

Olympiades internationales de chimie 2026

Sujet van Helmont

Numéro du candidat :

*Les différentes parties sont indépendantes
Les données numériques utiles sont fournies en fin de sujet*

1 RÔLE DU DIOXYDE DE CARBONE DANS L'EFFET DE SERRE

Q1. Donner la configuration électronique des atomes de carbone et d'oxygène.

Q2. Déterminer, en le justifiant, si la molécule de dioxyde de carbone est polaire.

Le dioxyde de carbone fait partie de la grande famille des gaz à effet de serre. Ceux-ci contribuent au réchauffement de la Terre en absorbant les rayonnements infrarouges émis par celle-ci. L'absorption dans l'infrarouge correspond à une transition impliquant un mode de vibration qui conduit à une modification du moment dipolaire de la molécule. Les modes normaux de vibration du dioxyde de carbone sont représentés ci-dessous (les flèches représentant le mouvement des atomes). Il présente notamment des bandes d'absorption à $\sigma_1 = 2349 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$.

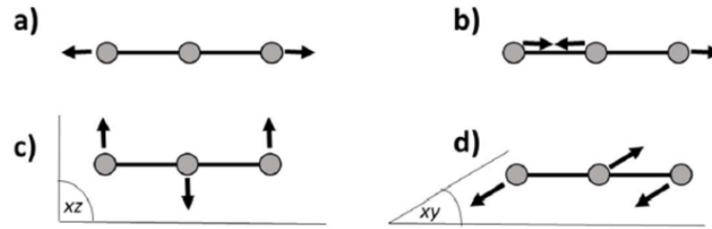


FIGURE 1 – Représentation schématique des modes normaux de vibration du dioxyde de carbone

Q3. Préciser la grandeur dont σ est le symbole ? Déterminer les longueurs d'onde auxquelles le dioxyde de carbone absorbe le plus.

Q4. En s'appuyant sur la figure 1 ci-dessus, déterminer quels modes de vibration entraînent une absorption de la molécule dans l'infrarouge. Justifier.

2 SOLUBILISATION DU DIOXYDE DE CARBONE DANS L'EAU

2.1 ÉQUILIBRES CHIMIQUES DU CO₂ DISSOUS

Le dioxyde de carbone est un acide dont la neutralisation par une base est singulièrement lente comparée à celle d'autres acides faibles. Cette particularité est mise en évidence par une expérience décrite par David Kern dans le *Journal of Chemical Education* (1960).

Expérience de Kern : On prépare deux béchers contenant chacun $V_{\text{soude}} = 70$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) à $C_{\text{soude}} = 1,0 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹ auxquels on a ajouté de la phénolphaléine.

- Dans le premier bécher, on ajoute un léger excès d'acide éthanóique : la décoloration est instantanée.
- Dans le second bécher, on ajoute $V_{\text{sat}} = 25$ mL d'une solution d'eau saturée en dioxyde de carbone sous une pression $P_{\text{CO}_2} = 1,0$ bar. La couleur rose persiste initialement, puis une décoloration lente s'opère en environ 15 secondes.

L'objectif de cette partie est de comprendre cette latence.

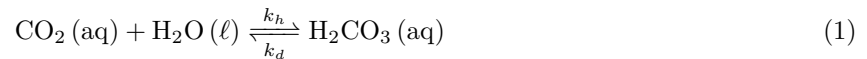
Q5. Écrire l'équation de la réaction de solubilisation du dioxyde de carbone dans l'eau.

La constante d'équilibre de solubilisation du dioxyde de carbone dans l'eau est appelée constante de HENRY (notée K_{diss}).

Q6. Exprimer, à l'équilibre, la relation entre la constante de HENRY, la concentration en CO₂ dans l'eau et la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'air, C° et P° .

Q7. Déterminer, dans la seconde expérience (second bécher), la quantité de dioxyde de carbone en solution et la comparer à celle des ions hydroxyde.

En solution aqueuse, le dioxyde de carbone existe sous deux formes. Une partie reste sous forme de $\text{CO}_2(\text{aq})$ tandis qu'une certaine fraction s'hydrate pour former l'acide carbonique $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ selon la transformation modélisée par la réaction d'équation :



On admet que l'hydratation suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au dioxyde de carbone et que la déshydratation suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à l'acide carbonique. On note K_{hyd} la constante d'équilibre de la réaction d'hydratation.

Q8. Déterminer l'expression de K_{hyd} en fonction des constantes de vitesse. Donner sa valeur numérique et commenter.

L'existence de cet équilibre d'hydratation complique l'étude de ce système. On peut définir la constante d'acidité apparente du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ (K_{a1}^{app}) en prenant en compte les deux formes de l'acide. Sinon, on peut s'intéresser uniquement à l'acide carbonique et ainsi définir la constante d'acidité réelle du couple $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ (K_{a1}).

$$K_{a1}^{app} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2])C^\circ} \quad (2)$$

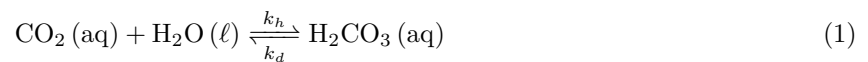
$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]C^\circ} \quad (3)$$

Q9. Établir la relation en donnant la relation entre K_{a1} en fonction de K_{a1}^{app} et K_{hyd} . Calculer la valeur de pK_{a1} . Comparer alors la force de l'acide « vrai » H_2CO_3 à celle de l'acide « apparent » CO_2, H_2O .

Q10. En se basant sur les réponses précédentes, déterminer l'espèce responsable de l'acidité du dioxyde de carbone.

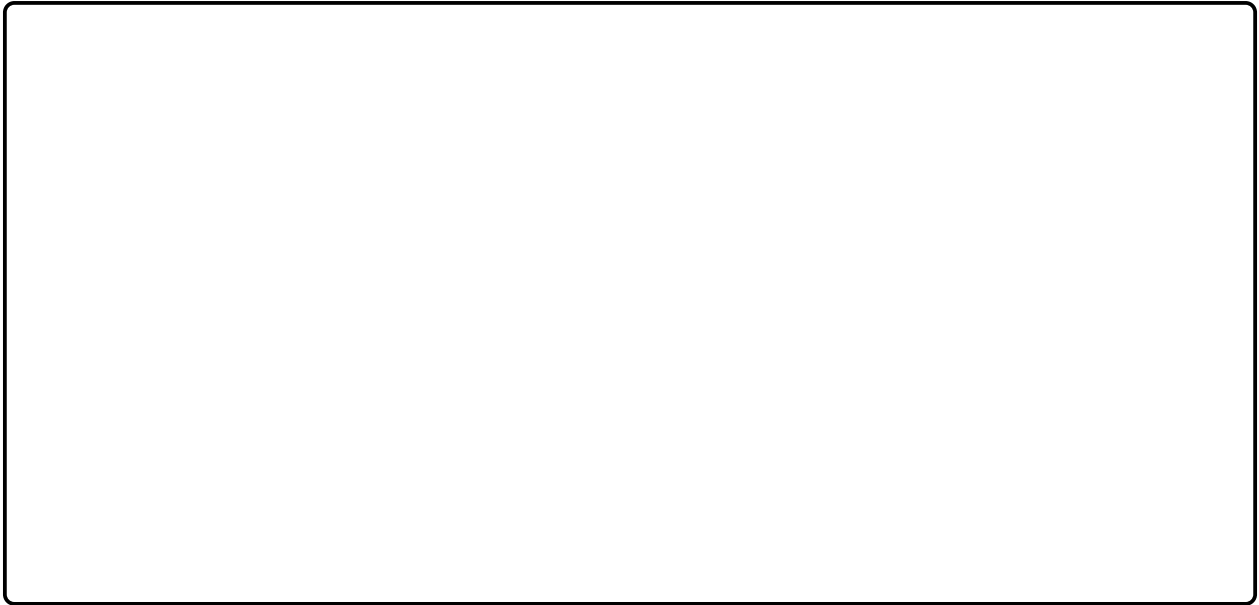
2.2 ANALYSE CINÉTIQUE DE LA DÉCOLORATION

Comme vu plus haut, la cinétique d'hydratation de l'acide carbonique peut être étudiée selon la transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :

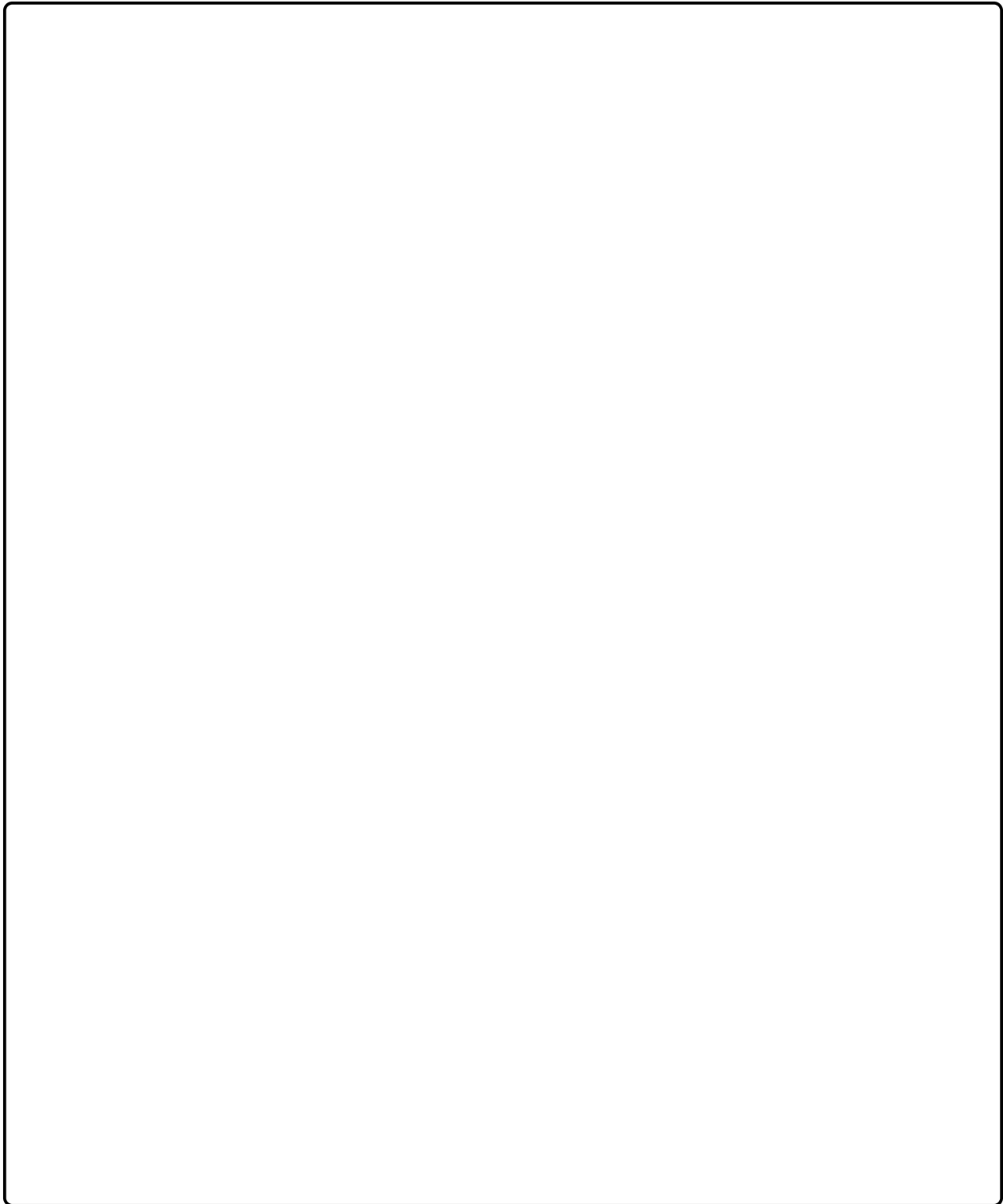


Le système que l'on étudie est composé d'une concentration totale en dioxyde de carbone et acide carbonique constante notée C_{tot} . La concentration initiale en dioxyde de carbone est notée $[CO_2]_0$

Q11. Établir l'équation différentielle vérifiée par $[\text{CO}_2]_t$ au cours du temps.



Q12. Résoudre l'équation différentielle et tracer schématiquement l'allure de l'évolution des concentrations $[\text{CO}_2]_t$ et $[\text{H}_2\text{CO}_3]_t$ au cours du temps.



Q13. Exprimer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et calculer sa valeur numérique. On rappelle que le temps de demi-réaction est défini de telle sorte que l'avancement de la réaction a atteint la moitié de sa valeur finale. Commenter.

Q14. En se référant au résultat de la **Q8**, simplifier l'équation différentielle établie à la **Q11**, la résoudre et déterminer le nouveau temps de demi-réaction. Commenter.

3 CONSÉQUENCE EXPÉRIMENTALE DE LA DISSOLUTION DU DIOXYDE DE CARBONE DANS L'EAU

On réalise le titrage d'un volume $V_a = 20,0$ mL d'acide chlorhydrique de concentration C_a par une solution d'hydroxyde de sodium (soude). La solution d'acide chlorhydrique a été prélevée avec une pipette jaugée de 20 mL (tolérance : 0,03 mL).

3.1 CAS D'UNE SOUDE FRAÎCHE

Dans un premier temps, la solution titrante est une solution d'hydroxyde de sodium fraîchement préparée de concentration $C_b = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (incertitude-type $u(C_b) = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Q15. Écrire l'équation de la réaction de titrage, calculer sa constante d'équilibre et commenter la valeur obtenue.

Q16. On obtient un volume équivalent $V_{eq} = 15,2$ mL. On admet que la principale source d'erreur concernant V_{eq} est liée à la précision de la burette utilisée (tolérance : 0,05 mL). Déterminer la valeur de C_a et l'incertitude associée.

Q17. Calculer le pH à l'équivalence. Déterminer si la phénolphtaléine est un indicateur coloré adapté pour un suivi colorimétrique de ce titrage. On s'appuyera sur l'allure de la courbe de titrage pour la justification.

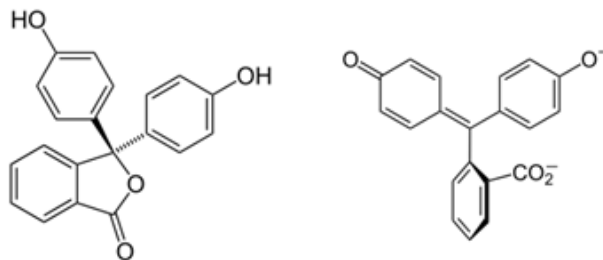


FIGURE 2 – Formes acide (gauche) et basique (droite) de la phénolphtaléine

Q18. D'après la structure des formes acide et basique de la phénolphthaléine, justifier pourquoi seule la forme basique colore la solution.

3.2 CAS D'UNE SOUDE CARBONATÉE

La soude utilisée a été laissée à l'air libre. Elle contient désormais des ions carbonate CO_3^{2-} issus de la réaction de CO_2 atmosphérique avec les ions HO^- . Ainsi, la soude carbonatée contient des ions hydroxydes à la concentration C_{oh} et des ions carbonates à la concentration C_{carb} . On utilise cette solution pour titrer le même volume $V_a = 20,0$ mL de l'acide précédent. On obtient la courbe de titrage suivante :

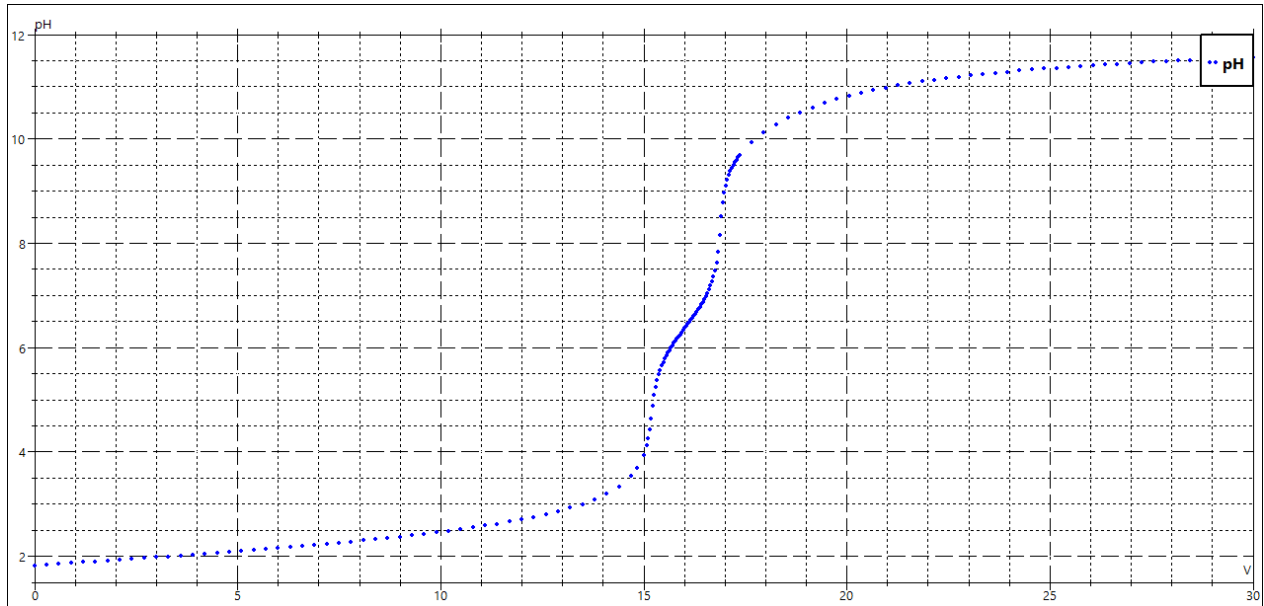


FIGURE 3 – Courbe de titrage obtenue

Q19. Attribuer les courbes aux différentes espèces carbonatées sur le diagramme de distribution ci-dessous en complétant les cases.

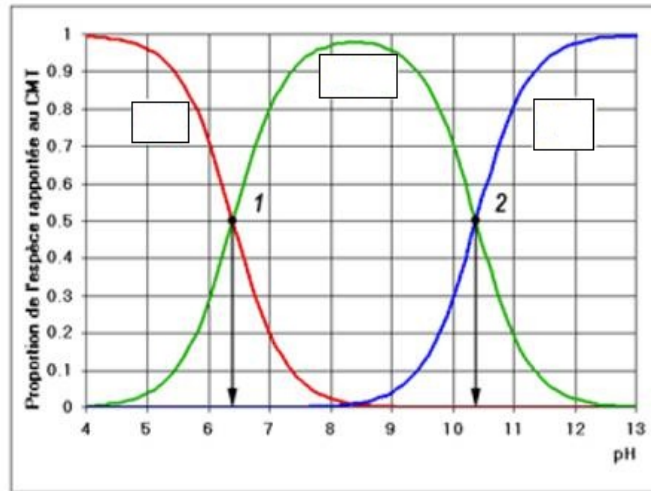


FIGURE 4 – Diagramme de distribution des espèces carbonatées

Q20. Déterminer les espèces carbonatées majoritaires à la première équivalence puis à la seconde équivalence.

Zone réservée pour la réponse à la question Q20.

Q21. Lors du titrage de l'acide chlorhydrique par la soude carbonatée, deux sauts de pH sont observés. Parmi les réactions proposées ci-dessous, identifier celles qui interviennent effectivement à chaque équivalence. On précise que deux réactions sont responsables de chaque saut de pH. On pourra s'appuyer sur le diagramme de distribution des espèces carbonatées pour justifier le choix.

Avant la première équivalence :

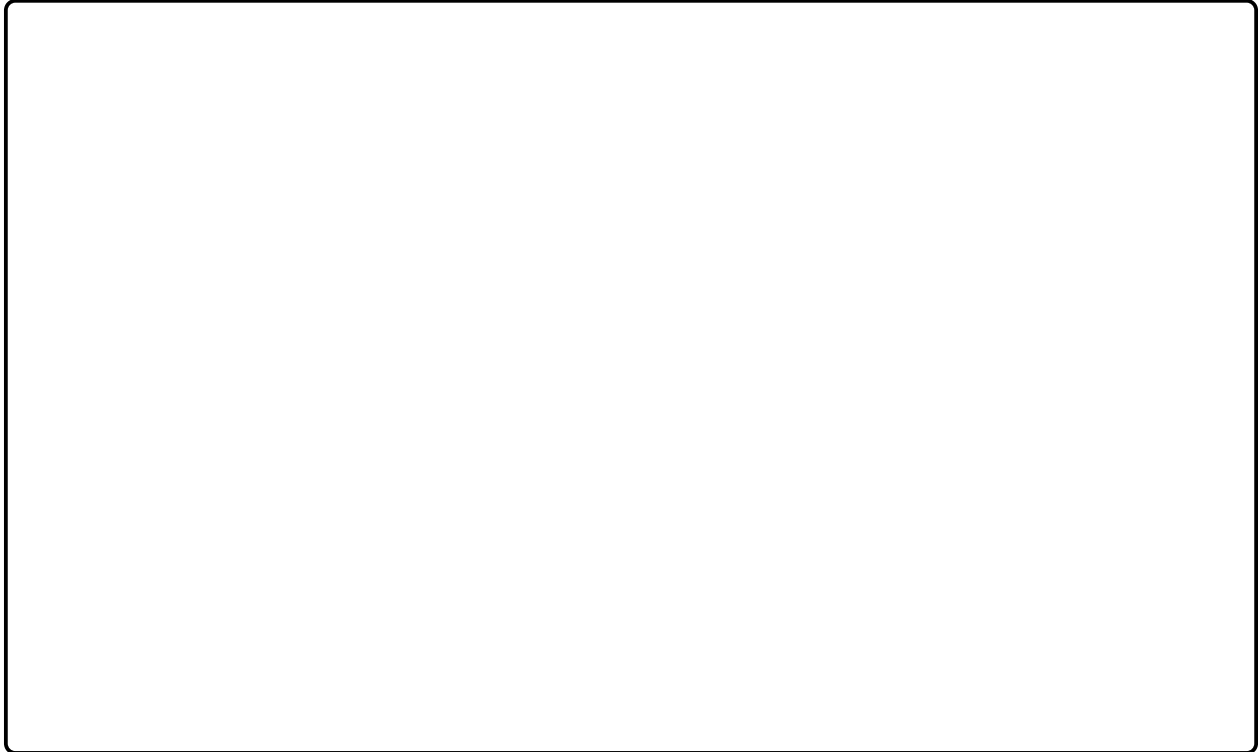
- $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Entre les deux équivalences :


- $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$
- $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

Q22. Déterminer les relations entre les différentes quantités de matière à chaque équivalence. On considérera qu'il n'y a pas de perte de dioxyde de carbone par dégagement gazeux.

Q23. Estimer graphiquement les volumes équivalents $V_{eq,1}$ et $V_{eq,2}$. En déduire les concentrations en ions hydroxyde HO^- et carbonate CO_3^{2-} dans la solution titrante respectivement notées C_{oh} et C_{carb} .



Q24. Lorsque l'expérimentateur réalise un titrage colorimétrique avec la phénolphaléine, établir si le volume équivalent trouvé sera supérieur ou inférieur au volume équivalent obtenu avec l'utilisation d'une soude fraîchement préparée. Préciser si ce résultat est cohérent avec une diminution de la concentration en ions hydroxyde lors de la carbonatation.



4 UTILISATION DU DIOXYDE DE CARBONE EN CHIMIE VERTE

Traditionnellement, la caféine était extraite des grains de café par le dichlorométhane (CH_2Cl_2). Ce solvant, bien qu'il soit très utilisé dans l'industrie comme en recherche, est très toxique. C'est pourquoi, dans une démarche de chimie verte où l'on cherche à avoir des procédés chimiques plus vertueux, on s'efforce de limiter l'utilisation de tels solvants en les remplaçant par des alternatives plus respectueuses de l'environnement. Il s'avère que l'utilisation du CO_2 en phase supercritique est de plus en plus fréquente pour réaliser l'extraction de la caféine.

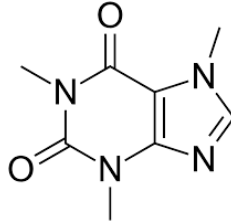


FIGURE 5 – Structure de la caféine

Q25. Définir ce qu'est un fluide supercritique.

Q26. Tracer l'allure du diagramme de phase pression-température du CO_2 et indiquer où se situe le domaine correspondant à la phase supercritique.

Q27. Établir si l'on peut prévoir la solubilité élevée de la caféine dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 puis dans le dioxyde de carbone.

Q28. Une fois l'extraction réalisée, la substance récupérée est analysée par spectroscopie IR et RMN. Attribuer au mieux les différents signaux du spectre de RMN de la caféine ainsi que les bandes de vibration aux alentours de 1600 cm^{-1} du spectre IR. On rappelle que le cycle imidazole est aromatique.

| signal | déplacement chimique (ppm) | multiplicité | intégration |
|--------|----------------------------|--------------|-------------|
| (a) | 7,527 | 1 | 1 |
| (b) | 3,999 | 1 | 3 |
| (c) | 3,574 | 1 | 3 |
| (d) | 3,395 | 1 | 3 |

TABLE 1 – Signaux du spectre RMN

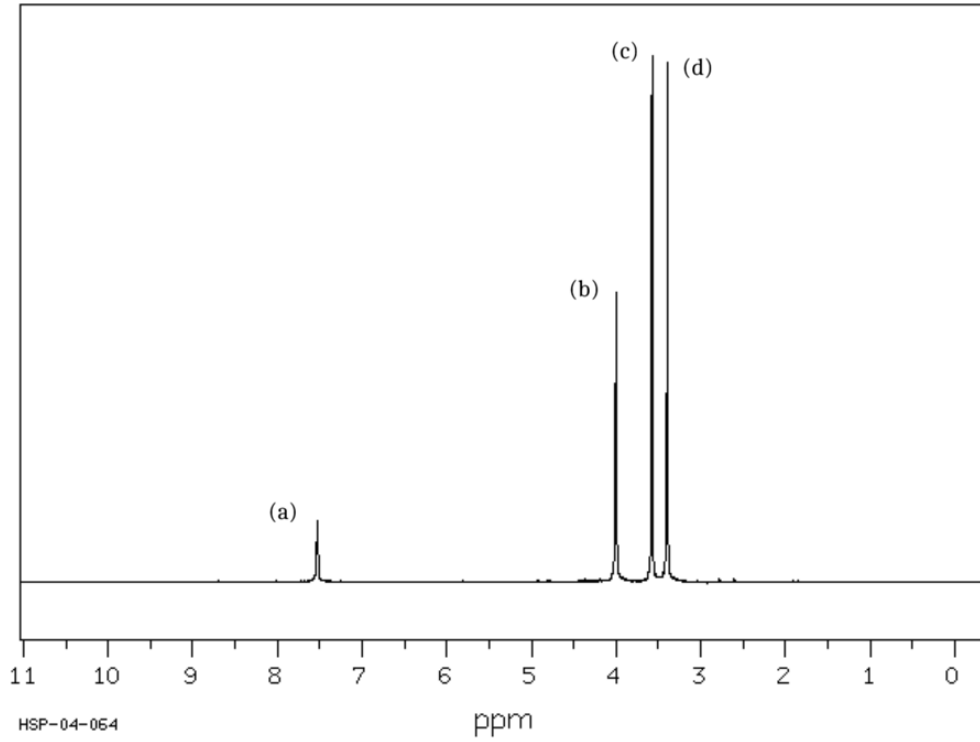


FIGURE 6 – Spectre RMN de la caféine

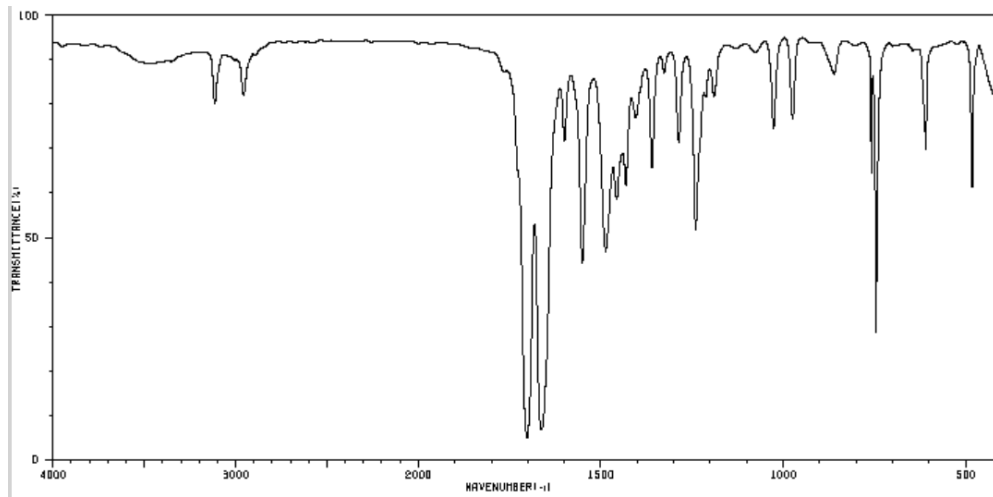


FIGURE 7 – Spectre IR de la caféine