



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 30 avril 2022 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 54th IChO, qui sera organisée par la Chine, du 10 au 20 juillet 2022. Plus d'infos sur <https://chimie.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)

1 I a		masse atomique relative A_r										élément					18 VIII a	
1 H	2 II a	nombre atomique Z										13 III a	14 IV a	15 V a	16 VI a	17 VII a	18 VIII a	
1,01 H 1	9,01 Li 3	4,00 He 2	6,94 Li 3	9,01 Be 4	10,81 B 5	12,01 C 6	14,01 N 7	16,00 O 8	19,00 F 9	20,18 Ne 10	22,99 Na 11	24,31 Mg 12	26,98 Al 13	28,09 Si 14	30,97 P 15	32,07 S 16	35,45 Cl 17	39,95 Ar 18
39,10 K 19	40,08 Ca 20	44,96 Sc 21	47,88 Ti 22	50,94 V 23	52,00 Cr 24	54,94 Mn 25	55,85 Fe 26	58,93 Co 27	58,69 Ni 28	63,55 Cu 29	65,39 Zn 30	69,72 Ga 31	72,61 Ge 32	74,92 As 33	78,96 Se 34	79,90 Br 35	83,80 Kr 36	
85,47 Rb 37	87,62 Sr 38	88,91 Y 39	91,22 Zr 40	92,91 Nb 41	95,94 Mo 42	Tc* 43	101,07 Ru 44	102,91 Rh 45	106,42 Pd 46	107,87 Ag 47	112,41 Cd 48	114,82 In 49	118,71 Sn 50	121,75 Sb 51	127,60 Te 52	126,90 I 53	131,29 Xe 54	
132,91 Cs 55	137,33 Ba 56	(1) 57 - 70	174,97 Lu 71	178,49 Hf 72	180,95 Ta 73	183,9 W 74	186,21 Re 75	190,21 Os 76	192,22 Ir 77	195,08 Pt 78	196,97 Au 79	200,59 Hg 80	204,38 Tl 81	207,21 Pb 82	208,98 Bi 83	Po* 84	At* 85	Rn* 86
Fr* 87	Ra* 88	(2) 89 - 102	Lr* 103	Rf* 104	Db* 105	Sg* 106	Bh* 107	Hs* 108	Mt* 109	Ds* 110	Rg* 111	Cn* 112	Nh* 113	Fl* 114	Mc* 115	Lv* 116	Ts* 117	Og* 118

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

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

Constantes

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 1 \text{ F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8,21 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Volume d'une mole d'un gaz idéal à 273 K et 101325 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 : $pH = pK_a + \log \frac{c_{base}}{c_{acide}}$ à 25 °C : $K_w = K_{H_2O} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$

Thermochimie:

$\Delta_R H = Q_p + W$	$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$
$\Delta_R S = \frac{Q}{T}$	$\Delta_R G = -R \cdot T \cdot \ln K$





NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème I : Composés du phosphore

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	Total Problème I
1	2	3	5	3	1	3	18

L'acide phosphorique est couramment utilisé en chimie organique ou inorganique mais aussi dans l'industrie alimentaire. On en retrouve notamment dans tous les sodas au cola.

Comme l'acide phosphorique est un triacide, les constantes d'acidité sont les suivantes :

$$pK_{a_1} = 2,16; pK_{a_2} = 7,21; pK_{a_3} = 12,3;$$

- a) Etablir l'équation de la première protolyse de l'acide phosphorique.

- b) Calculer le pH d'une solution 0,050 M de H_3PO_4 .

- c) Calculer le pH d'une solution A contenant 13,61 g KH_2PO_4 et 17,42 g K_2HPO_4 dans 100 mL de solution.



- d) Calculer le volume de HCl 0,5 M qu'il faut ajouter à la solution A pour obtenir une solution avec un $\text{pH} = 7,12$.

L'élément phosphore est à l'origine de nombreux composés inorganiques, qui se présentent avec des structures géométriques très variables.

- e) Indiquer la structure spatiale des composés ci-dessous.

P_4	PCl_3	PCl_5



En phase gazeuse, le pentachlorure de phosphore se décompose en trichlorure de phosphore et en dichlore. Il s'agit d'un équilibre chimique et la constante d'équilibre vaut $K = 3,25$.

Pour une mole de PCl_5 : $\Delta_R H_T^0 = 72,2 \text{ kJ}$ et $\Delta_R S_T^0 = 143 \text{ J/K}$

- f) Dresser l'équation de la décomposition du pentachlorure de phosphore et indiquer les états d'agrégations par des indices.

- g) Déterminer par un calcul la température T à laquelle la décomposition a lieu spontanément.





NOM : _____

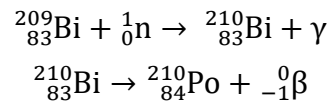
Prénom : _____

Lycée : _____

Problème II : Le polonium

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	Total Problème II
2	1	3	5	4	1	5	21

Le polonium est un élément radioactif du groupe VI, découvert en 1898 par Marie Curie. On le trouve naturellement en quantités infimes dans certains minerais, mais de nos jours, il est fabriqué essentiellement par irradiation neutronique de $^{209}_{83}\text{Bi}$. Cela produit du $^{210}_{83}\text{Bi}$, qui a une courte durée de vie et qui se désintègre en polonium par l'émission d'une particule bêta moins (un électron):



Le polonium-210 a une demi-vie de 138 jours et il se désintègre par émission d'une particule alpha (He^{2+}).

- a) Donner la configuration électronique complète du polonium.

- b) Indiquer le nucléide formé lors de la désintégration du polonium-210.

En raison de sa demi-vie très courte et de l'impédance des particules alpha qu'il émet, le polonium métallique et ses composés sont auto-échauffants ; 1 g de métal produit 141 W. Voilà la raison de son utilisation dans les unités de chauffage à radio-isotopes (radioisotope heater units, RHU) pour garder les satellites au chaud et fonctionnels dans l'espace, et aussi dans les générateurs thermiques à radio-isotopes (radioisotope thermal generators, RTG) pour produire de l'électricité. Plus récemment, le plutonium-238 a été utilisé à la place du polonium. Le ^{238}Pu a une demi-vie beaucoup plus longue mais produit moins d'énergie ($0,56 \text{ W} \cdot \text{g}^{-1}$).

- c) Quelle sera la puissance (en $\text{W} \cdot \text{g}^{-1}$) du polonium-210 après une année ?



- d) Après 5 années, la puissance de sortie du ^{238}Pu est à environ 96% de sa valeur initiale. Estimer la demi-vie du plutonium-238.

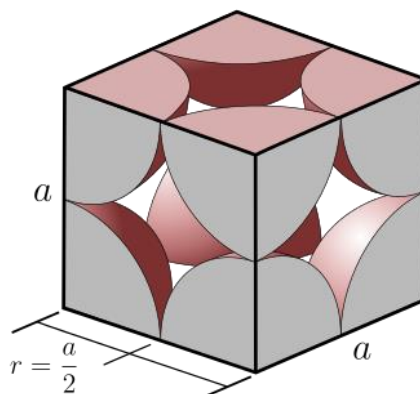
L'activité A d'une source radioactive correspond à sa vitesse de désintégration. L'activité peut être exprimée en Bq (Becquerel, dont 1 Bq correspond à 1 désintégration par seconde) ou en Ci (Curie, dont 1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq). L'activité A d'une source radioactive au moment t est donnée par :

$$A(t) = \lambda \cdot N(t)$$

Dont λ représente la constante de désintégration qui est donnée par : $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ et $N(t)$ est le nombre de particules présentes au moment t .

- e) Calculer l'activité de 1 mg de Polonium-210 en Ci.

Le polonium est unique parmi les éléments en étant le seul à avoir une structure cubique simple avec chaque atome se trouvant au coin d'un cube :



f) Déterminer le nombre d'atomes de polonium contenu dans une maille élémentaire

g) Calculer le rayon atomique du polonium-210 en picomètres, sachant que sa masse volumique est de $9,142 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.





NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème III : Spectroscopie IR et acide ascorbique

3a	3b	3c	3c	Total Problème III
5	2	2	10	19

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600 cm^{-1} . Le nombre d'onde correspond au nombre de longueurs d'onde qu'il y a dans 1cm. Ainsi, si $\lambda = 5$ microns, le nombre d'ondes vaut $1/0.0005 \text{ cm} = 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Un spectre IR représente le pourcentage de lumière infrarouge qui parvient à traverser un échantillon d'une substance organique, en fonction du nombre d'ondes de la lumière IR utilisée. Ce pourcentage est, en général, proche du maximum de 100% sauf quand la radiation est absorbée par un groupe fonctionnel. Ceci cause un pic d'absorption dans le spectre.

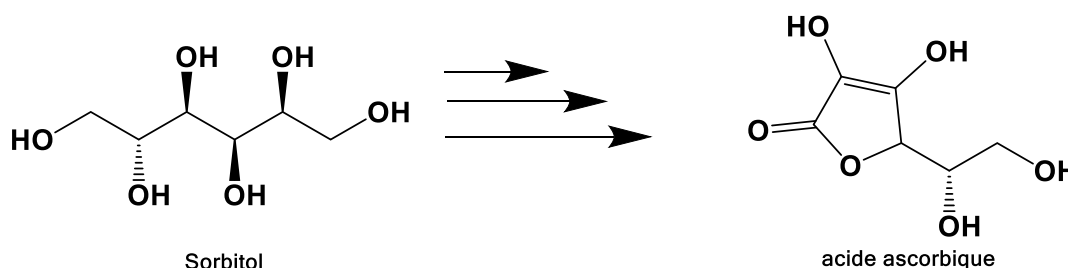
Le tableau suivant donne le nombre d'onde des bandes où certaines liaisons chimiques absorbent l'IR.

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Caractéristiques de la bande d'absorption
O – H alcool	3200 - 3700	forte, large
O – H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
C – H	2800 - 3100	forte ou moyenne
C = O	1650 - 1740	forte

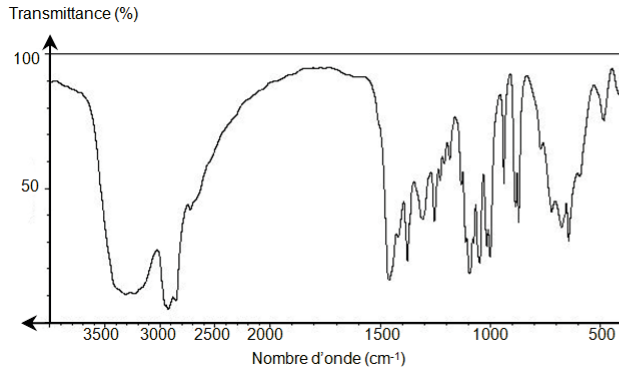
Synthèse industrielle de l'acide ascorbique

L'acide ascorbique ($M = 176 \text{ g.mol}^{-1}$) ou vitamine C est indispensable à l'homme et à de nombreuses espèces animales. Sa carence alimentaire provoque l'apparition de tuméfactions douloureuses gingivales et articulaires, de lésions osseuses et d'hémorragies, l'ensemble constituant le scorbut.

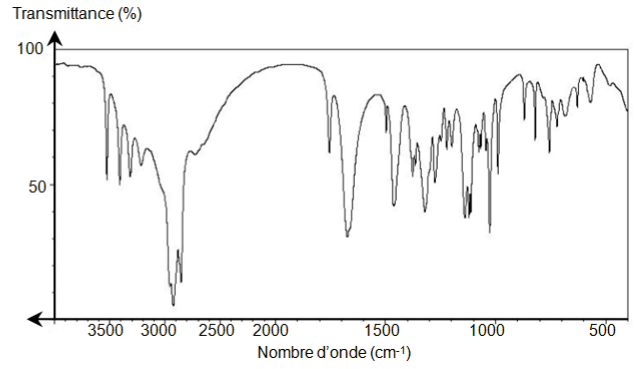
Il est synthétisé industriellement à partir du sorbitol. La synthèse selon le procédé Reichstein se déroule en plusieurs étapes ; un schéma réactionnel simplifié est décrit ci-dessous.



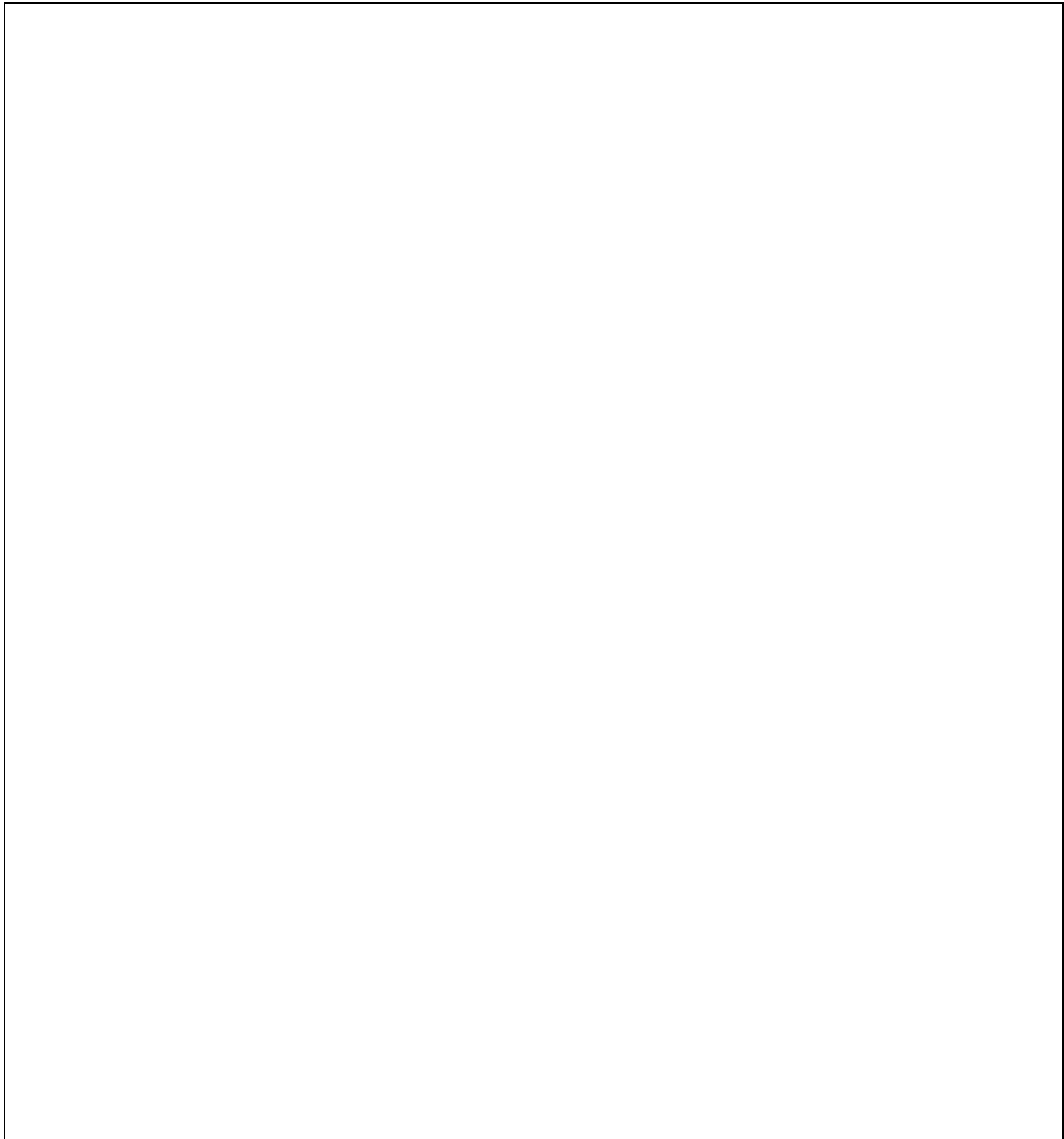
a) Le déroulement de la synthèse peut être contrôlé par spectroscopie infrarouge. Attribuer les spectres A et B fournis ci-dessous au D - Sorbitol et à l'acide ascorbique. Justifier.



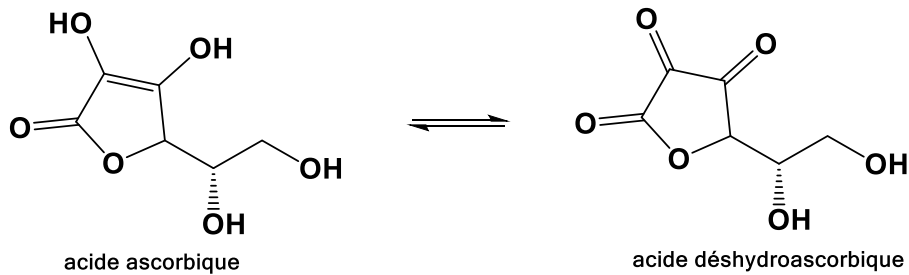
Spectre A



Spectre B



L'acide ascorbique est un acide diprotique ($pK_{a1} = 4,2$ et $pK_{a2} = 11,6$) mais est également le réducteur du couple rédox $C_6H_6O_6 / C_6H_8O_6$ (0,166 V).



Un comprimé vitaminé de 3,0 g contient, entre autres, de l'acide ascorbique. Pour doser la vitamine C, on dissout entièrement le comprimé dans une petite quantité d'eau distillée. Le contenu est versé quantitativement dans un ballon jaugé de 100,0 mL. On prélève à la pipette 10,0 mL de cette solution. On y verse 20,0 mL d'une solution de diiode de concentration 0,1 mol/L (on suppose que seul l'acide ascorbique réagit avec le diiode).

Le diiode en excès est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 mol/L en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon. On atteint l'équivalence lorsque la solution bleue disparaît. Le volume équivalent est de 12,9 mL de thiosulfate.

$$I_2 / I^- : 0,53 \text{ V}$$

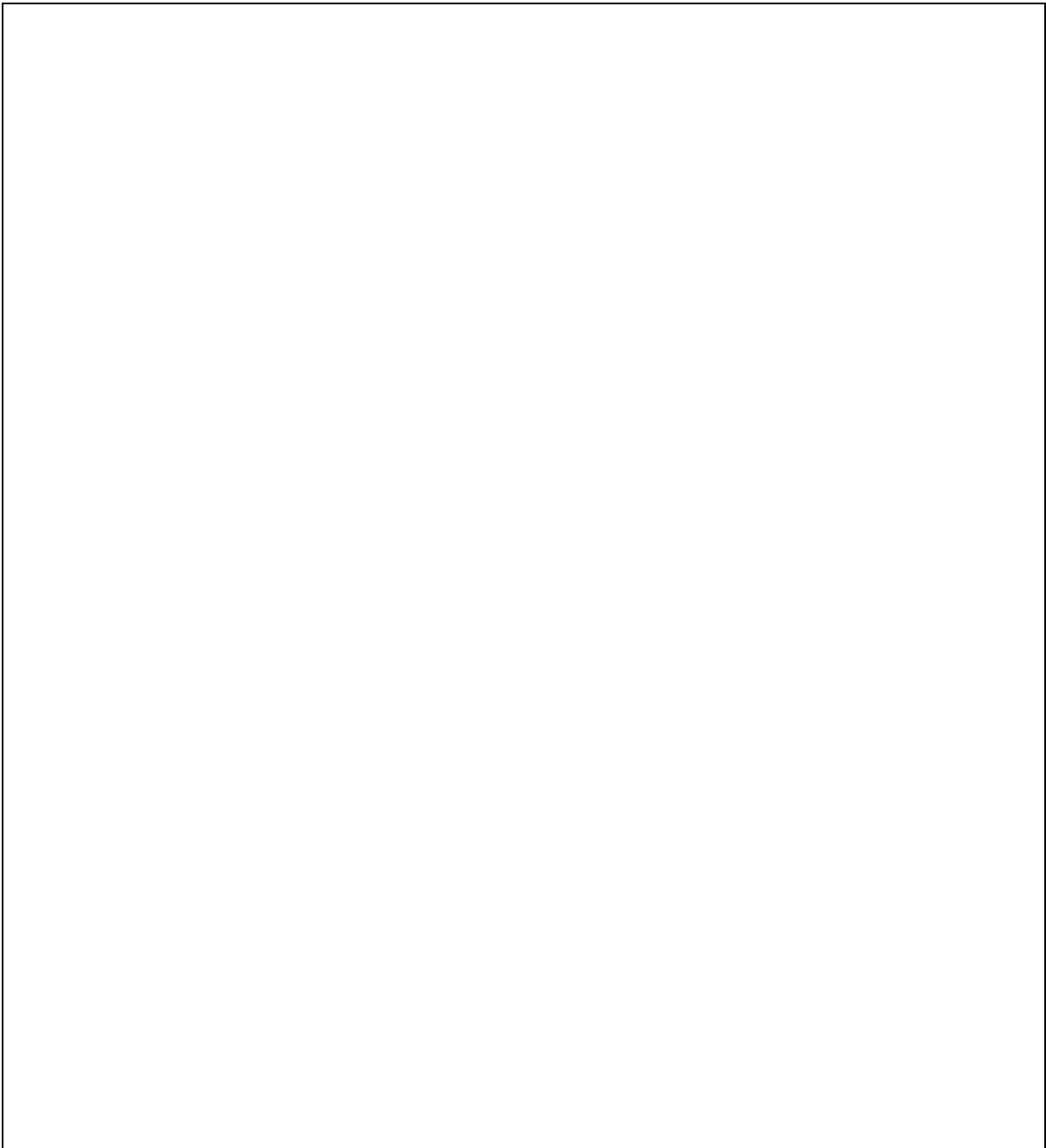
$$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-} : 0,09 \text{ V}$$

b) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction entre l'acide ascorbique et le diiode ?

c) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction entre le diiode et le thiosulfate ?

d) Calculer le pourcentage massique de l'acide ascorbique dans le comprimé ?







NOM : _____

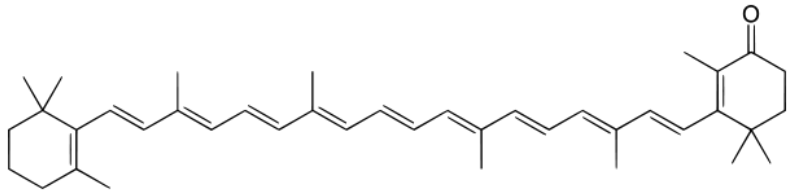
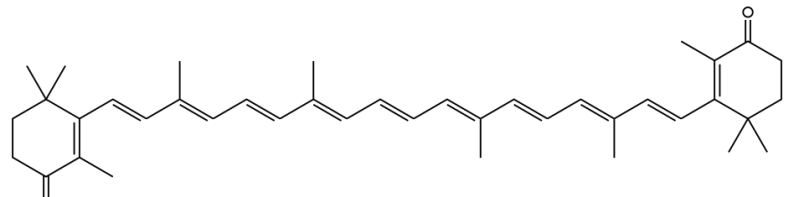
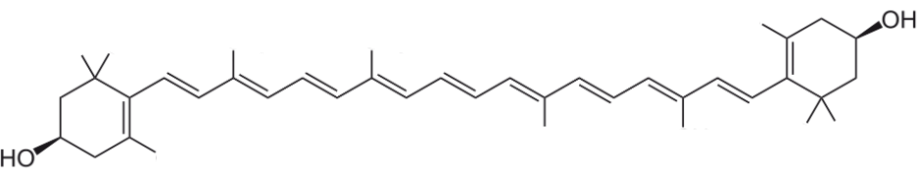
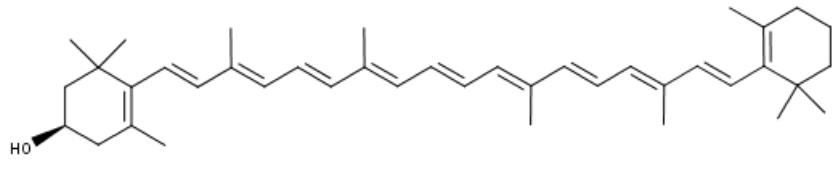
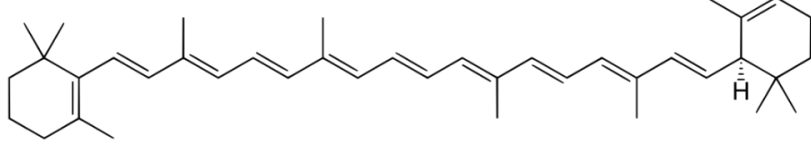
Prénom : _____

Lycée : _____

Problème IV : Structure de composés organiques

4a	4b	4c	Total Problème IV
5	11	6	22

Les caroténoïdes sont des pigments liposolubles allant du jaune au rouge, naturellement présent dans certains aliments comme la carotte, le maïs, la chanterelle ou encore le saumon. La consommation d'aliments riches en caroténoïdes est conseillée, car les caroténoïdes sont des provitamines A, c'est-à-dire des molécules métabolisées par le corps humain en vitamine A, aussi appelée rétinol. Le rétinol est notamment impliqué dans la croissance des os et est également un antioxydant permettant de diminuer les risques de cancer.

Caroténoïde	Masse molaire (g/mol)	$\epsilon_{i,444}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Echinénone	550,86	2158
		
Canthaxanthine	562,84	2200
		
Zéaxanthine	568,89	2348
		
β -cryptoxanthine	552,85	2386
		
α -carotène	536,87	2805
		



Il existe diverses méthodes analytiques permettant de caractériser les caroténoïdes. 3 méthodes vous sont présentées ci-dessous. À l'aide du tableau ci-dessus, identifiez les caroténoïdes étudiés dans les énoncés suivants.

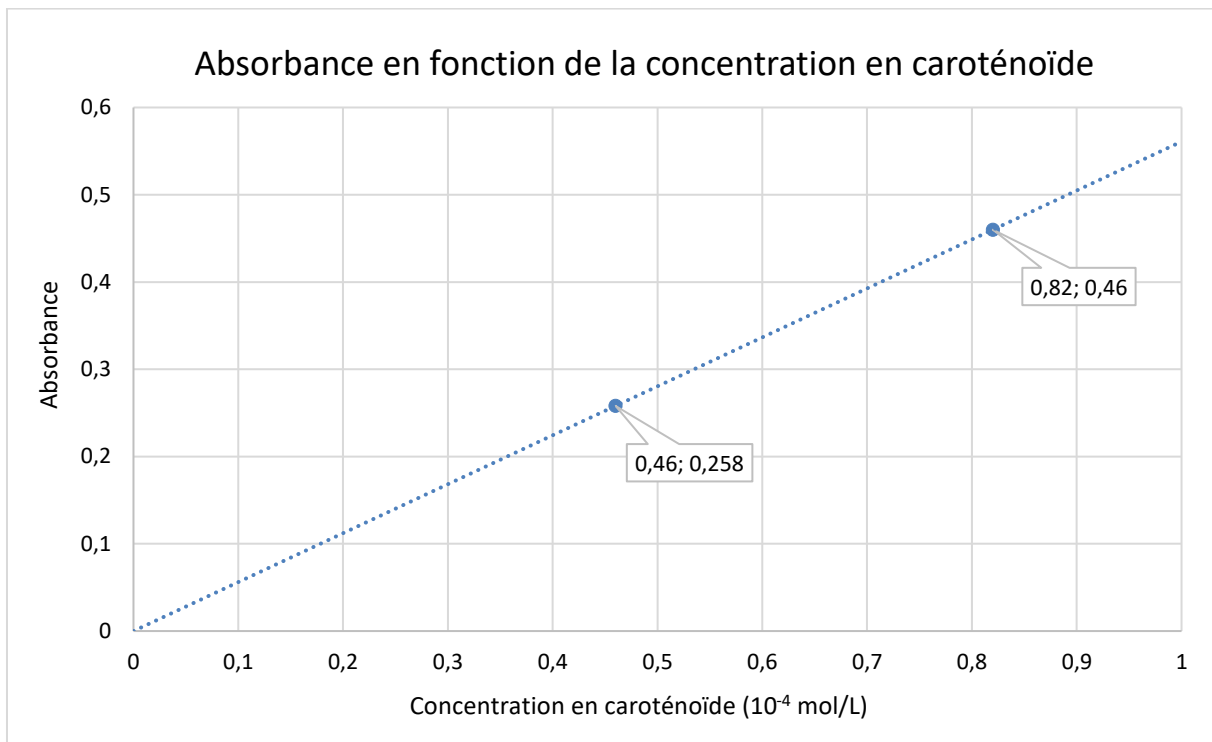
L'absorbance, notée A , est la capacité d'une solution à absorber un faisceau lumineux à une longueur d'onde précise. L'absorbance dépend de 3 paramètres : le coefficient d'extinction ($\varepsilon_{i,\lambda}$, grandeur intrinsèque à la substance étudiée pour une longueur d'onde donnée), la longueur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

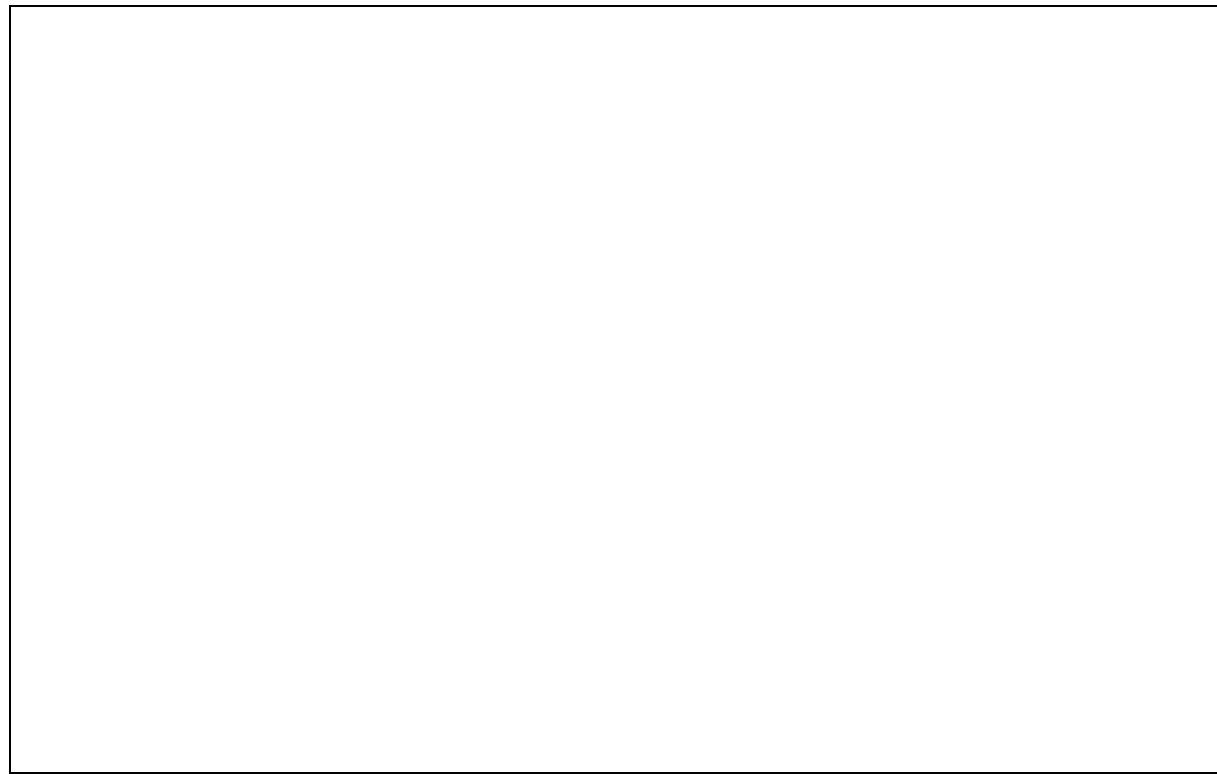
$$A = \varepsilon_{i,\lambda} \cdot L \cdot [i]$$

Il est dès lors possible de déterminer la concentration d'une substance en mesurant son absorbance à une longueur d'onde précise. Cependant, cela implique de connaître le coefficient d'extinction de l'échantillon à la longueur d'onde donnée, ce qui n'est pas trivial.

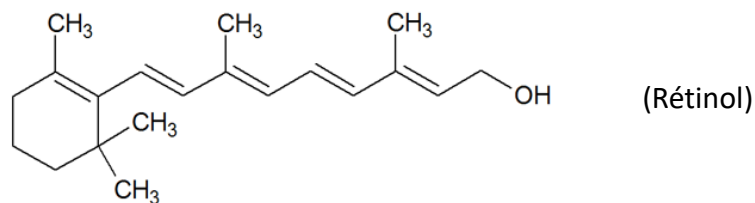
Une alternative pour calculer la concentration de l'échantillon consiste à utiliser une droite de calibration, c'est-à-dire faire des mesures d'absorbance sur des solutions de concentrations connues du caroténoïde à doser. Dès lors, en effectuant la mesure d'absorbance sur l'échantillon de concentration inconnue et en l'insérant dans l'équation de la droite de calibration, il est possible d'en déduire la concentration.

- a) Sachant que l'absorbance mesurée pour un trajet optique de 2,0 cm au sein de l'échantillon est de 0,316 à une longueur d'onde de 444 nm, et à l'aide du graphique ci-dessous, déterminez quel caroténoïde est présent dans la citrouille. Expliquez votre raisonnement à l'aide de calculs.



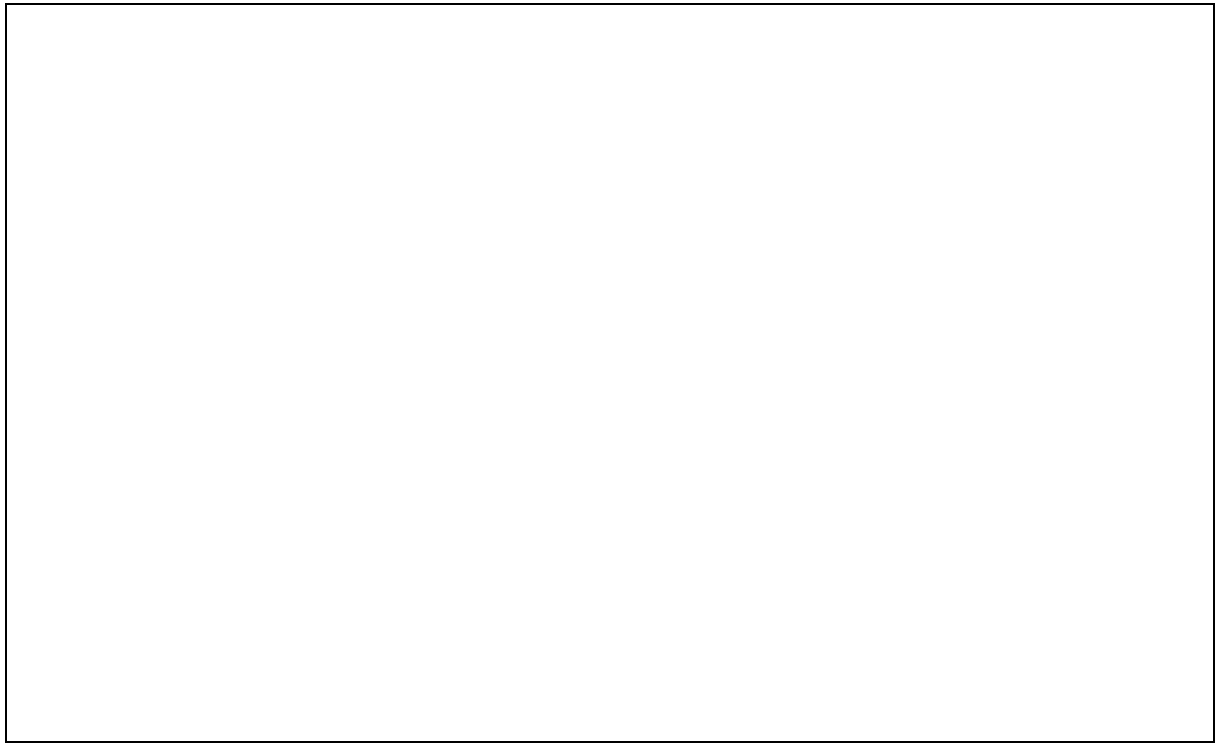


La métabolisation des caroténoïdes produit 2 équivalents de vitamine A. La molécule de vitamine A, appelée rétinol, possède un proton acide pouvant être titré au moyen d'une base. Pour ce faire, 50,0 mL d'une solution A contenant du Rétinol sont prélevés et dilués dans un erlenmeyer contenant 100,0 mL d'eau désionisée et de la phénolphtaléine comme indicateur coloré. Lors de l'ajout progressif de NaOH, le virage de la phénolphtaléine est observé après ajout de 48,2 mL. Cette soude a été préalablement étalonnée par pesée de 278,1 mg d'acide oxalique $H_2C_2O_4$ (acide di-protique), ayant donné un virage après ajout de 47,8 mL de soude.

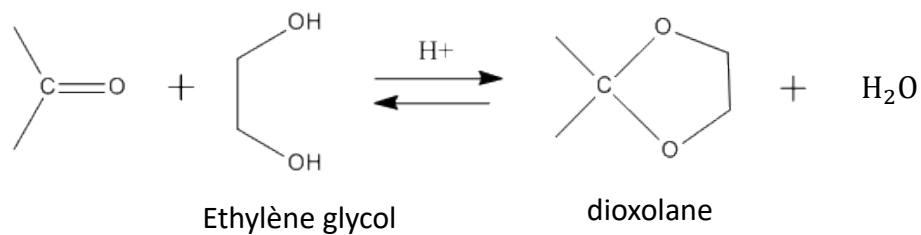


- b) Sachant que la teneur en rétinol dans la solution A est le résultat de la métabolisation de 1,773 g d'un même caroténoïde présent dans le maïs, déterminez duquel il s'agit en expliquant votre raisonnement à l'aide de calculs.





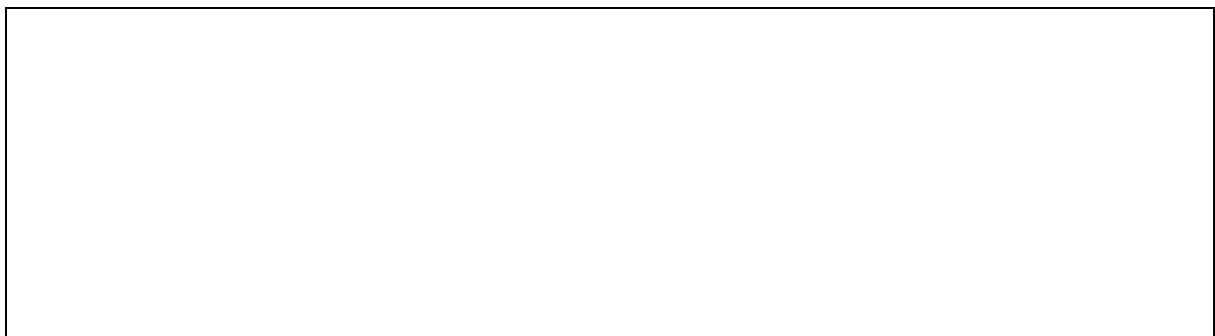
La réaction entre une fonction aldéhyde ou cétone avec un diol est une acétalisation permettant de former des acétals cycliques de la famille des dioxolanes. Cette réaction peut également être utilisée pour identifier ou quantifier les caroténoïdes.

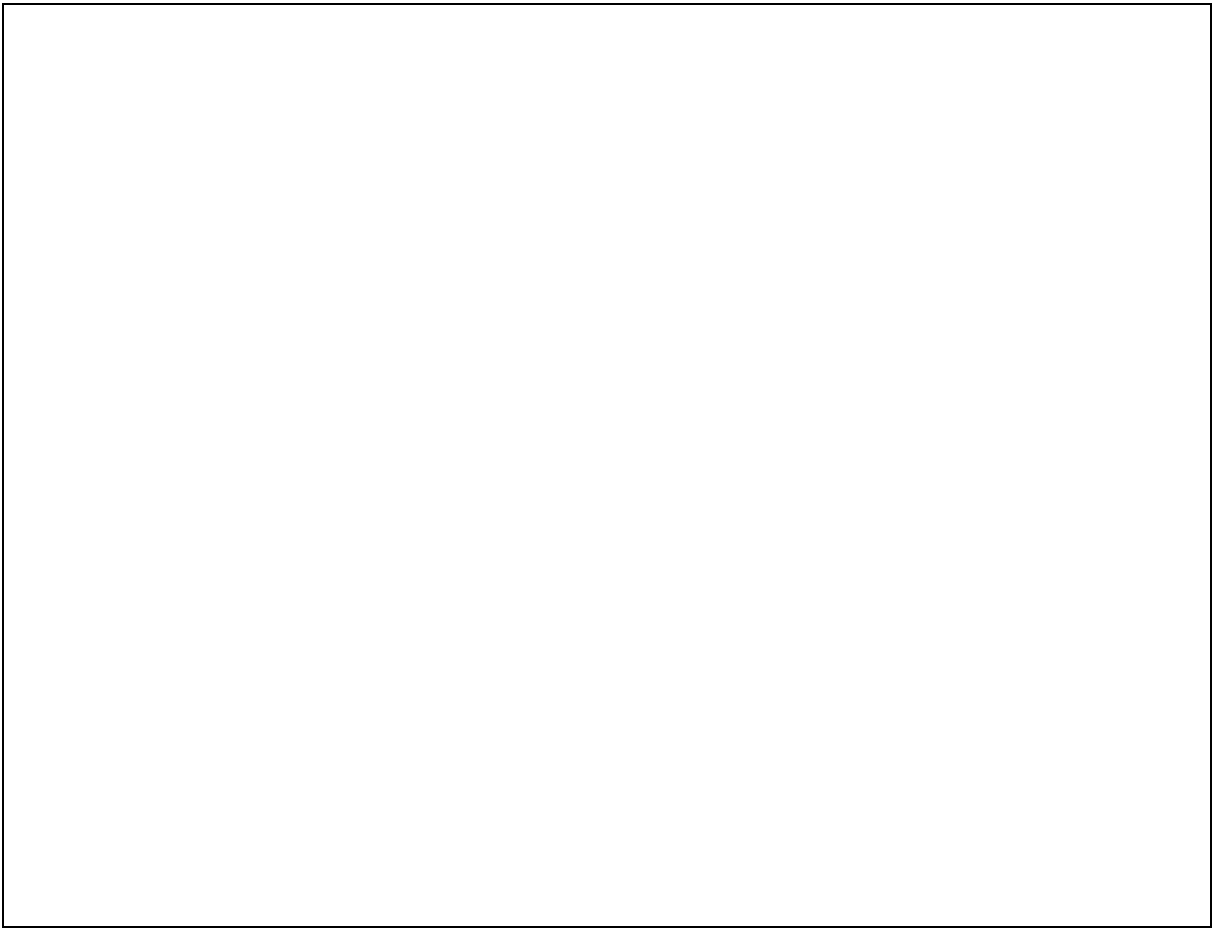


Par exemple, le terme de la réaction d'acétalisation peut être détecté par infrarouge. Après ajout de 12,3 mL d'éthylène glycol à 100 mL de concentré de chanterelles, un pic attribuable à la fonction alcool est détecté, synonyme d'un excès de diol (on considère que seul le caroténoïde réagit avec l'éthylène glycol dans le jus de chanterelles). La concentration en caroténoïde dans le concentré de chanterelles a été préalablement déterminée par absorbance comme étant égale à 1,1 mol/L.

- c) Quel est le caroténoïde présent dans la chanterelle lui donnant sa couleur orange caractéristique ? Appuyez votre réponse avec un raisonnement mathématique.

($C_2H_6O_2$: $\rho = 1,11$ kg/L)





Brouillon

