

Les Olympiades Internationales de Chimie

Dans cet article, nous nous proposons de présenter successivement les conditions dans lesquelles des lycéens français ont participé, depuis deux ans, à des rencontres internationales de jeunes, dont l'intérêt central réside dans des épreuves de chimie proposées à tous les participants. Des détails sont ensuite donnés concernant les préparations organisées dans différents pays, et en France. Des exemples de sujets proposés terminent cette brève présentation.

11. L'ORGANISATION ET LE DEROULEMENT.

1.1. Historique.

Les premières Olympiades Internationales de Chimie (O.I.C.) ont eu lieu à Prague (Tchécoslovaquie) en 1968, regroupant trois pays (la Hongrie, la Pologne et la Tchécoslovaquie). Depuis, chaque année a vu se développer l'intérêt porté à cette compétition placée dans le contexte d'une rencontre de jeunes. Le nombre de pays participants s'est accru notablement puisque, en juillet 1981, quatorze nations (dont la France, pour la première fois) ont envoyé leurs lycéens à Burgas (Bulgarie), et en 1982, dix-sept délégations se sont retrouvées à Stockholm (Suède) pour une semaine (Autriche, Bulgarie, Danemark, Finlande, France, Hollande, Hongrie, Italie, Norvège, Pologne, République Démocratique Allemande, République Fédérale Allemande, Roumanie, Suède, Tchécoslovaquie, U.R.S.S., Yougoslavie).

L'U.N.E.S.C.O. s'intéresse à cette rencontre, la présence officielle d'un représentant du Directeur général de cette organisation étant maintenant habituelle.

1.2. Les équipes nationales.

Les O.I.C. se déroulent chaque année à la fin de l'année scolaire, dans la première quinzaine du mois de juillet. L'organisateur est le Ministère de l'Education Nationale du pays hôte (pays différent d'une année sur l'autre) aidé très souvent par des organisations représentatives des industries chimiques. Les dépenses de séjour des participants sont prises en charge par le pays organisateur, les frais de transport étant couverts par chaque pays engagé (en l'occurrence, le Ministère de l'Education Nationale, pour la délégation française).

Une équipe comprend quatre lycéens accompagnés de deux responsables désignés par le Ministère.

Les duos accompagnateurs constituent, dans l'ensemble, le Jury International, lequel siège du début des compétitions à la remise finale des médailles. Le président du jury international est le professeur d'Université du pays hôte qui a, tout au long de l'année précédant la session des O.I.C., organisé les épreuves, préparé les textes des problèmes et travaux pratiques, établi les contacts avec les pays participants, l'U.N.E.S.C.O., invité d'autres pays à envoyer des observateurs, etc.

1.3. Les épreuves de chimie.

Les O.I.C. comportent deux types de problèmes : théoriques et expérimentaux. La compétition s'étend sur deux journées (non consécutives), alternant avec des visites et des excursions, le tout durant une semaine complète.

La partie théorique dure habituellement cinq heures, la partie pratique également, mais ces durées peuvent être modifiées par le jury international, au vu du contenu des épreuves proposées par le pays d'accueil.

La confection des textes, la préparation des salles de manipulation et du matériel d'expérimentation appartiennent entièrement au pays organisateur. Professeurs et assistants des Universités, maîtres des établissements secondaires élaborent, pendant l'année, les sujets, les solutions, les barèmes. Afin de placer tous les candidats dans les mêmes conditions, le comité d'organisation envoie, quelques mois avant les épreuves, un recueil d'exercices à chaque pays participant (dans l'une des langues officielles) préfigurant ainsi la nature et la difficulté de ce qui sera proposé lors de la compétition elle-même. Les candidats (et leurs professeurs) ont ainsi la possibilité de se préparer dans l'esprit même de ce qui leur sera demandé. Ce point est très important du fait des différences notables existant entre les programmes de l'enseignement de la chimie, d'un pays à l'autre.

1.4. Les questions linguistiques.

Il est nécessaire que chaque lycéen dispose du texte des épreuves dans sa langue natale (quatorze langues différentes pour dix-sept pays participants se sont trouvées en présence, à Stockholm, en juillet 1982). Quatre versions initiales, anglaise, française, allemande et russe, correspondant aux quatre langues officielles, sont d'abord élaborées. Le jury effectue ses travaux de mise au point des sujets dans ces quatre langues de base. Ensuite, les accompagnateurs des lycéens de chaque nationalité traduisent l'une de ces versions dans la langue de chaque candidat. Ces travaux de mise au point, traduction, correction, frappe dactylo-

graphiée, sont exécutés pendant la nuit qui précède l'épreuve, par chaque membre du jury international, dans le secret et l'isolement le plus total.

1.5. La correction.

Un barème très détaillé, discuté en séance plénière du jury, solutions à l'appui, permet aux chefs de délégation de corriger les copies des lycéens de leur propre délégation. En parallèle, les donneurs du sujet effectuent la même correction. Ensuite une confrontation des deux corrections, au cours de laquelle les ajustements nécessités par les difficultés de traduction sont effectués, conduit à la note retenue. Soixante points sont attribués à la partie théorique, quarante à la partie pratique, le classement s'établissant ainsi sur cent points. Des médailles d'or (10 % des candidats), d'argent (20 %) et de bronze (30 %) récompensent les meilleurs lycéens du classement général.

La remise solennelle des médailles s'accompagne de cadeaux d'amitié entre délégations et candidats de toutes nationalités.

2. LA PREPARATION ET LA SELECTION DES CANDIDATS.

2.1. Les expériences étrangères.

Plusieurs pays, dont la participation aux O.I.C. est déjà ancienne, ont mis en place une véritable compétition nationale à seule fin de sélectionner leurs meilleurs représentants tout en leur assurant une formation approfondie et très élargie par rapport aux seuls programmes enseignés. Voici, à titre d'exemple, le nombre de candidats inscrits, selon les pays, à la première phase de sélection qui se déroule plusieurs mois avant la compétition elle-même, ainsi que quelques points de repère quant au processus de sélection et de préparation.

BULGARIE : 80 000 inscrits, 20 000 au tour départemental d'où émergent 40 à 70 personnes. Parmi elles, les dix premières sont regroupées en juin pour suivre un cours préparatoire spécial de vingt - vingt-cinq jours, à l'Université de Sofia. Ils sont admis de plein droit, du fait de leur sélection, au concours d'entrée (difficile) à l'Université.

R.D.A. : 300 sélectionnés de toutes les écoles participent au tour national de classement avant d'être regroupés dans un « camp-école » de formation.

FINLANDE : 160 lycéens acceptent un entraînement volontaire pendant quatre mois sous forme d'exercices qui leur sont envoyés. Puis, l'Olympiade nationale regroupe des élèves d'une quarantaine d'écoles de tout le pays. 23 finalistes sont envoyés à un cours d'entraînement qui dure deux semaines, se

terminant par la sélection d'une douzaine poursuivant leur préparation à la Faculté de technologie de l'Université d'Helsinki pendant l'été de l'année précédant leur participation éventuelle aux O.I.C., à raison de trois heures théoriques le matin, cinq heures de laboratoire l'après-midi, du travail personnel en soirée.

U.R.S.S. : L'Olympiade nationale comprend cinq niveaux : au niveau scolaire (7^e à 10^e année) peuvent prendre part, s'ils le désirent, la totalité des 1 500 000 élèves de ce niveau. Les Olympiades des quartiers et des villes constituent le deuxième niveau, ce qui représente encore 300 000 élèves, dont 10 000 sont sélectionnés. Il en reste 1 500 à l'échelon régional, puis 150 au niveau national. La plus grande partie de la préparation aux Olympiades s'effectue en plus des obligations scolaires (cercles de chimie, associations scientifiques d'élèves...). Un cours d'un mois de préparation à l'O.I.C. est prévu pour les six meilleurs concurrents de l'année.

R.F.A. : Basée sur le volontariat, la participation de candidats qui se présentent librement, en dehors de leur école, a regroupé cette année 250 élèves dont 50 environ ont été choisis pour l'étape ultérieure. Il s'agit d'une compétition, non pas de masse, mais entre « experts » sous l'égide de l'Université de Kiel à laquelle a été confiée, au niveau fédéral, l'organisation de cette activité. La sélection comprend trois étapes, la première comportant des problèmes à résoudre chez soi. Un séminaire de sélection regroupe trente concurrents, puis les dix meilleurs poursuivent leur préparation pendant une semaine, à l'issue de laquelle cinq seront finalement sélectionnés.

TCHÉCOSLOVAQUIE : La compétition nationale intéresse tous les élèves, selon les catégories : les écoliers en série D, les lycéens de première année en série C, les lycéens de deuxième année ainsi que tous les autres scolaires non spécialisés sont en série B. Enfin, tous les lycéens de troisième et quatrième années peuvent concourir en série A, les sélectionnés aux O.I.C. se trouvant parmi eux.

La préparation devient de plus en plus exigeante, les Hautes Ecoles (Agriculture, Technologie chimique de Prague, etc.) aidant les lycéens à cette préparation. La compétition vise à ne pas interférer avec l'enseignement, aussi l'entraînement (cours théoriques, travaux de laboratoire) a-t-il lieu en dehors du temps scolaire, dans des locaux spécialement aménagés pour les activités scientifiques extra-scolaires.

HONGRIE : 6 000 élèves se présentent au premier examen préliminaire, le deuxième tour regroupant environ 200 concurrents, classés en différentes catégories, comparables à l'orga-

nisation tchécoslovaque. Les épreuves de sélection comportent des travaux écrits éliminatoires, puis des travaux pratiques, et un exposé de quelques minutes (après un quart d'heure de préparation). Une compétition particulière s'adresse aux lycéens de troisième et quatrième années, comportant un compte rendu (cinq à vingt pages) d'un thème lu par son professeur, une compétition sous forme d'exercices (première sélection), suivie d'une seconde, enfin d'un tour final.

2.2. La préparation des lycéens français.

Compte tenu du niveau déjà élevé atteint par bon nombre de candidats étrangers (comme le montrent les indications du développement précédent sur la manière dont certains candidats sont d'abord sélectionnés, puis entraînés spécialement pour ces Olympiades), la délégation française de 1981 avait émis quelques recommandations ayant pour but d'amener nos lycéens à un niveau de saine émulation avec leurs concurrents.

A la suite de ces avis, il a pu être mis en place, au cours de l'année scolaire 1981-1982, un dispositif léger ayant assuré une bonne recherche de candidats, puis un entraînement adapté pour ceux qui étaient retenus.

Voici, dans ses grandes lignes, ce dispositif :

Des professeurs volontaires de Lycée et d'Université de cinq villes (Dunkerque, Marseille, Rennes, Strasbourg et Paris) ont, dans un premier temps, recherché quelques élèves intéressés (*), puis ont mis en place des séances d'approfondissement théorique et expérimental. Une soixantaine de lycéens — tous volontaires — ont donc pu bénéficier, à raison de plusieurs heures par mois pendant environ quatre mois, d'une initiation renforcée à la chimie, grâce au dévouement et à la compétence de ces enseignants. Un test constitué de quelques exercices a été proposé courant mai, à ces soixante lycéens. Douze d'entre eux se sont alors vu offrir la possibilité de venir suivre un stage de renforcement d'une semaine, à l'Ecole Nationale de la Chimie (Paris 13^e), courant juin, tous frais payés. Tous ont répondu positivement. Les professeurs qui ont assuré l'encadrement pédagogique de ce stage ont finalement choisi, à la suite d'un test final, les quatre représentants aux Olympiades.

Grâce au budget de fonctionnement alloué par la Direction de la Coopération et des Affaires Internationales, ainsi qu'aux facilités d'ordre administratif qu'a proposées la Direction des Lycées après avis de l'Inspection Générale des Sciences Physiques et sans oublier tous les pédagogues qui ont donné de leur temps

(*) *N.D.L.R.* : A notre connaissance, il s'agit de lycéens des classes de mathématiques supérieures.

et de leur enthousiasme, l'ensemble de ces opérations s'est déroulé au mieux.

L'Union des Industries Chimiques a assuré un relais fort utile pour la gestion du budget de fonctionnement.

Un remerciement sincère peut être adressé à tous, car la réussite a dépendu de l'ensemble de ces moyens et de ces interventions.

3. Quelques énoncés de problèmes.

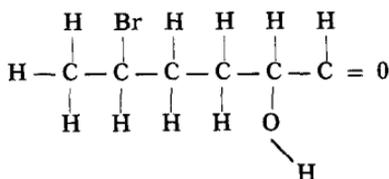
Voici, à titre d'exemples, les problèmes qui ont été soumis à la sagacité des lycéens en 1982 (en Suède). Afin de permettre une correction plus facile et impartiale, les candidats se sont vu imposés, à l'aide de feuilles de réponses qui leur étaient distribuées, la forme de leur rédaction. Le barème détaillé de chaque exercice était indiqué sur chaque feuille de réponse (2 exemples sont donnés).

PROBLEME 1.

A. La dénomination I.U.P.A.C. du composé $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_2]$ est :

- Dichlore de cobalt II hexammoniaque.
- Dichlorure de cobalt II hexammoniaque.
- Chlorure de cobalt II hexammine.
- Dichloro-cobalt II hexammine.
- Chlorure hexammoniaque de cobalt II.

B. La dénomination I.U.P.A.C. du composé est :



- Acide bromo 5-hexanoïque.
 - Bromo 5-ol 2-hexanal.
 - Bromo 2-ol 5-hexanal.
 - Bromo 2-ol 2-hexanal.
 - Bromo 5-ol 2-hexanone.
- C. Parmi les couples acide-base qui vous sont proposés, quel est celui qui convient le mieux pour maintenir le pH d'une solution aqueuse à un pH égal à 9 ?
- $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.
 - $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.
 - $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$.
 - $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.
 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-$.
- D. Une des affirmations suivantes n'est pas correcte. Laquelle ?
- Un solide constitué seulement d'ions Mg^{2+} , Cr^{3+} et Br^- est soluble dans l'eau.

- b) Un solide constitué seulement d'ions Al^{3+} , K^+ et SO_4^{2-} est soluble dans une solution d'hydroxyde de sodium suffisamment concentrée.
- c) Un solide constitué seulement d'ions Ag^+ , Cu^{2+} et Cl^- est soluble dans une solution aqueuse d'ammoniac.
- d) Un solide constitué seulement d'ions Ba^{2+} , Fe^{2+} et CO_3^{2-} est soluble dans l'acide nitrique.
- e) Une solution neutre ($\text{pH} \simeq 7$) contient des ions Na^+ , Ca^{2+} et PO_4^{3-} .

E. Compléter l'équation suivante :



La réaction est effectuée en milieu acide. Ecrire les formules des espèces chimiques manquantes et équilibrer l'équation.

F. Donner le degré de dissociation (exprimé en pourcentage) d'une solution d'acide acétique (HAc) de concentration $0,25 \text{ mol/dm}^3$ en choisissant la valeur correcte parmi les 5 proposées ci-après. Constante du couple HAc/A^- : $K_a = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$.

- a) 0,021 % ; b) 0,21 % ; c) 0,84 % ; d) 1,3 % ; e) 8,4 %.

G. Une solution, de volume $1,00 \text{ dm}^3$, est saturée en iode de plomb PbI_2 . La concentration en ions iode est de $2,7 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$. Donner le produit de solubilité du composé PbI_2 , en choisissant la valeur correcte parmi les 5 ci-après :

- a) $3,6 \times 10^{-6} \text{ (mol/dm}^3)^2$; b) $2,0 \times 10^{-8} \text{ (mol/dm}^3)^3$;
 c) $9,8 \times 10^{-9} \text{ (mol/dm}^3)^3$; d) $2,5 \times 10^{-9} \text{ (mol/dm}^3)^3$;
 e) $4,9 \times 10^{-9} \text{ (mol/dm}^3)^3$.

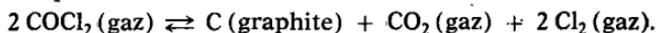
H. On donne les enthalpies standard de formation suivantes :

Composé	ΔH°
Acide acétique	$-0,50 \times 10^6 \text{ J/mol}$
Dioxyde de carbone	$-0,40 \times 10^6 \text{ J/mol}$
Eau	$-0,30 \times 10^6 \text{ J/mol}$

L'enthalpie standard de la combustion de l'acide acétique est donc :

- a) $0,90 \times 10^6 \text{ J/mol}$; b) $-0,90 \times 10^6 \text{ J/mol}$;
 c) $-0,20 \times 10^6 \text{ J/mol}$; d) $-2,1 \times 10^6 \text{ J/mol}$;
 e) $0,20 \times 10^6 \text{ J/mol}$.

I. Dans un récipient vide, on introduit COCl_2 (gaz) à une pression a . Le composé COCl_2 se dissocie et l'équilibre suivant est établi à température constante :



Si x représente la pression partielle de CO_2 (gaz) à l'équilibre, choisir l'expression correcte de la constante K_p de cet équilibre parmi les 5 données ci-après :

$$a) \frac{4x^3}{(a-2x)^2} = K_p;$$

$$b) \frac{2x^4}{(a-2x)^2} = K_p;$$

$$c) \frac{2x^3}{(a-x)^2} = K_p;$$

$$d) \frac{4x^3}{(a-x)^2} = K_p;$$

$$e) \frac{x^3}{(a-3x)} = K_p.$$

K. On donne les potentiels d'oxydo-réduction suivants :



M^+ , M^{2+} , M^{4+} sont des ions du même métal M.

Choisir parmi les 5 valeurs ci-après la valeur correcte du potentiel d'oxydo-réduction E° correspondant à $M_{aq}^{4+} + 3e^- \rightarrow M_{aq}^+$.

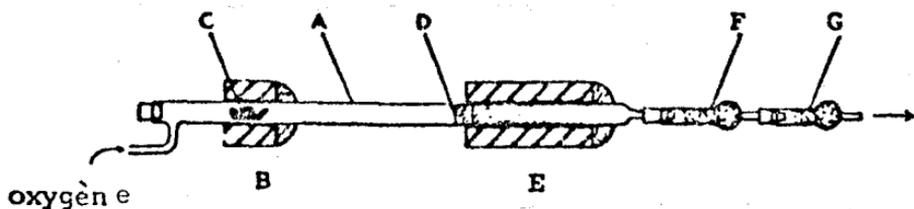
a) $-0,20 \text{ V}$; b) $-1,00 \text{ V}$; c) $1,00 \text{ V}$; d) $0,07 \text{ V}$; e) $-0,07 \text{ V}$.

Feuille de réponses.

Chaque ligne de ce formulaire se rapporte à une question ou une affirmation suivie de cinq choix. Sélectionner un choix unique correspondant à la meilleure réponse ou donnant le résultat correct. Mettre une croix dans le carré ayant la même lettre que votre choix.

0,7 point	A.	a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>
0,7 point	B.	a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>
0,7 point	C.	a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>
0,7 point	D.	a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>
0,7 point	E.					
0,7 point	F.	a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>
0,7 point	G.	a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>
0,7 point	H.	a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>
0,7 point	I.	a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>
0,7 point	K.	a <input type="checkbox"/>	b <input type="checkbox"/>	c <input type="checkbox"/>	d <input type="checkbox"/>	e <input type="checkbox"/>

PROBLEME 2.



L'analyse quantitative du carbone et de l'hydrogène a débuté très tôt avec une technique et un appareil mis au point en 1831 par le célèbre chimiste Justus LIEBIG. Un échantillon d'un composé organique (C), soigneusement pesé, est placé dans un tube à combustion (A) et vaporisé par chauffage dans un four (B). Les vapeurs sont entraînées par un courant d'oxygène à travers de l'oxyde de cuivre II chaud (D). Puis, le mélange gazeux traverse un autre four (E). Ceci assure l'oxydation du carbone et de l'hydrogène en dioxyde de carbone et eau. La vapeur d'eau est absorbée dans un tube (F) pesé auparavant, contenant du perchlorate de magnésium. Le dioxyde de carbone est absorbé par un autre tube (G) également pesé auparavant, contenant de l'amiante imprégnée d'hydroxyde de sodium.

Un échantillon liquide pur (C) contenant seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène est placé dans une barquette de platine pesant 0,57148 g, laquelle pèse avec l'échantillon 0,61227 g. L'échantillon est enflammé et les tubes d'absorption préalablement pesés sont pesés à nouveau. La masse du tube d'absorption d'eau passe de 6,47002 g à 6,50359 g et celle du tube d'absorption du dioxyde de carbone de 5,46311 g à 5,54466 g.

a) Calculer la composition en masse du composé (en pourcentage).

b) Donner la formule de composition du composé C.

Pour évaluer de manière approchée la masse molaire du composé, on a gazéifié 1,0045 g de ce composé. Le volume du gaz obtenu, mesuré à une température de 350 K et une pression de 35,0 kPa a été évalué à 0,95 dm³.

c) Donner la masse molaire et la formule brute du composé C.

d) Donner toutes les formules développées possibles correspondant à la formule brute sauf les cycliques, les stéréo-isomères, les peroxydes et les formules comportant une double liaison C = C. Il y a moins de 20 possibilités. Donnez-en 10.

e) Quand le composé est chauffé avec une solution d'hydroxyde de sodium, deux produits sont formés. Une distillation fractionnée du mélange obtenu donne une des substances. L'autre substance est purifiée par distillation après acidification et le produit obtenu est un acide.

Quelles formules développées restent alors possibles pour le produit C ?

f) 0,1005 g de l'acide est dissous dans de l'eau et titré avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1000 mol/dm³.

L'indicateur change de couleur après l'addition de 16,75 cm³ de la solution d'hydroxyde.

Quelle est la formule développée de la substance initiale C ?

Feuille de réponses.0,5 pt *a*) Composition en masse et en pourcentage :

..... % C % H % O

0,5 pt *b*) Formule empirique :0,5 pt *c*) Masse molaire :

0,5 pt Formule moléculaire :

0,5 pt *d*) Structures possibles (au maxim. 10 seront considérées) :

1.

2.

3.

4.

5.

6.

7.

8.

9.

10.

0,5 pt *e*) Les structures possibles sont (donner les numéros) :

.....

0,5 pt *f*) La structure du composé est :

.....

PROBLEME 3.

Dans une usine de chimie où le méthanal est produit par oxydation du méthanol, des solutions aqueuses contenant du méthanol et du méthanal sont analysées. Pour tester la méthode, des expériences sont faites avec des quantités de méthanol et de méthanal connues.

Les solutions aqueuses suivantes sont utilisées :

- Méthanol, 5,00 mol/dm³.
- Méthanal, 5,00 mol/dm³.
- Bichromate de potassium, $3,000 \times 10^{-2}$ mol/dm³.
- Sulfate d'ammonium et de fer II (sel de Mohr), 0,2000 mol/dm³.
- Iode (I₂), 0,1000 mol/dm³.
- Thiosulfate de sodium 0,2000 mol/dm³.

I. 10,00 cm³ de solution de méthanol et 100,0 cm³ de solution de bichromate de potassium sont mélangés. Environ 100 cm³ d'acide sulfurique concentré sont ajoutés et la solution est prête après environ 30 minutes. L'excès d'ions bichromate est ensuite titré avec des ions Fe²⁺.

Un acide diphenylamine sulfonique est utilisé comme indicateur (la couleur change du rouge-violet au vert pâle). Le volume de la solution de Fe²⁺ nécessaire est 43,5 cm³.

II. 10,00 cm³ de solution de méthanal et 50,00 cm³ de solution d'iode sont mélangés. Une solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée jusqu'à réaction alcaline et le mélange repose pendant 10 minutes. De l'acide chlorhydrique est ensuite ajouté jusqu'à obtenir une solution neutre, et l'excès d'iode est déterminé par titrage avec du thiosulfate. De l'amidon est utilisé comme indicateur. Le volume de solution de thiosulfate nécessaire est 33,3 cm³.

- a) Avec les données des analyses I et II, calculer les quantités respectives de bichromate ayant réagi avec le méthanol, et d'iode avec le méthanal.
- b) Ecrire et équilibrer les équations pour toutes les réactions décrites dans les expériences I et II.

III. Il est vérifié que l'iode ne réagit pas avec le méthanol. Deux échantillons de 10,00 cm³ sont prélevés d'une solution contenant les deux substances, méthanol et méthanal. Un des prélèvements est mélangé avec 100,0 cm³ de solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique concentré comme dans le I. L'excès d'ions bichromate consomme 4,8 cm³ de solution de fer II.

L'autre prélèvement est mélangé avec 50,00 cm³ de solution d'iode titré comme dans le II. L'excès d'iode consomme 16,5 cm³ de solution de thiosulfate.

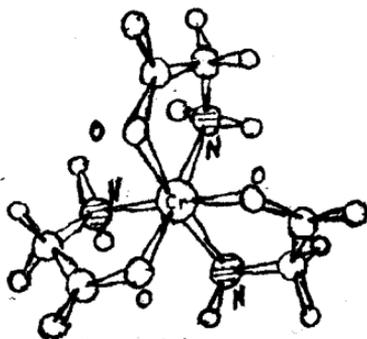
Ecrire les équations de toutes les réactions de l'analyse du III, et calculer les quantités de méthanol et de méthanal qui se trouvaient initialement dans la solution contenant ces 2 substances.

Donnez votre réponse en g/dm³.

PROBLEME 4.

Un atome métallique de transition ou un ion peut être directement lié à des atomes ou des molécules qui l'entourent (ligands), formant ainsi un édifice de géométrie caractéristique. C'est la particularité structurale essentielle d'une importante classe de composés de coordination ou composés complexes. Si deux ou plusieurs atomes d'un ligand se lient au même atome ou ion central, le ligand est appelé ligand chélate.

L'ion glycinate, $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COO}^-$, est un ligand chélate dont un atome d'oxygène et l'atome d'azote sont liés à un ion central formant, par exemple, les complexes tri-glycinato-chrome III. Les 3 atomes d'oxygène et les 3 atomes d'azote sont obligés de se placer en position octaédrique par rapport à l'ion chrome III, car la chaîne N—C—C—O est trop courte pour « enlacer » l'ion chrome III. La figure montre une structure possible d'un tel composé complexe.



- Combien de configurations différentes d'isomères du complexe sont-elles possibles, sans tenir compte des isomères optiques ?
- Lesquels de ces isomères peuvent-ils être optiquement actifs ?

Un autre composé de coordination du chrome est analysé et on a trouvé la composition en masse suivante : 19,5 % Cr, 40,0 % Cl, 4,5 % H, et 36,0 % O. Un échantillon de 0,533 g de ce composé est dissous dans 100 cm³ d'eau et l'on ajoute 10 cm³ d'acide nitrique (2 mol/dm³).

Une solution de nitrate d'argent est ensuite ajoutée en excès et un précipité se forme, lequel est filtré, rincé, séché, et pesé. Sa masse est estimée à 0,287 g.

Lorsqu'un échantillon de 1,06 g est chauffé à 100°C dans un courant d'air sec, 0,144 g d'eau est récupéré.

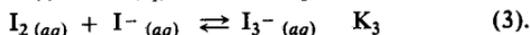
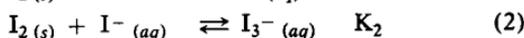
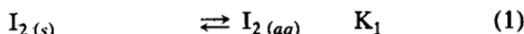
Le point de congélation d'une solution de 1,33 g de ce composé dans 100 cm³ d'eau est de $-0,18^\circ\text{C}$ (constante cryométrique d'abaissement du point de congélation = 1,8 K. kg/mol). L'abaissement cryométrique ΔT du point de congélation du solvant est donné par la formule $\Delta T = K_f \cdot m$ où m est la molalité du soluté (exprimée en mol/kg du solvant) et K_f la constante cryométrique du solvant (exprimée en K. kg/mol).

Utiliser toutes ces informations expérimentales pour :

- c) Trouver la formule brute du composé.
- d) Déduire une formule pour le composé montrant les ligands de l'ion chrome. Donner les fractions molaires, pour prouver vos résultats.
- e) Dessiner toutes les structures de coordination possibles de l'ion chrome.

PROBLEME 6 (*).

L'iode est soluble dans une certaine quantité d'eau pure. Il est plus soluble dans des solutions contenant des ions iodure. L'étude de la solubilité totale d'iode en fonction de la concentration en iodure a permis de déterminer les constantes d'équilibre des réactions suivantes :



- a) Donnez les équations constantes d'équilibre pour 1, 2, 3.

Des solutions dont la concentration totale en iodure $[I^-]_{tot}$ est connue, sont mises en présence d'iode solide en excès. On laisse les équilibres 1, 2, et 3 s'établir. Des dosages avec une solution de thiosulfate de sodium servent à déterminer la concentration totale en iode $[I_2]_{tot}$. On obtient les résultats suivants :

$[I^-]_{tot}/\text{mmol. dm}^{-3}$	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00
$[I_2]_{tot}/\text{mmol. dm}^{-3}$	5,85	10,53	15,11	19,96	24,82

- b) Tracer $[I_2]_{tot}$ en fonction de $[I^-]_{tot}$.
- c) Trouver une expression algébrique appropriée reliant $[I_2]_{tot}$ et $[I^-]_{tot}$.
- d) Utiliser la courbe pour déterminer les valeurs des constantes K_1 , K_2 , K_3 .

PROBLEME 7.

I. Un acide solide organique blanc, A, contient uniquement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Pour obtenir une valeur approximative de la masse molaire, 10,0 g de l'acide sont dissous dans l'eau. On ajoute de la glace concassée et une agitation vigoureuse abaisse la température de la solution à $-2,5^\circ\text{C}$. La glace est enlevée rapidement. La masse de la solution est de 76,1 g et son pH est estimé à 1,4.

Dans un livre de constantes, on trouve que la constante d'abaissement du point de congélation de l'eau est 1,8 K. kg/mol. Une meilleure détermination de la masse molaire de l'acide est ensuite réalisée : 0,120 g de l'acide est titré avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,100 mol/dm³. De la phénolphthaléine est utilisée

(*) Il n'y avait pas de problème 5.

comme indicateur et lorsque 23,4 cm³ de la solution d'hydroxyde sont ajoutés, l'indicateur vire au rouge.

a) Donner la masse molaire et la formule de l'acide A.

II. Un liquide B est dissous à 10 % dans l'eau. Le pH de la solution est d'environ 4. Le composé B n'est pas facilement oxydable, mais par le test à l'iodoforme, il se forme de l'acide A : 0,10 g de B consomme 1,5 g d'iode.

Quand B réagit avec le sodium, de l'hydrogène se dégage et un composé organique métallique se forme. La masse molaire de B est approximativement égale à 100 g/mol.

b) Ecrire l'équation chimique pour la réaction du test à l'iodoforme et pour la réaction avec le sodium. Pour les molécules organiques, il faut utiliser les formules développées.

III. Un composé C en solution aqueuse a une conductivité qui diffère peu de celle de l'eau pure. Par une hydrolyse alcaline de C, de l'ammoniac est formé. 0,120 g de C est traité à chaud, dilué dans une solution d'hydroxyde de sodium et le gaz formé est canalisé dans 50,0 cm³ d'acide chlorhydrique de concentration 0,100 mol/dm³. L'excès d'acide est titré avec 10,0 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,100 mol/dm³.

Par une hydrolyse acide de C, du dioxyde de carbone est formé. Par le point de congélation, la valeur de la masse molaire de C est estimée être comprise entre 40 g/mol et 70 g/mol.

c) Donner la formule développée de C. Ecrire les équations des réactions pour l'hydrolyse alcaline et l'hydrolyse acide.

Si on fait réagir C avec l'ester éthylique de l'acide A en milieu alcalin, de l'éthanol et un composé D sont formés. La composition de D est : 37,5 % de C, 3,1 % de H, 21,9 % de N et le reste d'oxygène. Le composé D a des propriétés acides.

d) Donner la formule développée de D. Quel est l'atome d'hydrogène « acide » ? On le désignera par une * dans la formule.

PROBLEME 8.

L'oxalate de calcium cristallisant avec une molécule d'eau, CaC₂O₄·H₂O, est un sel modérément soluble, d'une grande importance analytique et physiologique. Son produit de solubilité est :

$$K_s = 2,1 \times 10^{-9} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

Les ions oxalate peuvent s'hydrolyser en formant des ions hydrogéné-oxalate et de l'acide oxalique.

Les valeurs des pK_a à 25°C sont pK_{a1} = 1,23 (pour H₂C₂O₄/HC₂O₄⁻) et pK_{a2} = 4,28 (pour HC₂O₄⁻/C₂O₄²⁻).

A 25°C, le produit ionique de l'eau est K_w = 1,0 × 10⁻¹⁴ (mol/dm³)².

a) Etablir les expressions des constantes d'équilibre qui permettent le calcul de la solubilité de l'oxalate de calcium hydraté à 1 molécule d'eau.

b) Etablir les autres relations entre les concentrations qui sont nécessaires pour le calcul de la solubilité s (en mol/dm³) de l'oxalate dans un acide fort de concentration C.

- c) Calculer la solubilité (en g/dm^3) de l'oxalate hydraté dans une cellule végétale dans laquelle le milieu aqueux est tamponné à $\text{pH} = 6,5$.
- d) Calculer la solubilité (en g/dm^3) de l'oxalate de calcium hydraté dans un acide chlorhydrique de concentration $0,010 \text{ mol/dm}^3$.
Donnez la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans cette solution.
- e) Calculer les concentrations à l'équilibre de toutes les autres espèces chimiques de la solution décrite en d).

PROBLEME 9 (partie expérimentale).

Une solution tampon a une acidité connue qui change légèrement au moment de l'addition de quantités modérées d'acide ou de base. Plus la quantité d'acide ou de base qui doit être ajoutée à un certain volume de solution tampon pour changer son pH est grande, plus l'effet tampon est fort. Une solution tampon est préparée en mélangeant un acide faible et sa base conjuguée dans les proportions appropriées. Un phosphate est un exemple de solution tampon utile en solvant aqueux.

Votre travail est de préparer une solution tampon de phosphate avec les propriétés spécifiées par les deux conditions suivantes :

(1) $\text{pH} = 7,20$ dans la solution tampon ;

(2) $\text{pH} = 6,80$ dans un mélange de $50,0 \text{ cm}^3$ de la solution tampon et $5,0 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique de concentration $0,100 \text{ mol/dm}^3$.

Produits chimiques et matériel.

Solution aqueuse d'acide phosphorique de concentration inconnue, solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue, de l'acide chlorhydrique ($0,100 \text{ mol/dm}^3$), solution de bromocrésol vert (BROM-KRESOL GAENT).

Burettes, pipettes (25 cm^3 et 5 cm^3), erlenmeyers (100 cm^3 et 250 cm^3), fioles jaugées (100 cm^3), vase à bec verseur, et entonnoirs

Mode opératoire.

Déterminer la concentration de la solution d'acide phosphorique par titrage avec une solution d'hydroxyde de sodium en utilisant du bromocrésol vert comme indicateur (zone de virage $3,8 < \text{pH} < 5,4$). Utiliser le même volume d'acide phosphorique dans tous vos essais.

Donner les résultats sur la feuille des réponses.

Préparer 100 cm^3 de la solution tampon en mélangeant les volumes préalablement calculés d'acide phosphorique et d'hydroxyde de sodium dans la fiole jaugée, et en complétant jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Noter sur la feuille les valeurs des volumes.

Mélanger $50,0 \text{ cm}^3$ de solution tampon avec $5,0 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique dans un erlenmeyer.

Allez voir l'assistant avec vos valeurs calculées et mesurées. Celui-ci mesurera le pH de vos solutions et relèvera vos résultats.

Les valeurs des pK_a de l'acide phosphorique sont :

$$\text{pK}_{a1} = 1,75 \quad \text{pK}_{a2} = 6,87 \quad \text{pK}_{a3} = 11,50.$$

PROBLEME 10 (partie expérimentale).

Chacun des 8 tubes numérotés contient une solution d'un « sel » à raison d'un cation et d'un anion par tube. Tous les cations et les anions de la liste suivante sont à trouver :

cations : Ag^+ , Al^{3+} , Cu^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Zn^{2+}

anions : Br^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Vous disposez, pour effectuer vos tests, d'une plaque d'essais, de tubes sur un support, de compte-gouttes, de papiers indicateurs et d'un brûleur à gaz.

Déterminez chaque cation et chaque anion (donc chaque composé dissous) présents dans chaque tube, en faisant réagir les solutions les unes sur les autres.

Indiquez la formation d'un précipité par une flèche dirigée vers le bas, dans la case correspondante du tableau de la feuille des réponses. De même, représentez un dégagement de gaz par une flèche dirigée vers le haut.

Confirmez vos conclusions en effectuant le plus de réactions possibles.

Il peut être nécessaire d'utiliser comme réactif un mélange de solutions contenues dans les tubes numérotés.

Ecrire les équations chimiques de toutes les réactions chimiques effectuées.

Donner sur la feuille des réponses la liste des numéros et des noms correspondants de chaque corps.

PROBLEME 11 (partie expérimentale).

**DETERMINATION DU PRODUIT DE SOLUBILITE
DU CHLORURE DE PLOMB (II)**

Secouer le chlorure de plomb solide (II) *a)* avec de l'eau et *b)* avec trois solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ensuite, déterminer dans chaque cas la concentration en ion plomb (II) par titrage avec l'EDTA. En déduire le produit de solubilité du chlorure de plomb.

Matériel et produits chimiques.

Fliole jaugée (100 cm³), pipettes (20 cm³ et 10 cm³), verres gradués (100 cm³ et 25 cm³), 4 erlenmeyers (200-250 cm³) avec des bouchons, une spatule, 4 entonnoirs pour filtrer, papier filtre, un thermomètre, 4 erlenmeyers (100 cm³), des récipients de titrage, des récipients à bec, un support avec burette (50 cm³), une burette entonnoir, une bouteille de lavage avec de l'eau distillée, un agitateur en verre.

Une solution standard de chlorure de sodium (0,1000 mol/dm³) et l'EDTA (0,01000 mol/dm³), du chlorure de plomb solide, une solution d'orange de xylénol dans une bouteille avec compte-gouttes (0,5 % d'eau), de l'hexamine solide (urotropine), de l'acide nitrique dans une bouteille avec compte-gouttes (2,5 mol/dm³).

Mode opératoire.

1. Préparer des solutions de chlorure de sodium, de volume 100 cm^3 et de concentrations $0,0600 \text{ mol/dm}^3$, $0,0400 \text{ mol/dm}^3$ et $0,0200 \text{ mol/dm}^3$, respectivement. Mettre les solutions dans les erlenmeyers avec des bouchons. Mettre 100 cm^3 d'eau dans un quatrième récipient fermé par un bouchon. Ajouter une pleine spatule de chlorure de plomb solide (environ 2 g) dans chaque récipient, fermer les récipients et secouer vigoureusement.

Laisser les récipients reposer pendant 30 minutes. Secouez-les à nouveau. Pendant ce temps, préparer le filtrage et le titrage.

2. Mesurer la température des solutions de chlorure de plomb et reportez-les dans un tableau de résultats (sur la feuille des réponses). Filtrer les solutions à travers des filtres secs dans les petits erlenmeyers secs.

3. Prélever avec une pipette, $10,00 \text{ cm}^3$ du filtrat. Les verser dans un récipient de titrage. Diluer approximativement avec 25 cm^3 d'eau, ajouter trois gouttes de xylénol orange (indicateur) et cinq gouttes d'acide nitrique. Ensuite, ajouter trois spatules (environ $0,5 \text{ g}$) d'hexamine (urotropine) solide (base faible) et tourner doucement jusqu'à ce que la solution soit claire. Titrer alors avec l'EDTA.

4. Calculer les concentrations en ions plomb II et en ions chlorure des solutions. En déduire le produit de solubilité K_s du chlorure de plomb.

5. Répondre aux questions sur la feuille des réponses.

a) Donner la structure de l'EDTA. Marquer les atomes qui peuvent se lier à un ion métallique pour donner un ion complexe, avec une *.

b) Donner l'équation pour la réaction de titrage du plomb par l'EDTA.

EDTA peut être écrit H_2Y^{2-} .

4. RESULTATS ET COMMENTAIRES.

En 1981, 55 candidats avaient participé aux épreuves des XIII^{es} Olympiades, les quatre élèves français occupant respectivement les 41^e, 44^e, 46^e et 54^e places, le meilleur ayant totalisé 38,3 points sur 100, loin derrière le premier du classement général (90,6 points).

En 1982, 68 candidats ont concouru, soit près de 20 % de plus que l'année précédente. Les lycéens français ont obtenu respectivement 53,75 points ; 52,15 points ; 49,60 points et 48,05 points sur 100 (le premier ayant 90,95), se classant aux 41^e, 44^e, 45^e et 47^e places, trois d'entre eux revenant avec une médaille de bronze.

Ces progrès notables d'une année sur l'autre montrent bien tout l'intérêt qu'il y a à maintenir un dispositif d'entraînement des élèves intéressés par cette compétition, de manière à mettre nos lycéens en mesure de se confronter avec leurs homologues étrangers.

Pour terminer, éclairons d'une remarque l'esprit de compétition qui anime tous ces jeunes chimistes. Le candidat classé premier cette année en était à sa troisième Olympiade de chimie (et deux sélections aux Olympiades de Physique), décrochant cette médaille d'or après avoir obtenu bronze et argent, les années précédentes. Sans doute devons-nous envisager également, pour améliorer encore le classement de nos lycéens, de rechercher de plus jeunes volontaires capables de développer leur vocation sur deux ou trois années plutôt que de courir l'unique chance d'une Olympiade.

Les professeurs intéressés, désirant en savoir davantage sur les Olympiades, ainsi que sur les retombées que l'on pourrait en attendre pour la diffusion de la culture en chimie dans notre pays, peuvent s'adresser aux auteurs de cet article, par l'intermédiaire de l'U.d.P.

Claude DUFOUR et Alain HEBERT.

Les textes des problèmes des Olympiades 1981 ainsi que les corrigés (Olympiades 1981 et 1982) peuvent être envoyés aux professeurs qui le désirent par l'intermédiaire de l'U.d.P.
