sont :

Il y a augmentation des interactions intermoléculaires avec l'allongement de la chaîne	Vrai	
Le nombre de liaisons hydrogène (ponts hydrogène) diminue avec l'allongement de la chaîne		Faux

- d) La position des trois composés ci-dessous sur ce graphique est :

Composé	Abscisse	Ordonnée		
n-hexane	86 g/mol	$t_{\text{éb}} \ll 120^{\circ}\text{C}$		
n-heptanol (heptan-1-ol)	116 g/mol		$t_{\text{éb}} \approx 170^{\circ}\text{C}$	
Acide éthanoïque	60 g/mol			$t_{\text{éb}} > 100^{\circ}\text{C}$

NB. Les noms officiels (nomenclature IUPAC) des alcools c à f sont :
propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol et hexan-1-ol.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2015¹

1^{ère} épreuve -NIVEAU 2 (élèves de 6^{ème} année)

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

485 élèves de sixième année se sont inscrits au niveau 2 pour présenter la première épreuve dans leur école, les copies étant corrigées par leur professeur. C'est une septantaine d'élèves inscrits de plus qu'en 2014 (418) ; nous avons reçu les résultats de 380 élèves, une trentaine de plus qu'en 2014 (347). L'épreuve était notée sur 100 points et les élèves devaient, en 2 h, répondre à 15 questions n'abordant ni l'oxydoréduction ni le pH. Les élèves pouvaient utiliser une machine à calculer non programmable et avaient à leur disposition les valeurs de quelques constantes physiques, ainsi qu'un tableau périodique.

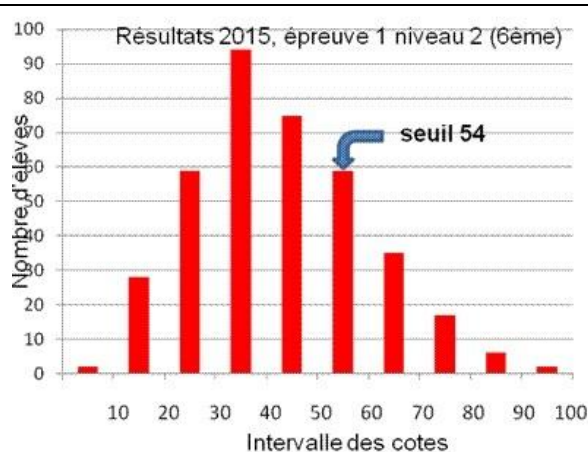
Les moyennes obtenues aux différentes questions ont été les suivantes :

n°Question	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Barème	5	8	7	8	8	6	6	7	6
Moyennes	0,89	4,21	3,28	4,12	2,05	2,83	1,86	4,69	1,77
%	17,75	52,60	46,91	51,46	25,63	39,08	31,03	66,96	29,58

n°Question	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	Total
Barème	7	4	6	8	6	8	100
Moyennes	5,04	2,17	2,97	1,90	0,84	3,94	42,08
%	71,96	54,21	49,45	23,77	14,08	49,37	42,08

La moyenne obtenue a été de 42,08 % soit 13 % de moins que celle obtenue en 2014 (55,2 %) mais quand même meilleure que celle de 2013 (36,95 %). Les questions ne nous semblaient pourtant pas d'un niveau plus élevé cette année. L'histogramme des résultats ci-contre montre que les pics se situent aux alentours de 30 à 50 % des points et comprennent environ 170 élèves sur les 380 qui ont participé à l'épreuve.

Les 95 élèves qui ont obtenu 54 % et plus, ainsi que neuf lauréats des épreuves de 5^{ème} en 2014, ont été invités à présenter la deuxième épreuve. 78 élèves se sont présentés



L'examen des résultats appelle les commentaires suivants.

- 2 questions ont donné de bons résultats : QX / 71,96 % (lecture de graphique) ; QVIII / 66,96 % (équilibres chimiques).
- 3 questions ont donné des résultats suffisants : QXI / 54,21 % (polymères dans la vie quotidienne) ; QII / 52,60 % (concentrations ioniques) ; QIV / 51,46 % (constituants de l'air)
- Les résultats à toutes les autres questions étaient insuffisants, voire très mauvais : QXII / 49,45 % (équilibre acide-base / aspirine) ; QXV / 49,37 % (températures d'ébullition et forces intermoléculaires) ; QIII / 46,91 % (loi du gaz parfait) ; QVI / 39,08 % (cinétique chimique) ; QVII /

¹ Avec le soutien de la Politique scientifique fédérale ; la Communauté Française de Belgique ; la Communauté Germanophone de Belgique ; Solvay ; Le Soir ; Prayon sa ; les Editions De Boeck ; Larcier ; Tondeur ; essenscia Wallonie ; essenscia Bruxelles ; Co-valent ; la Société Royale de Chimie ; la Région Bruxelloise ; les Universités Francophones.

31,03 % (solubilité et stœchiométrie) ; QIX / 29,58 % (fonctions organiques) ; QV / 25,63 % (thermochimie) ; QXIII / 23,77 % (isomérisation des molécules organiques) ; QI / 17,75 % (à propos d'eau) ; QXIV / 14,08 % (réactions organiques)

Si la lecture de graphique et les équilibres chimiques classiques semblent assez bien maîtrisés, ce n'est pas le cas des équilibres de solubilité, de la cinétique et de la thermochimie. Le bilan en chimie organique (fonctions, réactions et isomérisation) laisse vraiment à désirer. Quelle explication pourrait-on trouver ?

Le résultat à la question QI (17,75 %) abordant l'appellation de différents types d'eaux interpelle car les élèves devraient être familiarisés au moins avec les notions d'eau de Javel, d'eau dure et d'eau oxygénée.

Nous remercions chaleureusement les professeurs qui ont corrigé cette épreuve, contribuant cette année encore au succès de l'Olympiade de chimie.

QUESTIONS

QUESTION I (5 pts) Vie courante² - A propos d'eaux

De nombreux "qualificatifs" sont attribués à l'eau dans le langage courant. Donner le nom et la formule chimique du (ou des) constituant(s) caractéristique(s) des eaux suivantes :

Type d'eau	Nom	Formule
Eau de Javel		
Eau lourde		
Eau oxygénée		
Eau de chaux		
Eau dure		

QUESTION II (8 pts) Concentration ionique

Donner les formules des ions présents et leurs concentrations (molaires ioniques) pour chacune des solutions des électrolytes forts suivants. Toutes les solutions ont une concentration molaire globale en composé égale à 0,020 mol/L.

Composé	Ions présents	Concentration ionique
Nitrate de baryum		
Chlorure de potassium		
Acide trifluoroacétique CF ₃ -COOH		
Sulfate d'aluminium		
Hydroxyde de calcium		

QUESTION III (7 pts) Loi du gaz parfait

On trouve dans le commerce des appareils permettant de préparer des bouteilles d'eau gazeuse ; le gaz est généré par des bonbonnes (cylindres) de dioxyde de carbone.

Sur une de ces bonbonnes, on trouve les informations suivantes :

"Cylindre pour appareil à gazéifier ; contient 425 grammes de gaz carbonique pour une contenance de 0,605 L. Il permet de préparer environ 60 litres d'eau gazeuse".

- a) Quelle est la quantité de matière (mol) et la concentration en dioxyde de carbone dans le cylindre ?

² Adapté de "Q10, Olympiade Nationale de la chimie, CONCOURS REGIONAL 2011-2012 - Académie de Caen"

- b) À quel volume correspond cette quantité de matière à température ordinaire (20 °C) et sous la pression atmosphérique (101.325 Pa = 1 atm ≈ 1 bar)
- c) Quelle est la pression calculée de CO₂ dans le cylindre à 20°C ?
- d) Quand on ouvre une bouteille d'eau gazeuse, on voit des bulles s'échapper VRAI / FAUX (*Barrer la mention inutile*)
- e) Est-il préférable de remplir les bouteilles avec de l'eau froide pour avoir de l'eau plus gazeuse à table ? OUI / NON (*Barrer la mention inutile*)
- f) La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau est un phénomène EXOTHERMIQUE / ENDOTHERMIQUE (*Barrer la mention inutile*)

Données³ : la solubilité du dioxyde de carbone par kg d'eau est de : 3,35 g à 0 °C ; 1,69 g à 20 °C ; 0,973 g à 40 °C et 0,576 g à 60 °C.

QUESTION IV (8 pts) Constituants de l'air⁴

Compléter le tableau ci-dessous pour les 4 principaux constituants de l'air naturel et sec.
(placer une croix dans la case appropriée)

Nom du Constituant	Formule	Rend l'eau légèrement acide	Indispensable à la respiration	Indispensable à la photosynthèse	Indispensable à la fabrication d'engrais	Inerte chimiquement

QUESTION V (8 pts) Thermochimie⁵

On peut calculer une valeur approchée de l'enthalpie standard, ΔH°_f , de formation du propane à partir des valeurs des enthalpies de combustion ΔH°_c , du dihydrogène (- 286 kJ/mol), du carbone (- 394 kJ/mol) et du propane (- 2220 kJ/mol).

Ecrire et pondérer (équilibrer) les équations des 4 réactions impliquées.

Calculer la valeur approchée de l'enthalpie de formation ΔH°_f , du propane.

QUESTION VI (6 pts) Cinétique chimique⁶

Les ions hypochlorite ClO⁻ se dismutent en ions chlorure Cl⁻ et chlorate ClO₃⁻ en solution aqueuse.

- 1) Ecrire l'équation pondérée (équilibrée) de cette réaction.
- 2) Si la vitesse initiale d'apparition des ions chlorure vaut 3,6 (mol/L).min⁻¹ dans des conditions expérimentales données, quelle sera la vitesse initiale de dismutation des ions hypochlorite ?
- 3) Si la concentration initiale en hypochlorite est de 5,0 mol/L, quelle sera la valeur approximative de la concentration en ions hypochlorite au temps t = 10 s.

QUESTION VII (6 pts) Solubilité et stœchiométrie

Classer dans la colonne "Composé", par ordre décroissant de solubilité, les composés suivants (à 25°C, dans l'échelle des concentrations molaires):

PbCl₂ : $K_{ps} = 1,7 \times 10^{-5}$

BaSO₄ : $K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$

Ag₂SO₄ : $K_{ps} = 7,7 \times 10^{-5}$

³ http://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_carbone

⁴ Adapté de "Q1, Olympiade Nationale de la chimie, CONCOURS REGIONAL 2011-2012 - Académie de Caen"

⁵ Inspiré de "Principe de Chimie" par P. Atkins et L. Jones, Trad. A. Pousse, De Boeck, Edition 2008, exercice p.244.

⁶ Adapté de "Principe de Chimie" par P. Atkins et L. Jones, Trad. A. Pousse, De Boeck, Edition 2008, exercice 13.14.

Ecrire l'équation représentant leur équilibre de solubilité, donner l'expression de leur produit de solubilité et la valeur de leur solubilité (en mol/L à 25°C) :

Composé	Equilibre de solubilité	Produit de solubilité (K_{ps})	Solubilité en mol/L
(1)			
(2)			
(3)			

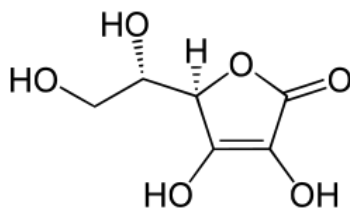
QUESTION VIII (7 pts) Equilibres chimiques – Procédés industriels

Indiquer si les affirmations ci-dessous pour différentes réactions limitées à un équilibre sont vraies ou fausses en entourant les bonnes réponses.

Equilibres	Action	Effet		
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ décomposition endothermique	augmentation de pression	déplacement de l'équilibre vers la droite	Vrai	Faux
	augmentation de température	décomposition de CaCO_3 accentuée	Vrai	Faux
$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ réaction exothermique dans le sens $\rightarrow$	augmentation de pression partielle de N_2	augmentation du rendement en NH_3	Vrai	Faux
	augmentation de pression totale	déplacement de l'équilibre vers la droite	Vrai	Faux
	augmentation de température	équilibre atteint plus lentement	Vrai	Faux
$\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{vap}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ réaction exothermique dans le sens $\rightarrow$	diminution de température	diminution de la constante d'équilibre	Vrai	Faux
	addition d'un catalyseur	équilibre atteint plus rapidement	Vrai	Faux

QUESTION IX (6 pts) Fonctions organiques – Industrie agroalimentaire

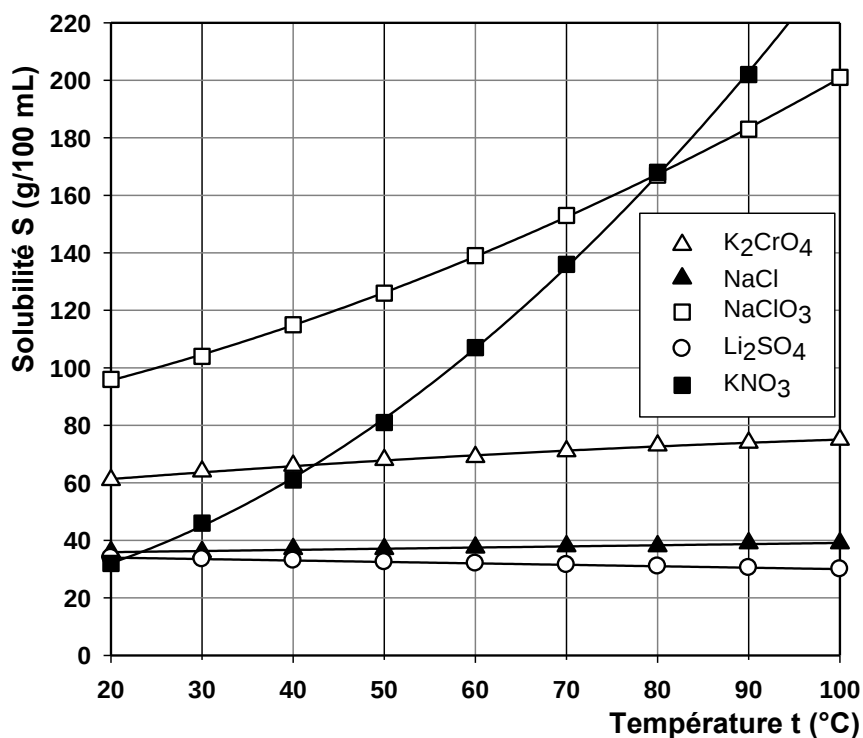
La vitamine C ou acide ascorbique (anti-scorbut, le scorbut étant une maladie due à une carence en vitamine C) est utilisée dans l'industrie agroalimentaire comme antioxydant sous la référence E300. Entourer les différentes fonctions organiques présentes dans cette molécule et indiquer leur nom.



Lors de son oxydation à l'air, les deux fonctions de l'ène-diol (les deux fonctions OH portées par les atomes de carbone impliqués dans la double liaison) sont converties en dicétones ce qui fournit l'acide déhydroascorbique. Ecrire l'équation de cette réaction et entourer les deux fonctions cétone formées en utilisant les formules développées.

QUESTION X (7 pts) Solubilité des sels dans l'eau et lecture de graphique

Le graphique suivant représente la variation de la solubilité dans l'eau de cinq composés en fonction de la température.



- Quel est le composé le plus soluble à 20°C ?
- Quel est le composé le plus soluble à 90°C ?
- Quels sont les composés qui ont une solubilité semblable à 30°C ?
- Quelle est la solubilité **en g/L** du nitrate de potassium à 50°C ?
- Classer ces composés par ordre décroissant de solubilité à 70°C.
- Donner un exemple, parmi les composés repris sur la figure, d'un sel dont la dissolution est exothermique. Nommer ce sel.

QUESTION XI (4 pts) Les polymères dans la vie quotidienne⁷

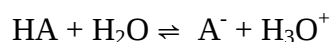
Compléter le tableau suivant en indiquant d'une croix dans les cases appropriées les propositions correctes.

Indiquer dans les 2 dernières colonnes, la formule moléculaire et le nom des cinq monomères correspondants, sachant que leurs formules moléculaires sont : C_2H_4 , $C_6H_{12}O_6$, C_2H_3Cl , C_2F_4

Nom du polymère	Origine			Monomère	
	synthétique	animale	végétale	Formule moléculaire	nom
Polyéthylène					
Teflon					
Amidon					
PVC					

QUESTION XII (6 pts) Equilibre acide/base⁸ - A propos de l'aspirine

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



- a) L'acide acétylsalicylique :
- ☐ est un électrolyte faible.
 - ☐ est un électrolyte fort.
 - ☐ n'est pas un électrolyte.
- b) La dilution d'une solution de cet acide :
- ☐ augmente son degré de dissociation.
 - ☐ rend le milieu plus acide.
 - ☐ n'a pas d'effet sur cet équilibre.
- c) Dans l'estomac, l'aspirine rencontre le suc gastrique, riche en ions hydronium H_3O^+ (le pH est ≈ 1). L'équilibre d'ionisation de l'acide acétylsalicylique sera donc :
- ☐ déplacé sur la droite,
 - ☐ déplacé vers la gauche,
 - ☐ ne sera pas modifié.

QUESTION XIII (8 pts) Isomérisie des composés organiques

En ne considérant que les molécules non cycliques et **monofonctionnelles**, donner les formules semi-développées des molécules organiques suivantes et indiquer le nom du composé correspondant. Lorsque plusieurs isomères sont possibles les représenter tous et indiquer à quel type d'isomérisie on a affaire. Identifier les fonctions organiques présentes dans chaque composé.

⁷ Q3, Olympiade Nationale de la chimie, CONCOURS REGIONAL 2011-2012 - Académie de Caen

⁸ Q6, Olympiade Nationale de la chimie, CONCOURS REGIONAL 2011-2012 - Académie de Caen

Formule semi-développée	Nom	Isomérisation	Fonction organique
C ₂ H ₄ O			
C ₄ H ₈			
C ₂ H ₄ O ₂			

QUESTION XIV (6 pts) Réactions organiques⁹ - Polymères

Le bioéthanol peut constituer, si le besoin s'en faisait sentir à l'avenir, une source de matières premières pour l'industrie chimique. Par exemple, sa déshydratation conduit à former de l'éthylène (=éthène) qui peut réagir avec le dichlore en phase liquide à 50°C. Le composé X obtenu est ensuite chauffé vers 600° en présence de nickel et de chrome. On obtient du chlorure de vinyle (monochloroéthène) et un gaz Y d'odeur piquante très soluble dans l'eau. Pour identifier ce gaz, on procède à sa dissolution dans l'eau. Si l'on ajoute à cette solution une solution aqueuse de nitrate d'argent, un précipité blanc noircissant à la lumière se forme.

- Écrire l'équation de l'addition de dichlore sur l'éthylène et donner le nom de X :
- Écrire l'équation associée à la transformation de X en chlorure de vinyle. Quelle est la formule du gaz Y?
- Écrire l'équation de la dissolution du gaz Y dans l'eau.
- Écrire l'équation de la réaction de formation du précipité blanc. Quel est l'ion mis en évidence par la formation de ce précipité ?
- Le chlorure de vinyle est ensuite polymérisé par polyaddition. Écrire l'équation correspondante et nommer le polymère obtenu ?

QUESTION XV (8 pts) Températures d'ébullition et forces intermoléculaires¹⁰

1) Restituer à chacun des composés ci-dessous son point d'ébullition parmi la liste des valeurs suivantes (en °C) et indiquer leur formule chimique semi-développée :

- 164 ; - 89 ; - 42 ; 78,5 ; 100,8

Composé	Formule semi-développée	<i>t_{éb}</i>
Ethanol		
Méthane		
Ethane		
Acide éthanoïque		
Propane		

- A quoi attribuer les points d'ébullition les plus élevés de deux des composés ?
- A quoi est due l'évolution des points d'ébullition les plus bas des trois autres composés ?

⁹ XXV^{ème} Olympiades Nationales de la chimie. Epreuve du Concours Régional 2008-2009 - Académie de Caen

¹⁰ Q2, Olympiade Nationale de la chimie, CONCOURS REGIONAL 2011-2012 - Académie de Caen

REPONSES

QUESTION I (5 pts) Vie courante - A propos d'eaux

Le nom et la formule chimique des constituants caractéristiques des différentes eaux sont :

Type d'eau	Nom	Formule
Eau de Javel	hypochlorite de sodium	NaOCl
Eau lourde	(hémi)oxyde de deutérium ou eau deutérée ou deutérium	D ₂ O
Eau oxygénée	peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂
Eau de chaux	hydroxyde de calcium	Ca(OH) ₂
Eau dure	riche en ions Ca ²⁺ et/ou Mg ²⁺ , en calcaire	accepter Ca(HCO ₃) ₂ , CaCO ₃ et/ou MgCO ₃

QUESTION II (8 pts) Concentration ionique

Les ions présents et leurs concentrations molaires sont les suivantes :

Composé	Ions présents	Concentration ionique
Nitrate de baryum : Ba(NO ₃) ₂	Ba ²⁺	0,020
	NO ₃ ⁻	0,040
Chlorure de potassium : KCl	K ⁺	0,020
	Cl ⁻	0,020
Acide trifluoroacétique : CF ₃ -COOH	CF ₃ -COO ⁻	0,020
	H ⁺ (ou H ₃ O ⁺)	0,020
Sulfate d'aluminium : Al ₂ (SO ₄) ₃	Al ³⁺	0,040
	SO ₄ ²⁻	0,060
Hydroxyde de calcium : Ca(OH) ₂	Ca ²⁺	0,020
	OH ⁻	0,040

QUESTION III (7 pts) Loi du gaz parfait

- a) Quantité de matière (mol) et concentration en dioxyde de carbone dans le cylindre :

$$n = 425/44,01 = 9,66 \text{ mol} ; c (\text{mol/L}) = 9,66 / 0,605 = 15,967 \text{ mol/L}$$

- b) Volume correspondant à cette quantité de matière à température ordinaire (20 °C) et sous la pression atmosphérique (101.325 Pa = 1 atm) est :

$$9,66 \times 8,314 \times 293,15 / 101325 = 0,232 \text{ m}^3 = 232 \text{ L}$$

ou

$$9,66 \times 8,21 \times 10^{-2} \times 293,15 / 1 = 232 \text{ L}$$

- c) Pression calculée de CO₂ dans le cylindre à 20°C :

$$P = (n/V) RT = 9,66 \times 8,314 \times 293,15 / 0,605 \times 10^{-3} = 3,89 \times 10^7 \text{ Pa} = 384 \text{ atm}$$

ou

$$P = (n/V) RT = 9,66 \times 8,21 \times 10^{-2} \times 293,15 / 0,605 = 232,09 / 0,605 = 384 \text{ atm}$$

- d) Quand on ouvre une bouteille d'eau gazeuse, on voit des bulles s'échapper : VRAI

- e) Est-il préférable de remplir les bouteilles avec de l'eau froide pour avoir de l'eau plus gazeuse à table ? OUI

La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau est un phénomène EXOTHERMIQUE

QUESTION IV (8 pts) Constituants de l'air

Les 4 principaux constituants de l'air naturel et sec et leurs rôles sont :

Nom du Constituant	Formule	Rend l'eau légèrement acide	Indispensable à la respiration	Indispensable à la photosynthèse	Indispensable à la fabrication d'engrais	Inerte chimiquement
diazote	N ₂				X	X
dioxygène	O ₂		X			
argon	Ar					X
dioxyde de carbone	CO ₂	X		X		

QUESTION V (8 pts) Thermochimie

L'enthalpie de la formation du propane (éqn (4)) s'obtient de la manière suivante :

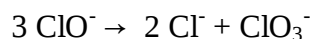
- (1) $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ - 286 kJ/mol
 (2) $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ - 394 kJ/mol
 (3) $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ - 2220 kJ/mol
 (4) $3 \text{C} + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$ $\Delta H = ?$

$$\text{éqn (4)} = 4 \times \text{éqn (1)} + 3 \times \text{éqn (2)} - \text{éqn (3)}$$

$$\Delta H_{\text{formation}} (4) = -1144 - 1182 + 2220 = -106 \text{ kJ/mol}$$

QUESTION VI (6 pts) Cinétique chimique

- 1) Equation pondérée (équilibrée) de la réaction de dismutation de ClO^- s'écrit :



- 2) La vitesse initiale de dismutation des ions hypochlorite vaut :

$$\Delta[\text{ClO}^-] / \Delta t = - (3/2) \Delta[\text{Cl}^-] / \Delta t = -1,5 \times 3,6 = -5,4 \text{ (mol/L).min}^{-1}$$

- 3) Si la concentration initiale en hypochlorite est de 5 mol/L, après 10 s (= 1/6 min) il y a eu dismutation de $5,4/6 = 0,9 \text{ mol/L}$ d'ions hypochlorite et leur concentration a donc chuté à : $[\text{ClO}^-] = 5 - 0,9 = 4,1 \text{ mol/L}$

QUESTION VII (6 pts) Solubilité et stœchiométrie

Les composés se classent par ordre décroissant de solubilité, comme suit :

(L'indication des états d'agrégation (s, aq) n'est pas exigée)

Composé	Equilibre de solubilité	Produit de solubilité (K _{ps})	Solubilité en mol/L
(1) Ag ₂ SO ₄	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]$	$K_{\text{ps}} = 4 S^3$ $S = 2,68 \times 10^{-2}$
(2) PbCl ₂	$\text{PbCl}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$	$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{Cl}^-]^2$	$K_{\text{ps}} = 4 S^3$ $S = 1,62 \times 10^{-2}$
(3) BaSO ₄	$\text{BaSO}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$	$K_{\text{ps}} = S^2$ $S = 1,05 \times 10^{-5}$

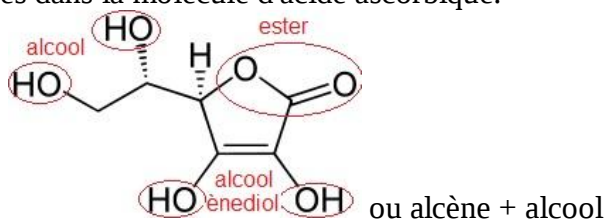
QUESTION VIII (7 pts) Equilibres chimiques – Procédés industriels

Affirmations pour différentes réactions limitées à un équilibre.

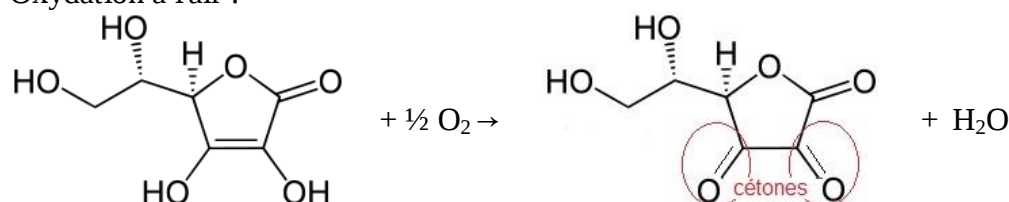
Equilibres	Action	Effet		
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ décomposition endothermique	augmentation de pression	déplacement de l'équilibre vers la droite		Faux
	augmentation de température	décomposition de CaCO_3 accentuée	Vrai	
$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ réaction exothermique dans le sens $\rightarrow$	augmentation de pression partielle de N_2	augmentation du rendement en NH_3	Vrai	
	augmentation de pression totale	déplacement de l'équilibre vers la droite	Vrai	
	augmentation de température	équilibre atteint plus lentement		Faux
$\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{vap}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$ réaction exothermique dans le sens $\rightarrow$	diminution de température	diminution de la constante d'équilibre		Faux
	addition d'un catalyseur	équilibre atteint plus rapidement	Vrai	

QUESTION IX (6 pts) Fonctions organiques - Industrie agroalimentaire

Fonctions organiques présentes dans la molécule d'acide ascorbique.



Oxydation à l'air :



QUESTION X (7 pts) Solubilité des sels dans l'eau et lecture de graphique

- Le composé le plus soluble à 20°C est NaClO_3
- Le composé le plus soluble à 90°C est KNO_3
- Les composés qui ont une solubilité semblable à 30°C sont :
 NaCl (chlorure de sodium) et Li_2SO_4
- La solubilité **en g/L** du nitrate de potassium à 50°C vaut : 800 g/L
- Le classement de ces composés par ordre décroissant de solubilité à 70°C est :
 $\text{NaClO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{K}_2\text{CrO}_4 > \text{NaCl} > \text{Li}_2\text{SO}_4$
- Parmi ces composés, le sel dont la dissolution est exothermique est :
 Li_2SO_4 (sulfate de lithium)

QUESTION XI (4 pts) Les polymères dans la vie quotidienne

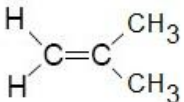
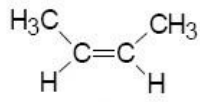
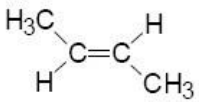
Nom du polymère	Origine			Monomère	
	synthétique	animale	végétale	Formule moléculaire	nom
Polyéthylène	X			C ₂ H ₄	éthène ou éthylène
Teflon	X			C ₂ F ₄ ou CF ₂ =CF ₂	tétrafluoro-éthène
Amidon			X	C ₆ H ₁₂ O ₆	glucose
PVC	X			C ₂ H ₃ Cl ou CH ₂ =CHCl	monochloro-éthène ou chlorure de vinyle

QUESTION XII (6 pts) Equilibre acide/base - A propos de l'aspirine

- a) L'acide acétylsalicylique ou aspirine :
X est un électrolyte faible.
- b) La dilution d'une solution de cet acide :
X augmente son degré de dissociation.
- c) Dans l'estomac l'équilibre d'ionisation de l'acide acétylsalicylique sera :
X déplacé vers la gauche,

QUESTION XIII (8 pts) Isomérisie des composés organiques

Formules de molécules organiques et isomérisie

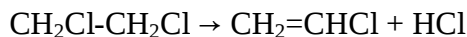
Formule semi-développée	Nom	Isomérisie	Fonction organique
C ₂ H ₄ O			
CH ₃ -CHO	Éthanal ou acétaldéhyde		aldéhyde
C ₄ H ₈			
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₂ =C(CH ₃)-CH ₃ ou 	but-1-ène 2-méthylprop-1-ène	position position	alcène
  butène-2(cis) butène-2(trans)	but-2-ène cis et trans	cis/trans	
C ₂ H ₄ O ₂			
CH ₃ -COOH	acide acétique (éthanoïque)	fonctionnelle	acide carboxylique
HCOO-CH ₃	méthanoate de méthyle		ester

QUESTION XIV (6 pts) Réactions organiques - Polymères

a) Addition de dichlore sur l'éthylène :

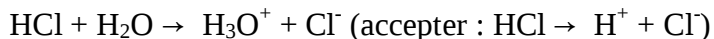


b) Transformation du dichloroéthane en chlorure de vinyle ou monochloroéthène :

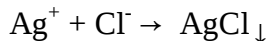


gaz Y dégagé : HCl

c) Dissolution de Y dans l'eau :

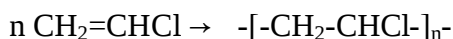


d) Réaction de formation du précipité blanc :



ion mis en évidence : Cl^-

e) Polyaddition du chlorure de vinyle :



nom du polymère : chlorure de polyvinyle (PVC)

QUESTION XV (8 pts) Températures d'ébullition et forces intermoléculaires

1) Points d'ébullition

Composé	Formule semi-développée	$t_{\text{éb}}$ (°C)
éthanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,5
méthane	CH_4	- 164
éthane	C_2H_6	- 89
acide éthanóïque	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	100,8
propane	C_3H_8	- 42

2) Les points d'ébullition les plus élevés de deux des composés (éthanol et acide éthanóïque) sont dus à la présence de liaison hydrogène entre leurs molécules (aussi un peu à leurs masses molaires plus élevées).

3) L'évolution des points d'ébullition les plus bas des trois autres composés (les alcanes) est due à l'accroissement de la longueur de leur chaîne hydrocarbonée (donc de leur masse molaire).