

Avec le soutien de



et
des Universités
Francophones et
leurs Associations
de Promotions des
Sciences



OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2021

PROBLEMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

R. CAHAY, S. CAUBERGH, D.COIBION, S. DAMMICCO, L.
DEMARET, R. FRANCOIS, J. FURNEMONT, S.HOFFMAN, M.
HUSQUINET-PETIT, V. LONNAY, C. MALHERBE,
A. MAREE, A.STOUSE.

Votre n° d'inscription à conserver :

Chères étudiantes, chers étudiants,

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, en particulier cette année marquée par une situation pandémique sans précédent. Vos brillants résultats vous permettent, aujourd'hui, d'aborder l'épreuve "**Problèmes**".

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 machine à calculer non programmable, mais vous ne devez être en possession d'aucun document personnel.

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. **Indiquez clairement le numéro d'inscription personnel** qui vous a été communiqué sur chacune des feuilles de questions et de réponses. La grille de cotation pour chaque question se trouve en haut de page.

À l'issue de l'évaluation de cette deuxième épreuve, les LAUREATS DE L'OLYMPIADE NATIONALE 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.

Les organisateurs de l'Olympiade Francophone de Chimie.

Détachez cette feuille et conservez-la



Constantes Utiles

(Déterminez cette feuille si nécessaire)



TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 I a												13 14 15 16 17 III a IV a V a VI a VII a					18 VIII a			
1,01	H	masse atomique relative		élément							10,81	12,01	14,01	16,00	19,00	20,18				
1	1	nombre atomique		Z							5	6	7	8	9	10				
6,94	Li	9,01	Be											26,98	28,09	30,97	32,07	35,45	39,95	
11	Na	12	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
39,10	K	40,08	Ca	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	
85,47	Rb	87,62	Sr	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		
132,91	Cs	137,33	Ba	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				
55	Fr*	87	Ra*	57 - 70	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po*	At*	Rn*
87	Fr*	88	Ra*	89 - 102	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

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

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

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

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

Volume d'une mole d'un gaz idéal à 273 K et 101 325 Pa (1 atm) = 22,4 dm³ mol⁻¹ (L mol⁻¹)

Formules simplifiées de pH :

Acide fort	Acide faible	Base forte	Base faible
pH = - log c _{acide}	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{acide}}$	pH = 14 + log c _{base}	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_{\text{base}}$

Mélange tampon : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{base}}}{c_{\text{acide}}}$ 25 °C : $K_w = K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$

Litre (L) et dm³ représentent la même unité de volume. Toutes les valeurs ont été exprimées en L. Il en est de même pour mL utilisé comme équivalent à cm³.



N° d'inscription :

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) Ecrire les équations pondérées 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, calculer 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. Calculer 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.



N° d'inscription :

- c) La solution d'ammoniaque est préparée par dilution d'une solution d'ammoniaque concentrée à 32% en masse de NH_3 ($\rho = 880 \text{ kg.m}^{-3}$). Déterminer le volume de solution concentrée qu'il faut prélever pour préparer les 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 mol L^{-1} .*)



N° d'inscription :

Problème II : Carbure de calcium

2a	2b	2c	2d	2e	2f	Total Problème II
2	2	2	4	8	4	22

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 entre l'oxyde de calcium et le carbone, formant le carbure de calcium et du monoxyde de carbone.

- a) Ecrire l'équation chimique de formation du carbure de calcium partant de l'oxyde de calcium et du carbone.

- 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 pour produire 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 de 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 cm^3 d'eau (en excès). Après que tout le carbure de calcium a réagi, 20 cm^3 du mélange réactionnel sont prélevés et dosés avec de l'acide chlorhydrique 0,25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 34,60 cm^3 de solution d'acide chlorhydrique 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.



N° d'inscription :

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 (dont la capacité calorifique est $c_{\text{Calorimètre}} = 0,41 \text{ kJ K}^{-1}$), contenant exactement 120 g d'eau (dont la capacité calorifique est $c_{\text{eau}} = 4,19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$). En calorimétrie, la quantité d'énergie transférée (Q) est donnée par l'équation suivante :

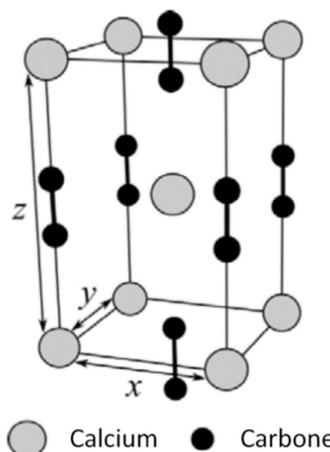
$$Q = m c \Delta T$$

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, si la température initiale du calorimètre ainsi que l'eau contenue dans le calorimètre était de $20,3 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 (en gris) 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 $1/2$) ; et
- les atomes situés sur les arrêtes de la maille sont communs à 4 mailles (ils comptent pour $1/4$).



f) Compléter le tableau ci-dessous vous permettant de calculer le nombre d'atomes de calcium et de carbone contenues dans une maille élémentaire.

Type d'atome	Atomes inclus (1/1)	Atomes sur une face (1/2)	Atomes sur une arrête (1/4)	Atomes sur un sommet (1/8)	Total
Ca					
C					



N° d'inscription :

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) Donner 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 L présente un pH de 8 et une concentration en ammoniaque totale (sous la forme de NH_3 et NH_4^+) de 1 mg/L. Calculer la concentration en ions ammonium à l'équilibre en admettant qu'il n'y a pas d'interaction avec d'autres substances et que l'ammoniaque est une base faible avec un pK_a de 9,25.



N° d'inscription :

c) Quelle masse de chlorure d'ammonium faut-il ajouter à une solution de 500 mL d'ammoniaque 0.2 M pour obtenir un mélange tampon de $\text{pH} = 9,0$?



N° d'inscription :

Problème IV : Structure de 4 Composés Organiques

4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h	Total Problème IV
4	2	3	2	2	3	1.5	0.5	18

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.

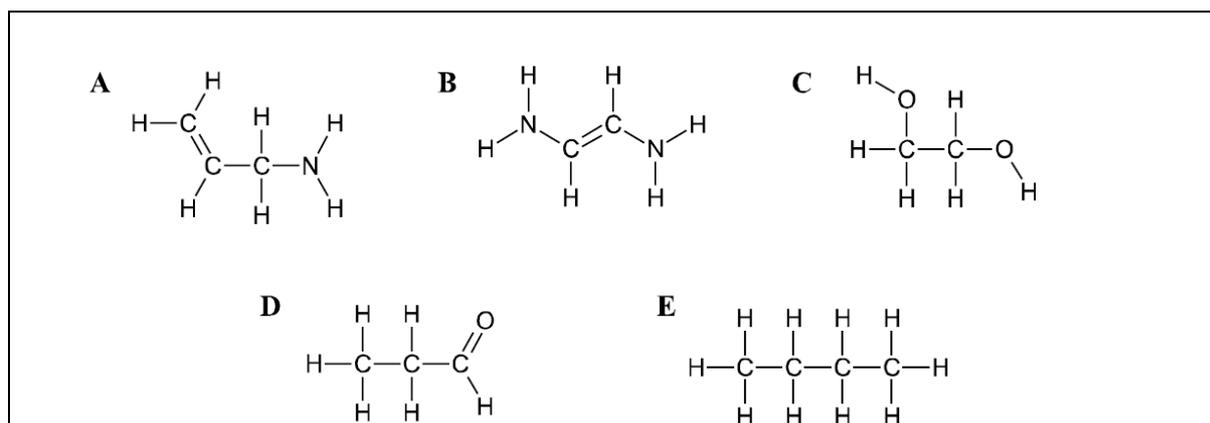
- a) Déterminer la formule empirique du composé inconnu **C1**.

- b) Dédurre la formule moléculaire du composé inconnu **C1** si sa masse moléculaire est de 88 g.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, entourer celles qui sont compatibles avec la masse molaire de 58 g mol^{-1} (déterminée par spectrométrie de masse à basse résolution).



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.

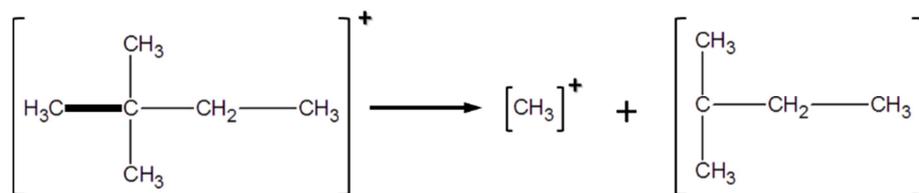
- d) En considérant le tableau ci-dessous reprenant les masses atomiques relatives exactes, identifier la structure unique du composé **C2** si la masse de l'ion moléculaire est de 58.0417 unités.

Atome	Masse atomique relative exacte (uma)
^{12}C	12.0000 (par définition)
^{16}O	15.9949
^1H	1.0078
^{14}N	14.0031

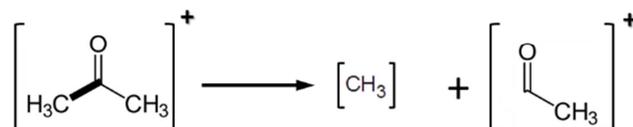
En spectrométrie de masse, si l'ion moléculaire est instable, il peut se fragmenter en molécules plus petites (chargées ou non). La fragmentation d'un ion moléculaire implique la rupture de liaisons (en général les plus faibles dans la molécule) et la formation de fragments cationiques stables. Elle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



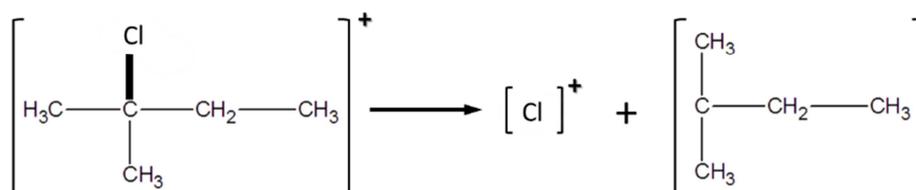
N° d'inscription :



Une liaison C – C à un point d'embranchement

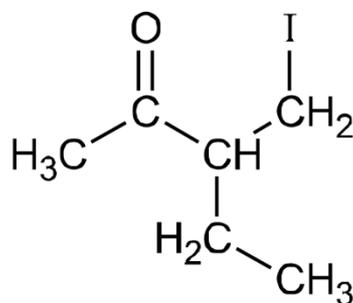


Une liaison C – C à côté d'un carbonyle



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. Expliquer brièvement votre raisonnement.



N° d'inscription :

--

g) Proposer une formule empirique possible pour chacun des fragments

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

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

--



N° d'inscription :

Brouillon

Avec le soutien de



et
des Universités
Francophones et
leurs Associations
de Promotions des
Sciences

OLYMPIADE FRANCOPHONE DE CHIMIE 2021

PROBLÈMES - NIVEAU II (élèves de 6^{ème})

R. CAHAY, S. CAUBERGH, D.COIBION, S. DAMMICCO, L.
DEMARET, R. FRANCOIS, J. FURNEMONT, S.HOFFMAN, M.
HUSQUINET-PETIT, V. LONNAY, C. MALHERBE,
A. MAREE, A.STOUSE.



Chères étudiantes, chers étudiants,

Votre n° d'inscription à conserver :

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, en particulier cette année marquée par une situation pandémique sans précédent. Vos brillants résultats vous permettent, aujourd'hui, d'aborder l'épreuve "**Problèmes**".

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 machine à calculer non programmable, mais vous ne devez être en possession d'aucun document personnel.

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. **Indiquez clairement le numéro d'inscription personnel** qui vous a été communiqué sur chacune des feuilles de questions et de réponses. La grille de cotation pour chaque question se trouve en haut de page.

À l'issue de l'évaluation de cette deuxième épreuve, les LAUREATS DE L'OLYMPIADE NATIONALE 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.

Les organisateurs de l'Olympiade Francophone de Chimie.

Détachez cette feuille et conservez-la



Constantes Utiles

(Détachez cette feuille si nécessaire)



TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

1 I a												13 14 15 16 17 III a IV a V a VI a VII a					18 VIII a		
1,01 H 1		masse atomique relative		A_r		élément										4,00 He 2			
	2 II a																		
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	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 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
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) 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					
	(2) 89 - Fr* 87																		
		102 Ra* 88	103 Lr*	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*	

1) Lanthanides	138,92 La 57	140,12 Ce 58	140,91 Pr 59	144,24 Nd 60		150,36 Pm* 61	151,97 Sm 62	157,25 Eu 63	158,93 Gd 64	162,50 Tb 65	164,93 Dy 66	167,26 Ho 67	168,93 Er 68	173,04 Tm 69			
2) Actinides	232,04 Ac* 89	231,04 Th 90	231,04 Pa 91	238,03 U 92													

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

Constantes

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

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

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

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

Volume d'une mole d'un gaz idéal à 273 K et 101 325 Pa (1 atm) = 22,4 dm³ mol⁻¹ (L mol⁻¹)

Formules simplifiées de pH :

Acide fort	Acide faible	Base forte	Base faible
pH = - log c _{acide}	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{acide}}$	pH = 14 + log c _{base}	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_{\text{base}}$

Mélange tampon : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{base}}}{c_{\text{acide}}}$ 25 °C : $K_w = K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}$

Litre (L) et dm³ représentent la même unité de volume. Toutes les valeurs ont été exprimées en L. Il en est de même pour mL utilisé comme équivalent à cm³.

Problème I : Test SARS-CoV2



N° d'inscription :

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) Ecrire les équations pondérées pour les 2 réactions décrites ci-dessus.



2x2pts

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, calculer 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. Calculer 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.



N° d'inscription :

$$\begin{aligned}m(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}) &= 32,2441 - 30,1763 = 2,0678 \text{ g} \\M(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}) &= 2*12,01+6*1,01+4*14,01+32,07 = 118,19 \text{ g/mol} \\n(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}) &= 2,0678/118,19 = 1,750 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\n(\text{NH}_4\text{SCN}) &= 2*1,750 \cdot 10^{-2} = 3,500 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\n(\text{CS}_2) &= n(\text{NH}_4\text{SCN}) = 3,500 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\V &= 3,500 \cdot 10^{-2} * 8,21 \cdot 10^{-2} * 298/1 = \mathbf{0,856L = 856mL} \\n(\text{NH}_3) &= 2*3,5 \cdot 10^{-2} = 7,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \\c(\text{NH}_3) &= 7 \cdot 10^{-2}/0,1 = \mathbf{0,700 M}\end{aligned}$$

6pts

- c) La solution d'ammoniaque est préparée par dilution d'une solution d'ammoniaque concentrée à 32% en masse de NH_3 ($\rho = 880 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Déterminer le volume de solution concentrée qu'il faut prélever pour préparer les 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 mol L^{-1} .*)

$$\begin{aligned}M(\text{NH}_3) &= 14,01 + 3*1,01 = 17,04 \text{ g/mol} \\c(\text{NH}_3, 32\%) &= 880*0,32/17,04 = 16,5 \text{ M} \\V(\text{NH}_3, 32\%) &= 0,7*0,1/16,5 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4,2 \text{ mL}\end{aligned}$$

4pts

$$\text{Si } c_{\text{NH}_3} \text{ non déterminé au point b } \rightarrow V(\text{NH}_3, 32\%) = 0,8*0,1/16,5 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4,8 \text{ mL}$$



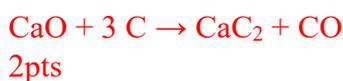
N° d'inscription :

Problème II : Carbure de calcium

2a	2b	2c	2d	2e	2f	Total Problème II
2	2	2	4	8	4	22

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 entre l'oxyde de calcium et le carbone, formant le carbure de calcium et du monoxyde de carbone.

- a) Ecrire l'équation chimique de formation du carbure de calcium partant de l'oxyde de calcium et du carbone.



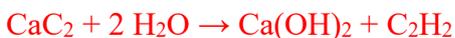
2pts

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

2pts

Le chimiste allemand Friedrich Wöhler (1800-1882) a découvert que le carbure de calcium réagit avec l'eau pour produire 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 de formation de l'éthyne à partir du carbure de calcium.



2pts

A un échantillon impur de carbure de calcium, d'une masse de 0,752 g, on ajoute 50 cm^3 d'eau (en excès). Après que tout le carbure de calcium a réagi, 20 cm^3 du mélange réactionnel sont prélevés et dosés avec de l'acide chlorhydrique 0,25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 34,60 cm^3 de solution d'acide chlorhydrique 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.



N° d'inscription :

$n_{\text{HCl(aq)}} = 0,0346 \text{ dm}^3 * 0,250 \text{ mol dm}^{-3} = 8,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n_{\text{Ca(OH)}_2 \text{ dans } 20,0 \text{ cm}^3} = 8,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 2 = 4,325 \cdot 10^{-3} \text{ mol dans } 20,0 \text{ cm}^3 \text{ (1pt)}$
 $n_{\text{Ca(OH)}_2 \text{ dans } 50,0 \text{ cm}^3} = 2,5 * 4,325 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,0108 \text{ mol (1pt)}$
 $n_{\text{CaC}_2} = 0,0108 \text{ mol}$
 $M(\text{CaC}_2) = 64,1 \text{ g.mol}^{-1}$
 $m_{\text{CaC}_2} = 0,0108 \text{ mol} \times 64,1 \text{ g.mol}^{-1} = 0,693 \text{ g (1pt)}$
 $\% \text{mass CaC}_2 = 0,693 \text{ g} / 0,752 \text{ g} = 92,2\% \text{ (1pt)}$
4pts

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 (dont la capacité calorifique est $c_{\text{Calorimètre}} = 0,41 \text{ kJ K}^{-1}$), contenant exactement 120 g d'eau (dont la capacité calorifique est $c_{\text{eau}} = 4,19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$). En calorimétrie, la quantité d'énergie transférée (Q) est donnée par l'équation suivante :

$$Q = m c \Delta T$$

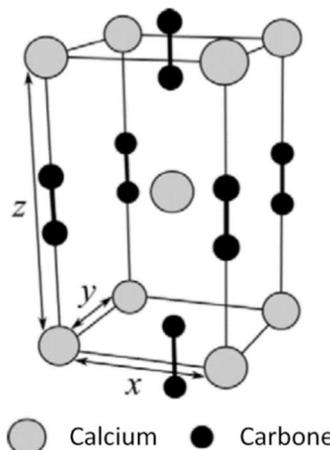
Avec Q , la quantité d'énergie transférée
 m , la masse de matière échauffée ou refroidie
 c , la capacité calorifique (ou thermique)
 ΔT , la variation de température du corps chauffé ou refroidi

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

$m_{\text{CaC}_2} = 0,833 * 0,922 = 0,768 \text{ g (1pt)}$
 $n_{\text{CaC}_2} = n_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,768 / 64,1 = 0,012 \text{ mol (1pt)}$
 $Q = 1255,6 * 0,012 = 15,07 \text{ kJ (2pts)}$
 $Q = m c \Delta T = (m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} + c_k) \cdot (T_f - T_i) \text{ (3pts)}$
 $= (120 * 4,19 / 1000 + 0,41) \cdot (T_f - 293,45)$
 $= (0,503 + 0,41) \cdot (T_f - 293,45)$
 $T_f = 309,95 \text{ K} = 36,81^\circ\text{C (1pt)}$

Le diagramme ci-contre représente la maille élémentaire du carbure de calcium. Le calcium (en gris) 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 $1/2$) ; et
- les atomes situés sur les arrêtes de la maille sont communs à 4 mailles (ils comptent pour $1/4$).



f) Compléter le tableau ci-dessous vous permettant de calculer le nombre d'atomes de calcium et de carbone contenues dans une maille élémentaire.

Type d'atome	Atomes inclus (1/1)	Atomes sur une face (1/2)	Atomes sur une arrête (1/4)	Atomes sur un sommet (1/8)	Total
Ca	1			8	2
C	2		8		4

4pts



N° d'inscription :

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



2pts

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 L présente un pH de 8 et une concentration en ammoniaque totale (sous la forme de NH_3 et NH_4^+) de 1 mg/L. Calculer la concentration en ions ammonium à l'équilibre en admettant qu'il n'y a pas d'interaction avec d'autres substances et que l'ammoniaque est une base faible avec un pK_a de 9,25.

$$pK_a = 9,25 \rightarrow 10^{-9,25} = \frac{[\text{NH}_3] [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad 2\text{pts}$$

$$\text{pH} = 8 \rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1} \quad 1\text{pt}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{TOT}} = 1 \text{ mg.L}^{-1} = 5,882 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad 1\text{pt}$$

$$= [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

$$\Rightarrow [\text{NH}_3] = 5,882 \cdot 10^{-5} - [\text{NH}_4^+] \quad 2\text{pts}$$

$$10^{-9,25} = \frac{(5,882 \cdot 10^{-5} - [\text{NH}_4^+])10^{-8}}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 5,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad 4\text{pts}$$



N° d'inscription :

c) Quelle masse de chlorure d'ammonium faut-il ajouter à une solution de 500 mL d'ammoniaque 0.2 M pour obtenir un mélange tampon de pH = 9,0 ?

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_b}{c_a} \quad 1\text{pt}$$

$$9,0 = 9,25 + \log \frac{0,2}{c_a} \quad 1\text{pt}$$

$$c_a = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,356 \text{ mol.L}^{-1} \quad 1\text{pt}$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,356 \cdot 0,5 = 0,178 \text{ mol} \quad 1\text{pt}$$

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,178 \cdot (14,01 + 4,04 + 35,45) = 9,52\text{g} \quad 1\text{pt}$$



N° d'inscription :

Problème IV : Structure de 4 Composés Organiques

4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h	Total Problème IV
4	2	3	2	2	3	1.5	0.5	18

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**.

$C : 54,5/12,01 = 4,54 ; H : 9,15/1,008 = 9,08 ; O : 36,35/16,00 = 2,27$

C_2H_4O

4pts

b) Dédurre la formule moléculaire du composé inconnu **C1** si sa masse moléculaire est de 88 g.mol⁻¹.

$C_4H_8O_2$

2pts

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 .

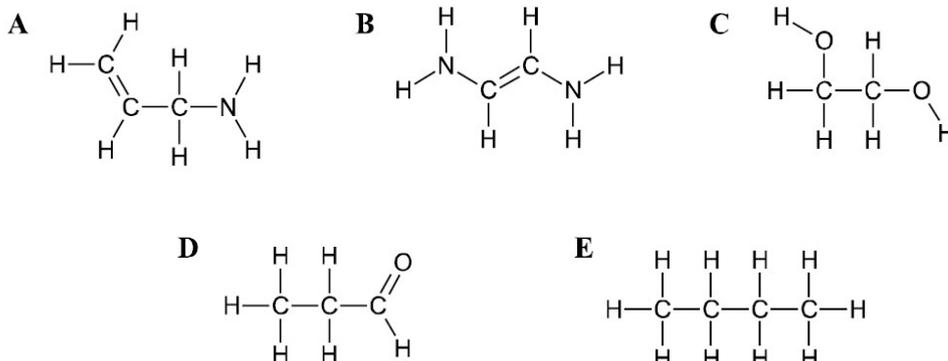


N° d'inscription :

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, entourer celles qui sont compatibles avec la masse molaire de 58 g mol^{-1} (déterminée par spectrométrie de masse à basse résolution).

B, D et E (3x1pt)



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.

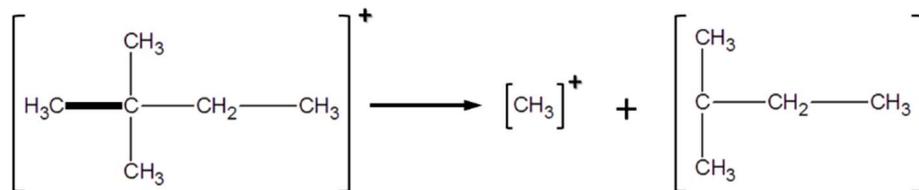
Atome	Masse atomique relative exacte (<i>uma</i>)
^{12}C	12.0000 (par définition)
^{16}O	15.9949
^1H	1.0078
^{14}N	14.0031

B : 58,053 D : 58,0417 E : 58,078
=> D (2pts)

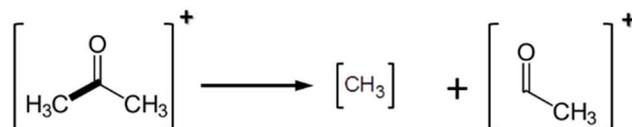
En spectrométrie de masse, si l'ion moléculaire est instable, il peut se fragmenter en molécules plus petites (chargées ou non). La fragmentation d'un ion moléculaire implique la rupture de liaisons (en général les plus faibles dans la molécule) et la formation de fragments cationiques stables. Elle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



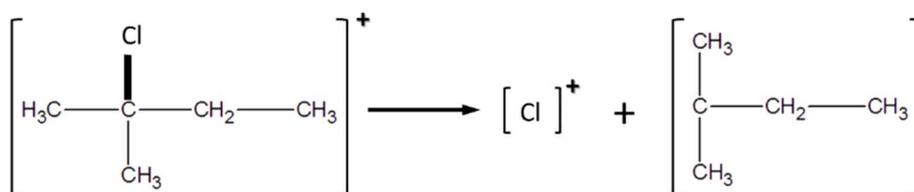
N° d'inscription :



Une liaison C – C à un point d'embranchement

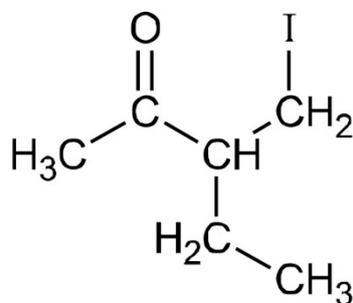


Une liaison C – C à côté d'un carbonyle



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.

$m/z=15$	$m/z=29$	$m/z=43$	$m/z=127$
$[\text{CH}_3]^+$ 0.5pt	$[\text{CH}_3\text{CH}_2]^+$ 0.5pt	$[\text{COCH}_3]^+$ 0.5pt	$[\text{I}]^+$ 0.5pt

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. Expliquer brièvement votre raisonnement.



N° d'inscription :

74.0729 - 4*12 (carbones) = 26.0729 pour H et O 1pt
1O car impossible d'avoir 2O => 26.0729 - 1*15.9949 = 10.0780 pour H 1pt
10*1.0078 = 10.0780
=> C₄H₁₀O 1pt

g) Proposer une formule empirique possible pour chacun des fragments

$m/z=15$	$m/z=17$	$m/z=57$
[CH ₃] ⁺ 0.5pt	[OH] ⁺ 0.5pt	[C ₄ H ₉] ⁺ ou toute autre bonne réponse : 0.5pt

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

CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH ou toute autre bonne réponse

0.5pt