



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2016¹

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

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

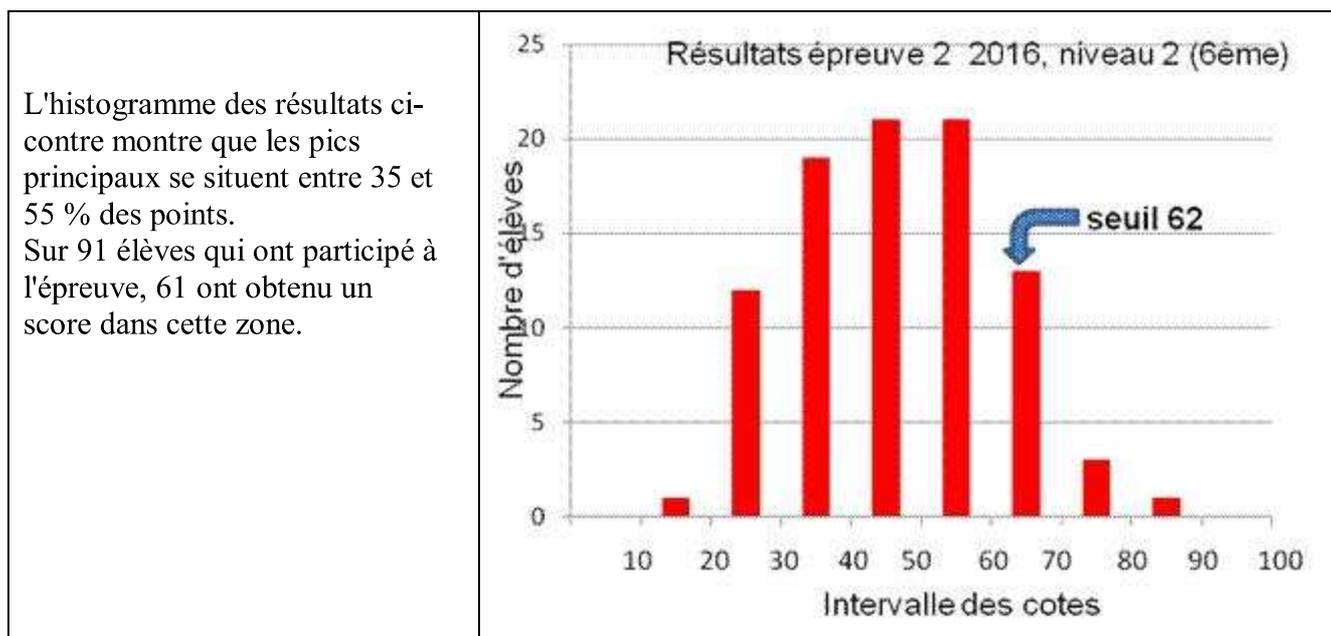
Les élèves devaient répondre à **4 problèmes** dont les matières portaient sur le dosage, le titrage acide/base et le pH, l'équilibre chimique, la thermochimie et la chimie organique.

Ils avaient deux heures pour répondre et avaient à leur disposition un tableau périodique, les valeurs de quelques constantes physico-chimiques et les formules simplifiées de pH.

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

N° problème	1	2	3	4	TOTAL
Matière	Dosage / Titrage acide/base et pH	Equilibre chimique	Thermochimie	Chimie organique	
Maximum	25	25	20	30	100
Moyenne	14,24	13,02	13,18	5,53	46,0
Pourcentage	57,0	52,1	65,9	18,4	46,0

La moyenne générale obtenue par les élèves (46 %) est un peu meilleure que celle de 2015 (43 %).



La moyenne obtenue au problème 3 (Thermochimie : 13,18 / 20 soit 65,9 %) est bonne.

Les moyennes obtenues aux problèmes 1 (Dosage / Titrage : 14,24 / 25, soit 57,0 %), et 2 (Equilibre chimique : 13,02 / 25, soit 52,1 %) sont satisfaisantes.

Par contre, la moyenne obtenue au problème 4 (Chimie organique : 5,53 / 30, soit 18,4 %) est vraiment très faible.

¹ Avec le soutien de Co-Valent, la Communauté française : Fédération Wallonie-Bruxelles, la Communauté germanophone, la Région wallonne, la Région de Bruxelles Capitale, Wallonie-Bruxelles international, Solvay, le Fonds Solvay, GSK, essenscia Wallonie, essenscia Bruxelles, Prayon, Les Editions De Boeck et Dunod, Euro Space Center, Les universités et associations ACL, UCL et Sciences infuses, ULg et Réjouissances, UNamur et Atout Sciences, UMONs et Sciences et Techniques au carré, ULB et AScBr,

Lauréats de l'Olympiade Nationale de Chimie 2016 – Niveau II (6^{ème})

Les 12 lauréats nationaux de 6^e année, sont ceux qui ont obtenu 62 % ou plus. Voici leur classement :

Nom	Prénom	Classement	Ecole	Professeur
VANDENBROUCKE	Vincent	1	Collège St-Michel, Gosselies	N. EVRARD
POINSIGNON	François	2	Ecole européenne Luxembourg 1	E. VILLANT
VERMEYLEN	Valentin	3	CS St-Benoît St-Servais, Liège	M.J. MASY
Melle PEROLAT	Louise	4	École Européenne de Bruxelles I	I. DE CONINCK
Melle SCHUMACKER	Léa	5	Athénée Royal Arlon	M. BAUDOUX
ZHENG	Alain	6	Athénée Royal Uccle II	M. PRINCE
CASSANO	Rosario	7	Collège Saint-Vincent, Soignies	Mr H. STRADIOT
CHABOT	Olivier	8	Athénée Royal, Waremme	C. LIBERT
GILLAIN	Jonas	9	Collège du Christ-Roi, Ottignies	C. GILLET
DEWAELE	Nathan	10	Collège Saint-Vincent, Soignies	Mr H. STRADIOT
TEREFENKO	Alexandre	11	Athénée Provincial, La Louvière	S. ERGOT
DE TOURNEMIRE	François	12	Ecole européenne Luxembourg 1	E. VILLANT

Il y aura bien un stage à Pâques mais sous une forme différente des années précédentes. En effet, nous avons dû annuler notre participation à l'Olympiade Internationale de Chimie 2016 (IChO) au Pakistan. En alternative, les deux meilleurs étudiants (Vincent VANDENBROUCKE et François POINSIGNON) participeront au London International Youth Science Forum (LIYSF) du 27 au 10 août 2016. En plus, les lauréats ont été invités à suivre des cours d'introduction sur des sujets chimiques peu ou pas abordés dans le secondaire tels la spectroscopie ou la radiochimie. Des visites de laboratoires ont également été organisées durant ce séjour à l'Université de Liège.

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

http://www.aclg.ulg.ac.be/olymp_franc.php ; <http://www.olympiades.be>

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

REPONSES



Litre (L) et dm³ représentent la même unité de volume. Toutes les valeurs ont été exprimées en L. Il en est de même pour mL utilisé comme équivalent à cm³.

PROBLEME 1 (25 points) Dosage, Titrage acide/base - pH²

En cas de mauvaise conservation du lait, il se forme de l'acide lactique.

Un lait frais contient 1,50 à 1,80 g/L d'acide lactique. Au delà de 6,00 g/L, le lait caille.

1) L'acide lactique a pour formule CH₃-CHOH-COOH.

a. Quels sont les groupes fonctionnels présents dans cette molécule ?

b. Ecrire l'équation-bilan du dosage de l'acide lactique par l'hydroxyde de sodium.

On dose un échantillon de 20,0 mL de lait par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de $5,00 \times 10^{-2}$ mol/L.

2) La courbe des variations du pH en fonction du volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté, déterminée à l'aide d'un pHmètre, est donnée ci-après³.

a. Définir le point d'équivalence. Déterminer les coordonnées de ce point (pH et volume de titrant).

b. Comment peut-on détecter le terme du titrage sans mesurer le pH à l'aide d'un pHmètre ?

3) Faire un schéma **annoté** (dans l'espace réservé ci-après à cet effet) du montage à réaliser pour effectuer le dosage en utilisant un agitateur magnétique et un pHmètre.

4) Déterminer graphiquement la valeur du pK_a du couple acide lactique/ion lactate.

5) Calculer les concentrations molaire (mol/L) et massique (g/L) de l'acide lactique dans le lait étudié.

² J.G. VILLAR, A. OULAND, J. CAUWET, J. MENNY, J.C. PAUL et A. RIVIERE, Chimie Terminale S, Bordas, Collection Galileo, Programme 1995, p.156, 1998

³ E. MERCINY, professeur honoraire de chimie analytique à l'Université de Liège

Déterminer le pH de cet échantillon de lait, si l'acide lactique était le seul composé responsable de son acidité.

- | | | |
|--|-----|-----|
| 6) Est-ce que le lait est consommable (Justifier)? | Oui | Non |
| Est-il caillé (Justifier)? | Oui | Non |

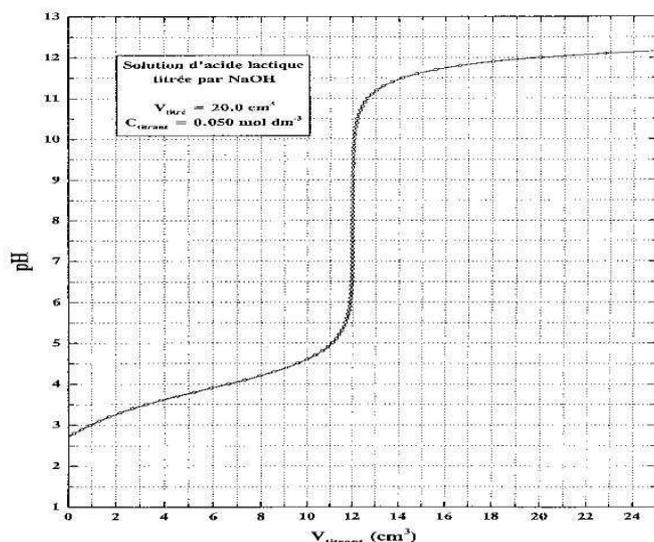


Schéma annoté du montage

PROBLÈME 2 (25 points) Equilibre chimique

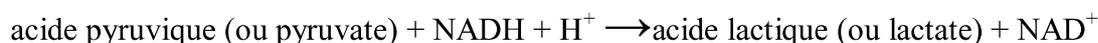
Le dihydrogène que l'on présente parfois comme le combustible du 3^{ème} millénaire peut être obtenu par différentes méthodes, notamment par réaction du monoxyde de carbone avec l'eau (réactifs) ce qui conduit à l'apparition de dioxyde de carbone et de dihydrogène (produits).

Cette réaction est exothermique et est limitée à un équilibre dont le K_c vaut 1,4 en phase gazeuse et à 1000 K. Les réactions sont réalisées dans un ballon de 1L.

- 1) Ecrire l'équation bilan de cette réaction et donner l'expression de sa constante d'équilibre.
- 2) Un mélange de 1,0 mol de monoxyde de carbone et 1,0 mol d'eau avec 1,1 mol de dioxyde de carbone et 1,8 mol de dihydrogène est-il à l'équilibre à cette température ?
 - a. Si "oui", pourquoi ?
 - b. Si "non", dans quel sens la réaction va-t-elle évoluer et quelle est la composition en mol, à l'équilibre, du nouveau mélange obtenu ?
- 3) Si le système à l'équilibre est comprimé à température constante, dans quel sens évolue l'équilibre ? Pourquoi ?
- 4) Si on augmente la température du système à l'équilibre, dans quel sens évolue l'équilibre ? Pourquoi ?
- 5) Si, à l'équilibre et à 1000 K, le système contient 0,640 mol de monoxyde de carbone, 0,140 mol d'eau, 0,354 mol de dioxyde de carbone et 0,354 mol de dihydrogène, quelle était la composition du mélange initial si celui-ci ne contenait que CO et H₂O ?
- 6) A 1000 K, calculer le nombre de mol d'eau à ajouter au départ, à 1,0 mol de monoxyde de carbone pour obtenir à l'équilibre un rendement réactionnel en dihydrogène de 80 % par rapport au monoxyde de carbone.

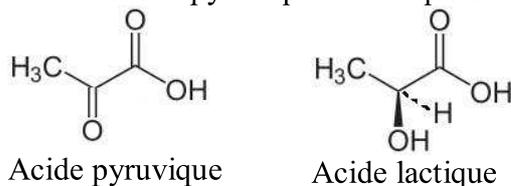
PROBLÈME 3 (20 points) Thermochimie

Si le taux de dioxygène diminue dans les muscles durant un effort intense, l'acide pyruvique (C₃H₄O₃) est réduit en acide lactique (C₃H₆O₃), composé responsable des crampes. L'acide pyruvique dans les cellules est réduit par hydrogénation directe par le NADH⁴ catalysée par une enzyme appelée « lactate déshydrogénase » :



⁴ NAD = niacinamide adénine dinucléotide

Afin de permettre une estimation très approximative de la chaleur de cette réaction (enthalpie de réaction) à partir des énergies de liaison, on supposera que la réduction du pyruvate est réalisée par le dihydrogène. Les structures des molécules d'acides pyruvique et lactique sont reprises ci-dessous.



- 1) Pondérer (équilibrer) l'équation de la réaction de réduction du pyruvate en lactate par le dihydrogène en utilisant les formules semi-développées.
- 2) A partir des énergies de liaisons ci-dessous, calculer l'enthalpie de réaction pour la réduction d'une mole d'acide pyruvique à 298 K. (détailler le calcul)

Liaison	H-H	C-H	C-C	C-O	C=O	O-H	O=O
Énergie de liaison (kJmol ⁻¹)	436	412	348	360	743	463	496

- 3) La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? (entourer la bonne réponse).

Si le calcul ci-dessus n'a pas pu être réalisé, prendre une valeur de 50 kJ/mol (signe non précisé) pour répondre au point 4) ci-dessous.

- 4) On sait qu'il faut 4,18 J pour élever de 1°C la température de 1 gramme d'eau. Quelle serait la température atteinte par un muscle initialement à 37 °C et contenant 320 grammes d'eau, dans lequel il y a réduction de $5,00 \times 10^{-3}$ mole d'acide pyruvique ? On admet que l'énergie fournie ou consommée par la réaction est totalement récupérée ou fournie sous forme de chaleur et que la quantité d'eau dans le muscle reste inchangée pendant la réaction.

PROBLÈME 4 (30 points) - Chimie Organique

L'analyse élémentaire d'une substance A (provenant d'un flacon de laboratoire qui a perdu son étiquette) révèle qu'elle contient 45,5 % en masse de carbone, 6,1 % en masse d'hydrogène et de l'oxygène.

- a) Donner la formule moléculaire, empirique (formule brute) de A, correspondant au composé de masse molaire la plus faible possible. (donner les détails du calcul)
- b) Donner la valeur de sa masse molaire, avec son unité.

Le composé A est soluble dans l'eau. En milieu aqueux acide (réaction (a)), il forme par hydrolyse, de l'acide acétique et un composé B. Par contre, lorsque ce composé A est mis en solution dans le méthanol en présence d'acide (réaction (b)), un composé C (de masse molaire plus élevée que A) et une molécule d'eau sont formés.

2. Représenter les formules semi-développée et développée de l'acide acétique.
3. Représenter les formules de structure (spatiale, topologique, stéréochimique) des 2 isomères de constitution possibles de A.
4. Quelle(s) est (sont) la(les) fonction(s) présente(s) dans la molécule A ?
5. Ecrire, au moyen des formules semi-développées d'un des isomères proposés en 3, les équations chimiques des réactions (a) et (b) ci-dessus.
6. A partir d'une des structures obtenues à la question 3, donnez une structure plausible pour les composés B et C.

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

PROBLEME 1 (25 points) Dosage, Titration acide/base - pH

- 1)
 - a. Groupes fonctionnels présents dans l'acide lactique :
alcool OH ; acide carboxylique COOH
 - b. Equation du dosage par l'hydroxyde de sodium :
$$\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH} + \text{OH}^- (\text{NaOH}) \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^- (\text{Na}^+) + \text{H}_2\text{O}$$
- 2) Courbe de titrage
 - a. point d'équivalence : point où l'acide est totalement neutralisé ; point où la quantité de matière de base ajoutée est égale à la quantité de matière d'acide présent.
Les coordonnées de ce point sont : pH = 8 à 9 ; volume de titrant : 12 mL
 - b. Détection du terme du titrage à l'aide d'un indicateur dont la zone de virage se situe dans la zone de pH du point équivalent.
- 3) Le schéma **annoté** doit indiquer : l'agitateur magnétique, le barreau aimanté, le vase conique (erlenmeyer), la burette, la sonde de pHmètre et le pHmètre.
- 4) pK_a du couple acide lactique/ion lactate : 3,9 (≈ 4) ; c'est le pH de demi-neutralisation à $V = 6$ mL.
- 5) Concentration (en mol/L et en g/L) de l'acide lactique dans l'échantillon de lait :
 $20,0 \times c_{\text{lait}} = 12 \times 5,00 \times 10^{-2}$; $c_{\text{lait}} = 3,00 \times 10^{-2}$ mol/L
 $m = M(\text{ac.lactique}) \times c_{\text{lait}} = 90,09 \times 3,00 \times 10^{-2} = 2,70$ g/L
pH de cet échantillon de lait = $\frac{1}{2} (4 - \log c_{\text{lait}}) = 2,76$
Sur le graphique : 1^{er} point de la courbe de neutralisation à pH ≈ 3
- 6) Le lait est-il consommable ? Non car conc. en g/L $> 1,50 - 1,80$ g/L
Le lait est-il caillé ? Non car conc. en g/L $< 6,00$ g/L

PROBLÈME 2 (25 points) Equilibre chimique

- 1) Equation bilan de la réaction :
$$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$

Expression de sa constante d'équilibre : $K_c = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = 1,4$ Le mélange de 1,0 mol de monoxyde de carbone et de 1,0 mol d'eau avec 1,1 mol de dioxyde de carbone et 1,8 mol de dihydrogène n'est pas à l'équilibre à cette température car $1,1 \times 1,8 / 1,0 \times 1,0 = 1,98 > 1,40$
La réaction va évoluer vers la gauche (diminution des quantités de CO_2 et H_2 , augmentation des quantités de CO et H_2O).

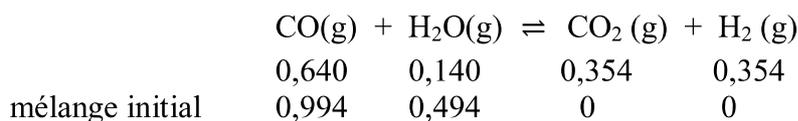
La composition du mélange à l'équilibre auquel elle conduit s'obtient en résolvant l'équation du second degré suivante :

$$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$$

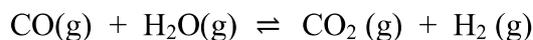
1,0 + x	1,0 + x	1,1 - x	1,8 - x
---------	---------	---------	---------

$$(1,1-x)(1,8-x) / (1,0+x)^2 = 1,4 \quad \text{d'où} \quad 0,4 x^2 + 5,7 x - 0,58 = 0$$
$$x = 0,10 ; [\text{CO}] = [\text{H}_2\text{O}] = 1,10 \text{ mol} ; [\text{CO}_2] = 1,00 ; [\text{H}_2] = 1,70 \text{ mol}$$
- 3) Il n'y a pas d'effet de la pression totale sur cet équilibre car le nombre de mole de réactifs est égal au nombre de mole de produits.
- 4) La réaction étant exothermique, une augmentation de la température déplacera l'équilibre vers les réactifs (principe de Le Chatelier).

5) Composition du mélange initial conduisant à 0,354 mol de CO₂ et de H₂O :



6) Nombre de mol d'eau à ajouter au départ à 1,0 mol de monoxyde de carbone pour obtenir à l'équilibre un rendement réactionnel en dihydrogène de 80 % par rapport au monoxyde de carbone :

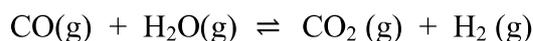


mélange final :



$$(0,80)^2 / (0,20 \times (x - 0,80)) = 1,40 \quad ; \quad x = 3,09$$

mélange initial :



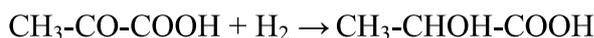
mélange final :



$$\text{Vérification : } (0,80)^2 / (0,20 \times 2,30) = 1,39 \approx K$$

PROBLÈME 3 (20 points) Thermochimie

1) Equation de la réaction de réduction de l'acide pyruvique par le dihydrogène :



2) Chaleur dégagée (enthalpie de réaction) par la réduction d'une mole d'acide pyruvique :

Liaisons rompues : 1 C = O : 743 ; 1 H - H : 436

$$\Rightarrow E_{\text{fournie}} = 743 + 436 = 1179 \text{ kJ/mol}$$

Liaisons formées : 1 C - O : 360 ; 1 O - H : 463 ; 1 C - H : 412

$$\Rightarrow E_{\text{produite}} = - (360 + 463 + 412) = -1235 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r(298 \text{ K}) = 1179 - 1235 = -56 \text{ kJ/mol}$$

La réaction est exothermique

3) Température finale du muscle :

$$Q = 5,00 \times 10^{-3} \times (56000) = 280 \text{ J}$$

$$\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}} = 280 / (4,18 \times 320) = 0,21 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{finale}} = 37 + 0,21 = 37,21 \text{ }^\circ\text{C}$$

PROBLÈME 4 (30 points) - Chimie Organique

1. a) Formule moléculaire, empirique (formule brute) de A :

$$n_{\text{C}} = 0,455 \times M / 12 = 0,03792 \times M \quad n_{\text{H}} = 0,061 \times M$$

$$n_{\text{O}} = 0,484 \times M / 16 = 0,03025 \times M$$

$$n_{\text{H}} / n_{\text{O}} = 2 \quad n_{\text{C}} / n_{\text{O}} = 1,25$$

$$\text{si } n_{\text{O}} = 2 ; n_{\text{H}} = 4 ; n_{\text{C}} = 2,5$$

$$\text{si } n_{\text{O}} = 4 ; n_{\text{H}} = 8 ; n_{\text{C}} = 5$$

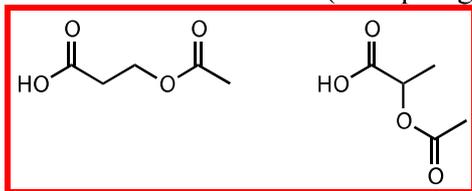
formule moléculaire : C₅H₈O₄

b) masse molaire : 132 g/mol

2. Formules semi-développée, et développée de l'acide acétique

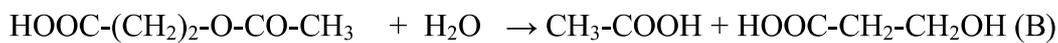


3. Formules de structure (ici topologique) des 2 isomères de constitution possibles de A :

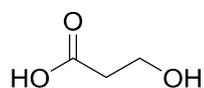


4. Fonction(s) présente(s) dans la molécule A : acide carboxylique (-COOH) et ester -OCO-CH₃

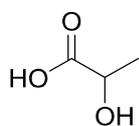
5. Equations chimiques des réactions (a) et (b) ci-dessus.



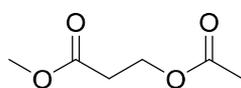
6. Structure des composés B et C :



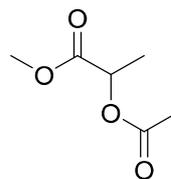
B



B'



C



C'