

RUÉE VERS L'OR AUX ÉTATS-UNIS
Compte-rendu de la
24^{ème} Olympiade Internationale de Chimie
11 au 22 juillet 1992, Pittsburgh PA et Washington DC
(États-Unis)

par Olivier BRIGAUD, Jean-Pierre MAHY et Alain VANICHE
Délégués français en OIC

La France a décroché cet été aux États-Unis ses premières médailles d'or en Olympiades Internationales de Chimie. Avec deux médailles d'or et une d'argent, la «dream-team» française se classe 2^{ème} par équipes, devancée seulement par la République Populaire de Chine. Au classement individuel, le meilleur Français est 2^{ème}, juste derrière un Chinois. La préparation de la 25^{ème} Olympiade (en juillet 1993, à Pérouse, en Italie) est déjà engagée.

Du 11 au 22 juillet 1992, les meilleurs «apprentis chimistes» du monde entier se sont retrouvés à Pittsburgh (Pennsylvanie) puis à Washington, DC, aux États-Unis, pour participer à la 24^{ème} Olympiade Internationale de Chimie. Cette compétition réunissait les représentants des 33 pays, pour deux jours d'épreuves théoriques et de travaux pratiques, suivis d'une semaine d'activités culturelles. La délégation française était composée de quatre élèves de Mathématiques Supérieures, sélectionnés en plusieurs étapes : une préparation dans différents centres régionaux, une présélection par une épreuve théorique, un stage de perfectionnement à Paris puis une sélection définitive par une épreuve pratique.

1. PRÉPARATION ET PRÉSÉLECTION DES CANDIDATS

Des cours de préparation ont été organisés dans 7 centres régionaux : Bordeaux et Lyon (ouverts en 1992), Grenoble, Montpellier, Paris, Poitiers et Toulouse. Ces centres ont accueilli quelque 80 élèves au total, et assuré près de 250 heures de cours entre janvier et mai 1992. Ces cours (uniquement théoriques) étaient organisés en dehors des

horaires habituels des élèves. Ils portaient sur le programme de chimie des solutions et de thermochimie des classes de Mathématiques Supérieures, et sur des connaissances de chimie organique du niveau des classes de Mathématique Spéciales P'. Les séances de préparation étaient ouvertes à tous les élèves volontaires, mais la participation aux épreuves était réservée aux élèves des lycées, âgés de moins de 20 ans et de niveau bac+1 (math. sup., sup. TB, sup. bio., véto).

Au mois de mai, une épreuve écrite commune à l'ensemble des centres a permis de présélectionner 18 candidats. Les 5 problèmes composant cette épreuve étaient fournis par les enseignants de Paris et de Province (sujets fournis en annexe). Ces problèmes traitaient de :

- 1) Chimie du solide et thermochimie : le silicium ;
- 2) Chimie des solutions 1 : précipités de carbonates ;
- 3) Chimie des solutions 2 : mesures de pollution ;
- 4) Chimie organique : phéromones et terpènes ;
- 5) Stéréochimie : complexes du cobalt.

Le thème choisi de l'environnement nous était suggéré par le recueil d'exercices préparatoires proposés par les organisateurs américains. Ce recueil avait déjà beaucoup influencé le choix de ce que nous avons enseigné lors des séances de préparation, tout au cours de l'année. C'est encore entre les lignes de ce recueil que nous avons dû trouver l'inspiration (pour ne pas dire l'intuition) pour l'organisation de notre semaine de stage à Paris.

2. STAGE DE PERFECTIONNEMENT ET SÉLECTION

Les 18 Candidats présélectionnés par l'épreuve écrite étaient en effet réunis pour un stage intensif d'une durée d'une semaine. Les élèves étaient conviés à Paris du 1^{er} au 6 juin, avec la possibilité de passer le week-end précédent et le suivant à Paris. Ils étaient logés en chambres individuelles à l'École Polytechnique, les cours et les travaux pratiques avaient lieu à l'École Nationale de Chimie, Physique et Biologie, rue Pirandello à Paris. Les repas étaient pris le midi à l'ENCPB, le soir au lycée Louis-le-Grand.

Ce stage est avant tout un stage de perfectionnement en travaux pratiques, et les élèves ont manipulé pendant quatre demi-journées pleines. Les travaux pratiques de chimie organique visaient à synthéti-

ser un ester liquide au parfum de banane (synthèse de l'acétate d'iso-amyle, avec chauffage à reflux, lavage, décantation, séchage, distillation, spectre IR et diffractométrie), ou bien à réduire l'aldéhyde salicylique par le borohydrure de sodium (reflux en tricol après addition lente, évaporateur rotatif, acidification, double extraction). Les travaux pratiques de chimie minérale portaient sur un dosage de Zn^{2+} par l'EDTA, un dosage de carbonates par HCl, des mesures de spectro-photométrie (complexe phospho-molybdique) et de l'analyse qualitative de cations.

Quatre autres demi-journées ont été consacrées à des cours théoriques plus pointus que pendant l'année, toujours sur fond d'environnement. Ces cours portaient sur les phéromones et les terpènes, la chimie de l'environnement, et les mécanismes réactionnels concernant les carbonyles. Une demi-journée a été consacrée à des exercices de thermodynamique.

Grâce à l'Union des Industrie Chimiques, cette semaine fut aussi pour les élèves l'occasion d'un premier contact avec l'industrie chimique. Les élèves étaient invités dès le premier jour à un cocktail offert par l'UIC en leur honneur. Le surlendemain, ils ont été invités par Rhône-Poulenc à visiter le centre de recherche d'Aubervilliers. L'après-midi nos 18 élèves étaient invités par l'UIC à la remise des prix des Olympiades Nationales (précédée d'exposés sur la Chimie et le Sport).

La compétition n'a repris le dessus que le dernier jour, puisqu'il fallait bien sélectionner les quatre heureux élus qui partiraient aux États-Unis. L'épreuve de sélection définitive s'est focalisée, comme annoncé, sur les points essentiels traités pendant la semaine : spectro-photométrie (complexe Fe^{2+} et phénanthroline), dosage à l'EDTA de Ni^{2+} , synthèse de l'acétate de benzoïne (reflux, filtration, recristallisation...). Les sujets sont fournis en annexe.

La note sur 40 a été additionnée aux résultats sur 60 de l'écrit, pour donner le classement définitif. Les quatre élèves sélectionnés étaient (par ordre alphabétique) :

Damien BOURGEOIS, 17 ans, élève de Mathématiques Supérieures au Lycée Hoche (Versailles),

Lionel DUBOIS, 19 ans, élève de Mathématiques Supérieures TB au Lycée André Argouges (Grenoble),

Thomas LECLERC, 19 ans, élève de Mathématiques Supérieures au Lycée Louis-le-Grand (Paris),

et Patrice LOISIL, 18 ans, élève de Mathématiques Supérieures TB à l'ENCPB (Paris).

Ces élèves ont passé la journée précédant le départ dans une salle de cours de l'École Normale Supérieure de la rue d'Ulm, où trois enseignants leur ont soumis des exercices et ont répondu à leurs nombreuses questions.

Les quatre candidats étaient encadrés par Olivier BRIGAUD, Élève de l'École Normale Supérieure, Jean-Pierre MAHY, Chercheur au CNRS, et Alain VANICHE, Ingénieur-élève des Mines, Responsable de la délégation. Le voyage Paris-New York c'est déroulé dans de merveilleuses conditions, puisque la compagnie Air France nous a offert un surclassement en Première Classe et en Classe Club. L'attente et les huit heures de vol ont encore été mises à profit pour réviser, entre autres, la technique de dosage d'un produit solide par une solution titrante. Nous avons été très bien inspirés, puisque le surlendemain il était demandé aux élèves d'effectuer un dosage du carbonate de calcium par une solution d'EDTA !

3. DÉROULEMENT DE L'OLYMPIADE

Cette année, 33 pays participaient à cette première Olympiade hors d'Europe : l'Australie, l'Autriche, la Belgique, la Bulgarie, le Canada, la République Populaire de Chine, la Communauté des États Indépendants, Chypre, la Tchécoslovaquie (une seule délégation), le Danemark, les États-Unis, la Finlande, la France, l'Allemagne, la Grèce, la Hongrie, l'Italie, la Corée (du Sud uniquement), la Lettonie, la Lituanie (mais l'Estonie n'était pas représentée), le Mexique, la Nouvelle-Zélande, la Norvège, les Pays-Bas, la Pologne, la Roumanie, le Royaume-Uni, Singapour, la Slovénie (seule délégation de l'ex-Yougoslavie, depuis l'an dernier déjà), la Suède, la Suisse, Taïwan (mais pas sous drapeau officiel, selon les exigences de la république Populaire de Chine : un drapeau spécial a été dessiné pour les Olympiades...) et la Thaïlande. L'Iran, Israël, le Koweït et le Vénézuéla ont envoyé des observateurs en vue d'une participation l'an prochain (le Koweït participait jusqu'en juillet 1990...).

Après la cérémonie d'ouverture, nous avons été complètement séparés des élèves, pour lesquels des excursions et autres visites de parcs d'attraction nautique étaient prévues. Pendant ce temps, l'ensemble des accompagnateurs, réunis pour former le Jury International, examinait les sujets de travaux pratiques proposés par un Comité Scientifique américain. Après d'âpres négociations, le texte en anglais est adopté, ainsi que le barème. Chaque délégation s'isole alors pour traduire le sujet dans sa propre langue. Nous avons effectué ce travail avec nos collègues suisses et belges francophone, jusqu'à tard dans la nuit. La traduction est soumise à la vigilance d'un membre du Comité Scientifique, et les élèves la reçoivent quelques heures plus tard.

3.1. Épreuves pratique et théoriques

Les élèves ont disposé de 5 heures pour effectuer l'étalonnage d'une solution d'EDTA, et doser le calcium dissout dans une solution saturée en carbonate de calcium, lorsqu'elle est saturée en gaz carbonique et lorsqu'elle est dégazée. Nous avons été surpris par l'absence de synthèse organique. Les manipulations étaient donc assez simples, mais la précision et la reproductibilité demandées en faisaient une épreuve sélective. On peut déplorer l'absurdité du nombre de chiffres significatifs exigés, qui avait de quoi perturber nos élèves sans troubler leurs concurrents moins matheux. Nos protestations n'ont trouvé que peu de soutien de la part de nos collègues des autres pays.

Même scénario le surlendemain, avec les sujets des épreuves théoriques. Grâce à un excellent travail préparatoire des membres du Comité Scientifique américain, les négociations furent moins laborieuses que d'habitude, et nous avons gagné un temps précieux.

Le sujet comportait 9 parties indépendantes :

- 1) Stœchiométrie assez simple : calculs sur le cycle du carbone, de l'azote ou du silicium dans l'océan, etc.
- 2) Chimie des solutions 1 : structure et chimie des ions fer dans une rivière, avec dépôt d'oxydes de fer dans un lac.
- 3) Chimie organique 1 : détermination par voie chimique de la structure de l'alcool coniférylique ; stéréochimie avec projection de Fischer des différents stéréoisomères.
- 4) Chimie organique 2 : détermination par voie chimique de la structure d'un terpène (en fait le géraniol) ; mécanisme et produits d'une transposition allylique lors d'une addition de HBr.

- 5) Chimie générale : structure, thermochimie et cinétique de la dimérisation de NO_2 .
- 6) Chimie des solutions 2 : thermochimie de la dissolution de CO_2 dans l'eau, effets sur le pH.
- 7) Chimie des solutions 3 : dosage de la teneur en chlorures d'un parc à huîtres (par argentimétrie, par la méthode de Volhard et par gravimétrie), calcul du seuil d'apparition d'un précipité, effet du pH, photo-décomposition du précipité, formation du chlorate.
- 8) Chimie des solutions 4 : interprétation des différents «diagrammes de Pourbaix» (en Français dans les textes des 33 pays participant !) pour les dérivés du manganèse.
- 9) Chimie organique 3 : pot-pourri de réactions dont le point commun est qu'elles ont pour substrat des phéromones simples ; stéréochimie des produits.

3.2. Correction des copies

Les épreuves étaient donc relativement simples, et moins variées que les années précédentes (pas de biochimie ni de chimie industrielle) mais se sont avérées suffisamment sélectives lors de la correction. Les copies des élèves ont été photocopiées, et corrigées par les auteurs des exercices. Nous avons de notre côté corrigé les duplicata, selon le barème convenu lors des sessions du Jury International. La comparaison des deux notes ainsi attribuées a pu être très rapide, vu le nombre d'exercices pour lesquels nos candidats ont obtenu, de façon incontestable, le maximum de points (quatre exercices parfaits sur neuf, pour la meilleure copie...).

Les erreurs faites étaient dues surtout aux nombres de chiffres significatifs demandés (le barème était absurde, mais de toute façon nos élèves n'étaient pas cohérents), à l'écriture de la seule demi-réaction redox là où l'on décrivait une oxydation dans l'eau vive (les élèves ont rarement pensé à $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans l'exercice 2), à l'oubli des ions H_3O^+ dans la formule de Nernst (ex. 2), à des erreurs sur la projection de Fischer (ex. 3), à l'oubli d'un facteur de dilution dans la constante d'équilibre d'une réaction où le nombre de molécules de gaz n'est pas conservé (ex. 5), et à la mauvaise connaissance de la stéréochimie de réactions d'addition sur le cyclohexène (ex. 9). Seul un candidat n'est pas parvenu à terminer l'épreuve.

Pour la partie pratique, les erreurs provenaient encore du nombre de chiffres significatifs, d'un mauvais rinçage d'une électrode de pH-mètre, vraisemblablement après l'avoir plongée dans une solution tampon, et des difficultés à évaluer la façon de dégazer au mieux la solution.

Les erreurs d'étourderie sur les exercices simples étaient bien sûr au rendez-vous, mais beaucoup moins fréquentes que les années précédentes. Elles étaient d'autant plus graves que le Jury International avait insisté pour attribuer plus de points à ces exercices faciles qu'aux exercices difficiles ! Ce barème sans pitié pour les étourdis, et la surprenante facilité avec laquelle tout s'est déroulé nous ont beaucoup inquiétés : il était évident que tous les pays feraient bien mieux encore. Des bruits fantaisistes circulaient d'ailleurs à ce sujet.

3.3. Résultats

Il n'en fut rien. Lors d'une cérémonie de remise des prix pleine de suspens, nous avons appris, en même temps que nos élèves, les résultats. Et quels résultats !

Thomas LECLERC : médaille d'or, 2^{ème} au classement individuel avec un total de 94,96 sur 100.

Damien BOURGEOIS : médaille d'or, 3^{ème} au classement individuel avec un total de 90,86 sur 100.

Lionel DUBOIS : médaille d'argent.

Patrice LOISIL : médaille de cuivre.

(Les médailles d'or sont attribuées aux meilleurs 10 %, les médailles d'argent aux 20 % suivants, les bronze aux 30 % suivants, et le cuivre aux 40 % restant).

Avec deux médailles d'or et une d'argent, la France n'a été devancée que par la République Populaire de Chine (3 médailles d'or, dont le 1^{er} au classement individuel, et 1 d'argent). La CEI a décroché 2 médailles d'or et 1 d'argent, mais beaucoup moins bien placées. Aucun autre pays n'a obtenu 2 médailles d'or, et l'Allemagne n'a remporté que 2 médailles d'argent et 2 de bronze. Rappelons que la France n'avait jamais obtenu, jusqu'à cette année, de médaille d'or : notre entrée dans le club très restreint des «top-10 %» a donc été pour le moins fracassante...

3.4. De la détente...

Pour ne rien gâcher, l'ensemble de notre séjour aux États-Unis fut féérique. Notre première semaine se passait à Pittsburgh, ville très moderne, de taille certainement comparable à celle de Lyon, et dont certains quartiers au moins sont très verdoyants (contrairement à des préjugés très répandus). Les élèves étaient hébergés à la Pittsburgh University, les accompagnateurs à la Carnegie Mellon University. Les corrections étaient finies lorsque nous nous sommes rendus à Washington D.C., pour quatre derniers jours de visite et de cérémonies. Nous étions logés à la Georgetown University : les élèves dans la résidence universitaire, les enseignants dans le somptueux hôtel du Conference Center. Nous avons pu visiter le Smithsonian Institute, avec entre autres le National Air and Space Museum. Une démonstration de chimie, dans un amphithéâtre de la University of Maryland, nous a modérément enthousiasmés.

Une réception était organisée en notre honneur au Département d'État. Nous y avons fait la connaissance de Claude Wolff, Conseiller Scientifique et Technique de l'Ambassade de France. A l'issue de la réception, M. Wolff a invité dans un restaurant français toute la délégation, ainsi que nos interprètes et le Dr. David Lavalée, Président de l'Olympiade.

Enfin, la cérémonie de clôture fut à la hauteur de l'événement. Elle a eu lieu dans le grand amphithéâtre de la National Academy of Sciences, en présence des Professeurs Gertrude Elion (Prix Nobel de Physiologie et de Médecine 1988), Ernest Eliel (Président de l'American Chemical Society) et William Lipscomb (Prix Nobel de Chimie 1976). Rendez-vous fut alors pris pour le mois de juillet prochain, à Pérouse en Italie, pour la 25^{ème} Olympiade.

4. DU CHANGEMENT POUR LES OLYMPIADES

De nombreux débats passionnés ont mis à jour l'inefficacité d'une structure ne se réunissant qu'une fois par an. Un secrétariat existe bien, mais le fait qu'il soit basé à Bratislava est devenu problématique. Des problèmes précis doivent être réglés, comme justement la participation de candidats au nom d'un pays dont ils n'ont pas le passeport, ou qui ont déjà obtenu une médaille en OIC. Enfin, le Royaume-Uni et l'ex-URSS, chargés de l'organisation des OIC en 1995 et 1996, ont déclaré forfait pour des raisons financières : il faut trouver rapidement un moyen d'organiser des Olympiades moins coûteuses, et trouver des

organismes en remplacement. Pour toutes ces raisons, nous avons créé un Comité Exécutif des OIC, qui assurera la continuité de l'action entre deux Olympiades. L'un d'entre nous (Alain VANICHE) a été élu Membre suppléant de ce Comité de 10 Membres, dont 5 élus.

5. L'AVENIR POUR LA DÉLÉGATION FRANÇAISE

Nous attribuons les succès de cette année au doublement du nombre d'heures de cours dont ont bénéficié nos élèves, et à une communication sous tous azimuts, qui nous a permis d'augmenter le nombre des centres de préparation. Nous comptons bien sûr poursuivre dans cette voie, avec en principe l'ouverture de centres à Lille, Nancy et Rennes ; celui de Dijon devrait fonctionner de nouveau l'an prochain.

Les sujets de la présélection avaient été adressés à différents centres qui n'avaient pas pu préparer de candidats, mais dont les élèves pouvaient concourir librement. C'est ainsi qu'une candidate de Lille a été présélectionnée sans avoir suivi de préparation. Cette démarche peut être un premier pas vers l'ouverture d'un centre, et nous essayerons de diffuser plus largement encore nos sujets de présélection, pour en faire une véritable épreuve nationale. Nous espérons ainsi arriver un jour à toucher Marseille et Strasbourg au moins...

Enfin, nous poursuivons notre action d'information auprès des enseignants et des lauréats d'Olympiades Nationales. Dix-sept des dix-huit élèves présélectionnés pour l'Olympiade Internationale étaient des anciens candidats des Olympiades Nationales. Grâce à l'UIC, nous pensons parvenir à informer systématiquement ce public de choix, de plus en plus motivé.

La prochaine Olympiade aura lieu du 11 au 22 juillet 1993, à Pérouse. Nous avons déjà reçu de la Società Chimica Italiana et du Ministero della Pubblica Istruzione presque tous les renseignements nécessaires à l'organisation de notre sélection. Dès janvier 1993, tous les volontaires pourront suivre les cours qui seront organisés à Bordeaux, Dijon, Grenoble, Lille, Lyon, Montpellier, Nancy, Paris, Poitiers, Rennes et Toulouse. Les épreuves seront cependant réservées aux élèves des lycées, niveau bac + 1, de nationalité française et **né(e)s après le 12 juillet 1973.**

6. REMERCIEMENTS

Il nous faut bien entendu remercier ici la Direction des Affaires Générales, Internationales et de Coopération (DAGIC) du Ministère de l'Éducation Nationale, pour son soutien et son financement intégral des Olympiades Internationales. Ce financement s'effectue grâce à l'implication de l'Union des Industries Chimiques, dont la division Enseignement est toujours prête à aider au développement des Olympiades Internationales. Les Olympiades ont établi leur quartier général dans les laboratoires de l'École Nationale de Chimie, Physique et Biologie, rue Pirandello à Paris. Nous tenons donc à remercier la direction et tout le personnel de l'ENCPB pour l'accueil qu'ils nous réservent chaque année. L'École Polytechnique, l'École Normale Supérieure de la rue d'Ulm et le lycée Louis-le-Grand ont aussi hébergé et «nourri» nos candidats : qu'ils en soient remerciés. Nous nous devons de même d'évoquer la générosité de nos sponsors : la Compagnie Air France nous a offert un voyage des plus agréables vers les États-Unis, en nous surclassant ; la division Chimie du Groupe Rhône-Poulenc et la Société Nationale Elf Aquitaine ont contribué à agrémenter notre séjour aux États-Unis, en nous offrant de nombreux cadeaux à distribuer aux autres candidats.

Nous sommes enfin fiers d'annoncer que les succès de nos élèves ont attiré l'attention d'Anne Lauvergeon, Secrétaire Général-Adjoint de la Présidence de la République, et de Jean Audouze, Conseiller du Président de la République pour la Recherche et l'Environnement, grâce aux informations transmises par Claude Wolff depuis l'Ambassade de France à Washington. Les élèves médaillés ont ainsi été reçus par Anne Lauvergeon et Jean Audouze, pour un entretien informel suivi d'une visite guidée du Palais de l'Élysée.

Toute cette organisation et ces succès seraient évidemment impossibles sans le dévouement de quelque 25 enseignants. Leur engagement est total, pour donner à des élèves l'occasion de se surpasser. Ils méritent toute notre admiration et tous nos vœux de succès dans cette entreprise.

Les sujets de présélection et de sélection sont fournis en annexe. Les sujets américains et tous les renseignements concernant les Olympiades peuvent être obtenus auprès de :

Alain VANICHE

12, place de la Gare - 92340 Bourg-la-Reine - Tél. : (1) 46.61.83.68

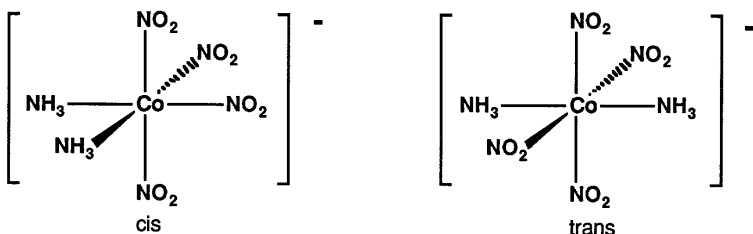
Annexe

24^{ème} Olympiade Internationale de Chimie

Épreuve théorique de sélection

1. STÉRÉOCHIMIE : Complexes du cobalt

Il existe deux isomères du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$:



Ce complexe réagit avec l'éthylène diamine

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ notée « en » :



a - L'éthylènediamine est un ligand bidentate. Expliquez cette propriété. Quel est le degré d'oxydation du cobalt dans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$. Est-il conservé au cours de la réaction avec l'éthylènediamine ?

b - En admettant qu'aucun réarrangement n'ai lieu au cours de la réaction, déterminer les différents stéréoisomères du complexe formé à partir de chaque stéréoisomère du complexe de départ. Indiquez lesquels sont optiquement actifs (chiraux) et les relations de stéréoisomérisme qui les relient.

2. CHIMIE DES SOLUTIONS 1 : Mesures de pollution (SO_2 et H_2SO_4)

Dans le cadre de la protection de l'environnement, on mesure les concentrations en SO_2 et H_2SO_4 présents dans les gaz issus de la cheminée de l'unité de fabrication de l'acide sulfurique. On fait donc

barboter 1 m³ de gaz dans v₀ = 100 ml de solution aqueuse de diiode I₂ à c₀ = 0.1 mol.l⁻¹ ; on obtient après barbotage la solution S₁. Le dioxyde de soufre est transformé en ions SO₄²⁻ et les vapeurs d'acide sulfurique sont passées en solution.

a - Écrire la réaction d'oxydo-réduction qui se produit lors du barbotage et calculer sa constante d'équilibre. Conclusion ?

b - La présence de I₂ colore la solution S₁ en jaune. Le dosage de I₂ en excès est effectué à l'aide d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃. Pour décolorer la solution S₁, il faut y verser v₁ = 8 ml de solution de thiosulfate de sodium à C = 1 mol.l⁻¹.

Écrire la réaction de dosage. Quel indicateur de fin de réaction utilise-t-on ?

c - Le dosage des ions H₃O⁺ de la solution issue du dosage précédent est effectué à l'aide d'une solution aqueuse de tétraborate de sodium Na₂B₄O₇ (acide conjugué H₃BO₃), en présence d'un indicateur coloré. Il faut v₂ = 27 ml de solution de tétraborate de sodium à C' = 0,5 mol.l⁻¹ pour obtenir le virage de l'indicateur coloré.

Écrire la réaction de dosage correspondante.

d - Calculer les concentrations, exprimées en mg.m⁻³, en SO₂ et H₂SO₄ des gaz prélevés.

Données numériques : RT/F.Ln 10 = 0,06 à 298 K S = 32 g/mol
O = 16 g/mol

produit ionique de l'eau à 298 K ; K_e = 10⁻¹⁴.

Constantes d'acidités (en solution aqueuse à 25°C) :

H₂SO₃ : pK₁ = 1,8 pK₂ = 7,6
H₂SO₄ : première acidité forte pK'₂ = 2,0

Potentiels standards d'oxydo-réduction (en solution aqueuse à 25°C) :

SO₄²⁻/(SO₂ ; H₂O) : E°₁ = 0,21 V
I₂/I⁻ : E°₂ = 0,54 V
S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻ : E°₃ = 0,09 V

3. CHIMIE DU SOLIDE ET THERMOCHIMIE : Le silicium

1 - Le silicium a la structure cristalline suivante : deux réseaux cubiques faces centrées décalés. Les atomes d'un réseau occupent les sites **tétraédriques** de l'autre.

1.a - Dessiner cette structure en faisant bien apparaître l'une des mailles cfc et l'un des sites tétraédriques.

Citer une autre structure constituée de deux réseaux cfc décalés et où les atomes d'un réseau occupent, *cette fois-ci*, les sites **octaédriques** de l'autre. Dessiner cette structure.

1.b - Calculer la longueur I_0 de la liaison dans le silicium.

2 - **2.a** - Construire un cycle thermodynamique qui permette de calculer l'énergie réticulaire de la **silice** SiO_2 en utilisant les données fournies. On définira l'énergie réticulaire.

2.b - On peut aussi trouver l'énergie réticulaire à partir de l'énergie potentielle du cristal. L'expression générale de cette énergie potentielle est la suivante :

$$E_p(r) = \frac{N \cdot A \cdot q \cdot q'}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{k}{r^n}$$

(N : nombre d'Avogadro, A : constante de Madelung et n : exposant de Born)

où **r** représente la distance entre un atome de silicium et un atome d'oxygène. **q** est la charge du cation, **q'** celle de l'anion.

Que représente chacun des termes de l'équation précédente ?

Quelle est la signification de A, la constante de Madelung. L'exposant de Born est-il accessible expérimentalement ?

2.c - L'énergie réticulaire correspond au minimum de l'énergie potentielle du cristal. A partir de l'expression de l'énergie potentielle, donner l'expression littérale de l'énergie réticulaire.

Application numérique : à partir de l'évaluation théorique de l'exposant de Born, recalculer l'énergie réticulaire de la silice. Expliquer l'écart de 3 % avec la valeur de 2-a.

Données numériques :

constante de la loi de Coulomb : $1/4\pi\epsilon_0 = 9.10^9 \text{ mF}^{-1}$

nombre d'Avogadro : $N = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

charge élémentaire : $e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$

Propriétés du silicium : numéro atomique : $Z = 16$
masse atomique : $\text{Si} = 28,09 \text{ g/mol}$
masse volumique : $\rho = 2,33 \text{ g.cm}^{-3}$

enthalpie de sublimation (1 bar, 298 K) : 456 kJ/mol

enthalpies d'ionisation successives du silicium gazeux :

en Si^+ : 793 kJ/mol

en Si^{2+} : 1584 kJ/mol

en Si^{3+} : 3236 kJ/mol

en Si^{4+} : 4363 kJ/mol

Propriétés du carbone : énergie de liaison dans le diamant : 357 kJ/mol

enthalpie de sublimation du diamant (1 bar, 298 K) : 715 kJ/mol

Propriétés de l'oxygène : énergie de liaison dans le O_2 : 498 kJ/mol

enthalpies d'ionisation successives de l'oxygène gazeux :

en O^- : -142 kJ/mol

en O^{2-} : $+780 \text{ kJ/mol}$

Propriétés de la silice SiO_2 : constante de Madelung : $A = 2,32$

enthalpie de formation (1 bar, 298 K) : -911 kJ/mol

distance Si-O : $1 = 0,166 \text{ nm}$

exposants de Born **calculés** pour des ions de structure électronique

^2He : $n = 5$

^{10}Ne : $n = 7$

^{18}Ar : $n = 9$

4. CHIMIE ORGANIQUE : Phéromones et terpènes

Analyse d'une phéromone

Une phéromone est une substance chimique responsable d'une interaction entre deux animaux. Elle est sécrétée par une glande spécialisée, diffuse dans l'air à l'état gazeux et provoque des réactions spécifiques lorsqu'elle est détectée.

La première phéromone, le **bombycol**, a été isolée en 1959. Elle a été extraite du papillon du ver à soie (*Bombyx mori*). Pour déterminer sa structure, on précède aux opérations suivantes :

a) Le point de fusion d'une solution contenant 2,02 g de bombycol dans 100 g de camphre est inférieur de 0,340°C à celui d'une solution de camphre pur ($K = 4,00 \text{ K.kg/mol}$).

b) L'analyse qualitative du bombycol a montré qu'il contient du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Par combustion, on détermine la formule centésimale C : 80,67 %, H : 12,61 %.

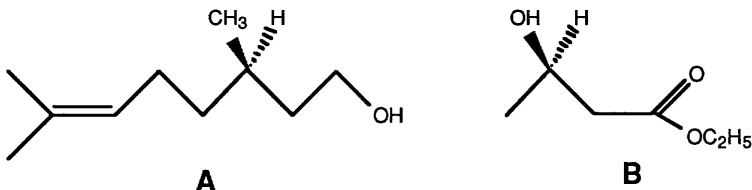
c) L'oxydation du bombycol par le permanganate de potassium conduit à la formation de trois acides carboxyliques : 9-hydroxydécanoïque, butanoïque et éthanedioïque.

Questions :

- 1) Quelle est la formule brute du bombycol ? Détailler le calcul.
- 2) Quelle est sa formule développée ? Combien d'isomères correspondent à cette formule développée ?
- 3) Donner le nom et représenter la structure de l'isomère le plus actif, le 10-E, 12-Z.
- 4) Le spectre UV du bombycol montre une bande d'absorption vers 230 nm. De quoi est-elle caractéristique ?

Premières étapes de la synthèse d'une phéromone

La phéromone sexuelle P produite par la femelle de la *Blatte germanique* a été isolée par un Japonais en 1975. Elle a été synthétisée par d'autres chercheurs japonais en 1989 à partir des composés A et B. Ces derniers composés sont faciles à obtenir sous des formes énantiomères pures. Nous nous intéresserons à la synthèse de A .



Questions :

- 5) Quelles sont les fonctions chimiques présentes dans A et B ?
- 6) Préciser la configuration absolue des carbones asymétriques de A et de B.

La synthèse d'un mélange racémique des énantiomères de **A** peut se faire de la façon suivante, en partant d'acétylène (C_2H_2) et de propanone :

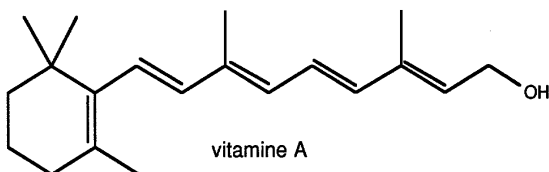
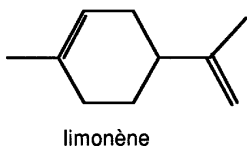
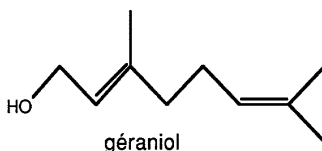
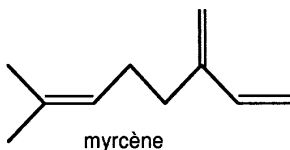
- (1) acétylène + propanone (base forte, H_2O) $\rightarrow$ **C**
- (2) **C** + H_2 (mole à mole) (Pd) $\rightarrow$ **D**
- (3) **D** + HBr (peroxydes) $\rightarrow$ **E**
- (4) **E** $\rightarrow$ **F** ou **F'** + H_2O (**F** majoritaire)
- (5) **F** + Mg (éther) $\rightarrow$ **G**
- (6) **G** + HCHO $\rightarrow$ **J** + divers
- (7) **J** + HBr (mole à mole) $\rightarrow$ **K** + H_2O
- (8) **K** + Mg (éther) $\rightarrow$ **L**
- (9) **L** + $H_2C = CH-CO-CH_3 \rightarrow$ **M** + divers
- (10) par une transposition en milieu acide, **M** $\rightarrow$ **Q** (géraniol)
et une hydrogénation partielle de **Q** donne un racémique de **A**.

Questions :

- 7) Donner les formules développées des produits **C** à **Q**.
- 8) Donner le mécanisme de la réaction (1). Quel est l'effet observé lors de la réaction (3) ?
- 9) Suggérer un mécanisme pour la transposition (10) en milieu acide.

La famille des terpènes

Le géraniol, **Q**, est une des huiles essentielles que l'on sait extraire des plantes (ici des feuilles de géranium) depuis l'Antiquité. Ces composés ont des structures dérivant de façon plus ou moins directe d'un monomère commun, l'**isoprène** (méthyl-butadiène). On retrouve ces structures un peu partout dans le monde animal et végétal.



Questions :

10) Représenter sur le squelette de chacune des molécules les limites des différents monomères isopréniques.

11) Le caoutchouc est un polymère naturel de l'isoprène, obtenu par polyaddition. Représenter son motif élémentaire.

5. CHIMIE DES SOLUTIONS 2 : Acidité et précipitation de carbonates

On considère l'équilibre entre CO_2 en phase gazeuse et CO_2 dissout en phase aqueuse, ainsi que les deux acidités successives de CO_2 . On pose $p_{\text{CO}_2} = P$

$$(\text{CO}_2)_{\text{gaz}} \quad (\text{CO}_2)_{\text{aq}} : \quad K = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{aq}}}{P} = 10^{-6,47}$$

pour des concentrations en mol.l^{-1} et les pressions en Pa :

$$\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} : pK_1 = 6,35 \quad pK_2 = 10,33$$

1) Exprimer $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$ en fonction de la pression p_{CO_2} , pour de l'eau initialement pure en équilibre avec CO_2 gazeux.

A.N. : Quel est le pH pour $p_{\text{CO}_2} = 30 \text{ Pa}$?

Soit une solution aqueuse d'ions M^{2+} , de concentration initiale C , en équilibre avec $(\text{CO}_2)_{\text{gaz}}$, à la pression P . On s'intéresse aux précipités MCO_3 , dont le pK_S est connu.

2) En présence de MCO_3 , établir l'expression de h en fonction de $[\text{M}^{2+}]$, P , K , K_1 , K_2 et K_S .

On considère une solution contenant des ions Sr^{2+} et Pb^{2+} , tous deux à la concentration initiale de $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. On donne :

$$\text{SrCO}_3 : pK_S = 8,8 \quad \text{PbCO}_3 : pK_S = 13,5$$

3) En faisant varier arbitrairement le pH, déterminer dans quel domaine de pH l'un des carbonates précipite à 99 % tandis que l'autre ne précipite pas.

4) Pour $p_{\text{CO}_2} = 30 \text{ Pa}$, à quel pH maximum faut-il tamponner la solution précédente pour qu'aucun des carbonates ne précipite ?

24^{ème} Olympiade Internationale de Chimie

Épreuve pratique de sélection

PRÉPARATION DE L'ACÉTATE DE BENZOÏNE (ÉTHANOATE DE 1,2-DIPHÉNYL-2-OXOÉTHYLE)

La réaction étudiée met en jeu la benzoïne ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHOH-CO-C}_6\text{H}_5$) et l'anhydride acétique (anhydrique éthanoïque).

MODE OPÉRATOIRE

1 - Obtention du produit brut

Dans un ballon de 250 ml, introduire **dans l'ordre** :

- 10 g de benzoïne (déjà pesés),
- 11 cm³ d'anhydride acétique,
- 10 cm³ d'acide acétique.

Puis en 3 ou 4 minutes, ajouter 1 cm³ d'acide sulfurique concentré que l'on versera goutte à goutte en agitant.

Adapter un réfrigérant et chauffer à reflux 10 minutes au bain-marie. Refroidir et verser avec précaution la masse réactionnelle dans un ballon de 500 cm³ contenant environ 300 cm³ d'eau. Fermer et agiter énergiquement.

Filtrer sur Büchner. Éventuellement éliminer l'acide acétique par lavages à l'eau.

Essorer sur Büchner. Sécher sur papier filtre.

2 - Purification par recristallisation

Principe : la recristallisation est une technique de purification des solides qui repose sur la différence de solubilité entre le composé à purifier et les impuretés présentes dans le solvant de recristallisation. La solubilisation du solide est réalisée à chaud dans le minimum de solvant nécessaire, afin d'obtenir au refroidissement une solution saturée en composé à purifier. La cristallation intervient donc au moment du refroidissement, les impuretés en concentration plus faible restant en solution.

Peser le produit brut. En prélever la moitié et l'introduire dans un ballon de 500 ml. Le produit sera mis au contact d'un volume minimum d'éthanol afin qu'au moment de l'ébullition le produit soit **dissout dans le minimum de solvant**. Adapter un réfrigérant. Porter à reflux quelques minutes. Si tout le produit n'est pas dissout au moment de l'ébullition, introduire 1 cm^3 d'éthanol par le haut du réfrigérant. Renouveler l'opération jusqu'à dissolution complète.

Transvaser dans un bécher de 50 ml. Laisser refroidir spontanément puis refroidir dans la glace. Filtrer sur Büchner. Laver avec le minimum d'éthanol glacé. Essorer. Sécher sur papier filtre.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS

benzoïne : $M = 212,5$ $t_F = 133,4^\circ\text{C}$

acétate de benzoïne : $M = 254,3$ $t_F = 83^\circ\text{C}$

anhydride acétique : $M = 102,1$ $d = 1,08$ $t_E = 139-140^\circ\text{C}$
corrosif (lunettes), éviter tout contact avec la peau. Émet des vapeurs très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires.

acide acétique glacial : $d = 1,05$ $t_F = 16,6^\circ\text{C}$ $t_E = 118^\circ\text{C}$
corrosif (lunettes), éviter tout contact avec la peau. Émet des vapeurs très irritantes pour les yeux et les voies respiratoires.
inflammable.

acide sulfurique : corrosif (lunettes...).

éthanol : inflammable, nocif.

QUESTIONS

- 1) Écrire l'équation bilan de la réaction.
- 2) Quel est le rôle de l'acide acétique ?
- 3) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- 4) Quel avantage présente cette estérification par rapport à l'estérification directe : alcool + acide carboxylique ? Par quel réactif peut-on remplacer l'anhydride acétique pour réaliser cette réaction sans perte de rendement ?
- 5) Calculer le rendement de la réaction en produit brut.
Calculer le rendement de la réaction en produit purifié.

24^{ème} Olympiade Internationale de Chimie

Épreuve pratique de sélection

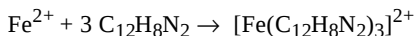
CHIMIE ANALYTIQUE

A - SPECTROPHOTOMÉTRIE :

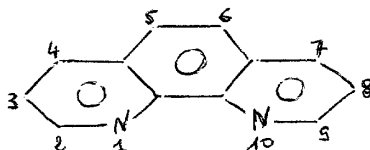
DOSAGE DE L'ION FER (II) APRÈS COMPLEXATION PAR LA PHÉNANTHROLINE-1,10

1. PRINCIPE

L'ion fer (II) donne avec la phénanthroline-1,10 (ou ortho-phénanthroline) un complexe coloré en rouge orangé : la coloration est stable et indépendante du pH si $2 < \text{pH} < 9$ (maximum de stabilité vers pH 4-5) :



o-phénanthroline :



L'ion fer (II) étant facilement oxydable, on ajoute un réducteur, le chlorure d'hydroxylammonium : $^+\text{NH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ (ou chlorhydrate d'hydroxylamine NH_2OH , HCl).

2. TECHNIQUE

1 - Préparation de la gamme colorimétrique

On dispose d'une solution étalon contenant exactement 0,3511 g de sel de Mohr par litre.

Dans une série de six fioles jaugées de 50 cm^3 , introduire dans l'ordre :

Fiole	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
Solution étalon (cm^3)	—	1	2	3	4	5
Hydroxylamine (chlorhydrate) (cm^3)	2	2	2	2	2	2
Éthanoate de sodium (cm^3)	20	20	20	20	20	20
o-phénanthroline (chlorhydrate) (cm^3)	2	2	2	2	2	2
Eau déminéralisée	Q.S.P. 50 cm^3					

Agiter, laisser réagir au moins 15 minutes avant d'effectuer les mesures.

Relever les valeurs des absorbances à $\lambda = 510\text{ nm}$.

2 - Préparation des essais

La solution à doser, (X), contient environ 15 mg de fer par litre.

A partir de (X), préparer deux fioles jaugées de 50 cm^3 , F_{x1} et F_{x2}, contenant respectivement des prises d'essai E₁ et E₂ de (X) ; (E₁, E₂ sont à calculer).

Ajouter à chaque fiole 2 cm^3 de chlorhydrate d'hydroxylamine, 20 cm^3 d'éthanoate de sodium et 2 cm^3 de chlorhydrate d'o-phénanthroline ; compléter avec de l'eau déminéralisée ; attendre 15 minutes avant les mesures.

Préparer gamme et essais en même temps ; faire les mesures en même temps.

3. RÉSULTATS

1 - Remplir le tableau de mesures

Fiole	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F _{x1}	F _{x2}
Masse m de fer dans la fiche (μg)							
Absorbance A							

2 - Tracer la courbe $A = f(m)$

3 - Donner la concentration de la solution (X) :

– en mg.l^{-1} de fer

– en g.l^{-1} de sel de Mohr

Précision 2 %.

4 - a) Énoncer le loi de Beer-Lambert, en indiquant la signification de chaque grandeur.

b) Préciser (brièvement) les conditions de validité de cette loi.

c) Comment a-t-on choisi la longueur de travail $\lambda = 510 \text{ nm}$?

DONNÉES

– Sel de Mohr : $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$; $M = 392,13 \text{ g.mol}^{-1}$

– Fe : $55,85 \text{ g.mol}^{-1}$

B - COMPLEXOMÉTRIE : DOSAGE D'UNE SOLUTION D'IONS NICKEL, à l'aide d'une solution d'EDTA disodique, en présence d'indicateur : Murexide

DONNÉES

– La concentration molaire de la solution d'EDTA disodique est : $C_1 = 0,0500 \text{ mol.l}^{-1}$.

– La concentration molaire de la solution d'ions Ni^{2+} , C_2 , est environ $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$.

1. TECHNIQUE

– Prise d'essai : $E = 10,00 \text{ ml}$ de la solution d'ions nickel.

Ajouter de l'ammoniaque concentré jusqu'à formation du complexe ammoniacal de Ni^{2+} (environ 10 ml).

Ensuite ajouter de l'indicateur Murexide à coloration jaune intense ($0,01$ à $0,05 \text{ g}$).

Diluer largement : environ 200 ml d'eau bipermutée.

– Titrer par la solution d'EDTA disodique : on doit observer un virage très net du jaune au bleu-mauve.

Si la teinte de virage n'est pas assez nette, ajouter juste avant le point équivalent quelques ml (de 0 à 10) d'ammoniaque concentré.

Remarque importante : le complexe du nickel et de l'EDTA se formant lentement, ajouter la solution d'EDTA disodique goutte à goutte au voisinage du point équivalent.

– Soit V ml le volume de solution d'EDTA disodique versé.

2. RÉSULTATS

- 1) Donner les valeurs de V obtenues.
- 2) Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 3) Calculer la concentration molaire C_2 de la solution d'ions nickel.