

Avec le soutien de



Wallonie



Ostbelgien



RÉGION DE BRUXELLES-CAPITALE
BRUSSELS HOOFDSTEDELIJK GEWEST



Progress beyond



GlaxoSmithKline



LIÈGE
université



TRASIS
RADIOPHARMACY
INSTRUMENTS



essencia



DUNOD



et des Universités
Francophones et leurs
Associations de
promotions des
sciences

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023

Mercredi 25 janvier 2023

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

R. CAHAY, S. CAUBERGH, D. COIBION, S. DAMMICCO,
L. DEMARET, 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 aux réponses finales.
- 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

													13	14	15	16	17	18				
1 I a																2 VIII a						
1 H 1,01											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 Élément X Masse atomique relative A_r									
3 Li 6,94	4 Be 9,01											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95					
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											
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 à 71	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,21	83 Bi 208,98	84 Po *	85 At *	86 Rn *					
87 Fr *	88 Ra *	89 à 103	104 Rf *	105 Db *	106 Sg *	107 Bh *	108 Hs *	109 Mt *	110 Ds *	111 Rg *	112 Cn *	113 Nh *	114 Fl *	115 Mc *	116 Lv *	117 Ts *	118 Og *					
Lanthanides		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						
Actinides		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 2023
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

Problème 1 : Autour du dioxyde de carbone

(Question inspirée des Olympiades nationales du Royaume-Uni, édition 2019)

Les industries de l'alimentation et des boissons utilisent beaucoup de dioxyde de carbone. Durant l'été 2018, une pénurie mondiale a conduit les supermarchés à limiter les livraisons de produits surgelés et à rationner la bière. Cette situation est ironique compte tenu de l'augmentation documentée des niveaux de CO₂ atmosphérique.

- a) Dresser les structures de Lewis du CO et du CO₂.

- b) Calculer la différence d'état d'oxydation entre les atomes de carbone du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone.

Le chimiste anglais William Henry a étudié les équilibres lorsqu'un gaz se dissout dans un liquide. Il a proposé que la concentration d'un gaz dissous dans un liquide soit proportionnelle à la pression partielle du gaz dans la phase gazeuse. Le facteur de proportionnalité est appelé la constante de la loi de Henry. La constante de la loi de Henry pour le CO₂ est de $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$. Les canettes scellées de boissons gazeuses contiennent du CO₂ dissous. Ce CO₂ dissous est en équilibre avec une petite quantité de CO₂ gazeux dans le haut du récipient.

- c) La pression partielle du CO₂ dans une canette de 250 cm³ de boisson gazeuse est de 3,0 atm à 25 °C. Quelle est la concentration de CO₂ dans la boisson gazeuse ?



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

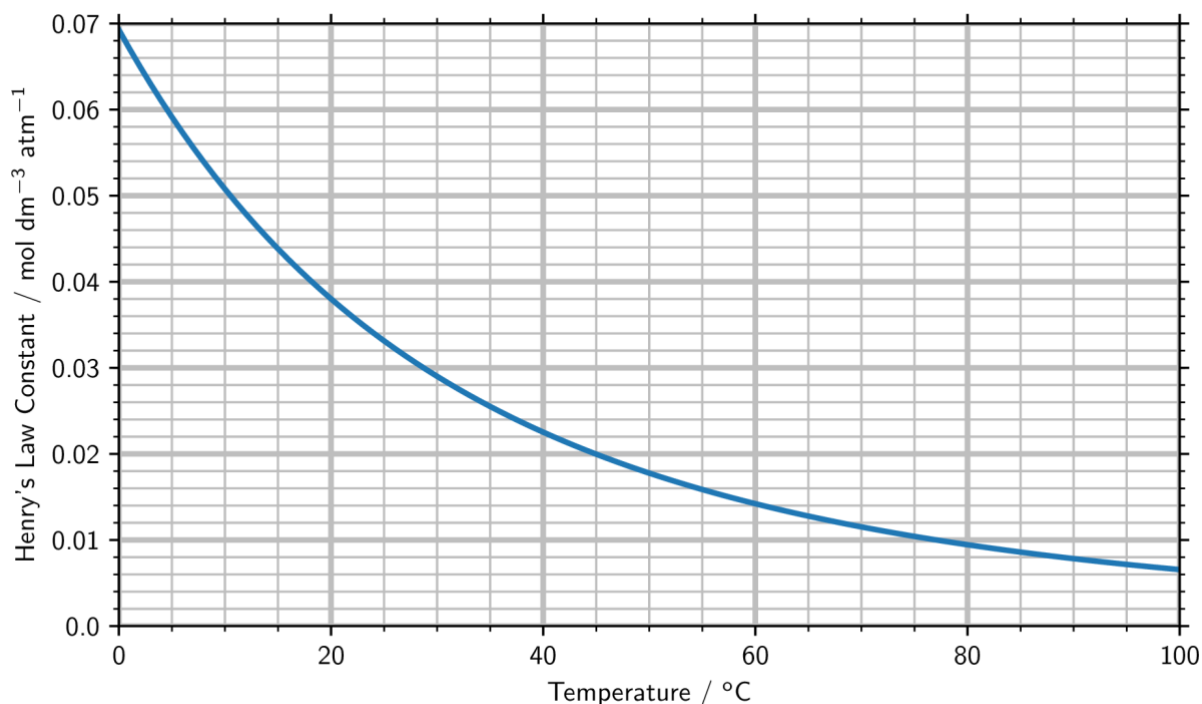
d) Quelle masse de CO_2 est dissoute dans une canette de 250 cm^3 de boisson gazeuse ?

e) Si la canette ne contenait que la masse de CO_2 calculée dans la partie (d) sous forme de gaz, calculer la pression dans la canette lorsqu'elle est stockée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

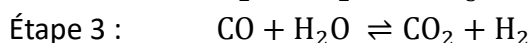
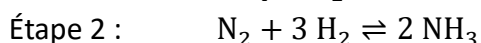
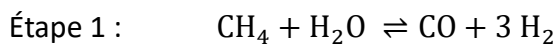
f) Dans quelles conditions le CO_2 gazeux serait-il le plus soluble dans l'eau ? Cocher la bonne réponse.

- haute pression et basse température
- haute pression et haute température
- basse pression et basse température
- basse pression et haute température

g) La pression maximale que peut supporter une canette de boisson gazeuse est de 7 atm . À l'aide du graphique ci-dessous, déterminer la température maximale à laquelle une boîte peut être stockée en toute sécurité.



L'une des méthodes de fabrication industrielle du CO₂ est le procédé Haber-Bosch.



L'ammoniac (le produit de l'étape 2) est largement utilisé pour produire des engrais. La production d'engrais est souvent arrêtée pendant l'été. Combiné à l'augmentation de la demande de boissons gazeuses pendant l'été chaud de l'année 2018, l'arrêt de la production d'engrais a contribué à la pénurie de CO₂. Dans l'étape 3, on a laissé un mélange initial de 40 moles de CO, 20 moles de H₂ et 20 moles de CO₂ en contact avec 40 moles de vapeur atteindre l'équilibre dans un réacteur à 1100 K. A 1100 K, cette réaction a un K_p de 0,64.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

- h) Calculer le nombre de moles de chaque gaz quittant le réacteur après l'équilibrage. Les enthalpies standard de formation de $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ sont -110.5 , -393.5 et $-241.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivement.



Problème 2 : Les acides malique et maléique

(Question inspirée des Olympiades nationales de Suisse, édition 2022)

Dans les fruits mûrs tels que les pommes et les poires, l'acide majoritaire est l'acide malique, un acide diprotique, aussi produit synthétiquement et utilisé dans certains bonbons acidulés. Quand cet acide est chauffé à une température d'environ 250 °C, de l'acide maléique est formé.

La formule et l'acidité de ces composés se trouvent dans le tableau ci-dessous :

<u>Acide</u>	<u>Formule simplifiée</u>	<u>pKa 1</u>	<u>pKa 2</u>
Acide malique	HOOC-CHOH-CH ₂ -COOH	3,45	5,6
Acide maléique	HOOC-CH=CH-COOH	1,9	6,5

- a) Lequel de ces deux acides est chiral ? Dessiner sa formule squelettique et marquer le centre chiral.

- b) Dans le cas de l'acide malique, quel hydrogène est libéré en premier sous forme de H⁺ lors d'une réaction acide-base ? Justifier votre réponse.

- c) Un jus de fruits acide est titré par une base. Le pH initial du jus est de 2,3. Quelle est la concentration en acide malique dans le jus de fruits, en supposant que l'acide malique est le seul composé présent dans le jus de fruits ayant un caractère acide.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023

NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

- d) Pour déterminer précisément la quantité d'acide malique, 100 mL de jus sont titrés avec une solution de NaOH 1 mol.L^{-1} . 23 mL de cette solution sont nécessaires pour neutraliser complètement l'acide malique. Quelle est la teneur en acide malique, exprimée en g.L^{-1} , du jus de fruits ?

- e) Quelle serait l'allure de la courbe du titrage de 0.2 mol.L^{-1} d'acide malique avec une solution de NaOH 1 mol.L^{-1} ? Tracer cette courbe.
À $\text{pH} = 5,5$, quelles espèces sont présentes en solution et en quelles concentrations ?



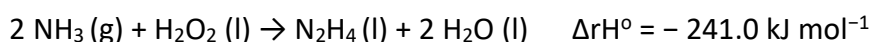
Problème 3 : Le Rover Curiosity

L'atterrissage du rover Curiosity sur Mars en août 2012 a été réalisé à l'aide de propulseurs à base d'hydrazine. L'hydrazine, N_2H_4 , est une substance très appréciée par la NASA car celle-ci ne produit pas de dioxyde de carbone.

L'hydrazine est passée sur un catalyseur approprié et elle se décompose en un mélange gazeux et chaud qui fournit une force de poussée. De l'ammoniac peut être formé en tant qu'intermédiaire lors de la décomposition.

- a) Écrire l'équation équilibrée de la réaction de décomposition de l'hydrazine en ammoniac et en diazote gazeux.

L'hydrazine peut être obtenue grâce à une réaction entre l'ammoniac et le peroxyde d'hydrogène.



- b) Déterminer l'enthalpie de décomposition de l'hydrazine. Les enthalpies standard de formation sont les suivantes :

NH_3 : - 46.1 H_2O_2 : - 187.8 H_2O : - 285.8



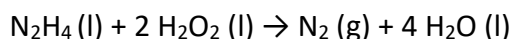
OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023

NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

Le Messerschmitt Me 163 était le premier avion de chasse à propulsion-fusée. Il fût alimenté par la réaction entre un mélange d'hydrazine et de méthanol, appelé « C-Stoff », et du peroxyde d'hydrogène, « T-Stoff ». Tout d'abord, le peroxyde d'hydrogène réagit avec l'hydrazine, selon l'équation chimique suivante.



- c) Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote et de l'oxygène dans chacune des molécules intervenant dans cette équation.

Ensuite, le peroxyde d'hydrogène oxyde le méthanol en dioxyde de carbone et en eau.

- d) Écrire une équation équilibrée pour cette réaction.

- e) Un avion de chasse peut transporter 225 litres d'hydrazine et 862 litres de méthanol. Calculer l'énergie thermique dégagée dans des conditions standard pour la combustion de cette quantité de carburant en utilisant les valeurs d'enthalpie et les densités standard ci-dessous. On suppose que l'hydrazine et le méthanol sont complètement brûlés.

$$\Delta_c H^\circ (\text{N}_2\text{H}_4) = -622.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ (\text{CH}_3\text{OH}) = -726.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Masse volumique du } \text{N}_2\text{H}_4 = 1.021 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\text{Masse volumique du } \text{CH}_3\text{OH} = 0.7918 \text{ g cm}^{-3}$$



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023

NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

L'hydrazine est souvent mélangée au tétroxyde de diazote, N_2O_4 , dans les carburants pour fusées pour former un mélange hypergolique, c'est-à-dire que les réactifs s'enflamment spontanément lorsqu'ils entrent en contact. La NASA a déjà utilisé le mélange N_2H_4 / N_2O_4 dans de nombreux véhicules spatiaux et il pourrait se retrouver dans le carburant des voitures dans le futur.

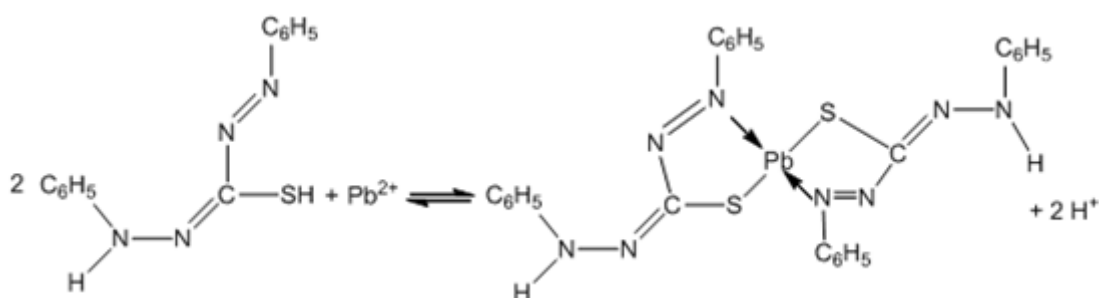
- f) Les réactions ayant lieu dans les fusées produisent des produits chimiquement stables (réaction exothermique) à l'état gazeux (qui fournissent une poussée). Quels sont les produits de réaction formés lors de la réaction entre N_2H_4 et N_2O_4 ?

- g) Un chauffage du N_2O_4 pur ne se décompose pas initialement mais forme un gaz brun. Quelle est la nature de ce gaz ?

- h) Un dérivé de l'hydrazine de formule $C_2H_8N_2$ a été utilisé dans les carburants de fusée dans les missions Apollo. Il a deux atomes d'azote qui se trouvent dans des environnements chimiques différents et deux atomes de carbone dans le même environnement chimique. Dessiner la structure de $C_2H_8N_2$.

Problème 4 : Une affaire de meurtre

La police criminelle a été appelée car un homme a été retrouvé mort chez lui dans son fauteuil. L'équipe scientifique a effectué une analyse sur le verre d'eau qui se trouvait sur la table à côté de lui et a détecté la présence de nitrate de plomb. Les enquêteurs ont alors envoyé un échantillon de sang du défunt dans un laboratoire d'analyse afin de déterminer s'il s'agissait d'une intoxication ou bien d'une mort naturelle. Puisque le sang est un mélange complexe, afin d'isoler le plomb, une séparation liquide-liquide est réalisée. La dithizone est une molécule organique qui, déprotonée en dithizonate, forme notamment un complexe orange-rouge avec le plomb. La dithizone et les complexes de dithizonates sont solubles en phase organique.



Réaction de complexation du plomb par la dithizone

Pour procéder à l'extraction liquide-liquide, 300 mg de dithizone sont dissous dans 25 mL de chloroforme ($\rho = 1,49 \text{ kg/L}$) et introduits dans une ampoule à décanter. Un jaugé J1 de 250 mL est alors préparé par dilution de 15 mL de sang prélevé à la pipette jaugée. Ensuite, 10 mL de sang dilué provenant de ce jaugé J1 sont prélevés à la pipette jaugée et ajoutés dans l'ampoule à décanter avant d'y ajouter 25 mL de tampon ammoniacal afin de déprotoner la dithizone. L'ampoule est agitée vigoureusement avant de laisser décanter les phases pendant 2 min. La phase organique est récupérée dans un jaugé J2 de 100 mL, complété par du chloroforme, CHCl_3 .

La méthode utilisée est la méthode des ajouts dosés qui consiste à analyser des solutions contenant un volume constant de l'échantillon à doser avec des quantités variables d'un étalon de concentration connue. De cette manière, en portant en graphique l'absorbance en fonction de la concentration en étalon, il est possible de tracer une régression linéaire passant par les points, dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la concentration en échantillon, exprimé en valeur négative.

Par conséquent, une solution de plomb étalon est préparée en attaquant du plomb métallique par 20 mL d'acide nitrique 6 M dans un berlin de 400 mL. Lorsque l'entièreté du plomb est en solution, le contenu du berlin est transvasé quantitativement dans un jaugé J3 de 500 mL, complété par de l'eau désionisée. L'extraction du plomb étalon par une solution chloroformique de dithizone est réalisée sur un échantillon de 20 mL provenant du jaugé J3 selon le même protocole que celui appliqué à l'échantillon. La phase organique est alors récupérée dans un jaugé J4 de 500 mL, complété par du chloroforme.



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)
SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

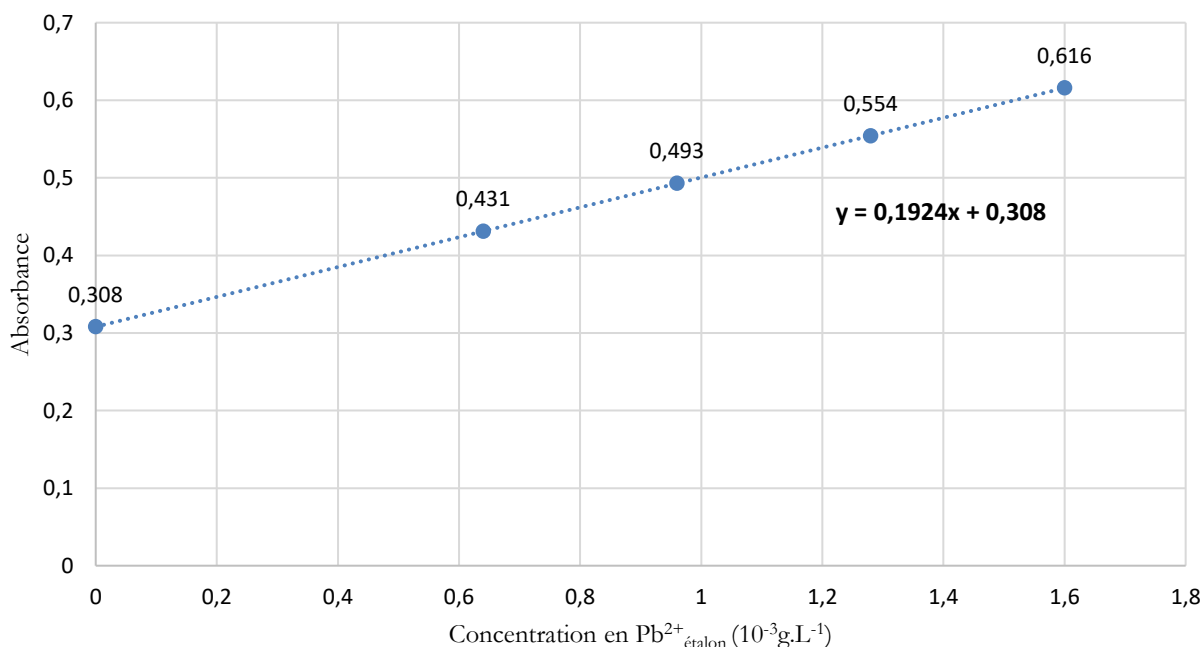
Les jaugés J5 à J9 sont préparés selon les volumes indiqués dans le tableau ci-dessous.

	J2	J4	CHCl ₃
J5	10 mL	0 mL	15 mL
J6	10 mL	4 mL	11 mL
J7	10 mL	6 mL	9 mL
J8	10 mL	8 mL	7 mL
J9	10 mL	10 mL	5 mL

Le paramètre utilisé pour doser le plomb est l'absorbance, notée A , qui est la capacité d'une solution à absorber un faisceau lumineux à une longueur d'onde précise. L'absorbance dépend de 3 paramètres : le coefficient d'extinction ($\epsilon_{i,\lambda}$, grandeur intrinsèque à la substance étudiée pour une longueur d'onde donnée), la longueur du trajet optique du laser au travers de la solution (L) et la concentration de la substance en solution ($[i]$).

$$A = \epsilon_{i,\lambda} \cdot L \cdot [i]$$

Les mesures d'absorbance ont été réalisées sur des prélèvements des 5 jaugés J5 à J9. Le graphique réalisé à partir des résultats est repris ci-dessous.





OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023

NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

- a) Calculer la masse de plomb métallique nécessaire pour préparer la solution étalon se trouvant dans le jaugé J4.

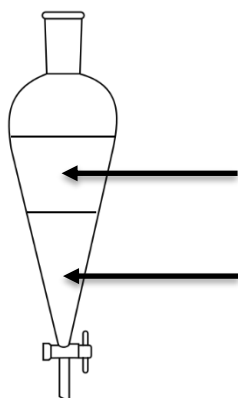
- b) La solution d'acide nitrique 6 M utilisée pour attaquer le plomb métallique a été préparée à partir d'acide nitrique concentré à 70% en masse ($\rho = 1,4 \text{ g.cm}^{-3}$). Calculer le volume d'acide nitrique 70% et d'eau nécessaire pour préparer 100 mL d'acide nitrique 6 M.

- c) Sachant que le trajet optique au travers des échantillons mesurés était de 1 cm, calculer le coefficient d'extinction (ϵ) du complexe plomb-dithizone.

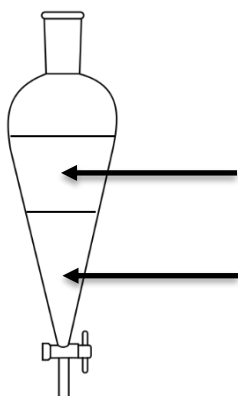
- d) Sachant que le défunt pesait 75 kg, que le corps humain contient en moyenne 5 L de sang et que la dose létale de nitrate de plomb est de 93 mg/kg, déterminer s'il s'agit d'une intoxication au nitrate de plomb ou bien d'une mort naturelle. Détailler les calculs qui vous ont permis d'arriver à cette conclusion.

- e) Indiquer à côté des ampoules à décanter où se trouve : la phase aqueuse, la phase organique, le chloroforme, le plomb (Pb^{2+}), la dithizone ou dithizonate, respectivement avant et après l'ajout du tampon ammoniacal.

Avant ajout du tampon ammoniacal



Après ajout du tampon ammoniacal



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

BROUILLON