



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, 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 25 avril 2020 à 09h00 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 52nd IChO à Istanbul, du 6 au 15 juillet 2020. 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					
1,01 H 1	2 II a	masse atomique relative A_r										13 III a	14 IV a	15 V a	16 VI a	17 VII a	4,00 He 2
6,94 Li 3	9,01 Be 4	nombre atomique Z										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	3 III b	4 IV b	5 V b	6 VI b	7 VII b	8 VIII b	9 VIII b	10 VIII b	11 I b	12 II b	13	14	15	16	17	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	101,07 Tc* 43	102,91 Ru 44	106,42 Rh 45	107,87 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 Lu 71	174,97 Hf 72	178,49 Ta 73	180,95 W 74	183,9 Re 75	186,21 Os 76	190,21 Ir 77	192,22 Pt 78	195,08 Au 79	196,97 Hg 80	200,59 Tl 81	204,38 Pb 82	207,21 Bi 83	208,98 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	Ac* 89	232,04 Th 90	231,04 Pa 91	238,03 U 92	Np* 93	Pu* 94	Am* 95	Cm* 96	Bk* 97	Cf* 98	Es* 99	Fm* 100	Md* 101	No* 102

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

Constantes

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

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

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

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

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 : Sels d'ammonium

1a	1b	1c	1d	Total Problème I
3	4	3	20	30

Un échantillon solide est composé de trois sels d'ammonium cristallisés : le chlorure, le sulfate et le nitrate.

On ignore la composition quantitative de cet échantillon et, pour la déterminer, on réalise, sur trois prélèvements de masses identiques, les tests décrits ci-après.

- Le premier prélèvement est chauffé en présence d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium. Un gaz se dégage du milieu et est recueilli dans 100,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) dont la concentration est de $2,00 \cdot 10^{-1}$ mol/L. L'excès d'acide est titré par 41,20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de $9,87 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

- Le second prélèvement est chauffé en présence d'un excès de zinc métallique dans une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium. Les anions nitrate réagissent avec le zinc pour former de l'ammoniac et des ions zincate $Zn(OH)_3^-$. Le gaz formé est absorbé dans 100,0 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique dont la concentration est de $2,00 \cdot 10^{-1}$ mol/L. L'excès est titré par 32,15 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium dont la concentration est de $9,87 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

- Le troisième prélèvement est traité par un excès d'une solution aqueuse de chlorure de baryum. La masse du précipité après filtration et séchage est de 0,02334 g.

- a) Écrire toutes les équations correspondant aux réactions chimiques se déroulant dans le traitement du premier prélèvement.

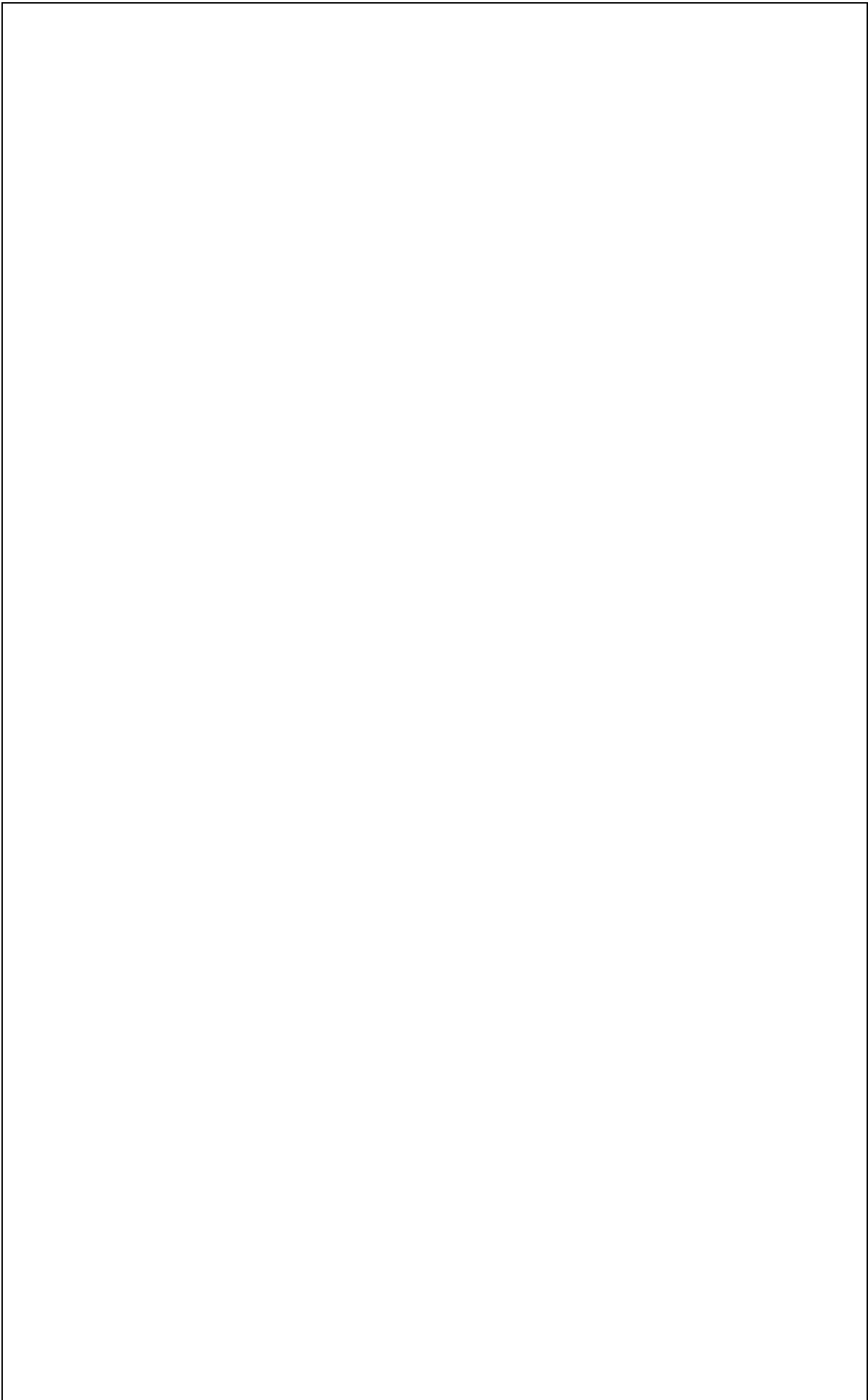


- b) Équilibrer l'équation correspondant à la réaction se produisant entre les ions nitrates et le zinc métallique dans le traitement du deuxième prélèvement.

- c) Équilibrer l'équation correspondant à la réaction se produisant lors du traitement du troisième prélèvement.

- d) Calculer la masse et le pourcentage en masse de chacun des trois sels d'ammonium dans l'échantillon de départ.







NOM : _____

Prénom : _____

Lycée : _____

Problème II : L'hydroxyapatite

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	Total Problème II
3	5	2	5	6	3	5	29

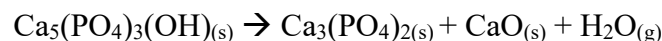
L'os humain est essentiellement composé d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Dans le cas de maladie osseuse ou de fracture, des greffes d'hydroxyapatite de synthèse sont envisageables. Celle-ci peut être obtenue par précipitation à partir d'hydroxyde de calcium et d'acide phosphorique.

a) Écrire l'équation équilibrée de cette réaction.

Un os de 100 g d'hydroxyapatite doit être réalisé pour effectuer une greffe chez un patient atteint de dysplasie de la hanche.

b) Calculez la masse d'hydroxyde de calcium et le volume d'acide phosphorique 2M à utiliser pour précipiter l'hydroxyapatite nécessaire.

Afin de convertir la poudre d'hydroxyapatite en une pièce dense, il faut fritter celle-ci au-delà de 1000 °C. Cependant, il ne faut pas monter trop haut en température car à 1100 °C l'hydroxyapatite se dégrade selon l'équation non-équilibrée suivante :



c) Donner les noms chimiques des **deux** produits solides de la réaction ainsi que le nom familier de CaO.



La teneur en CaO présent dans la greffe ne peut pas dépasser 5% en masse. Pour s'en assurer, il est possible de suivre la pression en vapeur d'eau dégagée par la réaction.

- d) Quelle est la pression (atm) en vapeur d'eau à ne pas dépasser dans un four de 1 m^3 à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, pour ne pas excéder la teneur maximale en CaO dans le cas de notre implant de 100 g ?

Pour éviter les carences en calcium, il est conseillé de consommer des produits laitiers.

- e) Sachant que l'os humain est composé à 65% d'hydroxyapatite, 25% de matière organique et 10% d'eau, et qu'une tasse de lait (masse volumique = $1,032 \text{ g/cm}^3$) de 250 mL contient 300 mg de calcium, combien de litres de lait faudrait-il boire pour avoir la teneur en calcium équivalente à un squelette humain adulte (5 kg) ?

En plus de l'hydroxyapatite, la fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, est un constituant des dents humaines. Elle peut être synthétisée à l'aide d'une méthode à double diffusion avec une membrane de gélatine séparant les solutions contenant des ions F^- , HPO_4^{2-} et Ca^{2+} . La synthèse conduit à un matériau hybride polymère bioorganique/phosphate inorganique, ressemblant à un tissu dentaire (ou osseux).



f) Donner une composition raisonnable des deux solutions placées de part et d'autre de la membrane de gélatine, qui permet la préparation de fluorapatite comme substance cible dans cette expérience de double diffusion. Pour ce faire, place une croix dans la(les) case(s) correspondant aux deux solutions 1 et 2.

	5 mM Ca(NO ₃) ₂	1 mM NaF	3 mM Na ₂ HPO ₄
Solution 1			
Solution 2			

La pression osmotique est une force déterminée par une différence de concentration entre deux solutions situées de part et d'autre d'une membrane semi-perméable.

Cette pression se calcule selon la formule suivante :

$$\pi = \Delta cRT$$

Où π est la pression osmotique,

Δc est la différence de **concentration totale** en ions entre les deux solutions

R est la constante universelle des gaz parfaits

T est la température (en Kelvin)

g) Calculer la pression osmotique agissant sur la membrane au début de cette expérience réalisée à 25°C.





NOM : _____

Prénom : _____

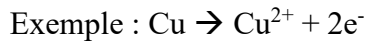
Lycée : _____

Problème III : Dosage eau de javel

3a	3b	3c	Total Problème III
4	5	7	16

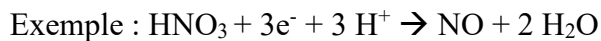
Introduction théorique

Une réaction d'oxydation est une réaction au cours de laquelle un réactif cède (perd) un ou plusieurs électrons. Le nombre d'oxydation (ou étage d'oxydation) de celui-ci sera donc augmenté.



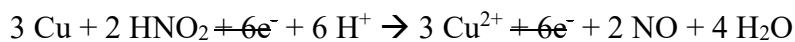
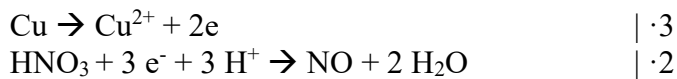
Ici, le cuivre passe du nombre d'oxydation 0 à +II.

Une réaction de réduction est une réaction au cours de laquelle un réactif capture (prend) un ou plusieurs électrons. Le nombre d'oxydation (ou étage d'oxydation) de celui-ci sera donc diminué.



Ici, l'azote passe du nombre d'oxydation +V à +II.

Ces réactions vont toujours de pair pour former une réaction d'oxydoréduction. En partant des exemples ci-dessus, la réaction d'oxydoréduction est :



On soumet au dosage une solution **D** obtenue en diluant 25 cm³ du produit commercial JAVEL « LA CROIX » à 500 cm³ avec de l'eau désionisée.

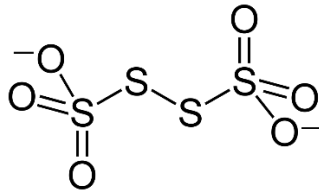
Principe du dosage

Le principe actif de l'eau de Javel est l'anion hypochlorite ClO⁻. Lors de sa réaction avec un excès d'iodure de potassium en milieu acide, l'anion hypochlorite est réduit en anion chlorure et il y a formation d'une quantité équivalente de diiode.

- a) Dresser les équations d'oxydation, de réduction et l'équation rédox bilan de l'action de l'anion hypochlorite sur l'anion iodure en indiquant les nombres d'oxydation des atomes oxydés et réduits.



La quantité de diiode formée est ensuite dosée par titrage avec une solution à 0,05 mol/L de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ qui réduit à nouveau le diiode en anion iodure. Le thiosulfate est lui oxydé en ion tetrathionate $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ dont la structure est :



- b) Dresser les équations d'oxydation, de réduction et l'équation rédox bilan de l'action de l'anion thiosulfate sur le diiode en indiquant les nombres d'oxydation des atomes oxydés et réduits.

Le dosage de $10,0 \text{ cm}^3$ de la solution **D** (eau de Javel « LA CROIX » diluée) mélangée à 10 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium à $0,1 \text{ mol/L}$ et 10 cm^3 d'acide sulfurique à 1 mol/L a nécessité une consommation de $7,4 \text{ cm}^3$ de thiosulfate de sodium à $0,05 \text{ mol/L}$.

- c) Calculer la teneur de la solution commerciale (non diluée) de l'eau de Javel LA CROIX en grammes d'hypochlorite de sodium par litre de solution.





NOM : _____

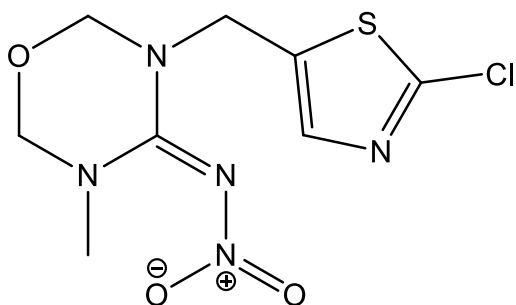
Prénom : _____

Lycée : _____

Problème IV : Les abeilles et le Brexit

4a	4b1	4b2	4b3	4b4	4c	4d	4e1	4e2	4f	4g	Total Problème IV
2	2	2	2	2	2	2	3	3	2	3	25

Les pesticides appartenant au groupe des néonicotinoïdes sont potentiellement nocifs pour les abeilles. Le Thiaméthoxame est un des trois néonicotinoïdes dont l'Union Européenne a interdit l'usage en plein air. Maintenant que le Royaume-Uni a quitté l'UE, ce pesticide peut de nouveau être employé au Royaume-Uni, avec des effets catastrophiques pour la population des abeilles.

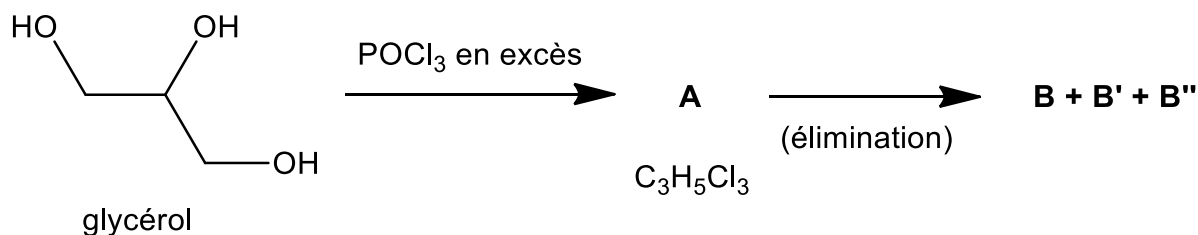


Thiaméthoxame

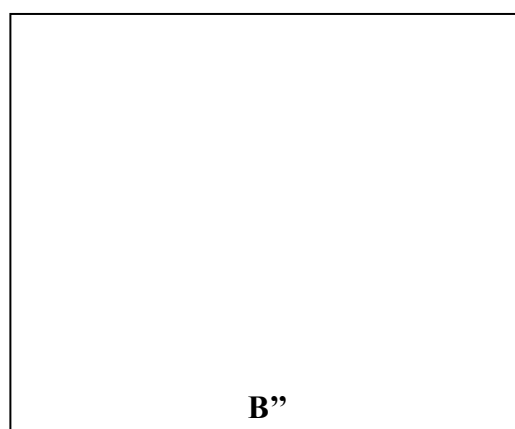
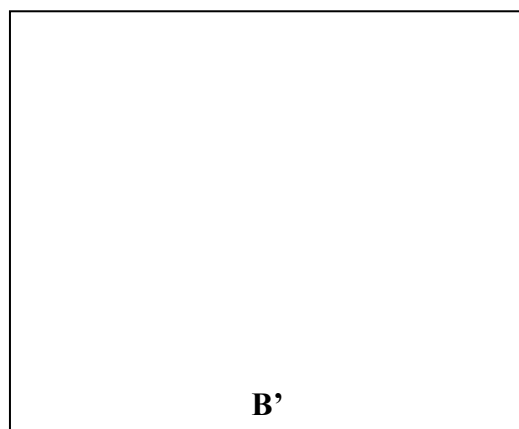
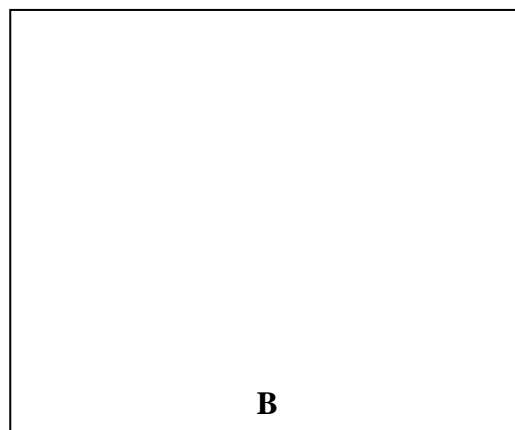
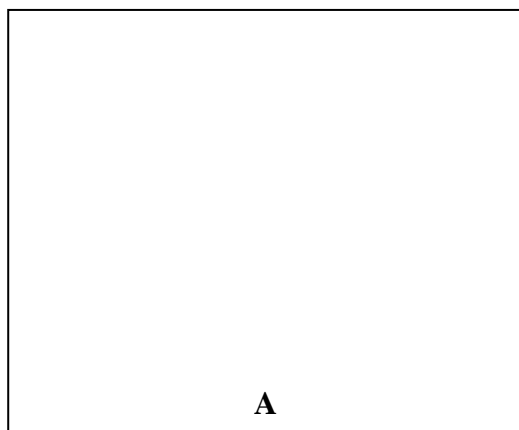


a) Donner la formule brute du Thiaméthoxame.

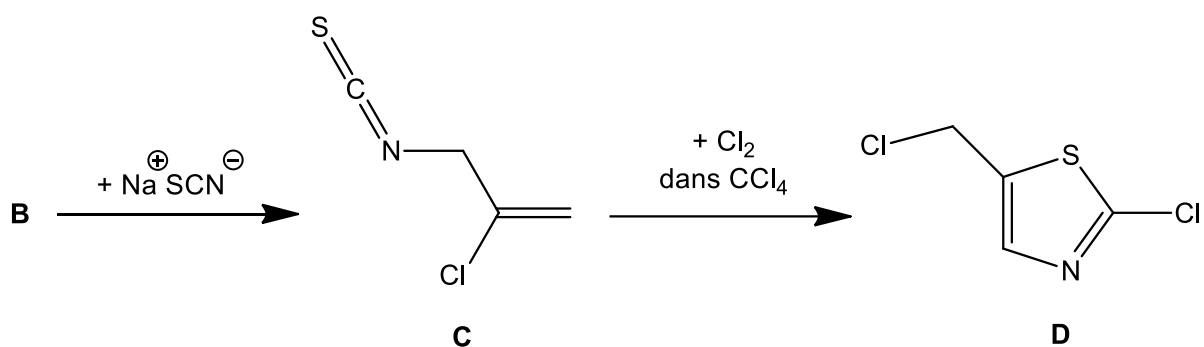
La synthèse du Thiaméthoxame commence par le glycérol. Lors de la conversion de **A** en **B**, deux autres sous-produits (**B'** et **B''**) peuvent se former. **B**, **B'** et **B''** sont des isomères. **B'** et **B''** sont des isomères de configuration et il se forme beaucoup plus de **B'** que de **B''**.



b) Dessiner les structures de **A**, **B**, **B'** et **B''**.



B réagit avec le thiocyanate de sodium (NaSCN) pour former **C**, qui peut être converti en **D** par une réaction avec du dichlore et du tétrachlorométhane.



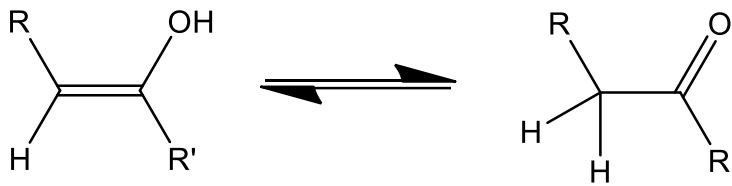
c) Dessiner la structure mésomère de l'ion thiocyanate qui explique la formation de **C**.



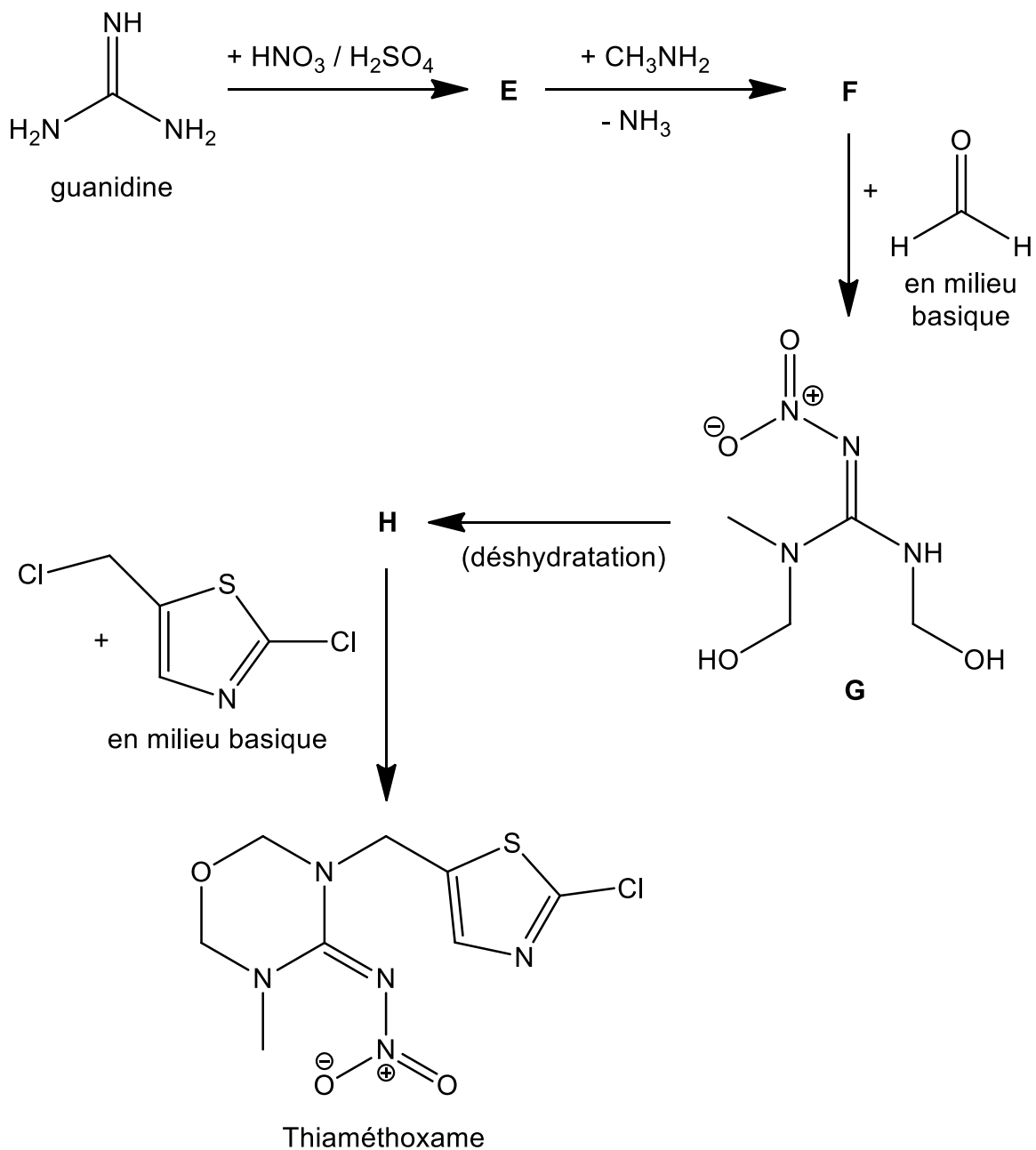
Le reste la synthèse commence par la guanidine.

Il existe plusieurs tautomères de la guanidine, qui s'interconvertissent tous dans un équilibre très rapide. Des tautomères sont des couples d'isomères de constitution, qui se différencient uniquement par la position des atomes d'hydrogène et des doubles liaisons.

p.ex.:



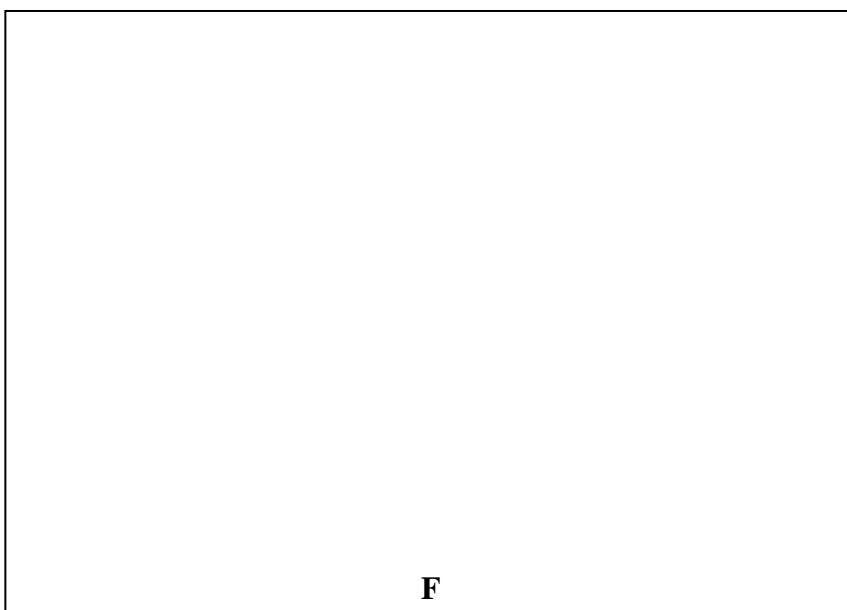
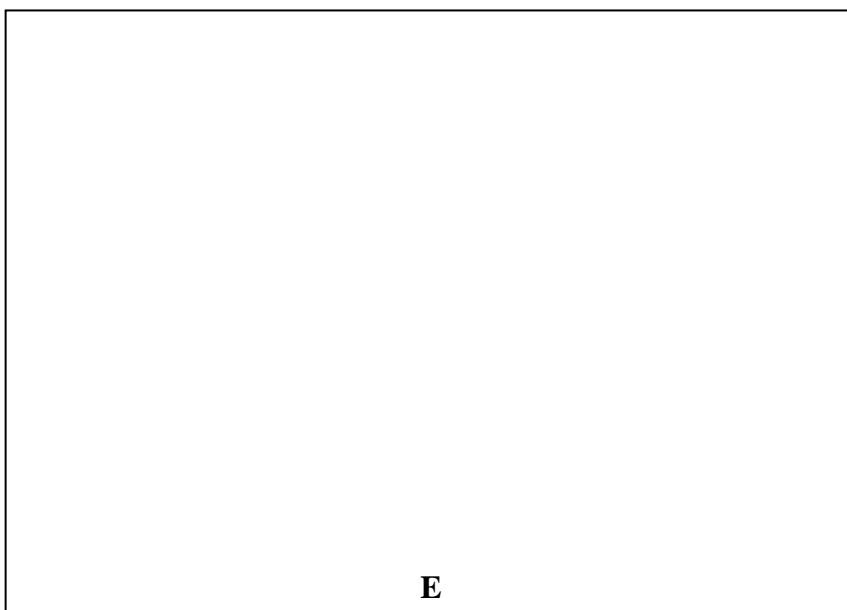
Il existe plusieurs tautomères de chaque intermédiaire (**E**, **F**, **G** et **H**).



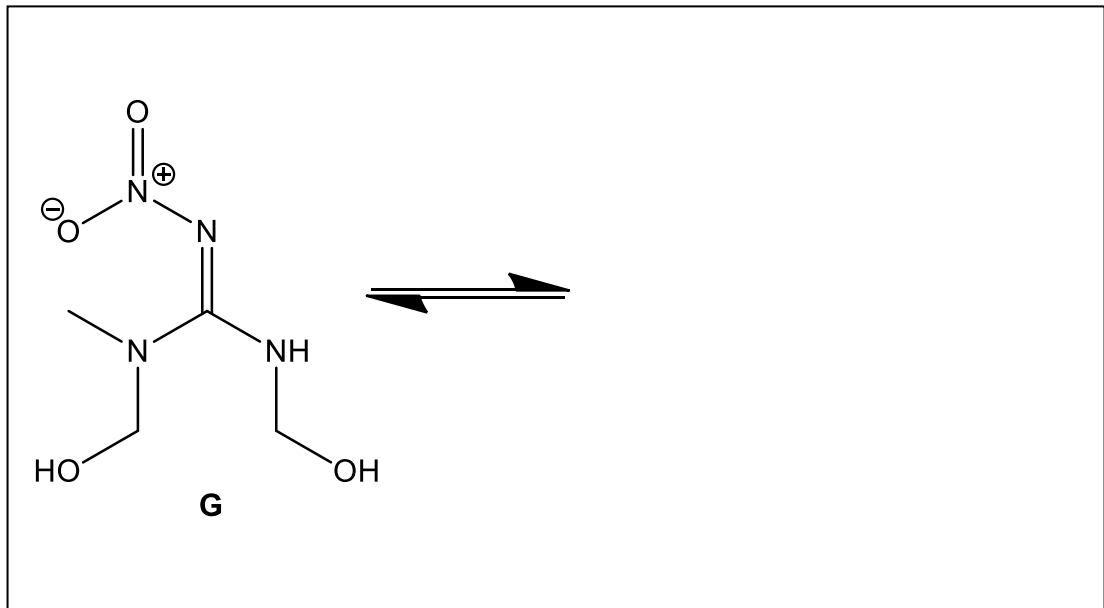
- d) Dessiner l'électrophile qui réagit avec la guanidine pour former **E**, en indiquant clairement sa géométrie.



- e) Dessiner les structures de **E** et de **F**. Il suffit de dessiner un tautomère pour chaque composé.



f) Dessiner un tautomère de **G**.



g) Dessiner la structure de **H**. Il suffit de dessiner un tautomère.

