



DEMI-FINALE : Problèmes

Chères (chers) élèves,

Nous vous félicitons pour votre participation à l'Olympiade de chimie et nous vous souhaitons plein succès dans cette deuxième épreuve ainsi que dans vos études et dans toutes vos entreprises futures. Nous vous félicitons aussi d'avoir réussi la première épreuve, ce qui vous permet, aujourd'hui, d'aborder l'épreuve "Problèmes". **Avant d'entamer cette épreuve, lisez attentivement ce qui suit.**

Vous trouverez ci-joint 4 problèmes. Les matières sur lesquelles portent ces questions sont: la chimie générale, la stœchiométrie, le pH, l'oxydoréduction et la chimie organique.

Vous disposez de **deux heures** pour répondre. Vous pouvez utiliser une calculatrice non programmable, mais vous ne devez être en possession d'aucun document personnel.

Indiquez votre nom et votre lycée au début de **chaque** question. 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 considération pour l'évaluation. Détachez les deux premières feuilles et conservez-les.

À l'issue de l'évaluation de cette deuxième épreuve, les 12 meilleurs élèves seront invités à participer à une dernière épreuve (pratique), qui aura lieu le **samedi 24 avril 2021 aux laboratoires de l'université de Luxembourg (site Limpertsberg)**. Cette épreuve finale sélectionnera les quatre lauréats de l'Olympiade nationale de chimie, qui formeront en même temps l'équipe luxembourgeoise pour la 53nd IChO, qui sera organisée par le Japon, du 24 juillet au 2 août 2021. Plus d'infos sur <http://icho.olympiades.lu/>.

Les résultats de cette deuxième épreuve seront pris en compte pour le classement des quatre finalistes !!!

En vous souhaitant bon travail, nous vous prions de croire en nos meilleurs sentiments.
Les organisateurs de l'Olympiade de Chimie

Détachez cette feuille et conservez-la pour info.



Constantes Utiles

(Détachez cette feuille si nécessaire)



TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 I a												18 VIII a																								
H 1		masse atomique relative A_r										élément																								
Li 3		nombre atomique Z										He 2																								
Be 4		3 III b		4 IV b		5 V b		6 VI b		7 VII b		8 VIII b		9 I b		10 II b		13 III a		14 IV a		15 V a		16 VI a		17 VII a										
6,94	9,01																	10,81	12,01	14,01	16,00	19,00	20,18	B	C	N	O	F	Ne							
22,99	24,31																	26,98	28,09	30,97	32,07	35,45	39,95	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
39,10	40,08	44,96	47,88	50,94	52,00	54,94	55,85	58,93	58,69	63,55	65,39	69,72	72,61	74,92	78,96	79,90	83,80	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
85,47	87,62	88,91	91,22	92,91	95,94		101,07	102,91	106,42	107,87	112,41	114,82	118,71	121,75	127,60	126,90	131,29	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
132,91	137,33	(1)	174,97	178,49	180,95	183,9	186,21	190,21	192,22	195,08	196,97	200,59	204,38	207,21	208,98			Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po*	At*	Rn*	
87	88	(2)	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	Fr*	Ra*	Lr*	Rf*	Db*	Sg*	Bh*	Hs*	Mt*	Ds*	Rg*	Cn*	Nh*	Fl*	Mc*	Lv*	Ts*	Og*

1) Lanthanides	138,92	140,12	140,91	144,24		150,36	151,97	157,25	158,93	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04	La	Ce	Pr	Nd	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70															
2) Actinides		232,04	231,04	238,03											Ac*	Th	Pa	U	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es*	Fm*	Md*	No*	
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102															

* Eléments n'ayant pas de nucléide (isotope) de durée suffisamment longue et n'ayant donc pas une composition terrestre caractéristique.

Constantes

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$1 F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,21 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Volume d'une mole d'un gaz idéal à 273 K et 101 325 Pa : $22,4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Formules simplifiées de pH :

Acide fort	Acide faible	Base forte	Base faible
$pH = -\log c_{acide}$	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c_{acide})$	$pH = 14 + \log c_{base}$	$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \log c_{base})$

Mélange tampon : $pH = pK_a + \log \frac{c_{base}}{c_{acide}}$

A 25 °C : $K_w = K_{H_2O} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$





NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème I : Test SARS-CoV2

1a	1b	1c	Total Problème I
4	6	4	14

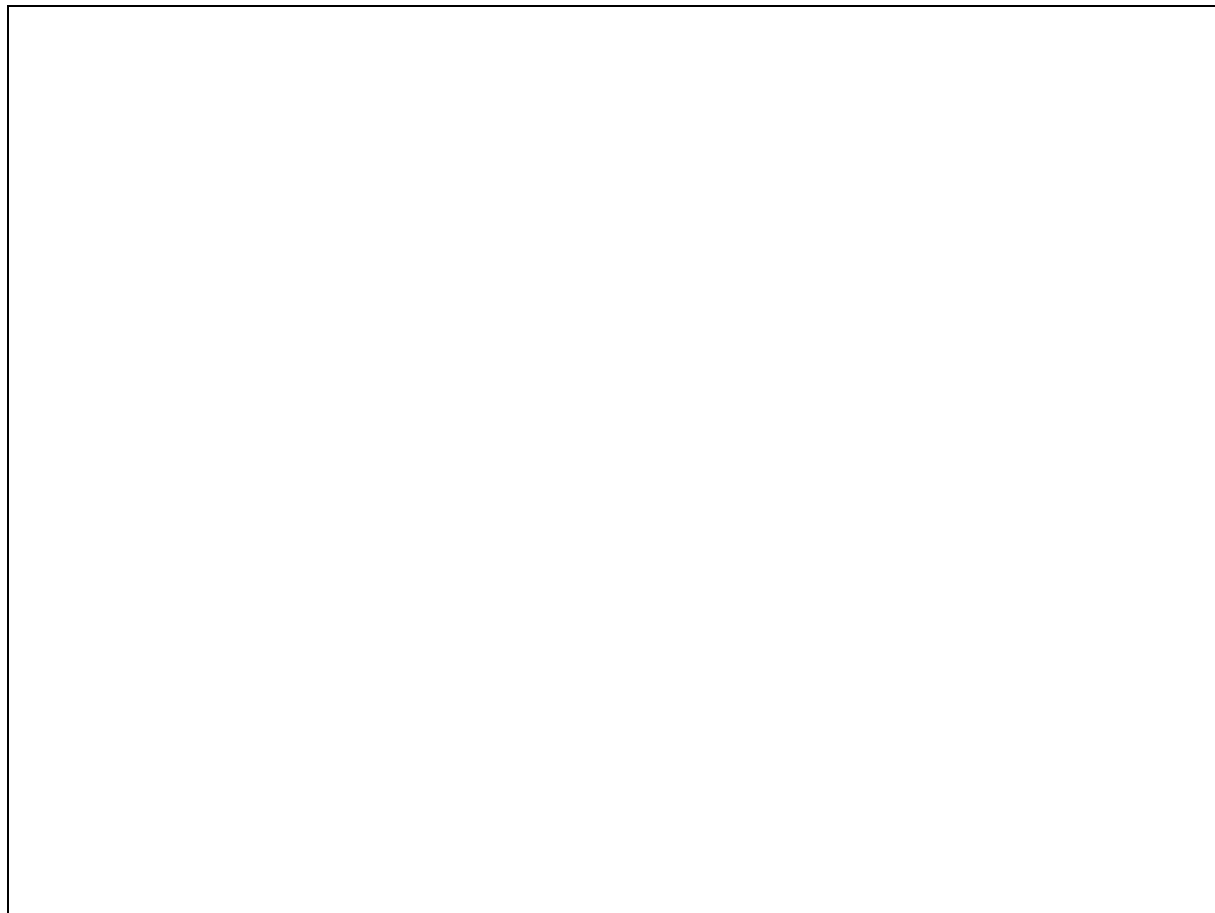
Le thiocyanate de guanidinium ($C_2H_6N_4S$), aussi appelé GITC, est un réactif utilisé pour dénaturer les protéines présentes dans le virus SARS-CoV2 et permettre la détection de son ARN par PCR (réaction d'amplification en chaîne par polymérase). Le GITC peut être obtenu par 2 réactions chimiques successives.

La première consiste à produire du thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) en faisant barboter (action de faire passer un gaz dans un liquide) du disulfure de carbone gazeux dans une solution d'ammoniaque (NH_3 en solution aqueuse). Ensuite, le thiocyanate d'ammonium, isolé sous forme solide par évaporation de l'eau, est converti en thiocyanate de guanidinium par calcination à basse température sous atmosphère inerte ». Une odeur caractéristique due au dégagement de sulfure d'hydrogène gazeux est détectable lors de ces 2 étapes.

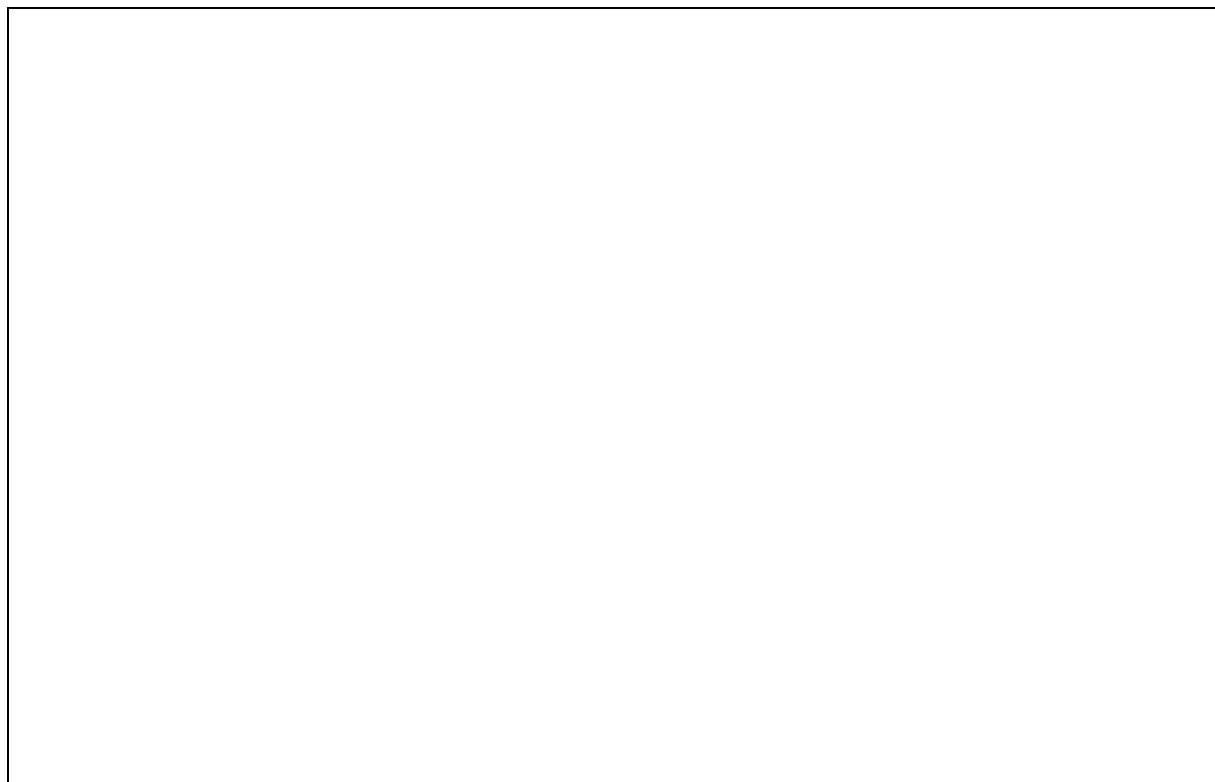
a) Écrivez les équations équilibrées pour les 2 réactions décrites ci-dessus.

b) Sachant que la masse du creuset contenant le thiocyanate de guanidinium après calcination est de 32,2441 g et que la masse du creuset vide est de 30,1763 g, en considérant une réaction complète, calculez la concentration de la solution d'ammoniaque utilisée pour produire le thiocyanate d'ammonium, sachant que le volume de la solution aqueuse de départ est de 100 mL. Calculez également le volume minimal, en litres, de disulfure de carbone nécessaire à faire barboter dans cette solution pour produire le NH_4SCN , sous pression atmosphérique et à 25 °C.





- c) La solution d'ammoniaque est préparée par dilution d'une solution d'ammoniaque concentrée à 32% en masse de NH_3 ($\rho = 880 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Déterminez le volume de solution d'ammoniaque concentrée qu'il faut prélever pour préparer ces 100 mL de solution diluée. *Si vous n'avez pas réussi à déterminer la concentration de la solution diluée d'ammoniaque au point (b), considérez qu'elle est de $0,8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.*





NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème II : Carbure de calcium

2a	2b	2c	2d	2e	2f	Total Problème II
2	2	2	4	8	3	21

Le carbure de calcium CaC_2 est un solide grisâtre, utilisé dans la production de l'éthyne. Le carbure de calcium est produit par la réaction de l'oxyde de calcium avec du carbone, formant du carbure de calcium et du monoxyde de carbone.

- a) Dresser l'équation chimique pour la formation du carbure de calcium partant de l'oxyde de calcium.

- b) Représenter la structure de Lewis de l'ion carbure C_2^{2-} .

Le chimiste allemand Friedrich Wöhler (1800 – 1882) a découvert, que le carbure de calcium réagit avec l'eau, formant de l'éthyne (C_2H_2) et de l'hydroxyde de calcium. A l'époque, l'éthyne était brûlé dans les lampes des mineurs et dans les phares des premiers véhicules motorisés.

- c) Ecrire l'équation chimique pour la formation de l'éthyne à partir du carbure de calcium.

A un échantillon impur de carbure de calcium d'une masse de 0,752 g, on ajoute 50 cm³ d'eau (en excès). Après que tout le carbure de calcium a réagi, 20 cm³ du mélange réactionnel sont prélevés et dosés avec de l'acide chlorhydrique 0,25 mol·L⁻¹. 34,60 cm³ sont nécessaires pour neutraliser l'échantillon.

- d) En supposant ici qu'aucune des impuretés présentes dans l'échantillon n'a réagi avec l'acide chlorhydrique, calculer le pourcentage en masse du carbure de calcium dans l'échantillon de départ.



On fait réagir 0,833 g du même échantillon avec un excès d'eau. L'éthyne ainsi formé est brûlé quantitativement dans un calorimètre à combustion ($c_K = 0,41 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$), contenant exactement 120 g d'eau ($c_{\text{eau}} = 4,19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

En calorimétrie, la quantité d'énergie transférée (Q) est donnée par l'équation suivante :

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Avec Q , la quantité d'énergie transférée
 m , la masse de matière échauffée ou refroidie
 c , la capacité calorifique (ou thermique)
 ΔT , la variation de température du corps chauffé ou refroidi

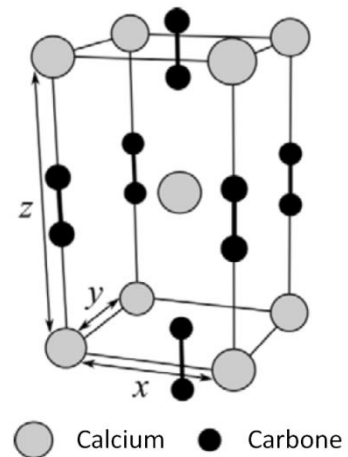
- e) Calculer la température finale du système, sachant que le calorimètre ainsi que l'eau avaient une température initiale de 20,3 °C. L'énergie de combustion de l'éthyne est de $\Delta_c H_m^0(\text{C}_2\text{H}_2) = -1255,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.





Le diagramme ci-contre représente la maille élémentaire du carbure de calcium. Le calcium est positionné aux sommets et au centre de la maille élémentaire. Pour une maille élémentaire,

- les atomes situés aux sommets de la maille sont communs à 8 mailles (ils comptent pour $1/8$) ;
- les atomes situés sur une face de la maille sont communs à 2 mailles (ils comptent pour $1/2$) ;
- les atomes situés sur les arêtes de la maille sont communs à 4 mailles (ils comptent pour $1/4$).



- f) En considérant le nombre de fractions d'atomes contenus dans une maille élémentaire, indiquer les nombres d'atomes de calcium et de carbone contenus dans une maille élémentaire.





NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème III : L'ammoniac

3a	3b	3c	Total Problème III
2	10	5	17

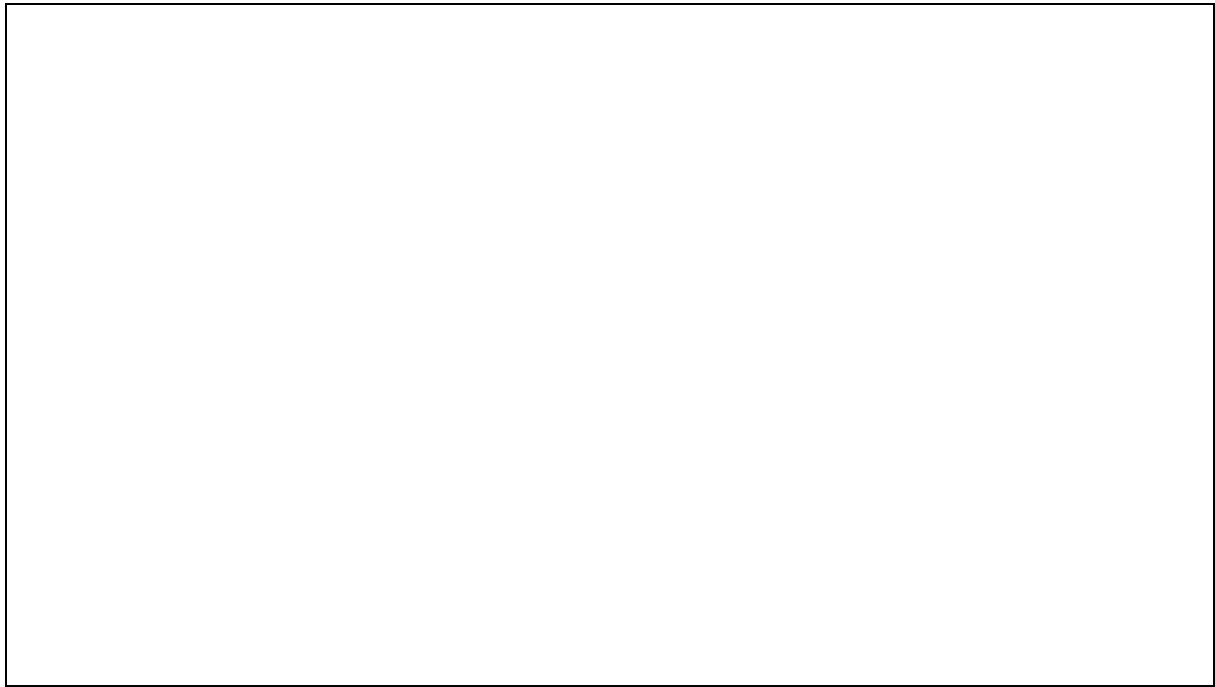
La synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch, qui consiste en l'hydrogénation du diazote gazeux atmosphérique en présence d'un catalyseur, est d'une telle importance qu'il consomme annuellement 1,4% de l'énergie mondialement produite.

- a) Donnez l'équation décrivant l'équilibre à la base de la synthèse de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch.

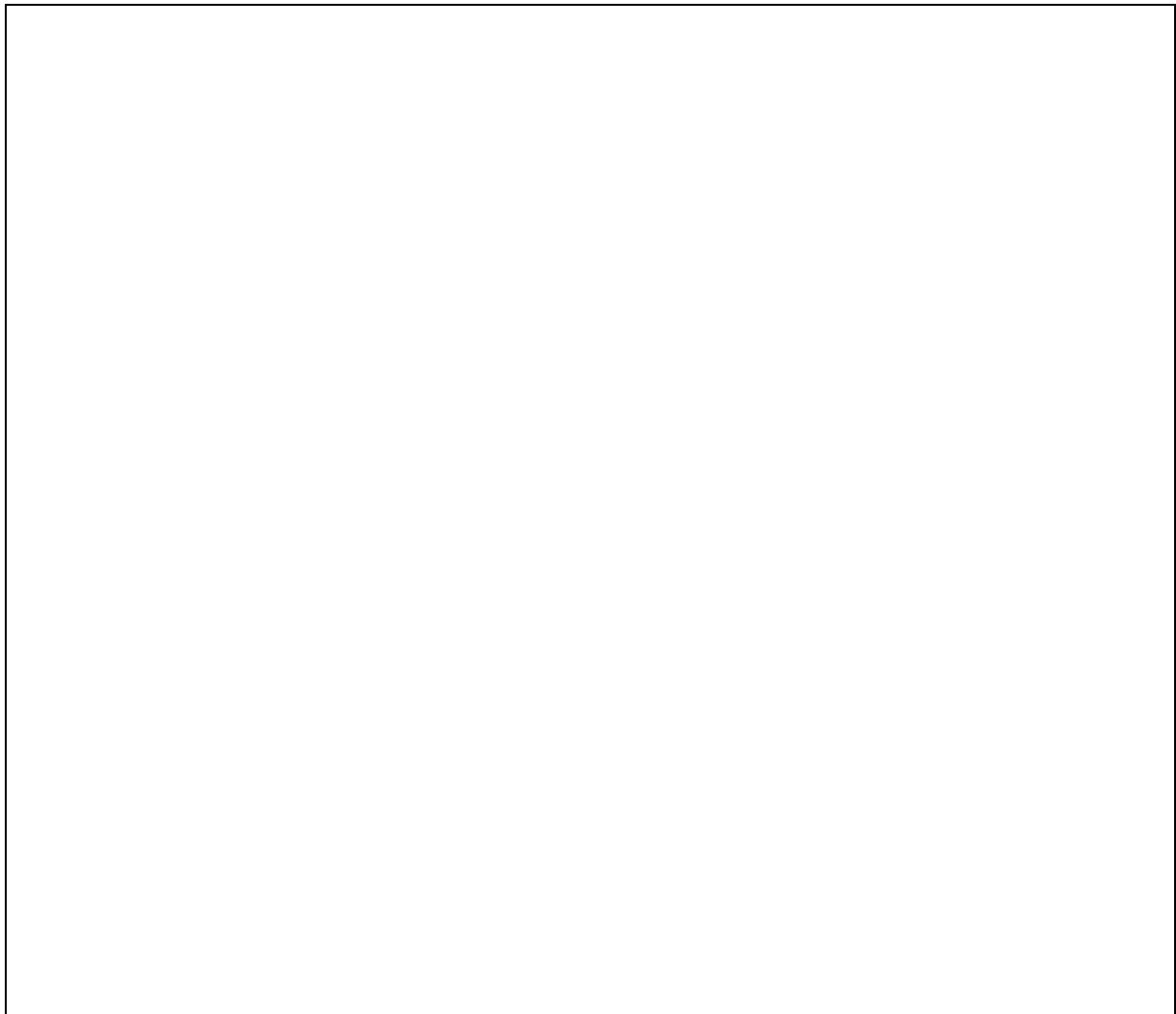
Les passionnés d'aquariophilie doivent aussi se soucier de la production d'ammoniac qui, dissous dans l'eau d'un aquarium, est une substance toxique pour les poissons. En effet, la dénitrification des excréments organiques produit des ions ammonium qui, à des pH trop élevés, se transforment en ammoniaque.

- b) Un aquarium de 100 Litres présente un pH de 8 et une concentration totale en ammoniac et ions ammonium de 1 mg/L. Calculer la concentration en ions ammonium en admettant qu'il n'y a pas de d'interaction avec d'autres substances et que l'ammoniac est une base faible avec un pK_b de 4,75.





c) Quelle masse de chlorure d'ammonium faut-il ajouter à une solution de 500 mL d'ammoniaque 0,2 M pour obtenir un tampon de pH = 9,0 ?





NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème IV : Structure de composés organiques

4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h	4i	Total Problème IV
4	2	3	2	4	3	3	1	6	28

La formule empirique d'un composé peut être calculée à partir des proportions relatives des éléments qui constituent ce composé. Ainsi, il est possible de déterminer la formule empirique d'un composé organique inconnu à partir de l'analyse élémentaire de ce dernier.

Soit un composé organique inconnu **C1** qui contient uniquement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. L'analyse élémentaire révèle la présence de 54.5% de carbone et 9.15% d'hydrogène.

a) Déterminer la formule empirique du composé inconnu **C1**.

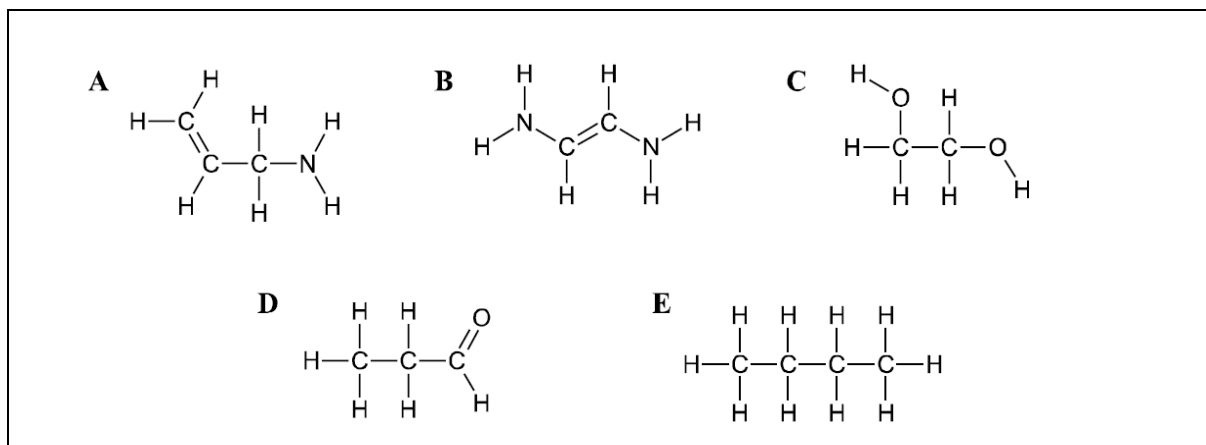
b) Dédurre la formule moléculaire du composé inconnu **C1** si sa masse moléculaire est de $88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La spectrométrie de masse, qui permet de mesurer le rapport masse sur charge (m/z) des molécules, est aujourd'hui une technique d'analyse importante dans la détermination des structures des composés organiques. Dans une version simplifiée de la spectrométrie de masse, la molécule à analyser est ionisée en lui enlevant un électron, pour former un composé chargé une fois positivement, que l'on appelle *l'ion moléculaire*. Nous admettrons dans la suite de ce problème que seuls des ions mono-chargés (charge $z = 1$) sont détectés et que dès lors le rapport m/z est égal à la masse de l'ion observé, m .



Soit un composé organique inconnu **C2** contenant uniquement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène analysé par spectrométrie de masse.

c) Parmi les structures suivantes, entoure celles dont la masse moléculaire vaut $58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

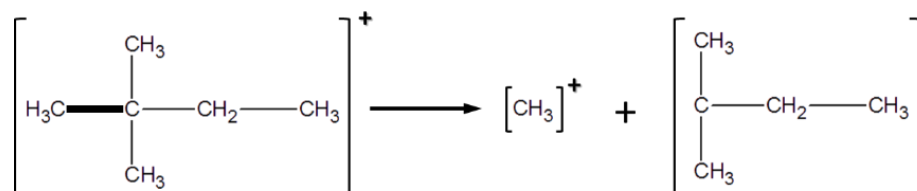


Afin de déterminer sans ambiguïté laquelle de ces structures correspond au composé **C2**, la masse de l'ion moléculaire du composé **C2** est déterminée avec plus de précision (avec plus de décimales) par spectrométrie de masse à haute résolution.

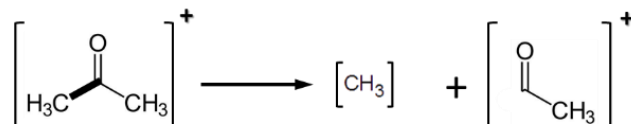
d) En considérant le tableau ci-dessous reprenant les masses atomiques relatives exactes, identifier la structure unique du composé **C2** si la masse de l'ion moléculaire est de 58.0417 unités.

Atome	Masse atomique relative (u)
^{12}C	12,0000
^{16}O	15,9949
^1H	1,0079
^{14}N	14,0031

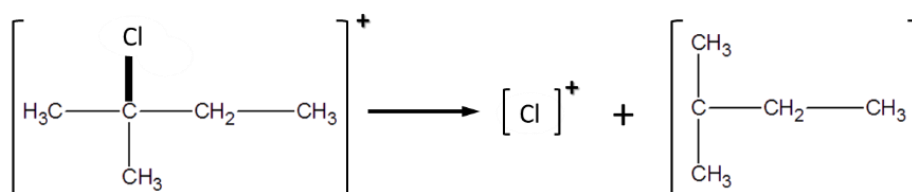
En spectrométrie de masse, si l'ion moléculaire est instable, il peut se fragmenter en molécules plus petites (chargées ou non). La fragmentation d'un ion moléculaire implique la rupture de liaisons (en général les plus faibles dans la molécule) et la formation de fragments cationiques stables. Elle est généralement prévisible comme le montre la figure ci-dessous.



Une liaison C – C à un point d'embranchement

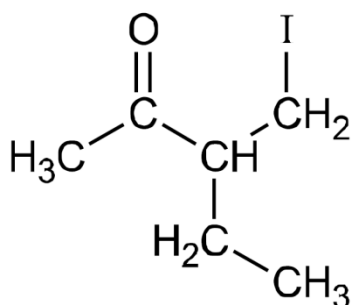


Une liaison C – C à côté d'un carbonyle



Une liaison C – X, où X est un hétéroatome (O, N, S, Cl, I)

Le composé **C3**, dont la formule semi-développée est reprise ci-dessous, a été analysé par spectrométrie de masse et plusieurs fragments ont été observés à des rapports m/z de 15, 29, 43 et 127.



- e) Sur base des fragmentations prévisibles (ci-dessus), proposer une structure (ou formule semi-développée) pour chacun des fragments ci-dessous.

$m/z=15$	$m/z=29$	$m/z=43$	$m/z=127$

Soit un autre composé organique à 4 carbones **C4** et contenant également de l'hydrogène et de l'oxygène. Son ion moléculaire est caractérisé par un rapport $m/z = 74,0729$. D'autres fragments importants ont été observés à $m/z = 15, 17$ et 57 .

- f) Proposer une formule moléculaire pour ce composé en vous servant de la table des masses atomiques relatives exactes.

g) Proposer une structure possible pour chacun des fragments

$m/z=15$	$m/z=17$	$m/z=57$

h) Proposer une formule semi-développée pour le composé **C4**.

Certains éléments existent dans la nature sous la forme d'un mélange de plusieurs isotopes en forte abondance naturelle. Le brome comporte deux isotopes abondants : ^{79}Br (49,3%) et le ^{81}Br (50,7%). Un composé contenant un atome de brome présentera deux pics d'ions moléculaires dépendant de quel isotope il contient. Un pic correspondra à l'ion moléculaire contenant le ^{79}Br et l'autre correspondra à l'ion moléculaire contenant le ^{81}Br . Les deux pics différeront de deux unités de masse m/z .

Les intensités relatives de ces deux pics correspondront à l'abondance relative de chacun des isotopes (49,3 : 50,7). Le chlore et le soufre eux aussi existent sous la forme de plusieurs isotopes. Ceux-ci sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Isotope	Abondance naturelle (%)
^{35}Cl	75,8
^{37}Cl	24,2
^{32}S	95,0
^{33}S	0,75
^{34}S	4,2

i) Pour chacun des composés ci-dessous, déterminer les valeurs de m/z attendues correspondant à l'ion moléculaire et déterminer l'intensité relative pour chaque pique.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$

m/z	Intensité relative

$\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}$

m/z	Intensité relative



Brouillon

