

Avec le soutien de



Wallonie



Progress beyond



GlaxoSmithKline



abbvie

GRANUTOOLS



essencia



de boeck
SUPERIEUR B

et des Universités
Francophones et leurs
Associations de
promotions des
sciences



ACLg

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024

Mercredi 13 mars 2024

2^e épreuve – NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

M. BLAVIER, J. BODART, R. CAHAY, D. COIBION, S. DAMMICCO,
R. FRANCOIS, J. FURNEMONT, S. HOFFMANN, M. HUSQUINET-PETIT,
M. LARRY, C. MALHERBE, A. MAREE

Votre n° d'inscription à conserver :

Chères amies et chers amis chimistes,

Nous vous félicitons pour votre participation à l'Olympiade de chimie et nous vous souhaitons plein succès dans cette épreuve ainsi que dans vos études et dans toutes vos entreprises futures. Nous vous félicitons également d'avoir réussi la première épreuve. Vos brillants résultats vous permettent, aujourd'hui, d'aborder l'épreuve "Problèmes". Avant d'entamer cette épreuve, lisez attentivement ce qui suit.

Vous trouverez ci-joint **4 problèmes**. Vous disposez de **2 heures** pour y répondre. Vous pouvez utiliser une calculatrice non programmable mais vous ne devez être en possession d'aucun document personnel.

REMARQUES IMPORTANTES

- Répondez à chacun des problèmes sur la feuille (recto et verso, si nécessaire) où figure l'énoncé.
- Indiquez clairement votre raisonnement et vos calculs.
- Justifiez vos réponses et indiquez les unités.
- La dernière feuille est une feuille de brouillon qui ne sera pas prise en compte pour l'évaluation.
- Détachez les deux premières feuilles et conservez-les. **Indiquez clairement le numéro d'inscription personnel** qui vous a été communiqué sur **chacune** des feuilles de questions et de réponses.

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 cochez la(les) case(s) correspondant à la (aux) bonne(s) réponse(s).

À l'issue de l'évaluation de cette deuxième épreuve, les lauréats de l'Olympiade Nationale de Chimie seront connus et invités à suivre un stage de formation en vue de déterminer le classement final des lauréats nationaux (sur base d'une troisième épreuve pratique et théorique à l'issue du stage) et de la sélection des deux représentants francophones aux Olympiades Internationales de Chimie.

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

Les organisateurs de l'Olympiade francophone de Chimie

Informations pratiques

(Déterminez cette feuille si nécessaire)




Tableau périodique des éléments chimiques

1 I a																	18 VIII a																				
1 H 1,01																	2 He 4,00																				
																13 III a	14 IV a	15 V a	16 VI a	17 VII a																	
																5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18																
																Nombre atomique Z X		Masse atomique relative A_r A _r																			
																11 Al 26,98	12 Si 28,09	13 P 30,97	14 S 32,07	15 Cl 35,45	16 Ar 39,95																
																VIII b		I b		II b																	
3 Li 6,94	4 Be 9,01																	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,63	33 As 74,92	34 Se 78,97	35 Br 79,90	36 Kr 83,80		
11 Na 22,99	12 Mg 24,31	3 III b	4 IV b	5 V b	6 VI b	7 VII b	VIII b		11 I b	12 II b	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95																					
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,63	33 As 74,92	34 Se 78,97	35 Br 79,90	36 Kr 83,80																				
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc *	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29																				
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm *	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97																					
87 Fr *	88 Ra *	89 Ac *	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np *	94 Pu *	95 Am *	96 Cm *	97 Bk *	98 Cf *	99 Es *	100 Fm *	101 Md *	102 No *	103 Lr *																					

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

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 dm³ mol⁻¹ (L mol⁻¹)

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

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

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101325 \text{ Pa}$$

Formules simplifiées de pH :

Acide fort : $\text{pH} = -\log C_{\text{acide}}$

Acide faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C_{\text{acide}}$

Base forte : $\text{pH} = 14 + \log C_{\text{base}}$

Base faible : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C_{\text{base}}$

Mélange tampon : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{acide}}}$

Dissociation de l'eau : $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

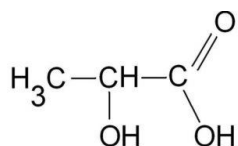


OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

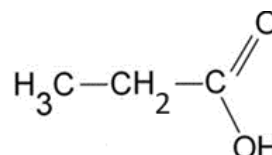
N° d'inscription

Problème 1 : Autour du fromage

Bien qu'il existe de nombreuses différences dans le processus de fabrication du fromage, la transformation du lactose en acide lactique au cours de la fermentation est un processus chimique clé, quelle que soit l'origine du fromage.



Molécule d'acide lactique



Molécule d'acide propanoïque

La constante de dissociation de l'acide lactique est $K_a = 1,38 \times 10^{-4}$.

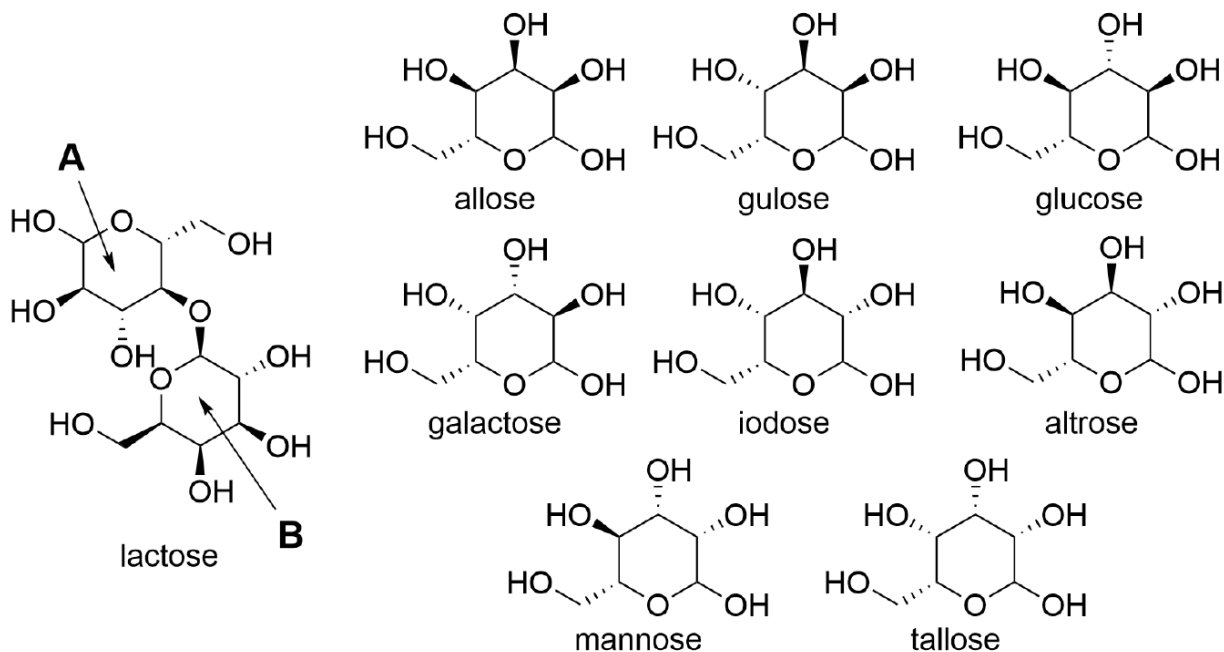
a) Écrire la formule développée de la base conjuguée de l'acide lactique.

b) Calculer le pK_a de l'acide lactique.

L'acide lactique est un acide plus fort que l'acide propanoïque. Ceci est dû à une liaison hydrogène qui stabilise sa base conjuguée (ions lactates).

c) Montrer la liaison hydrogène s'établissant entre les ions lactates.

Le lactose, le sucre présent dans le lait, est un disaccharide dont la formule est $C_{12}H_{22}O_{11}$. Lors de la première étape de la transformation en acide lactique, le lactose est converti en deux monosaccharides :



d) Quel est le nom de cette réaction ? Cocher la bonne réponse.

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Oxydation	Réduction	Condensation	Hydrolyse	Isomérisation	Élimination

e) Nommer les sucres monosaccharides (A et B) qui composent le lactose.

A :	B :
-----	-----

La conversion du lactose en acide lactique est réalisée par des bactéries dans le cadre d'un processus biochimique complexe, mais l'acide lactique est souvent le seul produit.

f) Écrire une équation pour la conversion du lactose en acide lactique.

De nombreuses variétés de fromage suisse, comme l'Emmental, sont célèbres pour les trous ou "yeux" qui apparaissent dans le fromage. Pour produire ces trous, une autre espèce de bactérie, *Propionibacterium freudenreichii*, joue un rôle important. Cette bactérie convertit l'acide lactique en acide propanoïque, qui est lui-même consommé pour produire de l'acide éthanoïque, du dioxyde de carbone et de l'eau. La production de dioxyde de carbone provoque l'apparition des bulles.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

- g) Écrire une équation pour la production de dioxyde de carbone effectuée par cette bactérie. Dans la réaction globale, l'acide lactique est l'unique réactif. L'éthanol et le dioxyde de carbone gazeux sont produits en quantités équivalentes.

Supposons qu'au cours de la fermentation à 21 °C, une bulle sphérique de 1,5 cm de diamètre apparaisse dans le fromage.

- h) Calculer le volume de cette bulle en m³.

- i) En supposant que la bulle est constituée de CO₂ pur à la pression atmosphérique, $p_{atm} = 101\,325$ Pa, calculer la masse d'acide lactique qui a été fermentée par les bactéries pour produire cette bulle. Pour le calcul, supposer que le CO₂ obéit à la loi du gaz parfait.

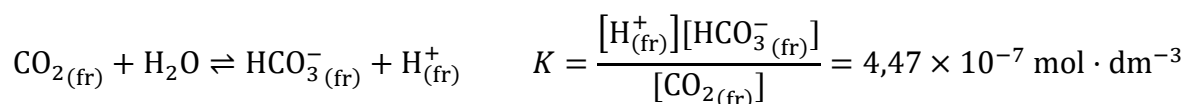


OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

Considérons que le fromage est dans un état de la matière particulier, entre le solide et le liquide. Le symbole de l'état pour le fromage est (fr).

Le dioxyde de carbone dissous dans le fromage peut exister sous deux formes : le dioxyde de carbone gazeux dissous, $\text{CO}_{2(\text{fr})}$, ou le l'hydrogénocarbonate dissous, $\text{HCO}_3^-_{(\text{fr})}$ qui sont soumis à l'équilibre est le suivant :



À la fin de la fermentation, $[\text{CO}_{2(\text{fr})}] + [\text{HCO}_3^-_{(\text{fr})}] = 3,70 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, et $\text{pH} = 5,20$.

j) Calculer la concentration à l'équilibre du dioxyde de carbone, $[\text{CO}_{2(\text{fr})}]$, dissous dans le fromage.

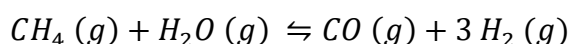


Problème 2 : L'hydrogène vert et l'hydrogène gris

Le dihydrogène est utilisé comme alternative aux énergies fossiles et jouera probablement un rôle majeur dans la décarbonisation de notre société, étant donné que sa réaction avec le dioxygène « libère » facilement de grandes quantités d'énergie, tout en formant de l'eau comme seul produit de réaction. La production de dihydrogène est une problématique importante de notre civilisation. La première voie de production de dihydrogène est l'électrolyse de l'eau à partir d'énergie renouvelable, on l'appelle dès lors « hydrogène vert ».

- a) Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'eau.

Actuellement, presque tout le dihydrogène disponible ne provient pas de l'électrolyse de l'eau, mais reste d'origine fossile. Ce dihydrogène (appelé « hydrogène gris ») provient du méthane, essentiellement d'origine fossile. Lors de cette synthèse du monoxyde de carbone est aussi obtenu comme produit secondaire. Cette réaction s'appelle vaporéformage et la réaction chimique qui y est associée est la suivante :



- b) Pour cette réaction de vaporéformage, écrire l'expression de la constante d'équilibre K_p .
Note : Une constante d'équilibre de pression (K_p) se construit de manière identique à une constante d'équilibre de concentration (K_c), les pressions partielles p remplaçant les concentrations c .

- c) On fait réagir 3 kg de méthane avec 3 kg d'eau. Quelle masse de dihydrogène peut-on obtenir au maximum (en considérant que la réaction est complète dans le sens direct) ?



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

- d) On réalise la synthèse de dihydrogène dans une enceinte de 50 L chauffée à une température de 1140 K. Pour les 3 kg de chacun des réactifs injectés, déterminer leur pression partielle en faisant l'hypothèse que le méthane et l'eau peuvent être considérés comme des gaz parfaits.

- e) Déterminer la masse de dihydrogène synthétisé à un instant t à partir de 3 kg de chaque réactif, sachant que la pression partielle du CO à cet instant t vaut 40 atm. Selon les constantes d'équilibres K_p de la réaction de vaporéformage figurant dans le tableau ci-contre, déterminer si la réaction était à l'équilibre à cet instant t ? Est-ce qu'on se trouve avant ou après l'état d'équilibre théorique ? Justifier votre réponse.

T (K)	K_p
780	0,0132
820	0,0702
860	0,3218
900	1,2946
940	4,4618
980	15,0374
1020	44,5253
1060	121,6893
1100	309,5796
1140	738,4565



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024

NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

- f) En comparant la quantité de dihydrogène formé au point e) avec la quantité de dihydrogène qui pourrait théoriquement être formé si la réaction n'était pas limitée à un équilibre, calculer le rendement de la réaction.

- g) La réaction est-elle efficace pour produire du dihydrogène ou est-elle plutôt très consommatrice en méthane pour la quantité d'hydrogène gris récupéré ? Comment pourrait-on augmenter la quantité d'hydrogène gris formé à partir des 3 kg de CH_4 et de H_2O en utilisant ce procédé limité à un équilibre ? Citer deux optimisations possibles.



Problème 3 : La chimie de l'atmosphère

L'étude des réactions qui ont lieu dans l'atmosphère est cruciale pour mieux comprendre le climat mondial et ainsi minimiser l'impact de l'activité humaine sur l'environnement. Le sulfure d'hydrogène, H_2S , est une molécule qui présente une chimie intéressante dans l'atmosphère. Il est présent dans le gaz naturel et également très présent à proximité des volcans.

Le principal processus naturel par lequel le H_2S est éliminé de l'air est sa réaction avec le radical $\text{OH}\bullet$ (principal agent oxydant de l'atmosphère). La réaction se produit à l'échelon moléculaire, lors d'une rencontre unique entre H_2S et le radical $\text{OH}\bullet$.

Note : Un radical est une espèce chimique possédant un électron non apparié sur sa couche externe (couche de valence). L'électron se note par un point (\bullet). La présence d'un électron célibataire confère à ces molécules une grande instabilité (donc une grande réactivité). Leur durée de vie est très courte.

- a) Écrire l'équation de réaction entre H_2S et le radical $\text{OH}\bullet$ pour former de l'eau et un autre radical.

Afin de déterminer la constante de vitesse de cette réaction, du H_2S sec a été généré dans le laboratoire en faisant réagir du sulfure de fer (II) avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique.

- b) Écrire l'équation de cette réaction.

La vitesse moyenne d'émission de H_2S dans l'air d'une région volcanique peut être estimée à $7,65 \times 10^5$ molécules $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

La concentration de H_2S a été mesurée comme étant constante dans le temps, ce qui signifie que la vitesse à laquelle le H_2S est produit est la même que la vitesse à laquelle le H_2S est consommé dans cette région volcanique.

Pour une réaction qui se produit lors d'une seule rencontre entre deux espèces A et B, la vitesse de la réaction est donnée par l'équation suivante :

$$\text{vitesse} = k \times [A] \times [B]$$

où k est la constante de vitesse correspondante, et $[A]$ et $[B]$ désignent les concentrations de A et B.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

- c) Calculer la concentration de H_2S dans l'atmosphère en unités de (molécules cm^{-3}), en supposant que le seul processus d'élimination du H_2S de l'atmosphère est sa réaction avec le radical $\text{OH}\bullet$ et que la concentration du radical $\text{OH}\bullet$ est $1,1 \times 10^6$ molécules cm^{-3} . La constante de vitesse de la réaction de la partie (a) a été mesurée comme étant $k = 4,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Le gaz naturel contient souvent du soufre sous forme de H_2S . Pour minimiser les émissions de soufre provenant de la désulfuration du gaz naturel, le H_2S est partiellement brûlé pour former du SO_2 qui réagit ensuite avec le H_2S restant pour former du soufre élémentaire.

- d) Écrire les équations (i) de la combustion du H_2S et (ii) de la réaction entre H_2S et SO_2 .

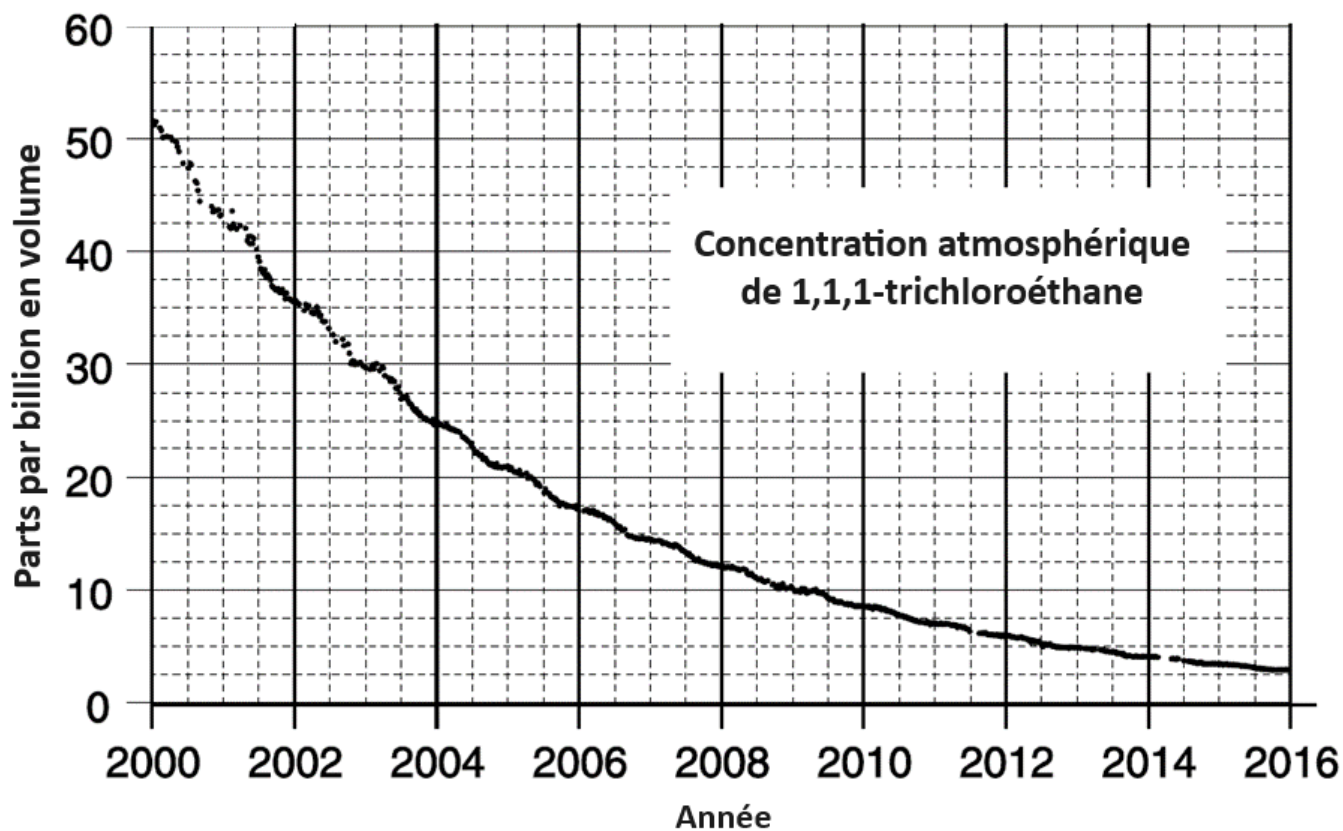
(i)
(ii)

Il est très difficile de mesurer directement la concentration de radicaux $\text{OH}\bullet$. En plus du H_2S , le radical $\text{OH}\bullet$ est capable d'oxyder d'autres composés dans l'atmosphère, comme le 1,1,1-trichloroéthane. Depuis l'arrêt des émissions atmosphériques de 1,1,1-trichloroéthane dans les années 1990, son changement de concentration peut être utilisé indirectement pour estimer la concentration globale moyenne du radical $\text{OH}\bullet$. Le profil de concentration du 1,1,1-trichloroéthane au fil du temps montre une simple décroissance exponentielle, typique des réactions suivant une cinétique de premier ordre.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription



e) À l'aide du graphique ci-dessus, estimer la demi-vie ($t_{1/2}$) du 1,1,1-trichloroéthane à 0,5 an près.

f) Convertir la demi-vie obtenue au point e) en secondes. Considérer 1 an = 365,25 jours pour tenir compte des années bissextiles.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

En supposant que la concentration des radicaux OH• est constante dans le temps et que le seul processus d'élimination du 1,1,1-trichloroéthane de l'atmosphère est sa réaction avec OH•, on peut trouver la constante de vitesse observée (k_{obs}) de la réaction en utilisant l'expression suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{obs}}$$

La constante de vitesse observée est le produit de la constante de vitesse du second ordre ($k_{2nd} = 1,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et de concentration des radicaux OH•.

- g) En utilisant votre valeur pour la demi-vie du 1,1,1-trichloroéthane, calculer la moyenne de la concentration atmosphérique totale de radicaux OH• dans les molécules cm^{-3} .

(Remarque : vous n'obtiendrez peut-être pas exactement le même résultat que la concentration donnée dans la première partie du problème.)



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

Problème 4 : La piscine verte des JO de Rio 2016

Lorsque l'eau de la piscine de plongée aux Jeux olympiques de Rio est devenue verte, on a suggéré que la croissance des algues était incriminée. Ceci a été fortement contesté par les organisateurs. Même après la publication du rapport officiel, il y a encore beaucoup de spéculations quant à la véritable raison de ce changement de couleur.

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

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

Une fois dissous, un équilibre s'établit entre l'ion hypochlorite et son acide conjugué.

- b) Écrire l'équation de cet équilibre.

- c) Écrire l'équation de production de dichlore gazeux à partir d'hypochlorite et d'acide chlorhydrique en solution aqueuse.

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

- d) Écrire l'équation de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'hypochlorite en solution aqueuse.

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

- e) Écrire l'équation de formation du trichlorure d'azote.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2024
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

- f) Écrire la formule de structure du trichlorure d'azote, en précisant sa forme géométrique et en indiquant une valeur approximative de l'angle de liaison Cl-N-Cl.

Compte tenu des réactifs mis en jeu et dans d'autres conditions réactionnelles, une autre réaction peut se produire entre l'ammoniac et l'hypochlorite, résultant en la formation d'hydrazine, $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ et d'ions chlorure.

- g) Écrire l'équation de cette réaction.

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

- h) Suggérer une formule pour le précipité qui s'est formé sur les cheveux de Ryan Lochte qui les a fait passer au vert.

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023
NIVEAU 2 (élèves de sixième année) - **SECONDE ÉPREUVE**

BROUILLON