

Avec le soutien de



Wallonie



Ostbelgien



RÉGION DE BRUXELLES-CAPITALE  
BRUSSELS HOOFDSTEDELIJK GEWEST



Progress beyond



GlaxoSmithKline



essencia



et des Universités  
Francophones et leurs  
Associations de  
promotions des  
sciences



ACLg

## OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023

Mercredi 25 janvier 2023

### 2<sup>e</sup> 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

1 Ia																	18 VIII a																				
1 <b>H</b> 1,01																	2 <b>He</b> 4,00																				
																13 III a	14 IV a	15 V a	16 VI a	17 VII a																	
																5 <b>B</b> 10,81	6 <b>C</b> 12,01	7 <b>N</b> 14,01	8 <b>O</b> 16,00	9 <b>F</b> 19,00	10 <b>Ne</b> 20,18																
																Nombre atomique <b>Z</b> X		Masse atomique relative <b>A<sub>r</sub></b> A <sub>r</sub>																			
																11 <b>Al</b> 26,98	12 <b>Si</b> 28,09	13 <b>P</b> 30,97	14 <b>S</b> 32,07	15 <b>Cl</b> 35,45	16 <b>Ar</b> 39,95																
																VIII b		I b		II b																	
3 <b>Li</b> 6,94	4 <b>Be</b> 9,01																	19 <b>K</b> 39,10	20 <b>Ca</b> 40,08	21 <b>Sc</b> 44,96	22 <b>Ti</b> 47,87	23 <b>V</b> 50,94	24 <b>Cr</b> 52,00	25 <b>Mn</b> 54,94	26 <b>Fe</b> 55,85	27 <b>Co</b> 58,93	28 <b>Ni</b> 58,69	29 <b>Cu</b> 63,55	30 <b>Zn</b> 65,38	31 <b>Ga</b> 69,72	32 <b>Ge</b> 72,63	33 <b>As</b> 74,92	34 <b>Se</b> 78,97	35 <b>Br</b> 79,90	36 <b>Kr</b> 83,80		
11 <b>Na</b> 22,99	12 <b>Mg</b> 24,31	3 III b	4 IV b	5 V b	6 VI b	7 VII b	VIII b		9	10	11 I b	12 II b	13 <b>Al</b> 26,98	14 <b>Si</b> 28,09	15 <b>P</b> 30,97	16 <b>S</b> 32,07	17 <b>Cl</b> 35,45	18 <b>Ar</b> 39,95																			
19 <b>K</b> 39,10	20 <b>Ca</b> 40,08	21 <b>Sc</b> 44,96	22 <b>Ti</b> 47,87	23 <b>V</b> 50,94	24 <b>Cr</b> 52,00	25 <b>Mn</b> 54,94	26 <b>Fe</b> 55,85	27 <b>Co</b> 58,93	28 <b>Ni</b> 58,69	29 <b>Cu</b> 63,55	30 <b>Zn</b> 65,38	31 <b>Ga</b> 69,72	32 <b>Ge</b> 72,63	33 <b>As</b> 74,92	34 <b>Se</b> 78,97	35 <b>Br</b> 79,90	36 <b>Kr</b> 83,80																				
37 <b>Rb</b> 85,47	38 <b>Sr</b> 87,62	39 <b>Y</b> 88,91	40 <b>Zr</b> 91,22	41 <b>Nb</b> 92,91	42 <b>Mo</b> 95,95	43 <b>Tc</b> *	44 <b>Ru</b> 101,07	45 <b>Rh</b> 102,91	46 <b>Pd</b> 106,42	47 <b>Ag</b> 107,87	48 <b>Cd</b> 112,41	49 <b>In</b> 114,82	50 <b>Sn</b> 118,71	51 <b>Sb</b> 121,76	52 <b>Te</b> 127,60	53 <b>I</b> 126,90	54 <b>Xe</b> 131,29																				
55 <b>Cs</b> 132,91	56 <b>Ba</b> 137,33	57 <b>à</b> 71	72 <b>Hf</b> 178,49	73 <b>Ta</b> 180,95	74 <b>W</b> 183,84	75 <b>Re</b> 186,21	76 <b>Os</b> 190,23	77 <b>Ir</b> 192,22	78 <b>Pt</b> 195,08	79 <b>Au</b> 196,97	80 <b>Hg</b> 200,59	81 <b>Tl</b> 204,38	82 <b>Pb</b> 207,21	83 <b>Bi</b> 208,98	84 <b>Po</b> *	85 <b>At</b> *	86 <b>Rn</b> *																				
87 <b>Fr</b> *	88 <b>Ra</b> *	89 <b>à</b> 103	104 <b>Rf</b> *	105 <b>Db</b> *	106 <b>Sg</b> *	107 <b>Bh</b> *	108 <b>Hs</b> *	109 <b>Mt</b> *	110 <b>Ds</b> *	111 <b>Rg</b> *	112 <b>Cn</b> *	113 <b>Nh</b> *	114 <b>Fl</b> *	115 <b>Mc</b> *	116 <b>Lv</b> *	117 <b>Ts</b> *	118 <b>Og</b> *																				
Lanthanides		57 <b>La</b> 138,91	58 <b>Ce</b> 140,12	59 <b>Pr</b> 140,91	60 <b>Nd</b> 144,24	61 <b>Pm</b> *	62 <b>Sm</b> 150,36	63 <b>Eu</b> 151,96	64 <b>Gd</b> 157,25	65 <b>Tb</b> 158,93	66 <b>Dy</b> 162,50	67 <b>Ho</b> 164,93	68 <b>Er</b> 167,26	69 <b>Tm</b> 168,93	70 <b>Yb</b> 173,04	71 <b>Lu</b> 174,97																					
Actinides		89 <b>Ac</b> *	90 <b>Th</b> 232,04	91 <b>Pa</b> 231,04	92 <b>U</b> 238,03	93 <b>Np</b> *	94 <b>Pu</b> *	95 <b>Am</b> *	96 <b>Cm</b> *	97 <b>Bk</b> *	98 <b>Cf</b> *	99 <b>Es</b> *	100 <b>Fm</b> *	101 <b>Md</b> *	102 <b>No</b> *	103 <b>Lr</b> *																					

\* 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 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (L mol<sup>-1</sup>)

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

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

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 101325 \text{ Pa}$$

### 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 :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_{\text{base}}/C_{\text{acide}}$

Dissociation de l'eau :  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$



### 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 CO<sub>2</sub> atmosphérique.

- a) Dresser les structures de Lewis du CO et du CO<sub>2</sub>.



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

Etat d'oxydation des atomes d'oxygène, peu importe la molécule : -2

- Etat d'oxydation du carbone dans CO : +2
- Etat d'oxydation du carbone dans CO<sub>2</sub> : +4
  
- Différence : 2

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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> dissous. Ce CO<sub>2</sub> dissous est en équilibre avec une petite quantité de CO<sub>2</sub> gazeux dans le haut du récipient.

- c) La pression partielle du CO<sub>2</sub> dans une canette de 250 cm<sup>3</sup> de boisson gazeuse est de 3,0 atm à 25 °C. Quelle est la concentration de CO<sub>2</sub> dans la boisson gazeuse ?

$$C(\text{gaz}) = p(\text{gaz}) \times \text{cst Henry}$$

$$C(\text{gaz}) = 3 \times 3,33 \times 10^{-2}$$

$$C(\text{gaz}) = 9,99 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$



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

N° d'inscription

d) Quelle masse de  $\text{CO}_2$  est dissoute dans une canette de  $250 \text{ cm}^3$  de boisson gazeuse ?

$$m(\text{CO}_2) = M(\text{CO}_2) \times C(\text{CO}_2) \times V(\text{CO}_2)$$

$$m(\text{CO}_2) = 44,01 \times 0,099 \times 0,250$$

$$m(\text{CO}_2) = 1,089 \text{ g}$$

e) Si la canette ne contenait que la masse de  $\text{CO}_2$  calculée dans la partie (d) sous forme de gaz, calculer la pression dans la canette lorsqu'elle est stockée à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$$P = nRT / V = CRT$$

$$P = 0,099 \times 8,21 \times 10^{-2} \times 298,15$$

$$P = 2,42 \text{ atm}$$

f) Dans quelles conditions le  $\text{CO}_2$  gazeux serait-il le plus soluble dans l'eau ? Cocher la bonne réponse.

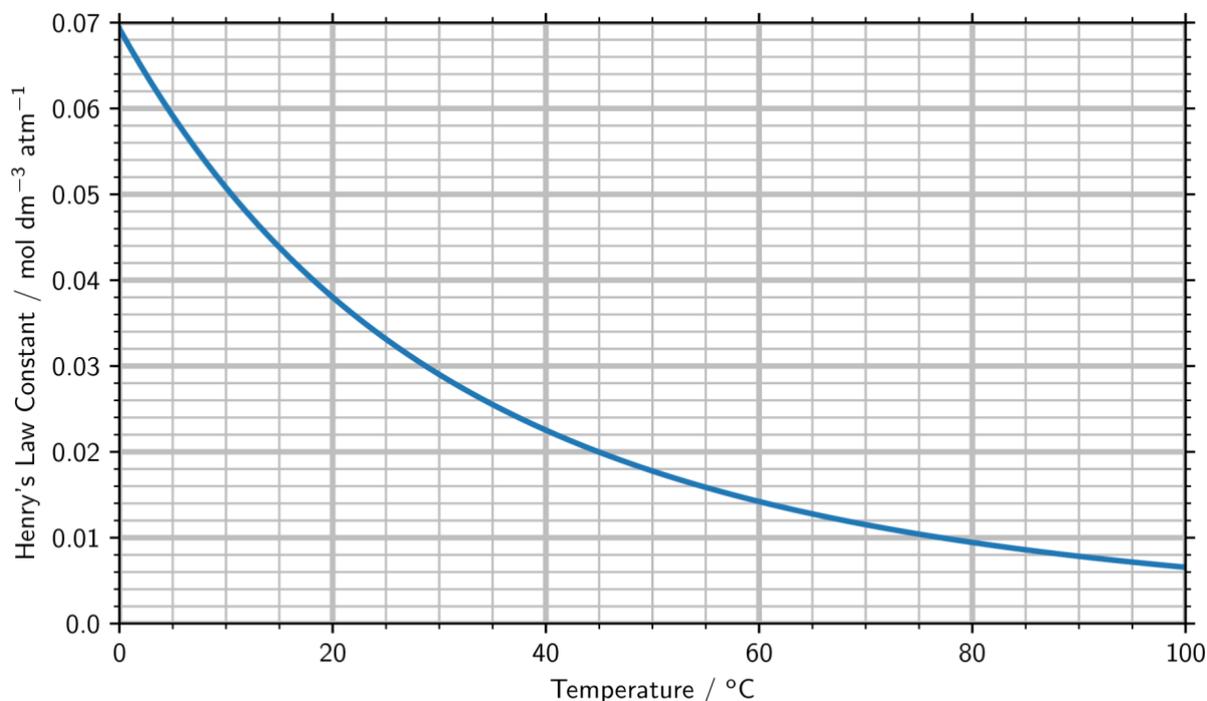
haute pression et basse température

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  $7 \text{ atm}$ . À l'aide du graphique ci-dessous, déterminer la température maximale à laquelle une boîte peut être stockée en toute sécurité.



$$C(\text{gaz}) = p(\text{gaz}) \times \text{cst Henry}$$

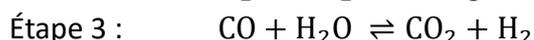
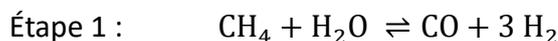
$$C(\text{gaz}) = 9,99 \times 10^{-2} \text{ mol/L (cf. question c)}$$

$$p(\text{gaz}) = 7 \text{ atm}$$

$$\rightarrow \text{Cst Henry} = 0,014 \text{ mol/L.atm}$$

$$\rightarrow T \approx 60^\circ\text{C}$$

L'une des méthodes de fabrication industrielle du  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ . Dans l'étape 3, on a laissé un mélange initial de 40 moles de  $\text{CO}$ , 20 moles de  $\text{H}_2$  et 20 moles de  $\text{CO}_2$  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 CO(g), CO<sub>2</sub>(g) et H<sub>2</sub>O(g) sont -110.5, -393.5 et -241.1 kJ mol<sup>-1</sup> respectivement.



Nombre de moles à l'initial de CO et de H<sub>2</sub>O : 40

Nombre de moles à l'équilibre de CO et H<sub>2</sub>O : 40 - x

Nombre de moles à l'initial de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> : 20

Nombre de moles à l'équilibre de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> : 20 + x

$$Kp = \frac{p(\text{CO}_2) \times p(\text{H}_2)}{p(\text{CO}) \times p(\text{H}_2\text{O})}$$

Grâce à  $p = nRT/V$  et à la simplification de l'équation

$$Kp = \frac{n(\text{CO}_2) \times n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}) \times n(\text{H}_2\text{O})}$$

$$0,64 = 0,8^2 = \frac{(20 + x)^2}{(40 - x)^2}$$

$$0,8 = \frac{(20 + x)}{(40 - x)}$$

$$x = 6,67 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}) = n(\text{H}_2\text{O}) = 33,33 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2) = 26,67 \text{ mol}$$

**Problème 2 : Les acides malique et maléique**

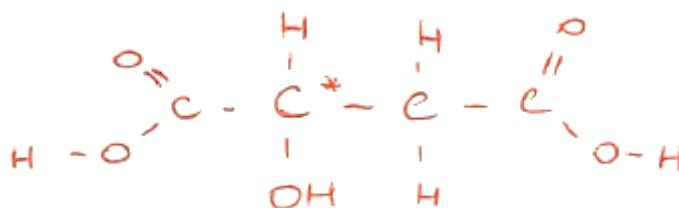
(Question inspirée des Olympiades nationales de Suisse, édition 2022)

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 <sub>2</sub> -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<sup>+</sup> lors d'une réaction acide-base ? Justifier votre réponse.

Le proton porté par la fonction acide voisine de la fonction hydroxyle (groupe électroattracteur).

- 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.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKa} - \frac{1}{2} \log C_{\text{acide}}$$

$$2,3 = \frac{1}{2} \times 3,45 - \frac{1}{2} \log C_{\text{acide}}$$

$$\rightarrow C_{\text{acide}} = 0,071 \text{ mol/L}$$



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<sup>-1</sup>. 23 mL de cette solution sont nécessaires pour neutraliser complètement l'acide malique. Quelle est la teneur en acide malique, exprimée en g.L<sup>-1</sup>, du jus de fruits ?

$$C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = 2 \times C_{\text{acide}} \times V_{\text{acide}}$$

$$V_{\text{acide}} = 100 \text{ mL}$$

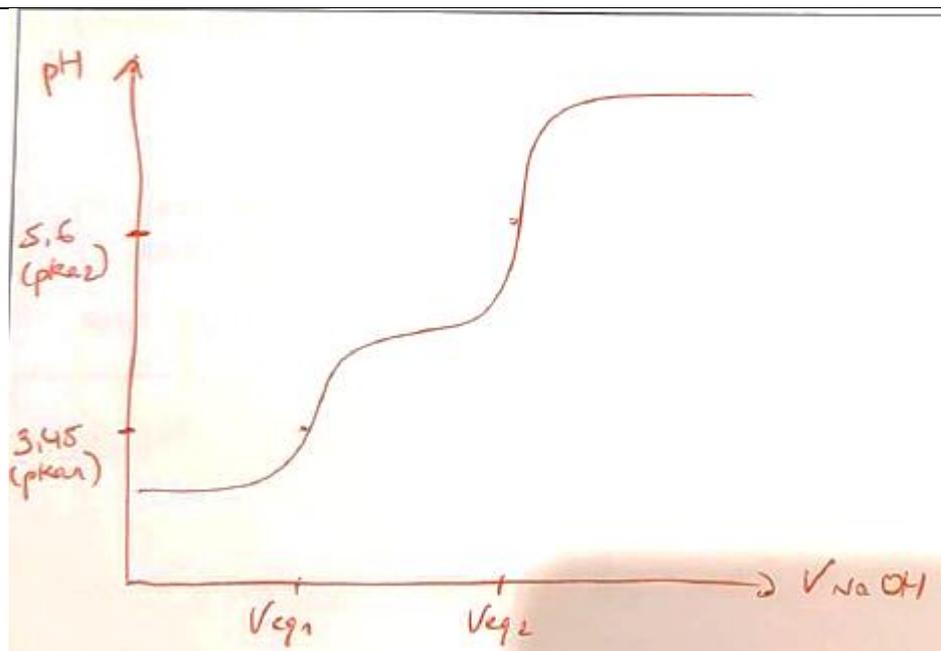
$$V_{\text{NaOH}} = 23 \text{ mL}$$

$$C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol/L}$$

$$\rightarrow C_{\text{acide}} = 0,115 \text{ mol/L}$$

$$M_{\text{acide}} = 134,1 \text{ g/mol} \rightarrow C \text{ massique} = 15,42 \text{ g/L}$$

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



$$\text{pH} = -\log \text{H}^+$$

$$\rightarrow C_{\text{H}^+} \approx 3,16 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\rightarrow C_{\text{OH}^-} \approx 3,16 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

pH proche du pKa2  $\rightarrow$  mélange tampon : forme basique : C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup> / forme acide : C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log C_{\text{base}} / C_{\text{acide}}$$

$$C_{\text{base}} / C_{\text{acide}} = 0,79 \rightarrow C_{\text{base}} = 0,088 \text{ mol/L} \text{ et } C_{\text{acide}} = 0,112 \text{ mol/L}$$



### Problème 3 : Le Rover Curiosity

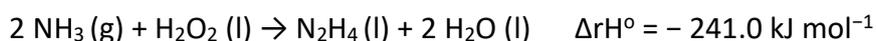
L'atterrissage du rover Curiosity sur Mars en août 2012 a été réalisé à l'aide de propulseurs à base d'hydrazine. L'hydrazine,  $N_2H_4$ , est une substance très appréciée par la NASA car celle-ci ne produit pas de dioxyde de carbone.

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.

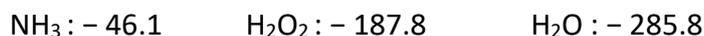
- a) Écrire l'équation équilibrée de la réaction de décomposition de l'hydrazine en ammoniac et en diazote gazeux.



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 :



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (N_2H_4) + 2 \Delta_f H^\circ (H_2O) - 2 \Delta_f H^\circ (NH_3) - \Delta_f H^\circ (H_2O_2)$$

$$\rightarrow \Delta_f H^\circ (N_2H_4) = 50,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\rightarrow \Delta_d H^\circ (N_2H_4) = - \Delta_f H^\circ (N_2H_4) = -50,6 \text{ kJ/mol}$$



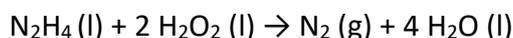
## OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023

NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

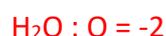
### SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

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.

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

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

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

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

$$225 \text{ L de } \text{N}_2\text{H}_4 = 229,725 \text{ kg}$$

$$M (\text{N}_2\text{H}_4) = 32,06 \text{ g/mol}$$

$$\rightarrow n (\text{N}_2\text{H}_4) = 7165,47 \text{ mol}$$

$$862 \text{ L de MeOH} = 682,5316 \text{ kg}$$

$$M (\text{MeOH}) = 32,05 \text{ g/mol}$$

$$\rightarrow n (\text{MeOH}) = 21295,84 \text{ mol}$$

$$\Leftrightarrow E = 1,99 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$



## OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023

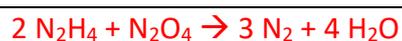
NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

### 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.

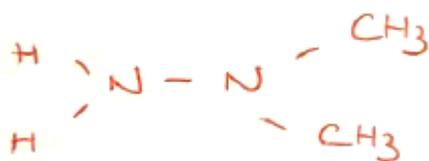
- f) Les réactions ayant lieu dans les fusées produisent des produits chimiquement stables (réaction exothermique) à l'état gazeux (qui fournissent une poussée). Quels sont les produits de réaction formés lors de la réaction entre  $N_2H_4$  et  $N_2O_4$  ?



- 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 ?

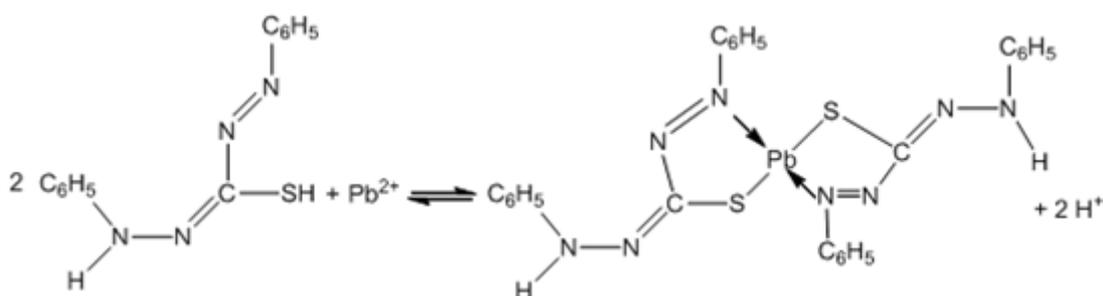


- h) Un dérivé de l'hydrazine de formule  $C_2H_8N_2$  a été utilisé dans les carburants de fusée dans les missions Apollo. Il a deux atomes d'azote qui se trouvent dans des environnements chimiques différents et deux atomes de carbone dans le même environnement chimique. Dessiner la structure de  $C_2H_8N_2$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



### 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,  $\text{CHCl}_3$ .

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

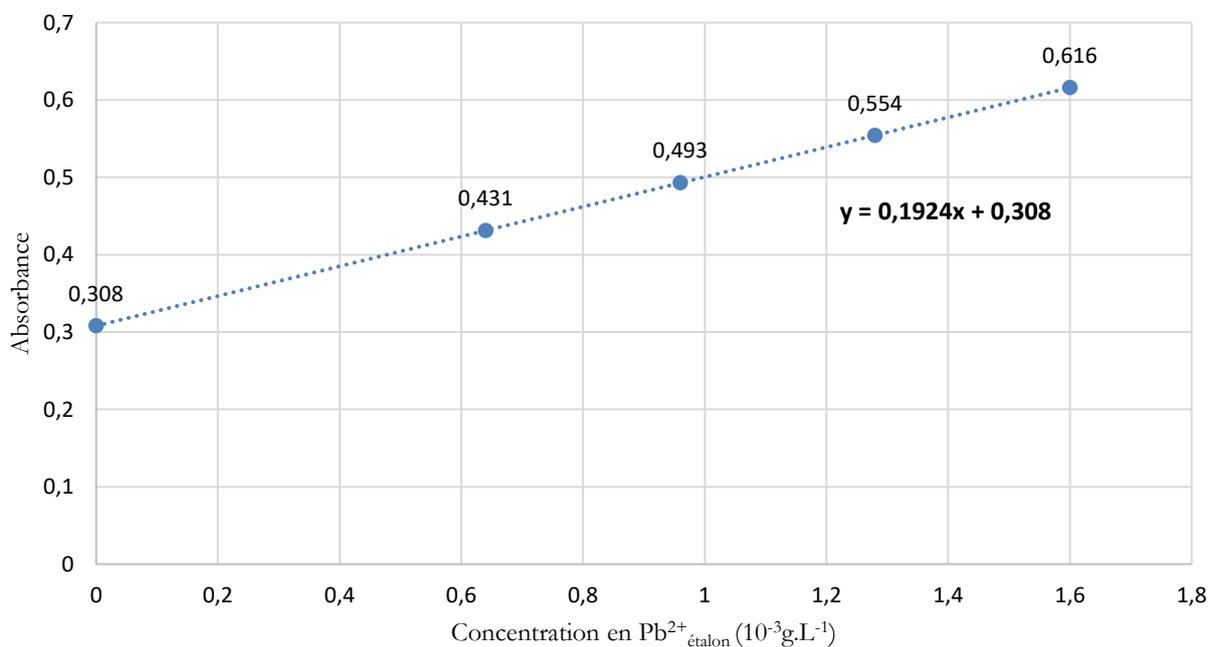
Les jaugés J5 à J9 sont préparés selon les volumes indiqués dans le tableau ci-dessous.

	J2	J4	CHCl <sub>3</sub>
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.

A l'aide de l'équation de la droite donnée sur le graphique ci-dessus, en remplaçant  $y$  par une des valeurs d'absorbances, nous pouvons déterminer  $x$  qui est la concentration dans le jaugé correspondant.

Par exemple, pour  $y=0,616$ , on obtient  $x=1,6$ . La concentration en plomb étalon dans le jaugé J9 est donc de  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le jaugé J9 (25 mL) a été préparé par dilution de 10 mL provenant du jaugé J4. On a donc la concentration en Pb dans J4 =  $\frac{25 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}}{10} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le jaugé J4 (500 mL) a été préparé par dilution de 20 mL provenant du jaugé J3 après extraction liquide-liquide. On a donc la concentration en Pb dans J3 =  $\frac{500 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{20} = 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le jaugé J3 (500 mL) a été préparé par attaque du plomb métallique. La masse de Pb dans J3 est

$$m = C_m \cdot V = 10^{-1} \cdot 0,5 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g soit } 50 \text{ mg.}$$

- 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 ( $\rho = 1,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Calculer le volume d'acide nitrique 70% et d'eau nécessaire pour préparer 100 mL d'acide nitrique 6 M.

$$C_M = \frac{\%m \cdot \rho}{M} \cdot 10^3 = \frac{70\% \cdot 1,4}{63,02} \cdot 10^3 = 15,55 \text{ M}$$

$$V_{HNO_3} = \frac{6 \cdot 100}{15,55} = 38,6 \text{ mL}$$

$$V_{H_2O} = 100 - 38,6 = 61,4 \text{ mL}$$

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

On nous dit que le graphique suit la Loi de Beer-Lambert qui est  $A = \epsilon_{i,\lambda} \cdot L \cdot [i]$ . Par conséquent, dans l'équation de la droite donnée sur le graphique,  $y$  correspond à l'absorbance ( $A$ ),  $x$  correspond à la concentration ( $[i]$ ) et la pente correspond au produit du coefficient d'extinction ( $\epsilon$ ) et de la longueur du trajet optique au travers des échantillons ( $L$ ). On a donc :

$$\epsilon \cdot L = 0,1924$$

$$\epsilon = \frac{0,1924}{L} = \frac{0,1924}{1} = 0,1924$$

Puisque les unités de  $[i]$  sont  $10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  et celle de  $L$  des cm, on obtient  $\epsilon = 0,1924 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .



## OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2023

NIVEAU 2 (élèves de sixième année)

### SECONDE ÉPREUVE : PROBLÈMES

N° d'inscription

- 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.

On nous dit que par la méthode des ajouts dosés, l'intersection de la régression linéaire avec l'axe des abscisses nous donne la concentration de l'échantillon en valeur négative. Par conséquent, en remplaçant dans l'équation de la droite  $y$  par 0, on obtient  $x = \frac{-0,308}{0,1924} = -1,6$ . La concentration de l'échantillon de plomb est de  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  dans les jaugés J5 à J9. Ces jaugés de 25 mL ont tous été préparé par dilution de 10 mL provenant du jaugé J2. On a donc :

$$J2 = \frac{25 \cdot 1,6 \cdot 10^{-3}}{10} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le jaugé J2 (100 mL) a été préparé par dilution de 10 mL provenant du jaugé J1 après extraction liquide-liquide. On a donc la concentration en Pb dans J1 =  $\frac{100 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{10} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le jaugé J1 (250 mL) a été préparé par dilution de 15 mL de sang. On a donc la concentration en Pb dans le sang =  $\frac{250 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{15} = 6,67 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Par conséquent, la masse de plomb dans l'ensemble de l'organisme du défunt (cf. 5 L de sang) est de  $m_{\text{Pb}} = 6,67 \cdot 10^{-1} \cdot 5 = 3,33 \text{ g}$ .

On souhaite connaître la masse de nitrate de plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ), nous devons donc passer par le nombre de moles.

$$n_{\text{Pb}} = \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}} = \frac{3,33}{207,2} = 1,6087 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$$

$$m_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \cdot M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 1,6087 \cdot 10^{-2} \cdot 331,2 = 5,33 \text{ g}$$

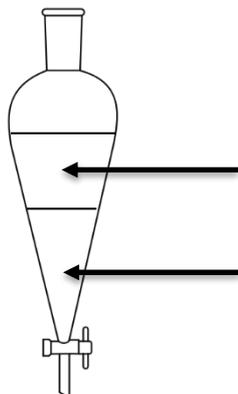
Pour savoir si cette dose est létale, nous devons l'exprimer vis-à-vis de la masse du défunt.

$$\frac{5,33}{75} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ g/kg} = 71 \text{ mg/kg} < 93 \text{ mg/kg}$$

Puisque la dose de nitrate de plomb retrouvée dans le corps du défunt est inférieure à la dose létale, nous pouvons en conclure que le défunt est mort d'une mort naturelle.

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

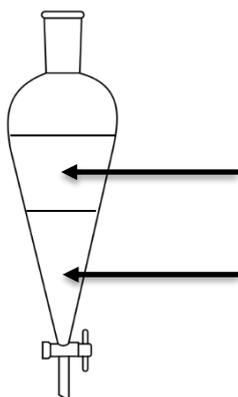
Avant ajout du tampon ammoniacal



Phase aqueuse ( $1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et  $\text{Pb}^{2+}$

Phase organique, chloroforme ( $1,49 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et dithizone

Après ajout du tampon ammoniacal



Phase aqueuse ( $1 \text{ g.cm}^{-3}$ )

Phase organique, chloroforme ( $1,49 \text{ g.cm}^{-3}$ ) dithizonate et  $\text{Pb}^{2+}$

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

**BROUILLON**