



## OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2017<sup>1</sup>

### 2<sup>ème</sup> épreuve - NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

R. CAHAY, S. CAUBERGH, S. DAMMICCO, L. DEMARET, R. FRANCOIS,  
 J. FURNEMONT, T. JUNGERS, G. KAISIN, V. LONNAY, A. MAREE,  
 L. MERCINY, C. MALHERBE, M. HUSQUINET-PETIT, T. ROBERT, C. WARNIER

Les élèves devaient répondre à **4 problèmes** dont les matières portaient sur les **titrages acide/base et rédox, 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.

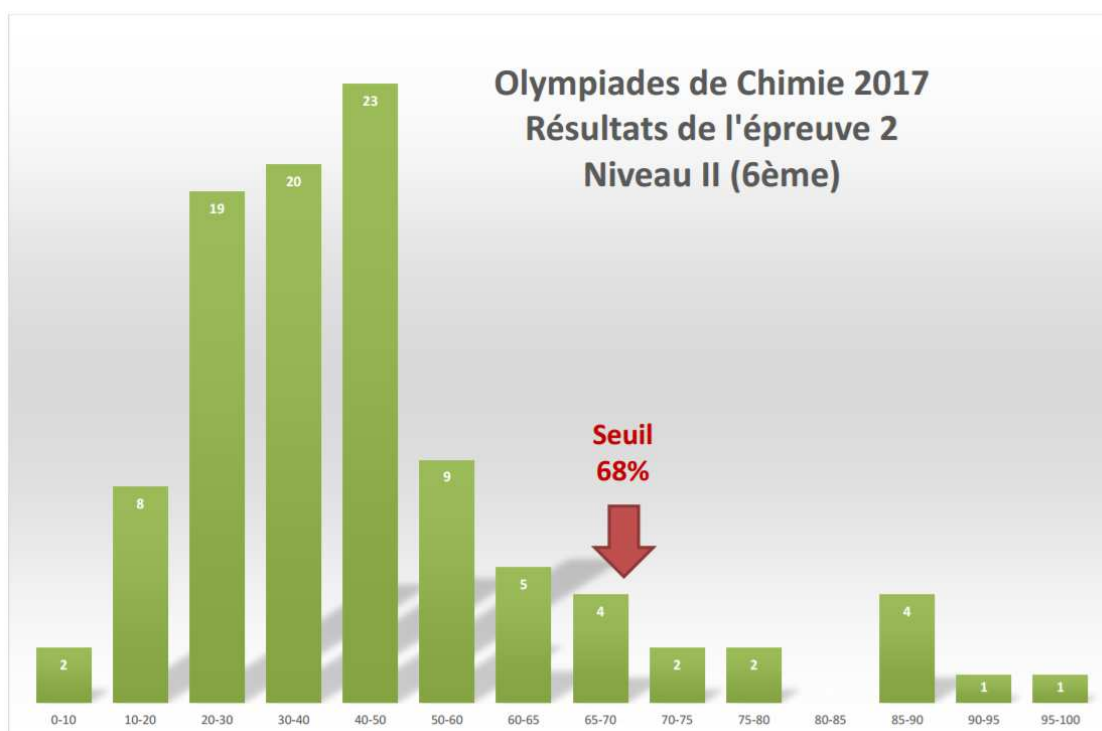
100 élèves sur les 125 inscrits ont pris part à l'épreuve et les moyennes obtenues sont reprises ci-dessous :

N° problème	1	2	3	4	TOTAL
Matière	Friandises piquantes. Combustion du saccharose, NaHCO <sub>3</sub> et acide tartrique	Lait de magnésie. Mg(OH) <sub>2</sub> , pH, titrage	La menthone. Fonctions organiques, rendement, équation	Le camu-camu. Acide ascorbique, titrage rédox	
Maximum	25	25	25	25	100
Moyenne	15,06	11,08	13,28	3,72	34,512
Pourcentage	60,2	44,3	53,1	14,9	43,1

**La moyenne générale obtenue par les élèves (43,1) est du même ordre de grandeur que celle de 2016 (45,1 %).** Dommage que très mauvaise la note pour le quatrième problème entraîne une diminution significative du résultat global.

L'histogramme des résultats ci-contre montre que les pics principaux se situent entre 25 et 45 % des points. Sur les 100 élèves qui ont participé à l'épreuve, 62 ont obtenu un score dans cette zone.

<sup>1</sup> 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 Bruxelloise ; les Universités francophones ; l'Association des Chimistes de Louvain, la Société Royale de Chimie ; le Fonds de Formation des Employés de l'Industrie Chimique - Employés ; essencia Wallonie ; essencia Bruxelles ; Prayon S.A.; UCB Pharma ; Solvay ; les Éditions De Boeck, Larcier, Tondeur ; Le Soir.



La moyenne obtenue au problème 1 (Thermochimie, gaz parfait, : 15,06 / 25 soit 60,2 %) est la meilleure.

La moyenne obtenue au problème 3 (Fonctions organique, rendement.. . 13,28 / 25, soit 53,1 %), est satisfaisante.

Par contre, la moyenne obtenue au problème 2 (solubilité, pH, titrage 13,28 /25, soit 44,3 %) est mauvaise alors que cette matière devrait être assimilée.

Que dire alors de la moyenne obtenue au problème 4 (titrage..., 3,72 / 25 soit 14,9 %) !  
L'oxydoréduction ne serait-elle pas encore vue à cette période de l'année ?

### Lauréats de l'Olympiade Nationale de Chimie 2017

**Les 13 lauréats nationaux de 6<sup>e</sup> année** sont ceux qui ont obtenu 68 % ou plus.

Niveau II - 6eme année				
Place	NOM	Prénom	Professeur	Ecole
13	CREELLE	Robbe	M. Jaoin	Collège Christ Roi Ottignies
12	ROTUEUDT	Nicolas	Mme. Brijak	Athénée Royal Charles Rogier (Liège 1)
11	NEUTTIENS	Guillaume	Mme. Joyeux	Centre Scolaire St-Benoit St-Servais (Liège)
10	THILS	Nicolas	Mme. Baudoux	Athénée Royal d'Arlon
9	COLBACK	Aurélien	Mme. Denis	Athénée Royal d'Izel
8	WILLEMOT	Nareg	Mme. Delannois	Ecole St-André (Ramegnies-Chin)
7	AUTHELET	Tom	Mme. Denis	Athénée Royal d'Izel
6	KOCUROVA	Nicole	M. Sebah	Ecole Européenne de Bruxelles III
5	MIGNOLET	Maxence	Mme. Allard	Collège St-Augustin (Gerpennes)
4	FONCK	Valentin	Mme. Baudoux	Athénée Royal d'Arlon
3	KINOSHITA	Yuri	Mme. Miroir	Collège St-Michel (Bruxelles)

2	WINANDY	Tom	Mme. Masy	Centre Scolaire St-Benoit St-Servais (Liège)
1	LAVALLEYE	Thibault	M.Goderniaux	Institut Notre Dame de Bertrix

---

Pendant les vacances de Pâques, ces 13 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 ayant eu lieu le dernier jour du stage et d'un examen théorique le 3 mai.

A l'issue de ces épreuves, les deux élèves sélectionnés pour participer à la 49<sup>ème</sup> IChO 2017 en Thaïlande à l'Université Mahidol, Nakhon Pathom du 6 au 15 juillet sont : **Lavalleye Thibault** et **Winandy Tom**.

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/Olympiades.htm> ; <http://www.olympiades.be>

---



## Problème I : Friandises piquantes

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	Total Problème I
3	4	2	2	3	6	5	25

Les friandises piquantes décrites ci-après sont des sucreries dont l'enveloppe parfumée contient aussi un mélange d'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  et d'acide tartrique (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque),  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ .

a) En considérant que tout le sucre présent est du saccharose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , écrire une équation chimique correspondant à la combustion complète du sucre.



La chaleur de combustion du saccharose est de  $-5\,644 \text{ kJ mol}^{-1}$

b) Calculer l'énergie libérée quand on brûle complètement (dans des proportions stoechiométriques) une friandise contenant 6,70 g de saccharose.

$$n(\text{saccharose}) = \frac{6,70 \text{ g}}{M(\text{saccharose})} = \frac{6,70 \text{ g}}{342,34 \text{ g.mol}^{-1}} = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \mathbf{2 \text{ pts}}$$

$$\text{Chaleur de combustion} = -5644 \times 1,96 \cdot 10^{-2} = -110,5 \text{ kJ / friandise} \quad \mathbf{2 \text{ pts}}$$

Un être humain consomme environ 2500 kilocalories par jour ;  $1 \text{ kJ} = 0,239 \text{ kcal}$ .

c) Combien de friandises doit consommer un être humain pour satisfaire ses besoins calorifiques journaliers ?

$$2500 \text{ kcal} = 10460 \text{ kJ}$$

$$\text{Nombre de friandises nécessaires} : \frac{10460 \text{ kJ}}{110,5 \text{ kJ}} = 94,6 \rightarrow 95 \text{ friandises} \quad \mathbf{2 \text{ ou } 0 \text{ pts}}$$

La friandise produit une légère sensation de pétilllement dans la bouche quand l'acide tartrique réagit avec l'hydrogénocarbonate de sodium pour produire du dioxyde de carbone.

d) Ecrire la formule semi-développée de l'acide tartrique (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque)



(Toutes les formules sont acceptées sauf la formule brute)

**2 ou 0 pts**



N° d'inscription :

e) Ecrire l'équation correspondant à la réaction entre l'acide tartrique et l'hydrogénocarbonate de sodium.



**2 pts pour structures et 1 pt pour pondération.**

(Toutes les formules sont acceptées pour les composés organiques. Les charges ne sont pas nécessaires pour le sel de sodium.)

Dans une expérience de laboratoire, on récupère le dioxyde de carbone formé à partir de la réaction précédente, à savoir  $5,6 \text{ cm}^3$  à  $0^\circ\text{C}$  et  $101325 \text{ Pa}$ .

f) Calculer les masses minimales d'acide tartrique et d'hydrogénocarbonate de sodium pour produire ce volume de dioxyde de carbone.

$$n(\text{CO}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{0,0821 \cdot 273,15} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \mathbf{2pts}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) = \frac{1}{2} n(\text{CO}_2) = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times M(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6) = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 150,1 \text{ g mol}^{-1} = 18,8 \text{ mg} \quad \mathbf{2pts}$$

$$n(\text{NaHCO}_3) = n(\text{CO}_2) \rightarrow$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times M(\text{NaHCO}_3) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \times 84,01 \text{ g mol}^{-1} = 21,0 \text{ mg} \quad \mathbf{2pts}$$

g) Il est possible d'hydrolyser le saccharose en glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) et en fructose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) avec une solution d'acide chlorhydrique (catalyseur).



Sachant que :

$$\Delta H_f^\circ (\text{fructose}) = -1265,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{glucose}) = -1273,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{saccharose}) = -2226,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(l)) = -285,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

discuter du caractère exo/endothémique de la réaction.

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \Delta H_f^\circ (\text{glucose}) + \Delta H_f^\circ (\text{fructose}) - \Delta H_f^\circ (\text{saccharose}) - \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}(l))$$

$$= -1273,3 - 1265,6 - (-2226,1) - (-285,1)$$

$$= -27,7 \text{ kJ} \rightarrow \text{Réaction exothermique.}$$

**2 pts pour l'expression de  $\Delta H^\circ_{\text{réaction}}$  et 3 pts pour la réponse finale AVEC justification du caractère exothermique.**



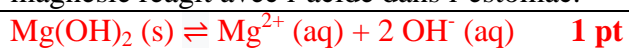
N° d'inscription :

## Problème II : Lait de magnésie

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	Total Problème II
2	5	5	4	3	3	3	25

Pour combattre l'hyperacidité gastrique, on peut ingérer du "lait de magnésie" qui est une suspension homogène d'hydroxyde de magnésium,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , dans l'eau. Le produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium,  $K_{ps}$  ou  $K_s = 1,50 \cdot 10^{-11} \text{ (mol/L)}^3$ .

a) Ecrire les équations correspondant aux équilibres chimiques mis en jeu lorsque le lait de magnésie réagit avec l'acide dans l'estomac.



b) Déterminer la concentration en ions  $\text{OH}^-$  dans une solution saturée d'hydroxyde de magnésium.

$$\begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}] &= \frac{1}{2} [\text{OH}^-] \\ \text{d'où } K_{ps} &= \frac{1}{2} [\text{OH}^-][\text{OH}^-]^2 = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]^3 \quad \mathbf{3 \text{ pts}} \\ 1,5 \cdot 10^{-11} &= \frac{1}{2} [\text{OH}^-]^3 \\ [\text{OH}^-] &= 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \quad \mathbf{2 \text{ pts}} \end{aligned}$$

c) Déterminer le pH de cette solution.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{3,11 \cdot 10^{-4}} = 3,215 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 10,5$$

**5 ou 0 pts**



N° d'inscription :

- d) Déterminer la quantité de matière de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  contenue dans 20,0 mL d'un lait de magnésie contenant 80,0 mg de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  par mL de suspension.

$$m(\text{Mg}(\text{OH})_2) \text{ dans } 20,0 \text{ mL} = 80,0 \text{ mg/mL} \times 20,0 \text{ mL} = 1600,0 \text{ mg} = 1,60 \text{ g} \quad \mathbf{2 \text{ pts}}$$

$$n(\text{Mg}(\text{OH})_2) \text{ dans } 20,0 \text{ mL} = \frac{1,60 \text{ g}}{M(\text{Mg}(\text{OH})_2)} = \frac{1,60 \text{ g}}{58,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,0274 \text{ mol} \quad \mathbf{2 \text{ pts}}$$

- e) Quel volume d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (HCl) ( $c = 2,00 \text{ mol/L}$ ) faut-il pour neutraliser 20,0 mL d'un lait de magnésie contenant 80,0 mg de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  par mL de la suspension ?

Le volume de la solution de HCl nécessaire doit contenir  $0,0274 \text{ mol} \times 2 = 0,0548 \text{ mol}$ .

$$V(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{c(\text{HCl})} = \frac{0,0548 \text{ mol}}{2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 0,0274 \text{ L} = 27,4 \text{ mL}.$$

**3 ou 0 pts**

- f) Quelle masse d'hydroxyde de magnésium contient un flacon de 250 mL de ce lait de magnésie ?

Masse d'hydroxyde de magnésium dans un flacon de 250 mL

$$= 80,0 \cdot 10^{-3} \text{ g mL}^{-1} \times 250 \text{ mL} = 20,0 \text{ g}.$$

**3 ou 0 pts**



N° d'inscription :

## Problème III : La menthone

3a	3b	3c	3d	3e	Total Problème III
2	3	3	8	9	25

La menthone est un des constituants de certaines espèces de menthe. Son odeur et sa saveur, analogues à celles de la menthe en font un arôme très utilisé dans les produits alimentaires. Elle peut être synthétisée à partir du menthol.

Nom	Menthol	Menthone
Formule empirique (brute)	$C_9H_{18}CHOH$	$C_9H_{18}CO$
Formule topologique		
Température d'ébullition	215°C	209°C
Température de fusion	43°C	-6.5°C

- a) Quelles sont les fonctions organiques présentes respectivement dans le menthol et la menthone ?

Menthol : Alcool 1 pt      Menthone : cétone 1 pt

- b) Expliquer la différence de température de fusion des deux composés sur base de leurs structures.

La molécule de menthol, contrairement à la menthone, contient une **fonction alcool** ce qui implique la présence de **liaisons hydrogène** et donc une **augmentation de la température de fusion**. Il est nécessaire d'amener plus d'énergie pour passer de l'état solide à l'état liquide.

**3 pts pour le lien entre pont H et température de fusion**

- c) L'oxydation de 15,6 g de menthol en menthone est réalisée à reflux en milieu aqueux acide avec un excès de  $MnO_4^-$  (couple oxydo-réducteur  $MnO_4^- (aq)/Mn^{2+} (aq)$ ). Une fois la



réaction terminée, la purification de la menthone est faite par extraction liquide-liquide avec du cyclohexane, un solvant organique de masse volumique  $\rho = 0,78 \text{ g dm}^{-3}$  et de température d'ébullition  $81^\circ\text{C}$ . Parmi les espèces chimiques présentes dans le ballon, seule la menthone est soluble dans le cyclohexane. Le contenu du ballon est transvasé dans une ampoule à décanter et du cyclohexane est ajouté.



N° d'inscription :

Quelle est la phase surnageante dans l'ampoule à décanter ? Justifier.

Le cyclohexane a masse volumique inférieure ( $\rho = 0,78 \text{ g dm}^{-3}$ ) à celle de l'eau ( $\rho = 1 \text{ g dm}^{-3}$ )  $\rightarrow$  phase supérieure (surnageante)

**3 ou 0 pts**

- d) Après agitation et décantation, deux phases se séparent. La phase organique est alors récoltée et évaporée pour obtenir une masse de 11,2 g de menthone.

Quel est le rendement de la réaction ?

$$n(\text{menthone}) = \frac{11,2 \text{ g}}{M(\text{menthone})} = \frac{11,2 \text{ g}}{154,18 \text{ g.mol}^{-1}} = 7,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \mathbf{3 \text{ pts}}$$

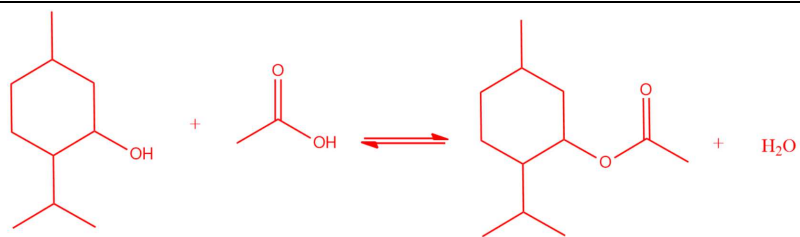
$$n(\text{menthol, théorique}) = \frac{15,60 \text{ g}}{M(\text{menthol})} = \frac{15,60 \text{ g}}{156,3 \text{ g.mol}^{-1}} = 9,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \mathbf{3 \text{ pts}}$$

$$\text{Rendement} : \frac{n \text{ obtenu de menthone}}{n \text{ de menthol de départ}} \cdot 100 = \frac{7,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{9,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} \cdot 100 = 72,7\% \quad \mathbf{2 \text{ pts}}$$

- e) En parfumerie, on utilise de l'huile essentielle de menthe poivrée dans laquelle on peut extraire un composé très odorant dérivé du menthol. Il est possible de synthétiser ce composé chimiquement à partir du menthol lui-même et d'acide acétique (ou acide éthanóique).

Ecrire l'équation (réactifs et produits) de réaction entre le menthol et l'acide acétique.

Comment s'appelle cette réaction ?



**(toutes les formules sont acceptées pour les composés organiques)**

**2 pts pour formule acide acétique**

**2 pts pour formule ester**

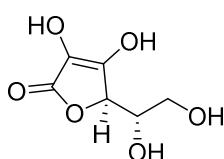
**2 pts pour H<sub>2</sub>O**

**Réaction d'estérification 3 pts**

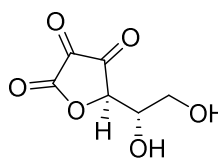
## Problème IV : Le camu-camu : trésor du Pérou

4a	4b	4c	4d	Total Problème IV
2	11	1	11	25

Le camu-camu (*Myrciariadubia*) est un arbre originaire de la forêt amazonienne et appartient à la même famille que la goyave. Son fruit, portant le même nom et régulièrement utilisé dans la cuisine péruvienne, est considéré comme « superfruit » grâce à sa forte richesse en acide ascorbique ( $C_6H_8O_6$ ), ce qui lui procure de forts pouvoirs antioxydants (protection contre le stress oxydatif) et d'autres vertus pour la santé. Outre ses propriétés acido-basiques, l'acide ascorbique forme un couple redox avec l'acide déhydroascorbique ( $C_6H_6O_6$ ).



Acide ascorbique



Acide déhydroascorbique

a) Quelle est le nom plus courant de l'acide ascorbique ?

**Vitamine C      2 ou 0 pts**

Typiquement, le jus de camu-camu contient entre 3000 et 4000 mg d'acide ascorbique pour 100 mL de liquide. Une industrie agro-alimentaire péruvienne a décidé de le commercialiser comme complément alimentaire. À des fins de standardisation, les chimistes doivent doser la teneur en acide ascorbique présent dans chaque récolte arrivée dans l'usine.

Pour doser l'acide ascorbique de la récolte de janvier 2016, ils ont pris 50 mL du jus qu'ils ont dilué avec 100 mL d'eau. Ensuite, ils ont ajouté quelques mL d'empois d'amidon (indicateur coloré). Ils ont alors ajouté au moyen d'une burette graduée une solution d' $I_2$ , S1: une coloration bleu foncé persistante est apparue après ajout de 42,0 mL de la solution d' $I_2$ .

Cette solution d' $I_2$ (S1), a été préalablement étalonnée par du thiosulfate de sodium : 3,845 g de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  ont été dissous dans 250 mL d'eau afin d'obtenir une solution S2. 41,2 mL de cette solution S2 ont été nécessaires pour titrer 5,0 mL de la solution d'iode S1.

Voici les données physico chimiques à votre disposition :

$pK_a$  (acide ascorbique) = 4,1

$E^\circ (I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$

$E^\circ (C_6H_6O_6/C_6H_8O_6) = 0,13 \text{ V}$

$E^\circ (S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$

Solubilité (acide ascorbique) = 330 g L<sup>-1</sup>



N° d'inscription :

- b) Quelle est la concentration en  $I_2$  de la solution S1 ? Ne pas oublier d'équilibrer les équations chimiques pour justifier vos calculs.

Demi-équations :  $I_2(aq) + 2 e^- = 2 I^- (aq)$   
 et  $2 S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2 e^-$   
 Equation bilan :  $I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2 I^- (aq)$  **3 pts**

$c(S_2O_3^{2-})$  dans S2 :  $\frac{m(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)}{M(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \cdot Volume} = \frac{3,845 g}{248,22 g \cdot mol^{-1} \cdot 0,25 L} = 6,20 \cdot 10^{-2} mol L^{-1}$  **4 pts**

Au PE :  $2 \cdot c(I_2) \cdot V(I_2) = c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-})$

$c(I_2) = \frac{6,2 \cdot 10^{-2} mol L^{-1} \cdot 0,0412 L}{2 \cdot 0,005 L} = 2,55 \cdot 10^{-1} mol L^{-1}$  **4 pts**

- c) Avec quelle verrerie ont-ils prélevé précisément les 50,0 mL du jus de camu-camu ?

Pipette jaugée **1 ou 0 pts**

- d) Cette récolte vérifie-t-elle les normes afin qu'elle puisse être commercialisée ? Ne pas oublier d'équilibrer les équations chimiques pour justifier vos calculs.

Demi-équations :  $I_2(aq) + 2 e^- = 2 I^- (aq)$   
 et  $C_6H_8O_6(aq) = C_6H_6O_6(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$   
 Equation bilan :  $I_2(aq) + C_6H_8O_6(aq) = C_6H_6O_6(aq) + 2 I^- (aq) + 2 H^+(aq)$  **3 pts**

Au PE :  $c(I_2) \cdot V(I_2) = c(C_6H_8O_6) \cdot V(C_6H_8O_6)$

$c(C_6H_8O_6) = \frac{0,255 \cdot 0,042}{0,050} = 0,2142 mol L^{-1}$  **4 pts**

Conc. massique dans 100mL :  $\frac{0,2295 \cdot M(C_6H_8O_6)}{10} = 3,773 g/100mL = 3773 mg/100mL$

→ Entre 3000 et 4000 donc le lot peut être commercialisé.

**4 pts (3 pour réponse numérique et 1 pour « lot commercialisable »)**