

26^{ème} Olympiade Internationale de Chimie

Rapport d'activité de la délégation française

par Olivier BRIGAUD, Florence CHARBONNIER
et Alain VANICHE,
Délégués Français en O.I.C

Deux médailles d'argent et une de bronze, tel est le palmarès français pour l'Olympiade Internationale de la Chimie qui s'est déroulée cette année au pays des drakkars et des vikings. La qualité de nos quatre représentants de même que la préparation intensive qu'ils ont suivie avec une centaine de camarades durant l'année dans les centres régionaux puis à Paris ont permis de soutenir la comparaison avec les concurrents d'environ quarante pays dans une compétition amicale mais néanmoins très intense.

Dès maintenant s'engage la préparation de la prochaine Olympiade qui aura lieu à Pékin (Chine) sur un programme original. Nous espérons que le présent compte-rendu poussera de nombreux élèves et professeurs à relever le défi.

1. COMPOSITION DE LA DÉLÉGATION

La délégation française est constituée de quatre élèves en première année de Classes Préparatoires, sélectionnés selon un mécanisme maintenant bien rodé (voir B.U.P. n° 768 de novembre 1994). Une succession d'épreuves théoriques (annexe 1) et pratiques permet de départager la centaine d'élèves qui suivent pendant l'année une préparation intensive dans divers centres régionaux. Cette préparation vient en complément des cours normaux à raison de quelques heures par semaine.

Cette année, la délégation a compté dans ses rangs :

- Emmanuel BOSSHART, élève de Mathématiques Supérieures TB au Lycée André Argouges (Grenoble),
- Romain DESROUSSEAUX, élève de Mathématiques Supérieures au Lycée Louis-le-Grand (Paris),

- Thomas DUBOS, élève de Mathématiques Supérieures au Lycée Louis-le-Grand (Paris),
- Nicolas GARNIER, élève de Mathématiques Supérieures au lycée Blaise Pascal (Clermont-Ferrand).

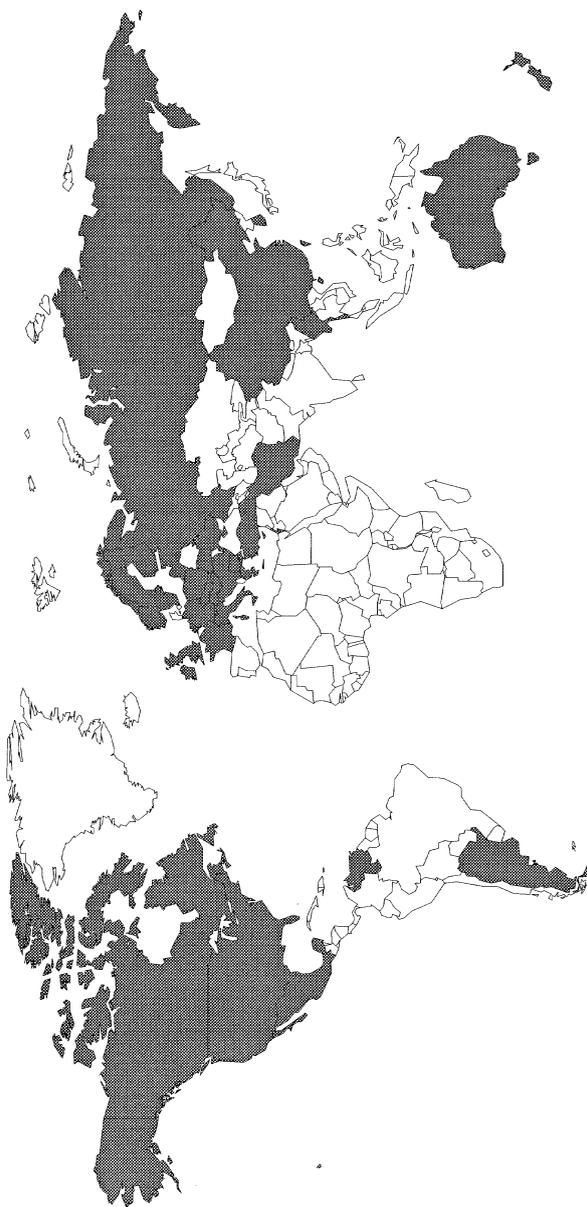
Trois de ces quatre élèves s'étaient déjà illustrés lorsqu'ils étaient en Terminale au cours des Olympiades Nationales en se classant parmi les dix premiers.

2. DÉROULEMENT DE LA COMPÉTITION

Cette 26^{ème} édition de l'Olympiade a été accueillie par la Norvège et plus particulièrement par la ville d'Oslo et son Université de Chimie. La semaine s'est déroulée à un rythme soutenu résultant à la fois de la réduction du temps de séjour (huit jours au lieu de douze les années précédentes) et de la longueur typiquement scandinave des journées (à peine trois heures de nuit).

Les épreuves ont eu lieu en deux temps (pratique, théorie) sur des sujets présentés par le pays hôte et amendés par le Jury International. Celui-ci est composé par les «mentors» de chaque délégation (Alain VANICHE, Florence CHARBONNIER et Olivier BRIGAUD pour la France). Chaque pays traduit ensuite pour ses élèves le sujet définitif dans sa langue. Selon une tradition depuis longtemps instituée, le sujet en français résulte du travail conjoint des délégations belge, suisse et française et profite aussi aux Canadiens francophones.

Les candidats des quarante pays participants (voir figure) ont commencé par une épreuve de travaux pratiques particulièrement longue (cinq heures) : il s'agissait pour eux, d'une part, de trouver successivement les indices d'acide, de saponification et d'iode dans un mélange d'acides gras et d'esters et, d'autre part, de réaliser un dosage en retour de bromures précipités par excès d'ions argent à l'aide d'une solution de thiocyanate préalablement étalonnée (indicateur coloré : ions ferriques).



Pays participant à la 26^{ème} Olympiade Internationale de la Chimie (en grisé).

Le surlendemain de cette épreuve a eu lieu la partie théorique de la compétition. Cette épreuve a été variée mais tout à fait dans l'esprit des Olympiades puisqu'elle comportait les exercices suivants :

- un large exercice sur les composés soufrés substitués par de l'oxygène et des halogènes. La structure spatiale (VSEPR) était demandée pour quelques composés de ce type puis le résultat d'une série d'expériences d'analyse qualitative devait conduire les élèves à déterminer la formule brute d'un composé particulier,
- un exercice de chimie nucléaire sur des suites de désintégrations radioactives,
- un exercice sur la chimie du platine. Les élèves, peu habitués à ces composés, devaient retrouver diverses réactions de passage d'une espèce à l'autre. Quelques questions ont abordé des problèmes de thermodynamique,
- un exercice consacré à un cycle (diagramme P-V) en thermodynamique physique,
- deux exercices de chimie organique : un problème de chimie organique structurale et une étude d'une séquence réactionnelle concernant principalement les composés carbonylés,
- un exercice de chimie des solutions sur un thème biochimique : la neutralisation de l'acide lactique par des ions hydrogénocarbonates,
- un exercice de chimie générale sur la méthode de Kjeldahl qui permet de doser l'azote dans les molécules organiques et notamment dans les acides aminés.

A titre d'exemple, l'annexe 2 donne un extrait de l'épreuve (travaux pratiques, trois exercices).

3. CORRECTION ET RÉSULTATS

Les copies font l'objet d'une double correction. D'une part, le comité scientifique du pays hôte note l'ensemble des copies. D'autre part, chaque délégation fait une correction des copies de ses propres représentants. Les notes officielles résultent d'une confrontation des deux notes ainsi obtenues. Cette méthode a une fois de plus montré son efficacité et est le gage d'une notation juste et harmonieuse.

Durant ce temps de correction, nos élèves se sont remis de leurs émotions en prenant part à plusieurs activités organisées par nos hôtes norvégiens : parc d'attractions, croisière en drakkar dans les fjords

d'Oslo, visites d'Oslo, des mines d'argent de Kronberg et de divers musées illustrant la culture norvégienne. Tout cela s'ajoutant à diverses fêtes informelles et imprévues.

Pour eux, de même que pour les mentors, le suspens a duré jusqu'au dernier jour, date de la remise des prix en grande pompe. En effet, les mentors connaissent, et pour cause, les notes absolues de leurs élèves mais n'ont aucune idée de leur classement relatif parmi les candidats des autres nations. A première vue, les résultats français pouvaient laisser espérer le meilleur...

C'est au cours de la cérémonie officielle de remise des prix qu'ont été annoncés les résultats et distribuées les médailles (les médailles d'or sont attribuées aux meilleurs 10 %, les médailles d'argent aux 20 % suivants, les médailles de bronze aux 30 % suivants) :

- Romain DESROUSSEAUX, avec 77,8 points, a obtenu la quatrième médaille d'argent à un point (sur un total de cent) des médailles d'or,
- Thomas DUBOS a également décroché une médaille d'argent,
- Emmanuel BOSSHART a complété ce palmarès avec une médaille de bronze.

En définitive, l'ensemble des médailles d'or se trouvait dans un mouchoir de poche (dix-huit médailles s'étalant sur moins de cinq points, la première étant attribuée à un candidat russe avec 83,9 points) et l'on peut regretter que l'épreuve n'ait pas été plus sélective.

4. L'ORGANISATION FRANÇAISE DE SÉLECTION POURSUIT SON DÉVELOPPEMENT

Ces dernières années, la préparation des Olympiades a connu une croissance certaine. Le nombre de centres de province après avoir longuement stagné a dépassé la dizaine en 1994, contre six en 1991. Le nombre d'élèves participant aux cours complémentaires est ainsi passé progressivement de soixante-trois en 1991 à cent vingt en 1994. Cette évolution est encourageante, mais notre audience peut encore augmenter. Plus le nombre d'élèves préparant l'Olympiade sera grand, plus nos chances de décrocher des médailles d'or seront élevées. Au cours de l'année 1994-1995, nous devons dépasser le cloisonnement naturel des lycées. Il faudrait par ailleurs que nous arrivions à mieux faire admettre à nos collègues des autres disciplines, encore effrayés par le nombre d'heures consacrées par les élèves à la préparation, que celle-ci

demande certes du temps mais que l'investissement conduit la plupart du temps à un retour tout à fait appréciable. On ne compte plus les exemples d'élèves participant à la préparation qui intègrent une Grande École renommée.

L'effort d'information entrepris depuis ces dernières années sera poursuivi. Nous espérons trouver un relais efficace auprès de chacun des professeurs de physique-chimie, qui souhaitent autant que nous transmettre leur passion... Au delà du nombre toujours plus grand d'élèves que nous voulons atteindre, nous espérons pouvoir créer au plus vite de nouveaux centres notamment en Alsace et en Bretagne. L'appel est lancé...

5. LA PROCHAINE OLYMPIADE

La prochaine Olympiade aura lieu du 11 au 22 juillet 1995, à Pékin en République populaire de Chine. Dès novembre 1994, tous les volontaires pourront suivre les cours qui seront organisés à Bordeaux, Clermont-Ferrand, Dijon, Grenoble, Lille, Lyon, Montpellier, Nancy, Paris, Reims 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 1975.

6. REMERCIEMENTS

La participation française aux Olympiades Internationales de Chimie est prise en charge par le Ministère de l'Éducation Nationale.

La délégation française a aussi bénéficié du soutien de :

- l'Union des Industries Chimiques,
- l'École Nationale de Chimie, Physique, Biologie (Paris),
- l'École Normale Supérieure de la rue d'Ulm (Paris),
- l'École Polytechnique (Palaiseau),
- l'École Supérieure de Physique, Chimie Industrielles (Paris),
- l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
- le Lycée Louis-le-Grand (Paris),
- le Centre de Recherche Pernod-Ricard (Créteil),
- la Société Nationale Elf-Aquitaine.

Toute cette organisation et ces succès seraient évidemment impossibles sans le dévouement de quelques vingt-cinq 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 en version intégrale ainsi que tous les renseignements concernant les Olympiades, notamment pour l'ouverture de nouveaux centres, peuvent être obtenus auprès de :

Olivier BRIGAUD - 19, rue Arthur Rozier - 75019 PARIS

Tél. : (1) 42.41.61.75.

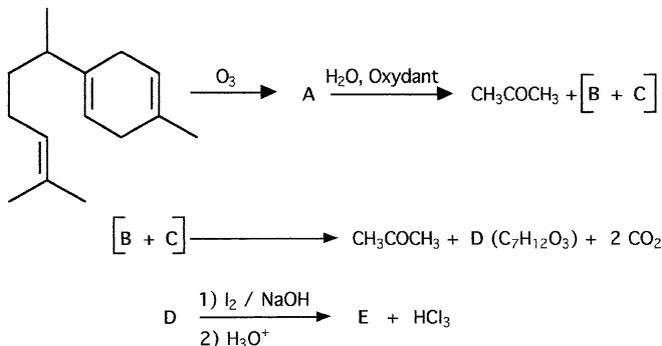
L'adresse des différents contacts régionaux peut être trouvée dans le numéro de novembre 1994 du Bulletin de l'Union des Physiciens.

Annexe 1

Extrait du sujet de préselection 1994

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE D'UN DES ISOMÈRES DU CURCUMÈNE

Le β -curcumène est un sesquiterpène naturel que l'on isole sous forme de deux isomères. La série de réactions suivante a été réalisée afin de déterminer la structure de l'un d'entre eux.



a - Dessiner les formules des composés A, B, C, D et E.

b - Le passage de B à D et le passage de C à CH_3COCH_3 font intervenir chacun la même réaction. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

c - Écrire les produits intermédiaires intervenant dans la réaction permettant de passer de D à E.

DÉTERMINATION DU VOLUME SANGUIN

Le volume sanguin d'un patient peut être mesuré au moyen de l'isotope radioactif de l'indium, ^{113}In , dont la demi-vie est de 100 minutes. $3,0 \cdot 10^6$ Bq de cet isotope est injecté dans une veine du patient. 30 minutes plus tard, on prélève sur le patient un échantillon de sang de 1,0 ml. On mesure immédiatement l'activité de cet échantillon : on trouve une valeur de 400 Bq.

Calculer le volume sanguin du patient. On suppose que l'isotope radioactif n'est pas excrété ni produit par le corps humain pendant les 30 minutes en question.

DOSAGE DU FER DIVALENT (8 points)

On peut déterminer la quantité de fer divalent grâce à un dosage par le permanganate.

a - Une solution de permanganate de potassium a été étalonnée par titrage potentiométrique à l'aide d'ion I^- . 0,002000 moles de KI ont été dosées à l'aide d'une solution de $KMnO_4$. L'addition de 20,18 cm^3 de la solution de $KMnO_4$ a permis d'oxyder les ions I^- en I_2 .

Écrire l'équation de la réaction et calculer la concentration de $KMnO_4$.

b - Un échantillon de 0,2250 g d'un mélange contenant exclusivement du fer et de l'oxyde ferrique, Fe_2O_3 , a ensuite été mis en solution. Le fer est réduit à l'état d'oxydation +II à l'aide de SO_3^{2-} . Par chauffage en présence d'acide chlorhydrique, on élimine l'excès de SO_3^{2-} sous forme de SO_2 . 37,50 cm^3 de la solution de permanganate sont nécessaires pour titrer le fer II.

Écrire les équations des réactions et calculer les proportions de Fe et de Fe_2O_3 dans l'échantillon.

Masse molaire du fer $M_{Fe} = 56$.

Potentiels standards d'oxydo-réduction :

Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77 V
I_2/I^-	0,54 V
MnO_4^-/Mn^{2+}	1,51 V
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	0,17 V

Annexe 2
Extrait de la 26^{ème} O.I.C.

Épreuve pratique

DOSAGE D'ACIDES GRAS

On étudie un mélange composé d'acides gras monoprotiques insaturés et d'un ester éthylique d'acide gras monoprotique saturé, dissous dans l'éthanol (2,00 mL de la solution contiennent 1,00 g du mélange d'acides et d'ester). On déterminera l'indice d'acidité, l'indice de saponification et l'indice d'iode de ce mélange.

- L'indice d'acidité est la masse de KOH (en milligrammes) nécessaire pour neutraliser un gramme du mélange d'acides et d'ester.
- L'indice de saponification est la masse de KOH (en milligrammes) nécessaire pour saponifier un gramme du mélange d'acides et d'ester (rappel : saponifier signifie hydrolyser en milieu basique).
- L'indice d'iode est la masse d'iode I (en grammes) que peuvent fixer cent grammes du mélange d'acides et d'ester.

L'indice d'acidité et l'indice de saponification seront utilisés pour calculer la composition molaire de 1,00 g du mélange initial d'ester et d'acides.

N.B. : vous devrez effectuer toutes les manipulations à partir des 12 mL de solution fournis. Vous ne disposerez pas d'un autre échantillon de cette solution. Les flacons d'empois d'amidon et de phénolphaléine sont à partager entre trois candidats. Ils doivent être remis en place immédiatement après leur utilisation, ou doivent être remis aux surveillants en cas de contamination.

Masses atomiques :

$$I = 126,90 \quad O = 16,00 \quad K = 39,10 \quad H = 1,01.$$

1. DÉTERMINATION DE L'INDICE D'ACIDITÉ

Matériel et produits

Solution à analyser, solution aqueuse de KOH à $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$, indicateur (phénolphthaléine), mélange éthanol/éther (en proportion 1/1), une burette de 50 mL, trois erlenmeyers de 250 mL, une éprouvette graduée de 100 mL, une pipette graduée de 2 mL et un entonnoir.

Mode opératoire

Pour chacun des dosages, prélever à la pipette 2,00 mL de la solution à analyser, et les transvaser dans un erlenmeyer de 250 mL. Ajouter 100 mL du mélange éthanol/éther 1/1 puis cinq gouttes d'indicateur, et effectuer le dosage avec la solution de KOH à $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$.

En déduire l'indice d'acidité.

2. DÉTERMINATION DE L'INDICE DE SAPONIFICATION

Matériel et produits

Solution à analyser, solution éthanolique de KOH à $0,5000 \text{ mol.L}^{-1}$, solution de HCl à $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$, indicateur (phénolphthaléine), mélange éthanol/eau 1:1, une fiole jaugée de 50 mL, un ballon de 250 mL, un réfrigérant à reflux, une burette de 50 mL, trois erlenmeyers de 250 mL, une pipette de 25 mL, une pipette de 10 mL, une pipette graduée de 2 mL, un entonnoir et une baguette de verre. Le ballon et le réfrigérant se trouvent sous la hotte.

Mode opératoire

Prélever à la pipette 2,00 mL de la solution à analyser, les transvaser dans le ballon de 250 mL et ajouter 25,0 mL de la solution $0,5000 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH dans l'éthanol. Chauffer à reflux avec le chauffe-ballon (calotte chauffante) sous la hotte pendant **trente minutes** (commencer en sélectionnant sur le régulateur la position «10», puis en passant en position «5» après sept minutes). Rapporter le récipient à la paillasse, et le refroidir sous le robinet d'eau froide. Transférer la totalité de la solution dans une fiole jaugée de 50 mL, et compléter jusqu'au trait de jauge avec le mélange éthanol/eau 1:1. Pour chacun des dosages, prélever 10 mL de cette solution, et effectuer le dosage

avec la solution de HCl à $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$ en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur (cinq gouttes).

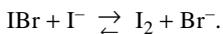
En déduire l'indice de saponification.

3. DÉTERMINATION DE L'INDICE D'IODE

La réaction mise en jeu dans cette manipulation est l'addition du bromure d'iode sur une double liaison, suivant l'équation suivante :



Le réactif est une solution de Hanus (IBr dans l'acide acétique) utilisée en excès. Après la fin de réaction, l'excès de bromure d'iode est consommé par addition d'iodeure, ce qui conduit à de l'iode suivant l'équation :



L'iode formé est dosé à l'aide d'une solution de thiosulfate de concentration connue.

Attention à la manipulation de la solution de bromure d'iode : traiter immédiatement toute projection à l'aide de la solution de thiosulfate.

Matériel et produits

Solution à analyser, solution de Hanus $0,2000 \text{ mol.L}^{-1}$, dichlorométhane, solution aqueuse de KI à 15 %, eau distillée, solution de thiosulfate de sodium à $0,2000 \text{ mol.L}^{-1}$, empois d'amidon, trois erlenmeyers de 500 mL, une burette de 50 mL, une pipette graduée de 2 mL, des éprouvettes graduées de 10 et 100 mL, une pipette de 25 mL, du papier d'aluminium.

Mode opératoire

Pour chaque dosage, pipeter 1,00 mL de la solution à analyser, l'introduire dans un erlenmeyer de 500 mL et ajouter 10 mL de

dichlorométhane. A l'aide d'une pipette, ajouter dans chaque erlenmeyer 25,0 mL de la solution de Hanus, couvrir l'ouverture avec du papier aluminium. Etiqueter les erlenmeyers et les mettre dans le placard (sous la hotte) pendant **30 minutes** en agitant de temps en temps.

Ajouter alors 10 mL de la solution de KI à 15 %, agiter vigoureusement et ajouter 100 mL d'eau distillée. Effectuer le dosage à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium à $0,2000 \text{ mol.L}^{-1}$, jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle. Ajouter alors 3 mL d'empois d'amidon, et poursuivre le dosage jusqu'à disparition complète de la couleur bleue.

En déduire l'indice d'iode.

4. UTILISATION DES RÉSULTATS DES PARTIES 1 ET 2

Calculer la quantité d'ester (en moles) contenue dans 1,00 g du mélange d'acides et d'ester.

Épreuve théorique

MÉTHODE DE KJELDAHL

Dans les produits agricoles, la teneur en azote est souvent déterminée par la méthode de Kjeldahl. Celle-ci consiste en un traitement de l'échantillon avec de l'acide sulfurique concentré à chaud, qui permet de convertir les atomes d'azote des molécules organiques en ions ammonium. On ajoute ensuite de la soude concentrée. On transfère alors par distillation l'ammoniac formé dans un récipient contenant un volume connu d'acide chlorhydrique de concentration connue. On dose en retour l'excès d'acide chlorhydrique avec une solution étalonnée de soude, afin de déterminer la quantité d'azote de l'échantillon.

a - On traite 0,2515 g d'une céréale avec de l'acide sulfurique. On ajoute alors de la soude puis on transfère l'ammoniac formé dans 50,00 mL d'acide chlorhydrique à $0,1010 \text{ mol.L}^{-1}$. L'excès d'acide est dosé en retour avec 19,30 mL de soude à $0,1050 \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer la teneur en azote dans l'échantillon, exprimée en pourcentage de masse.

b - Calculer le pH dans la solution dosée en *a* - après l'ajout, respectivement, de 0 mL, 9,65 mL, 19,30 mL et 28,95 mL de soude. On négligera les changements de volume durant la réaction de l'ammoniac gazeux avec l'acide chlorhydrique. La constante d'acidité K_a pour l'ion ammonium est $5,7 \cdot 10^{-10}$.

c - Dessiner la courbe du dosage à partir des résultats obtenus en *b* -.

d - Indiquer les limites de la zone de virage de l'indicateur que l'on pourrait utiliser pour le dosage en retour.

e - La méthode de Kjeldahl peut aussi être utilisée pour déterminer la masse moléculaire des amino-acides. Lors d'un dosage, on détermine cette masse moléculaire pour un acide aminé **A** en traitant 0,2345 g de **A** et en transférant l'ammoniac formé dans 50,00 mL d'acide chlorhydrique à $0,1010 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent obtenu pour le dosage en retour par de la soude $0,1050 \text{ mol.L}^{-1}$ est 17,50 mL.

Calculer la masse moléculaire de l'acide aminé **A** en prenant successivement pour hypothèse qu'il contient un puis deux atomes d'azote par molécule.

CHIMIE DU PLATINE

L'oxyde de platine (IV) n'existe pas à l'état naturel, mais peut être préparé en laboratoire. La pression d'oxygène à l'équilibre entre l'oxyde de platine (IV) solide, le platine métallique et l'oxygène, à 650°C , est de 1 atm ($= 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$).

a - Parmi les possibilités suivantes, laquelle correspond aux conditions thermodynamiques existant sur Terre, lors de la formation des minéraux connus :

[1] $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, $T = 650^\circ\text{C}$; [4] $p_{\text{O}_2} < 1 \text{ atm}$, $T > 650^\circ\text{C}$;

[2] $p_{O_2} < 1 \text{ atm}$, $T < 650 \text{ }^\circ\text{C}$; [5] $p_{O_2} > 1 \text{ atm}$, $T > 650^\circ\text{C}$;

[3] $p_{O_2} > 1 \text{ atm}$, $T < 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

b - Quelles sont les valeurs de ΔG et de K_p pour la formation de l'oxyde de platine (IV) sous une pression d'oxygène de 1 atm et à 650°C ?

La préparation de l'oxyde de platine (IV) se fait par chauffage à ébullition d'une solution contenant des ions hexachloro-platinate (IV) en présence de carbonate de sodium. Dans ce procédé, il y a formation de $PtO_2 \cdot nH_2O$. Ce dernier est transformé en oxyde de platine (IV) par chauffage après filtration. Pour la suite, on admettra que $n = 4$.

$PtO_2 \cdot 4H_2O$ (ou $Pt(OH)_4 \cdot 2H_2O$) est soluble dans les solutions de bases fortes ou d'acides.

c - Donner les équations équilibrées de la préparation de l'oxyde de platine (IV) décrite ci-dessus.

d - Donner les équations équilibrées de la dissolution de $PtO_2 \cdot 4H_2O$ d'une part dans l'acide chlorhydrique et d'autre part dans l'hydroxyde de sodium.

Dans la nature, on trouve le platine essentiellement sous forme de métal (dans des mélanges ou des alliages avec d'autres métaux précieux). Le platine se dissout dans l'eau régale avec formation d'ions hexachloroplatinate (IV). L'eau régale est un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique concentrés dans les proportions 3 : 1, contenant le chlorure de nitrosyle (NOCl) et le chlore atomique formés lors du mélange. On suppose que ce dernier est l'agent actif de la dissolution.

On peut précipiter l'ion hexachloroplatinate (IV) en hexachloroplatinate (IV) d'ammonium. Par décomposition thermique de ce composé, on obtient ensuite de la poudre de platine et des produits gazeux.

e - Donner l'équation équilibrée de formation de l'eau régale, et de son action sur le platine.

f - Donner l'équation équilibrée de la décomposition thermique de l'hexachloro-platinate (IV) d'ammonium à haute température.

A partir de l'hexachloroplatinate (IV) d'ammonium, on peut préparer $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$ qui existe sous deux formes :

- une forme *cis* ($\Delta H_f^0 = -467,4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^0 = -228,7 \text{ kJ/mol}$),
- une forme *trans* ($\Delta H_f^0 = -480,3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^0 = -222,8 \text{ kJ/mol}$).

g - Le fait qu'il existe des isomères pour $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ montre qu'il a une géométrie : linéaire, plane, tétraédrique ou octaédrique ?

h - La forme la plus stable du point de vue thermodynamique est-elle la forme *cis* ou la forme *trans* ?

Le platine est utilisé aujourd'hui comme catalyseur dans les automobiles. Avec ce catalyseur, le monoxyde de carbone ($\Delta H_f^0 = -110,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^0 = -137,3 \text{ kJ/mol}$) réagit avec l'oxygène pour donner du dioxyde de carbone ($\Delta H_f^0 = -393,5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_f^0 = -394,4 \text{ kJ/mol}$).

i - La réaction est-elle spontanée à 25°C ?

La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

Calculer le ΔS° de la réaction. Comment évolue l'entropie du système.

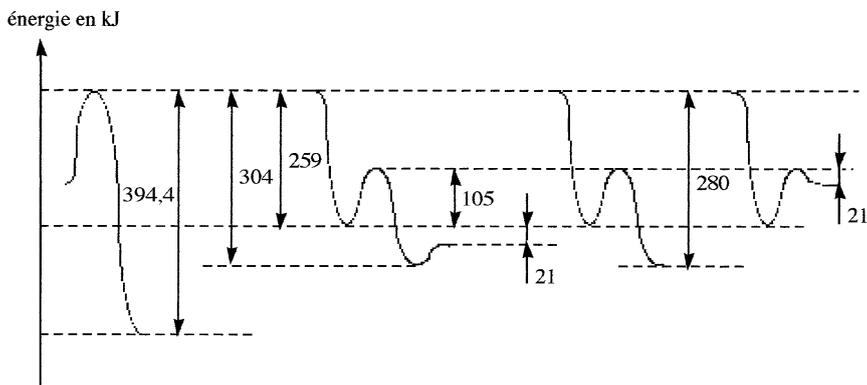
j - Établir l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température dans ce cas.

Le bilan global de la réaction de catalyse est simple bien que son mécanisme en phase homogène soit très complexe et mette en jeu un grand nombre d'étapes. L'évolution de la réaction est difficile à suivre de par sa nature de réaction en chaîne. Les étapes significatives de la réaction catalysée par le platine sont :

- adsorption de CO et adsorption/dissociation de O_2 ($\Delta H = -259 \text{ kJ}$ par mole de CO et O),
- activation de $\text{CO} + \text{O}$ (105 kJ par mole de CO et O),

– réaction de formation de CO_2 puis désorption de ce CO_2 ($\Delta H = 21$ kJ par mole de CO_2).

On propose sur la figure suivante différents diagrammes d'énergie pour illustrer l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone catalysée par du platine :



k - Quel est le diagramme correspondant aux données précédentes.

CHIMIE ORGANIQUE

Un composé **A** ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$) est optiquement actif, et présente entre autres une absorption forte à $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ et deux absorptions moyennes à 1580 et 1500 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge.

A ne réagit pas avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH). Cependant, traité avec I_2/NaOH , **A** s'oxyde et donne un résultat positif au test de l'iodoforme.

L'ozonolyse de **A** (d'abord O_3 puis Zn/H^+) donne **B** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$) et **C** ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$). Aussi bien **B** que **C** donnent un précipité avec la 2,4-DNPH, mais seul **C** donne une réaction positive au réactif de Tollens.

La nitration de **B** ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) pourrait sur le papier donner deux composés mono-nitrés **D** et **E**, mais la théorie indique que seul **D** est formé.

Le produit obtenu par la réaction de Tollens sur **C** est acidifié puis chauffé. Il se forme un composé **F** symétrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$) qui ne présente pas d'absorption dans l'infrarouge au-delà de 3100 cm^{-1} :

a - Donner les formules développées des composés **A** à **F** et l'enchaînement de toutes les réactions, y compris les tests iodoforme, 2,4-DNPH et Tollens.

b - Donner la structure spatiale de la configuration R du composé **C**, en faire la projection de Fischer et indiquer si cette dernière est D ou L.