

Les XVII^{es} Olympiades Internationales de Chimie Bratislava

par Claude DUFOUR-DUBOC et R. PRUNET,
I.P.R. Rectorat de Paris, 20, rue Curial, 75953 Paris.

COMPTE RENDU DE LA DELEGATION FRANÇAISE AUX XVII^{es} OLYMPIADES INTERNATIONALES

1. PAYS PARTICIPANTS.

Les XVII^{es} Olympiades Internationales de Chimie (O.I.C.) se sont déroulées à Bratislava du 30 juin au 8 juillet 1985.

Vingt-deux pays ont participé à ces Olympiades : Allemagne de l'Est, Allemagne de l'Ouest, Autriche, Belgique, Bulgarie, Cuba, Danemark, Finlande, France, Grande-Bretagne, Grèce, Hongrie, Koweït, Norvège, Pays-Bas, Pologne, Roumanie, Suède, Tchécoslovaquie, U.R.S.S., U.S.A., Yougoslavie.

Le Koweït était hors classement.

Un observateur du Canada était présent.

2. COMPOSITION DE LA DELEGATION FRANÇAISE : CHOIX DES QUATRE ELEVES SELECTONNES.

La délégation française était composée des deux responsables, d'un observateur et des quatre élèves retenus. Trois élèves avaient subi les épreuves de présélection et sélection aux O.I.C., le quatrième, troisième des Olympiades nationales de chimie (O.N.C.), a été sélectionné sur titre. En effet, cette année 1984-1985 a été marquée par le déroulement des premières O.N.C. en France, compétition ouverte à tous les élèves de classes terminales scientifiques ou techniques des lycées. Les O.I.C. et les O.N.C. sont indépendants ; il a cependant été décidé d'offrir une place au premier des O.N.C. ; après désistement des deux premiers, c'est le troisième qui a été retenu. Selon le règlement, les candidats aux O.I.C. doivent avoir moins de 20 ans et ne pas suivre un enseignement professionnel en chimie. Comme les années précédentes, ces élèves sont volontaires. Pour la première fois, cette année, un professeur responsable d'un centre de préparation régional a accompagné la délégation. Il a participé à tous les travaux. Sa présence a été l'occasion d'échanges très positifs.

3. ORGANISATION DES O.I.C. A BRATISLAVA.

Le programme des activités fait apparaître un certain rituel dans l'organisation (voir B.U.P. précédents) (*); pour le jury : cérémonies officielles d'ouverture, mise au point des sujets des épreuves théoriques et expérimentales, correction des copies des élèves, harmonisation des notes entre le jury autour des sujets et le jury national, visites, sorties récréatives, débats entre responsables des délégations sur l'avenir des O.I.C., remise des prix ; en plus des cérémonies officielles d'ouverture, de remise des prix, des épreuves (deux fois cinq heures), les activités des élèves sont consacrées à des échanges avec d'autres jeunes au cours de jeux, de soirées...

Il est à remarquer que la langue de communication est l'anglais.

4. PREPARATION AUX EPREUVES.

Pour les épreuves, il n'existe pas de programme scientifique en tant que tel. Une brochure de « problèmes préparatoires », rédigée en anglais, envoyée par le pays organisateur, indique les thèmes parmi lesquels seront choisis ceux des épreuves théoriques et expérimentales des O.I.C. ainsi que le niveau.

Comme les années précédentes, les élèves volontaires (environ 50) ont reçu durant l'année scolaire, dans les centres régionaux (Montpellier, Paris, Rennes), une solide formation de base(**); la brochure « programme » arrive en général trop tard pour être utilisée au cours de cette phase ; pour les élèves pré-sélectionnés (14), cette formation a été complétée, compte tenu de la brochure programme, au cours d'une semaine d'entraînement à Paris, à l'issue de laquelle les trois élèves sélectionnés ont été choisis(***) ; l'élève leader des O.N.C. n'a pu suivre que partiellement cette phase à cause des épreuves du baccalauréat.

5. LES EPREUVES (****).

Pour la première fois, quatre (sur huit) des exercices des épreuves théoriques des O.I.C. ont été choisis par le jury inter-

(*) B.U.P. de novembre 1982, mai 1984, mai 1985.

(**) Notons la diminution du nombre de centres régionaux, due sans doute à des interférences avec les O.N.C.

(***) Il s'agit d'élèves de mathématiques supérieures.

(****) Les corrigés des épreuves ne sont pas publiés, faute de place. Les auteurs des articles peuvent en fournir des photocopies aux personnes intéressées. S'adresser au secrétariat de l'U.d.P. qui transmettra. Joindre une enveloppe timbrée avec l'adresse de l'expéditeur (21 x 29,7) timbrée à 5,40 F (100 g).

national qui a voté quatre fois pour choisir un exercice (parmi trois) de chimie générale, un exercice (parmi deux) de chimie organique, un exercice de chimie analytique (parmi trois), un exercice de biochimie (parmi deux). L'accord des délégations sur les choix a été remarquable. Les quatre autres exercices ont été imposés. Les thèmes ont été voisins de ceux de l'an dernier : chimie générale, chimie analytique, chimie minérale, chimie organique, biochimie (deux exercices sur huit) ; la distinction entre chimie minérale, analytique, générale n'a pas toujours été évidente... ; le niveau en biochimie a été moins élevé que l'an dernier à Francfort. Ces thèmes ont été conformes à ceux de la brochure des problèmes préparatoires. Les exigences en connaissances pures ont été assez importantes, surtout en chimie organique et biochimie ; il s'agissait de connaissance de base, mais elles devaient être parfaitement assimilées ; le niveau de connaissances (sauf dans l'exercice n° 2) est celui d'un baccalauréat F 6, mais la maîtrise est celle d'un élève de sup. ou spé.

Les épreuves expérimentales ont mis pour la première fois en œuvre un dosage en milieu non aqueux ; mais les techniques expérimentales demandées étaient simples : volumétrie seulement, pas de pesée, pas d'utilisation d'autres appareils de mesure. L'exploitation des résultats, le questionnaire exigeaient une certaine maîtrise des élèves.

Au cours des discussions de mise au point des sujets, nous avons noté :

- que la notion de normalité n'est plus utilisée,
- la grande importance donnée au nombre de chiffres significatif dans l'expression d'un résultat, en particulier par les U.S.A.

6. RESULTATS.

Comme les années précédentes, les copies sont corrigées par le jury national et par le jury auteur des sujets, puis les notes sont harmonisées. La double correction a cependant été très discutable dans le cas des épreuves expérimentales.

Les élèves français ont obtenu les récompenses ci-après (leurs résultats sont donnés Annexe I) :

- 1^{re} médaille de bronze 32^e /83,
- 3^e ex médaille de bronze 34^e ex/83,
- 4^e ex médaille de bronze 35^e ex/83,
- 11^e médaille de bronze 42^e /83.

Il s'agit là d'un très bon résultat d'ensemble (pour la première fois les quatre élèves français ont eu une médaille) qui montre la valeur des élèves sélectionnés et la qualité de la pré-

paration qui leur a été donnée, qui est bien adaptée ; mais un très gros effort est demandé aux élèves pendant une durée très courte, ce qui explique les résultats encore insuffisants en chimie organique. Les résultats des lycéens français sont très honorables par rapport à ceux des autres pays européens et des U.S.A.

Ces résultats nous encouragent à prévoir pour les prochaines O.I.C. le même dispositif de préparation avec, cependant, un probable renforcement de l'entraînement des quatre élèves sélectionnés.

7. L'AVENIR.

Les prévisions pour les prochaines Olympiades qui sont à la charge du pays organisateur, sont :

- 1987 : la Hongrie,
- 1988 : la Finlande,
- 1989 : l'Allemagne,
- 1990 : ?

Les Olympiades 1986 auront lieu à Leyde en Hollande du 6 au 15 juillet (une invitation officielle a déjà été remise aux pays participants). Malgré de nombreuses demandes, le nombre de délégations sera limité à 22, la composition des délégations restant inchangée. Un groupe de travail réunissant des membres de délégations de pays ayant déjà organisé des Olympiades internationales de chimie (U.R.S.S., Hongrie, Tchécoslovaquie, Suède, Hollande, République Fédérale d'Allemagne) vient d'être créé afin d'aider, en relation avec le secrétariat permanent, le pays organisateur ; un de ses objectifs est d'affiner la procédure de mise au point des sujets et leur évaluation ; son rôle est consultatif ; le pays organisateur a seul le droit de décision.

8. CONCLUSION.

En plus d'un lieu de rencontre où les jeunes apprennent les relations internationales dans un contexte amical, les O.I.C. sont aussi un lieu de réflexion et d'expérimentation sur les avancées possibles de l'enseignement de la chimie. C'est pourquoi la participation à cette compétition nous semble si importante.

Nous tenons à écrire ici l'intérêt porté aux O.I.C. par l'Union des Industries chimiques, l'aide apportée par les directions de la Coopération et des relations internationales, et des lycées, l'efficacité des professeurs ayant assuré la préparation, la compréhension des administrations des lycées concernés.

Les professeurs intéressés par des renseignements complémentaires sont invités à s'adresser aux auteurs de ce rapport par l'intermédiaire de l'U.d.P.

ANNEXE I

	1/14	2/14	3/14	4/18	5/18	6/14	7/14	8/14	$\Sigma T/_{120}$	P/80	$\Sigma T+P/_{200}$
F_1	5	8	14	16	12	13	6	3	77	79	156
F_2	11	7	14	18	18	7	14	9	98	62	160
F_3	8	6,5	13	18	17	3,5	7	9	82	75	157
F_4	7	6	11	18	14	6	4	8	74	73	147

ANNEXE II

Exercice 1 : CHIMIE ANALYTIQUE.

Un échantillon d'un alliage de masse 0,5284 g renfermant de l'aluminium est décomposé, et l'aluminium précipité sous forme de 8-hydroxyquinoléate d'aluminium. Le précipité, isolé, est « dissous » dans l'acide chlorhydrique, et la 8-hydroxyquinoléine libérée



est titrée par une solution étalonée de bromate de potassium contenant du bromure de potassium. La consommation de $KBrO_3$ à 0,0200 mol/l est de 17,40 ml. Le produit résultant est le dérivé dibromé de la 8-hydroxyquinoléine.

$$Al = 26,98.$$

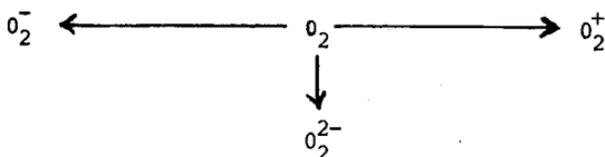
Questions :

1. Ecrivez la réaction des ions aluminium avec la 8-hydroxyquinoléine.
2. Comment s'appelle le type de composé formé par précipitation ?
3. Donnez la réaction de formation du brome.
4. Ecrivez la réaction du brome avec la 8-hydroxyquinoléine.
5. Déterminez le rapport du nombre de moles d'aluminium au nombre de moles de brome qui ont réagi sur la 8-hydroxyquinoléine.
6. Calculez le pourcentage en masse de l'aluminium dans l'alliage.

Evaluation : 14 points.

Exercice 2 : CHIMIE INORGANIQUE.

Il existe des composés contenant des ions O_2^- , O_2^{2-} et même O_2^+ . En règle générale, ces ions proviennent des molécules d'oxygène au cours de différentes réactions chimiques comme le montre le schéma ci-après :

*Questions :*

- Inscrivez dans le schéma où a lieu l'oxydation et où a lieu la réduction de la molécule d'oxygène.
- Inscrivez dans le schéma à propos de chaque ion la formule d'un composé contenant celui-ci.
- On a constaté que seule une des quatre espèces, dans le schéma précédent, est diamagnétique. Laquelle est-ce ?
- Les distances interatomiques O-O dans les espèces mentionnés précédemment ont pour valeurs : 0,112 nm ; 0,121 nm ; 0,132 nm et 0,149 nm environ. Ecrivez-les dans l'ordre correct dans le tableau ci-joint. Rendre le tableau avec la copie.
- Pour trois espèces, l'énergie de liaison E_{0-0} a pour valeur environ 200 kJ/mol, 490 kJ/mol et 625 kJ/mol. La valeur n'est pas donnée pour une espèce (les valeurs publiées diffèrent considérablement). Incorporez les valeurs données dans le tableau.
- Déterminez l'indice de liaison pour les espèces précédentes. Inscrivez-les dans le tableau.
- Dire aussi, en justifiant votre réponse, s'il est possible de préparer des composés contenant l'ion F_2^{2-} .

2. Calculez la concentration des cations libres Ca^{2+} dans une solution décimolaire de $\text{Na}_2(\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$. On néglige la protonation du ligand.
3. Quelle quantité de CaSO_4 se dissout dans un litre de solution décimolaire de $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ en milieu fortement basique ? Quelle est la concentration des ions SO_4^{2-} et Ca^{2+} dans la solution ?
4. Proposez une structure pour l'anion complexe :

$$[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$$
 sachant qu'il est approximativement octaédrique.
5. Est-ce que l'anion que vous avez dessiné est optiquement actif ? Si oui, représentez son énantiomère (le second isomère optique).
6. Comment peut-on expliquer le fort pouvoir complexant de l'anion $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$.

Evaluation : 14 points.

Exercice 4 : CHIMIE PHYSIQUE.

A des températures de 200°C environ, il est possible de suivre la racémisation du pinène en phase gazeuse en mesurant le pouvoir optique rotatoire. En partant du (+) énantiomère de l' α -pinène, l'équilibre entre les deux énantiomères (anti-podes optiques) s'établit progressivement. Les deux réactions directe et inverse sont du premier ordre. D.-F. SMITH en 1927, lors de l'étude de la racémisation du pinène, dans les conditions mentionnées ci-après, mesura les valeurs suivantes :

$T_{(\text{K})}$	α_1	α_2	$\Delta t_{(\text{min})}$
490,9	32,75	18,01	579
490,9	29,51	15,59	587
503,9	30,64	8,74	371
505,4	12,95	8,05	120
510,1	23,22	6,15	216

Dans la dernière colonne, on indique le temps Δt qui sépare deux mesures successives du pouvoir optique rotatoire (α_1 , α_2). Les valeurs du pouvoir optique rotatoire sont indiquées en degrés d'une échelle de polarimètre.

Questions :

1. Quelle valeur possède la constante d'équilibre K de la réaction de racémisation et le $\Delta_r G^\circ$ correspondant ? Quelle relation existe-t-il entre les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} des deux réactions directe et inverse ?
2. Donnez l'équation cinétique de la réaction de racémisation et la relation permettant le calcul de la constante de vitesse k_1 de la conversion de l'énantiomère (+) en l'énantiomère (—), en utilisant les données du tableau.
3. Calculez la constante de vitesse k_1 de cette réaction pour les quatre températures données.
4. Calculez la valeur moyenne de l'énergie d'activation de cette réaction (donner la moyenne de trois valeurs ou utilisez une méthode graphique).

Note : Si la variation de concentration d'une substance est régie par une équation cinétique $-dc/dt = k(2c - \text{constante})$, la concentration évolue avec le temps selon l'expression :

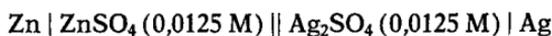
$$\ln \frac{2C_0 - \text{Constante}}{2C - \text{Constante}} = 2kt$$

où c_0 est la concentration initiale (au temps $t = 0$).

Evaluation : 18 points.

Exercice 5 : CHIMIE PHYSIQUE.

Les valeurs de la force électromotrice (tension d'équilibre) de la pile :



ont été mesurées à quelques températures et les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

t (° C)	10	20	30
$E_{(v)}$	1,5784	1,5675	1,5566

Questions :

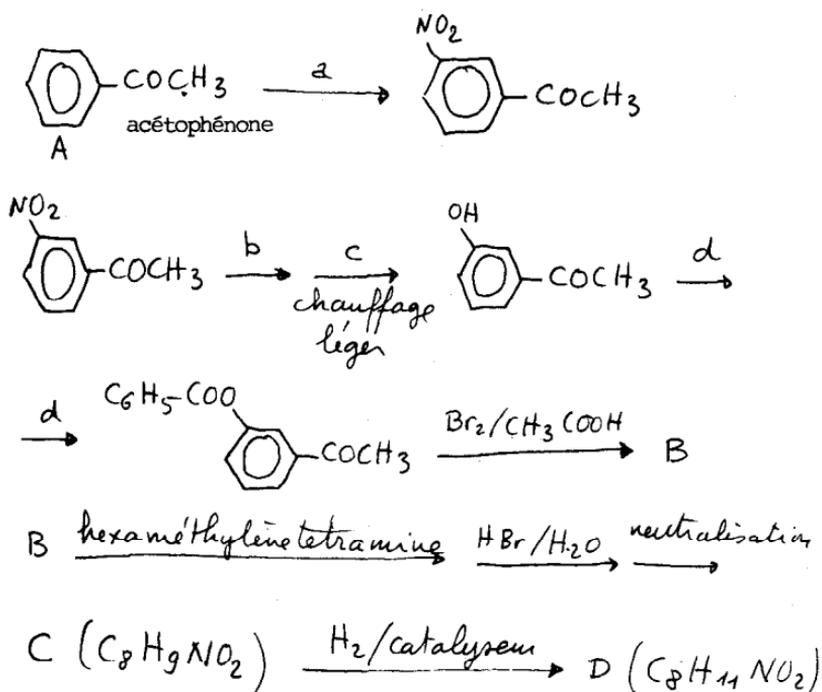
1. Ecrivez l'équation de la réaction qui se produit dans la pile.
2. Déterminez la valeur de la force électromotrice de la pile à la température $T = 298 \text{ K}$.

- Déterminez $\Delta_r G_{298}$ de la réaction précédente.
- Déterminez $\Delta_r H_{298}$ de cette réaction.

Evaluation : 18 points.

Exercice 6 : CHIMIE ORGANIQUE.

Le schéma suivant présente la synthèse d'un des composés à action sympathomimétique dont le squelette est celui de la phényl-2 éthylamine :



Questions :

- Quels réactifs sont utilisés lors des étapes a, b, c, d ?
- Ecrivez la formule des composés B, C et D.
- Est-il possible de préparer la 3-hydroxyacétophénone par réaction du phénol avec le chlorure d'acétyle en présence de $AlCl_3$? Justifiez votre réponse.
- Indiquez les formules des composés formés par réaction du composé C avec :

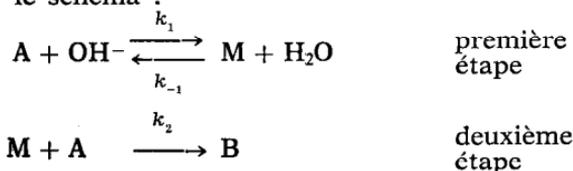
- a) HCl à 10 %,
 b) NaOH à 10 %.
- Mettez un astérisque au centre de chiralité dans la formule du composé D.
 - Indiquez la formule spatiale de l'énantiomère (R) du composé D.

Evaluation : 14 points.

Exercice 7 : CHIMIE ORGANIQUE.

Le propanal A réagit en milieu basique (solution hydroalcoolique d'hydroxyde de sodium) pour donner le composé B qui se déshydrate facilement pour donner le composé C ($C_6H_{10}O$).

- Ecrivez la formule structurale des substances B et C.
- Donnez la formule de l'intermédiaire M, résultat de l'action des ions hydroxyde sur le propanal.
- Donnez les formules des deux mésomères les plus importants de l'intermédiaire M en précisant les paires d'électrons libres et la délocalisation des charges.
- La réaction du propanal A avec les ions hydroxyde, par laquelle se forme le composé B, peut être exprimée par le schéma :



La vitesse de formation du composé B est donnée par l'équation :

$$v = k_2 [M] [A]. \quad (1)$$

Les k mentionnés sont les constantes de vitesse de chaque réaction élémentaire. En supposant la concentration de l'intermédiaire M faible et constante en cours de réaction, écrire l'équation (2) exprimant, en fonction des constantes k_1 , k_{-1} et k_2 :

$$\frac{d[M]}{dt} = \phi = 0. \quad (2)$$

Partant de l'équation (2), exprimez la concentration de M et substituez-la dans l'équation (1).

Ainsi vous obtenez l'équation (3), qui représente l'équation complète de formation du composé B. En admettant que la seconde étape réactionnelle détermine la vitesse de la réaction, donnez la nouvelle expression de la vitesse [obtenue à partir de l'équation (3)] que l'on appellera équation de vitesse (4). Dans votre solution, notez les équations (2), (3) et (4).

Donnez l'ordre de la réaction décrite par l'équation de vitesse (4).

Evaluation : 14 points.

Exercice 8 : BIOCHIMIE.

Le schéma suivant montre deux réactions de la dégradation anaérobie des saccharides, c'est-à-dire la glycolyse, de constantes d'équilibre k_1 et k_2 ; glucose-1-phosphate \rightleftharpoons glucose-6-phosphate \rightleftharpoons fructose-6-phosphate :

$$k_1 = 19 \qquad k_2 = 0,5.$$

1. Ecrivez les formules structurales des trois réactifs s'interconvertissant mutuellement, à savoir l' α -D-glucose-1-phosphate, l' α -D-glucose-6-phosphate et l' α -D-fructose-6-phosphate.
2. Sachant que, initialement, 1 mmol de glucose-6-phosphate se trouve dans le milieu réactionnel, calculer les quantités de glucose-1-phosphate, glucose-6-phosphate et fructose-6-phosphate à l'équilibre (comme les réactions ont lieu à volume constant, les rapports des nombres de moles sont égaux aux rapports correspondants des concentrations).

Evaluation : 14 points.

DETERMINATION DE LA MASSE MOLAIRE D'UN ACIDE FAIBLE PAR DOSAGE ACIDO-BASIQUE EN MILIEU NON AQUEUX

Les acides faibles ayant des constantes d'acidité k_A inférieures à 10^{-7} peuvent être titrés avec de bons résultats, en milieu alcoolique ou dans un mélange d'éthanol et de benzène, par une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (KOH) ou d'éthanolate de potassium (éthoxyde de potassium, EtOK), l'indicateur coloré étant la phénolphthaléine ou la thymolphthaléine.

TRAVAIL PRATIQUE.

Déterminer la masse molaire d'un monoacide faible organique par dosage par l'éthanolate de potassium en milieu alcoo-

lique (EtOH) en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré. L'acide a pour formule brute $C_xH_yO_z$.

Matériel fourni.

Solution alcoolique de molarité en éthanolate de potassium (EtOK) connue avec précision : $c = 0,1000$ mol/l.

Indicateur : solution alcoolique à 0,1 % en phénolphtaléine.

Solvant : mélange éthanol/benzène.

Echantillon de l'acide faible pesé avec précision (masse m voisine de 1 g).

3 erlenmeyers (ou ballons à fond plat) de 200-250 cm³.

Burette de 25 cm³.

Pipette de 50 cm³.

Eprouvette graduée de 100 cm³.

Fiole jaugée de 250 cm³.

Entonnoirs.

Béchers de 100 cm³.

Papier filtre.

Mode opératoire.

Pour préparer 250 cm³ de solution, mettre l'échantillon d'acide faible dans la fiole jaugée de 250 cm³, ajouter ensuite le solvant (mélange éthanol/benzène).

Chaque prise d'essai de 50 cm³ sera titrée par la solution alcoolique décimolaire (0,1000 M) en éthalonate de potassium (EtOK) en utilisant 5 gouttes de phénolphtaléine comme indicateur.

Le premier dosage sert à déterminer approximativement le volume d'éthalonate nécessaire.

Les dosages suivants sont faits avec précision. Un titrage auxiliaire (essai à blanc) doit être effectué pour apprécier l'erreur éventuelle, due à l'action de l'éthanolate sur le solvant (solution dosée : solvant pur + phénolphtaléine). Ce titrage auxiliaire sert à corriger les résultats obtenus précédemment. A partir de la moyenne des résultats corrigés, calculer la masse molaire de l'acide titré. Celui-ci possède un numéro qui doit être indiqué sur le compte rendu.

Remarque.

Le reste du solvant doit être versé dans le récipient prévu à cet effet.

Questions :

1. A partir de la valeur expérimentale de la masse molaire, trouver le nom et la formule de l'acide organique, commun, dosé.
 2. Ecrire l'équation générale de la réaction d'un monoacide carboxylique sur :
 - a) l'éthanolate de potassium,
 - b) la potasse.
 3. Par quoi peut être causé le trouble éventuel, lors de la titration d'un acide gras par la méthode que vous avez utilisée ?
 4. Par quel procédé obtient-on une solution décimolaire (0,1 M) d'éthylate de potassium (EtOK) et quel produit utiliseriez-vous pour déterminer sa concentration ?
 5. Pourquoi effectue-t-on le titrage d'acides faibles en milieu non aqueux ?
 6. Pouvez-vous suggérer un autre solvant qui puisse être utilisé pour cette titration ?
 7. Suggérer une façon de régénérer le solvant utilisé pendant le travail pratique (le solvant a été versé dans des récipients prévus à cet effet).
 8. Donner l'allure de la courbe de dosage (variation du pH en fonction du volume d'hydroxyde de potassium versé) de 20 cm³ de solution aqueuse décimolaire d'un monoacide faible ($pK = 7$) par une solution aqueuse décimolaire de potasse (KOH).
 9. Calculer le pH d'une solution aqueuse décimolaire d'un acide de constante d'acidité $K_A = 10^{-7}$.
-

**BAREME DE LA PARTIE EXPERIMENTALE DES XVII^{es} O.I.C.
BRATISLAVA : 80 points**

<i>Manipulation</i>	50 pts		
Essai à blanc	6 pts		
Chutes de burette	14 pts	- au moins deux essais différents de moins de 0,1 cm ³	14 pts
		- au moins deux essais différents de moins de 0,2 cm ³	10 pts
		- un essai	6 pts
Calculs	10 pts		
Résultats	20 pts	- erreur 1 %	20 pts
		» 2 %	16 pts
		» 3 %	12 pts
		» 5 %	6 pts
		» 10 %	2 pts
<i>Questions</i>	24 pts		
Question n° 1	4 pts	(2 pts par sous-questions).	
» n° 2	4 pts		
» n° 3	2 pts		
» n° 4	2 pts		
» n° 5	4 pts		
» n° 6	2 pts		
» n° 7	2 pts		
» n° 8	2 pts		
» n° 9	2 pts		
<i>Compte rendu</i>	6 pts		
