



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2015

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

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

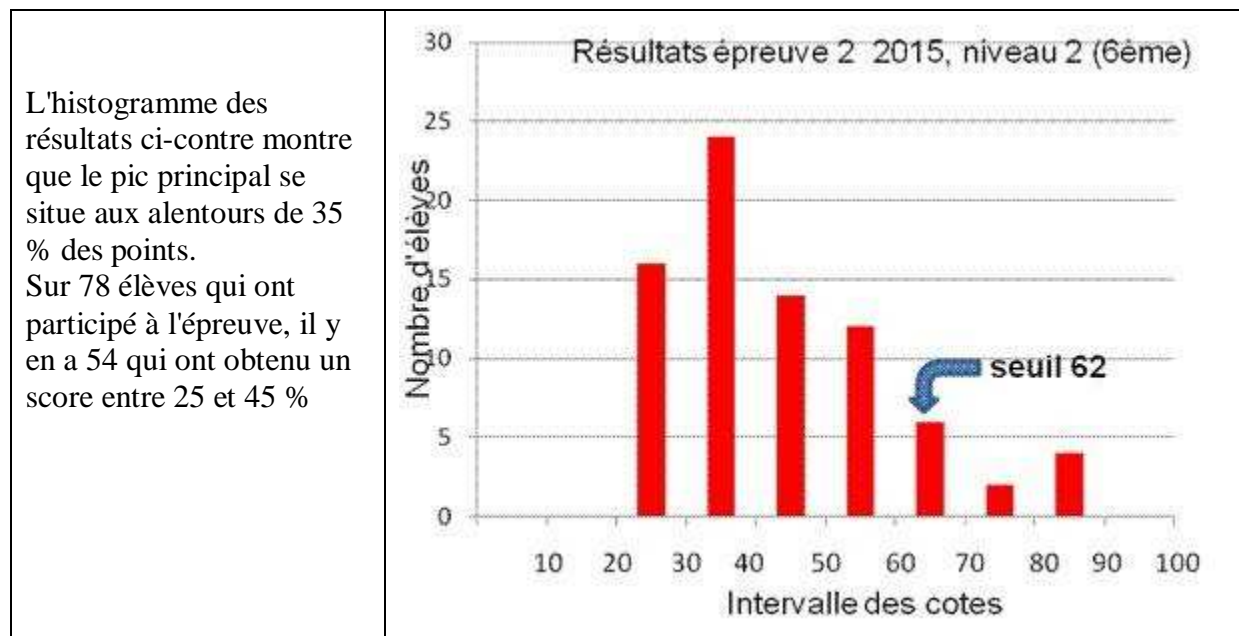
Les élèves devaient répondre à **4 problèmes** dont les matières portaient sur la chimie générale, la stœchiométrie, le titrage, les équilibres et le pH, l'oxydoréduction, la cinétique et la chimie organique (savons, saponification).

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.

78 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 complexométrique	Equilibres et pH	Cinétique	Chimie organique	
Maximum	20	25	25	30	100
Moyenne	6,19	6,28	15,38	15,58	43,27
Pourcentage	31,0	25,1	61,5	51,9	43,3

La moyenne générale obtenue par les élèves (43,3 %) est meilleure que celle de 2014 (37,9 %).



Les moyennes obtenues aux problèmes **3** (cinétique : 15,38 / 25 (soit 61,5 %)) et **4** (chimie organique : 15,58 / 30 (soit 51,9 %)) sont satisfaisantes.

La moyenne obtenue au problème **1** (titrage complexométrique : 6,19 / 20 (soit 31,0 %)) est faible. Pourtant, les équations stœchiométriques utilisées étaient simples et la résolution ne nous semblait pas poser de difficulté particulière à condition de lire attentivement les énoncés. Une partie du problème concernait un milieu tampon. Cette notion est-elle maîtrisée ?

La moyenne obtenue pour le problème 2 sur le pH est de 6,28/25 (soit 25,1 %).

Toute cette matière n'est pas encore nécessairement vue en classe dans les écoles secondaires au début janvier. Par ailleurs, le fait d'avoir utilisé CO_2 et pas H_2CO_3 semble avoir perturbé pas mal d'élèves. Ces derniers ne maîtrisent pas non plus la notion de mélange tampon, ce qui leur aurait permis d'obtenir un résultat bien meilleur.

Lauréats de l'Olympiade Nationale de Chimie 2015

Les 12 lauréats nationaux de 6^e année, qui ont obtenu 62 % ou plus, sont :

Nom	Prénom	Classement	Ecole	Professeur
SCHOONEN	Cédric	1	Ath.Com. E. Bockstael, Bxl	Hadj KADDOUR
LARDINOIS	François	2	Athénée Royal Huy	P. BILLEMONT
MARICHAL	Joachim	3	Institut Notre-Dame, Thuin	A. LIEGEOIS
QUATRESOOZ	Florian	4	Coll. C Mercier, Braine-l'Alleud	X. CLERBOIS
DELDERENNE	Julien	5	Coll. ND de Kain	M. LEROY
WILMET	Thomas	6	Athénée Royal Uccle I	M. MÉLOTTE
ROUSSEAUX	Tom	7	Institut Saint-Louis, Namur	F. VAN PACHTERBEKE
VLAEMINCK	Jean-Martin	8	C.S. Maria Assumpta, Laeken	A. ROUSSEAU
REMICHE	Benjamin	9	AR Arlon	M. BAUDOUX
NOTHOMB	Bastien	10	AR Arlon	M. BAUDOUX
DUPUY	Guillaume	11	École Europ. Bruxelles I	I. De CONINCK
GAUFRES	Rémy	12	Collège Saint-Pierre, Jette	J. HANNARD

Pendant les vacances de Pâques, ces 12 lauréats ont été invités à poursuivre à l'Université de Liège une semaine de formation. Ils ont été classés sur la base d'un examen de laboratoire et d'un examen théorique. A l'issue de ces épreuves, les deux élèves sélectionnés pour participer à la 47^{ème} IChO 2015 à Bakou, Azerbaïdjan du 20 au 29 juillet sont : Cédric SCHOONEN et Joachim MARICHAL

Félicitations à tous les participants et, en particulier, à nos représentants, ainsi qu'à l'ensemble des professeurs de l'Enseignement secondaire qui ont su motiver et révéler les aptitudes d'un public jeune pour notre discipline. Si vous voulez en savoir plus sur les olympiades de chimie, consultez les sites de l'ACLg, des olympiades nationales et de la 46^{ème} Olympiade internationale de chimie:

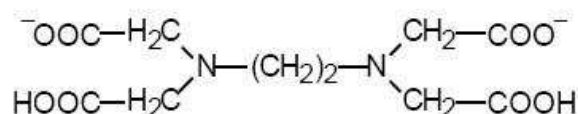
<http://www.aclg.ulg.ac.be/Olympiades.htm> ; <http://www.olympiades.be> ;
<http://www.icho2015.msu.az>

PROBLEMES

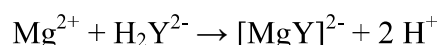
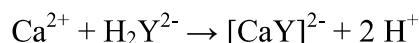
PROBLEME 1 (20 points) Dosage, Titrage complexométrique

On caractérise une eau par sa dureté. Celle-ci indique la concentration en ions alcalino-terreux, principalement Ca^{2+} et Mg^{2+} . Cette concentration peut-être exprimée en mmol/L ou en degré hydrotimétrique (ou degré français °TH) ; 1°TH correspond à une concentration de 10 mg/L de carbonate de calcium. Une eau douce a une dureté inférieure à 15°TH.

La détermination de la dureté d'une eau peut-être faite par titrage complexométrique à l'aide d'une solution d'EDTA, un agent complexant contenant 4 fonctions carboxylique et 2 fonctions amine tertiaire :



que nous symboliserons par H_2Y^{2-} (à pH = 9,5). La stœchiométrie de la réaction avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} est 1:1 soit



A pH plus basique (pH = 12), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ précipite et seuls les ions Ca^{2+} peuvent être complexés.

Le terme du titrage est détecté par le changement de coloration d'un indicateur complexométrique (le noir d'ériochrome T à pH 9,5, ou le murexide à pH 12).

- Si le volume de solution d'EDTA à 0,020 mol/L nécessaire pour atteindre le terme du titrage à pH = 9,5, d'un échantillon de 100 mL d'eau, est égal à 10 mL, quelle est la dureté de cette eau (en mmol/L et en °TH) ?
- Comment réaliser un milieu tampon à pH 9,5 ?
- Si le titrage est réalisé à pH 12 et si le volume de solution d'EDTA à 0,020 mol/L nécessaire pour atteindre le terme du titrage d'un échantillon de 100 mL d'eau, est égal à 5,0 mL, quelle est la dureté en Ca^{2+} de cette eau (en mmol/L et en °TH).
- Quelle masse (en g) de carbonate de sodium, Na_2CO_3 ("soude Solvay") faut-il ajouter à 10 L d'une eau dure dont la valeur de TH est égale à 30, pour précipiter tous les ions Ca^{2+} ? (Ecrire l'équation pondérée de la réaction de précipitation)

PROBLÈME 2 (25 points) Equilibre et pH¹

La présence des ions CO_3^{2-} , HCO_3^- et du dioxyde de carbone, CO_2 dans les fluides corporels contribue à stabiliser le pH de ces fluides en dépit de l'augmentation ou de la diminution de la concentration en ions H^+ lors des divers processus se déroulant dans le corps humain.

Les questions ci-après concernent des solutions aqueuses contenant ces différentes espèces à 25 °C.

$$K_{a1} \text{ pour } \text{CO}_2(\text{aq}) = 4,2 \times 10^{-7}$$

$$K_{a2} \text{ pour } \text{HCO}_3^- = 4,7 \times 10^{-11}$$

- Ecrire les équations équilibrées (pondérées) qui représentent les processus responsables de K_{a1} et K_{a2} et donner les expressions des constantes d'équilibre correspondantes :

¹ cfr 2001 US National Chemistry Olympiad, Part II

La concentration en CO₂ dissous dans l'eau est proportionnelle à la pression partielle du CO₂ dans l'air. Elle peut être obtenue par la relation de Henry :

$K_s = [\text{CO}_2]_{\text{aq}} / p_{\text{CO}_2} = 3,25 \times 10^{-5} \text{ (mol/L) Torr}^{-1}$ à la température ordinaire, où K_s est la constante de Henry. La pression est exprimée ici en mm Hg ou Torr.

- 2) Dans l'air non pollué, p_{CO_2} vaut en moyenne 0,25 mm Hg. Quelles sont les valeurs de la concentration en ions H⁺ et du pH d'une eau en contact avec cette atmosphère non polluée ?
- 3) A saturation, la concentration en CO₂ dissous dans l'eau vaut 0,033 mol/L à 25°C. Quelles sont les valeurs de la concentration en ions H⁺ et du pH d'une telle solution saturée ?
- 4) Quelles sont les valeurs de la concentration en ions H⁺ et du pH d'une solution contenant un mélange équimolaire de CO₂ dissous et d'ions HCO₃⁻ ?
- 5) Quelles sont les valeurs de la concentration en ions H⁺ et du pH d'une solution contenant un mélange équimolaire en ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻ ?
- 6) Quelles sont les valeurs de la concentration en ions H⁺ et du pH d'une solution contenant 0,125 mol/L d'ions CO₃²⁻ ?

Le pH normal dans le plasma sanguin est de 7,40.

- 7) Identifier les constituants qui fourniraient le meilleur milieu tampon pour fixer ce pH. Calculer le rapport des concentrations en ces constituants. Ce milieu constitue-t-il un bon mélange tampon (Justifier la réponse) ?

PROBLÈME 3 (25 points) Cinétique

L'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) est un composé de grande importance industrielle présentant de multiples applications allant du domaine industriel aux traitements capillaires et à la santé. Sa décomposition (dismutation) en dioxygène et en eau est très lente à la température ordinaire ce qui facilite son stockage. Elle peut être accélérée par addition de catalyseurs (par exemple, l'enzyme catalase, le dioxyde de manganèse, l'iodure de potassium ou le platine). La cinétique de la réaction peut être suivie par titrage du milieu réactionnel avec une solution aqueuse de permanganate de potassium ou par mesure du volume de dioxygène libéré.

Dans une expérience typique à 20°C, on obtient l'évolution suivante au cours du temps de la concentration en eau oxygénée :

t (s)	0	400	800	1200	1600	2000
[H ₂ O ₂] mol/L	2,32	1,72	1,30	0,98	0,73	0,54

- 1) Ecrire les demi-équations et l'équation globale pondérées de la réaction de décomposition :
- 2) Quelle est la valeur moyenne de la vitesse initiale de décomposition :
(Préciser les unités)
- 3) Quelle est la valeur moyenne de la vitesse de décomposition dans l'intervalle de temps 1600 s – 2000 s (Préciser les unités) :
- 4) Quel sera le volume de dioxygène dégagé après 1200 s, à 20°C, sous une pression de 1,0 atm si l'on part de 100 mL d'eau oxygénée à 2,32 mol/L ?
- 5) Représenter ces données expérimentales dans un graphique.
(Préciser les axes et les unités)

PROBLÈME 4 (30 points) - Chimie Organique

La réaction de saponification permet de transformer le mélange d'un ester de glycérol et d'une base forte en un mélange de glycérol, (propane-1,2,3-triol ou glycérine) et de savon (sel alcalin d'acide gras), d'où son nom. Elle a été expliquée en 1823 par le chimiste français Michel-Eugène Chevreul qui a démontré que les corps gras sont formés d'une combinaison entre le glycérol et des acides gras.

Au cours de cette réaction, des corps gras (graisses ou huiles) sont hydrolysés en milieu alcalin par une base, généralement de la potasse (hydroxyde de potassium, KOH) ou de la soude (hydroxyde de sodium, NaOH), à une température comprise entre 80 °C et 100 °C. La température élevée sert à accélérer la réaction de saponification, car c'est un facteur cinétique. La saponification des corps gras produit du glycérol et des carboxylates (de sodium ou de potassium) qui constituent le savon. À noter que les carboxylates de sodium produisent des savons "durs ou solides" et les carboxylates de potassium des savons "mous ou liquides".

(Pour les items 2 à 7 ci-dessous, cocher la ou les bonnes réponses)

1) Ecrire l'équation pondérée de cette réaction de saponification :

2) Une réaction de saponification est :

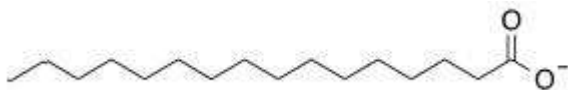
Une réaction d'estérification dans laquelle on remplace l'alcool par les ions hydroxyde OH⁻.

Une réaction d'estérification dans laquelle on remplace l'acide carboxylique par les ions hydroxyde OH⁻.

Une réaction d'hydrolyse dans laquelle on convertit l'ester en carboxylate de Na⁺ ou de K⁺.

Une réaction d'hydrolyse dans laquelle on remplace l'eau par les ions hydroxyde OH⁻.

3) Dans la molécule, combien la chaîne hydrocarbonée de cet ion contient-elle d'atomes de carbone ?



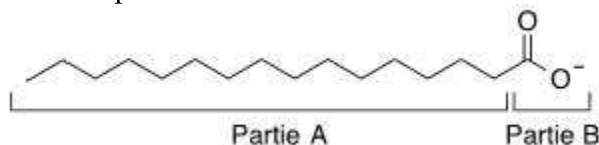
13

14

15

16

4) Dans l'ion représenté ci-après



La partie A est hydrophile.

La partie A est lipophile.

La partie B est hydrophile.

La partie B est lipophile.

La partie A attire et est attirée par les molécules organiques.

La partie A attire et est attirée par les molécules d'eau.

La partie B attire et est attirée par les molécules organiques.

La partie B attire et est attirée par les molécules d'eau

5) Un savon forme une écume (des grumeaux) en présence d'eau dure (calcaire) et pas avec de l'eau douce.

Vrai.

Faux.

6) Un savon est plus efficace dans une eau acide.

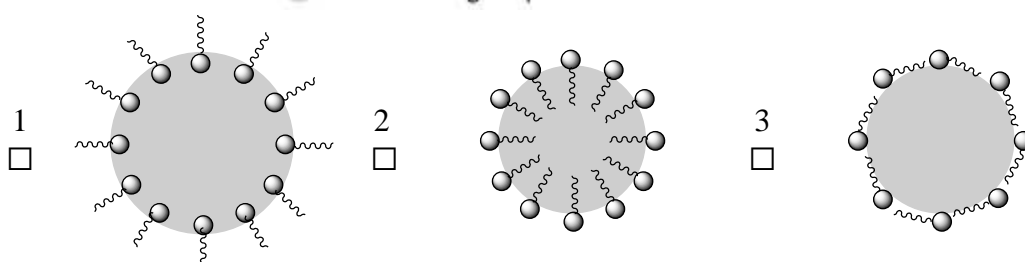
Vrai.

Faux.

7)

8) La façon correcte de représenter la manière dont les molécules de savon (ions carboxylates) s'accrochent à une salissure de type organique est :

● Salissure organique ~~~~~ Partie A ● Partie B



9) On fait réagir une masse $m = 100,0$ g d'un triester gras du glycérol dont la masse molaire est $M = 807,5$ g.mol⁻¹ avec une base. L'ion carboxylate obtenu a une masse molaire $M = 255,5$ g.mol⁻¹. Quelle est la masse maximale de **savon solide** que l'on peut obtenir à partir de cette expérience ?

REPONSES

PROBLEME 1 (20 points) Dosage, Titrage complexométrique

a) Calcul de la dureté de l'eau.

Compte tenu de la stœchiométrie 1:1 de la réaction de complexation, le nombre de moles de Ca²⁺+Mg²⁺ présentes dans 100 mL d'eau vaut :

$$n = 0,020 \times 10 / 1000 \text{ soit } 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L ou } 2,0 \text{ mmol/L.}$$

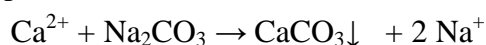
Avec une masse molaire de 100,0 g/mol pour CaCO₃, le nombre de g/L de calcaire

$$\text{vaut : } 2,0 \times 10^{-3} \times 100,0 = 0,20 \text{ g ou } 200 \text{ mg/L, soit une dureté } ^\circ\text{TH} = 20.$$

b) Pour réaliser un milieu tampon à pH 9,5, il suffit de choisir un couple acide/base dont le pK_a est proche de 9,5 (par exemple NH₄⁺/NH₃) et d'ajuster les concentrations en acide et base conjugués pour qu'elles soient équimolaires.

c) Le volume de solution d'EDTA (5,0 mL) étant 2 fois plus faible qu'au point a), la dureté en Ca²⁺ de cette eau vaut 1,0 mmol/L soit °TH=10).

d) La masse (en g) de carbonate de sodium, Na₂CO₃ ("soude Solvay") à ajouter à 10 L d'une eau dure dont la valeur de °TH est égale à 30, pour précipiter tous les ions Ca²⁺ vaut, d'après la réaction :



300 mg/L, ou 3,0 g/10 L de CaCO₃ à précipiter ce qui nécessite $3,0 \times 106 / 100 = 3,18$ g de Na₂CO₃.

PROBLÈME 2 (25 points) Equilibre et pH

- 1) Les équations équilibrées (pondérées) qui représentent les processus responsables de K_{a1} et K_{a2} et les expressions des constantes d'équilibre correspondantes sont :



- 2) Dans l'air non pollué, la concentration en CO_2 vaut, d'après la relation de Henry :

$$[\text{CO}_2] = 3,25 \times 10^{-5} \times 0,25 = 8,1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Les valeurs de la concentration en ions H^+ et du pH correspondants valent :

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a1} \times [\text{CO}_2] = 4,2 \times 10^{-7} \times 8,1 \times 10^{-6} = 3,4 \times 10^{-12}$$

$$[\text{H}^+] = 1,84 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 5,7$$

- 3) La concentration en ions H^+ et le pH d'une solution saturée en CO_2 valent :

$$[\text{H}^+]^2 = 4,2 \times 10^{-7} \times 0,033 = 1,39 \times 10^{-8}$$

$$[\text{H}^+] = 1,18 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 3,93$$

- 4) La concentration en ions H^+ et le pH d'une solution contenant un mélange équimolaire de CO_2 dissous et d'ions HCO_3^- valent :

$$[\text{H}^+] = K_{a1} = 4,2 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = \text{p}K_{a1} = 6,38 \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ zone tampon)}$$

- 5) Les valeurs de la concentration en ions H^+ et du pH d'une solution contenant un mélange équimolaire en ions HCO_3^- et CO_3^{2-} sont :

$$[\text{H}^+] = K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = \text{p}K_{a2} = 10,33$$

- 6) La concentration en ions H^+ et le pH d'une solution contenant 0,125 mol/L d'ions CO_3^{2-} sont obtenues par la relation :

$$K_{a2} = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-] = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / (10^{-14}/[\text{H}^+])$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a2} \times 10^{-14} / [\text{CO}_3^{2-}] = 4,7 \times 10^{-11} \times 10^{-14} / 0,125 = 37,6 \times 10^{-25}$$

$$[\text{H}^+] = 1,94 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \quad \text{pH} = 11,7$$

- 7) Les constituants qui fourniraient le meilleur milieu tampon pour fixer un pH de 7,40 sont : CO_2 et HCO_3^- . Le rapport de leurs concentrations à $\text{pH} = 7,4$ vaut :

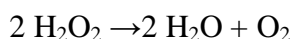
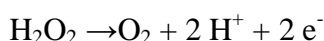
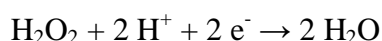
$$[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2] = K_{a1} / [\text{H}^+] = 4,2 \times 10^{-7} / 10^{-7,4} = 4,2 \times 10^{-7} / 4 \times 10^{-8} = 10,5$$

Ce milieu n'est pas un bon mélange tampon car on est trop loin du $\text{p}K_{a1}$ (plus d'une unité d'écart par rapport à $\text{p}K_{a1} = 6,38$).

NB : tous ces calculs peuvent aussi être réalisés à l'aide des formules simplifiées de calcul du pH données à la page 2 du questionnaire.

PROBLÈME 3 (25 points) Cinétique

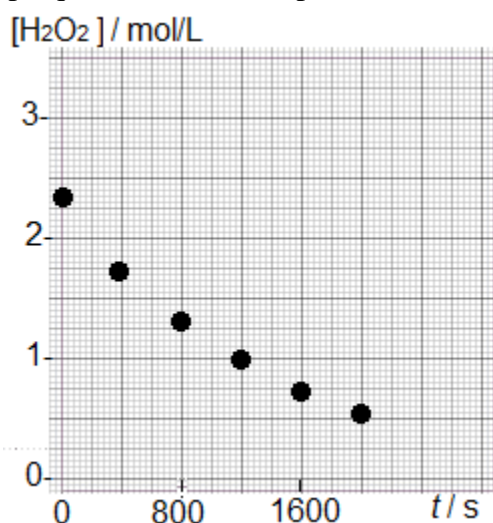
- 1) Demi-équations et équation globale pondérées de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée :



- 2) Valeur moyenne de la vitesse initiale de décomposition :

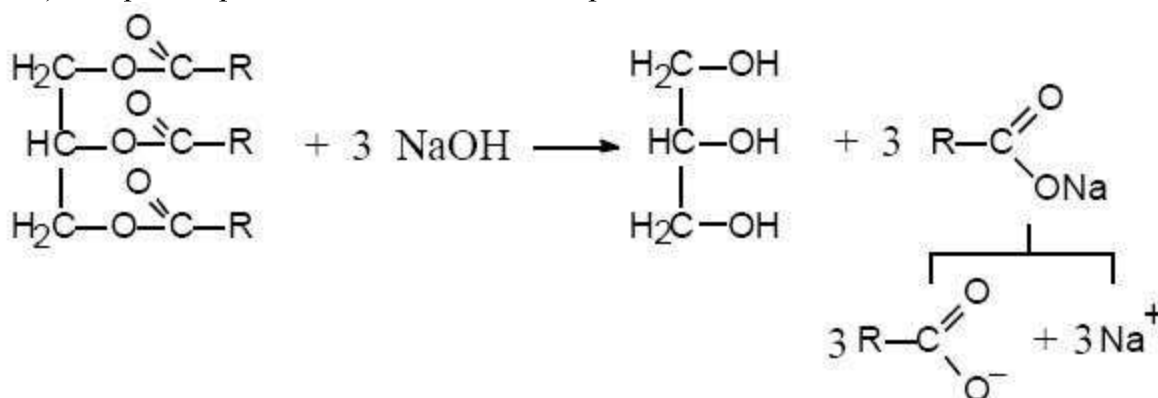
$$v_i = \Delta \text{H}_2\text{O}_2 / \Delta t = (1,72 - 2,32) / 400 = -1,5 \times 10^{-3} \text{ (mol/L) s}^{-1}$$

- 3) Valeur moyenne de la vitesse de décomposition dans l'intervalle de temps 1600 s – 2000 s :
- $$V_{1800} = (0,54 - 0,73) / 400 = - 4,75 \times 10^{-4} \text{ (mol/L) s}^{-1}$$
- 4) Volume de dioxygène dégagé après 1200 s, à 20°C, sous une pression de 1 atm à partir de 100 mL d'eau oxygénée à 2,32 mol/L :
- (2,32 – 0,98) = 1,34 mol/L de H₂O₂ décomposée, soit 0,67 mol/L de O₂ formé soit 0,067 mol de O₂ (gaz) dégagé pour 100 mL de solution initiale.
- A 20°C, sous une pression de 1 atm, le volume d'une mole de gaz parfait occupe un volume de 24,0 L. Le volume de dioxygène dégagé vaudra donc : 0,067 × 24,0 = 1,61 L.
- 5) Représentation graphique des données expérimentales :



PROBLÈME 4 (30 points) - Chimie Organique

- 1) L'équation pondérée de la réaction de saponification est



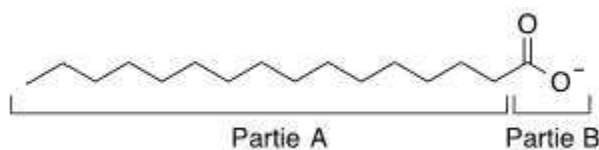
huile ou graisse
(R = C₁₅ à C₁₉)

glycérol

savon

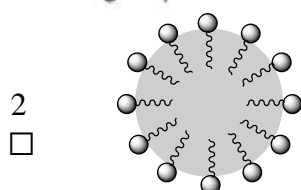
- 2) Une réaction de saponification est :
une réaction d'hydrolyse dans laquelle on convertit l'ester en carboxylate de Na⁺ ou de K⁺.
- 3) La chaîne hydrocarbonée de cet ion contient 15 atomes de carbone.

4) Dans l'on :



- La partie A est lipophile ; la partie B est hydrophile.
 - La partie A attire et est attirée par les molécules organiques.
 - La partie B attire et est attirée par les molécules d'eau
- 5) Un savon forme une écume (des grumeaux) en présence d'eau dure (calcaire) et pas avec de l'eau douce : Vrai.
- 6) Un savon est plus efficace dans une eau acide : Faux.
- 7) La façon correcte de représenter la manière dont les molécules de savon (ions carboxylates) s'accrochent à une salissure de type organique est la 2.

● Salissure organique ~~~~~ Partie A ○ Partie B



- 8) Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction donnée en 1), la masse maximale de **savon solide** (sodique) que l'on peut obtenir à partir de 100,0 g de triester vaut : $3 \times 278,5 \times 100,0 / 807,5 = 103,5$ g