

Compte rendu de la délégation française aux XVIII^e Olympiades internationales de chimie

par Cl. DUFOUR-DUBOC et R. PRUNET,
Rectorat de Paris.

1. PAYS PARTICIPANTS.

Les XVIII^{es} Olympiades internationales de chimie (O.I.C.) se sont déroulées à Leyde du 6 au 15 juillet 1986.

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

La Suisse, la Chine et Cuba ont envoyé des observateurs.

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

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, premier des Olympiades nationales de chimie (O.N.C.), a été sélectionné sur titre.

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. Tout comme l'an passé, 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 LEYDE.

Nous ne reviendrons pas sur le détail des activités proposées aux délégués et aux candidats (2). Plus encore que les années précédentes, il apparaît que la langue de travail et de commu-

(2) Voir aussi B.U.P. novembre 1982, mai 1984, mai 1985, novembre 1986.

nication est l'anglais. Comme toujours nous sommes frappés par la bonne organisation matérielle de cette manifestation et par la densité des activités demandées.

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 français cette année, envoyée par le pays organisateur, indique les thèmes parmi lesquels seront choisis ceux des épreuves théoriques et expérimentales ainsi que le niveau.

Comme les années précédentes, les élèves volontaires (environ 50) ont reçu durant l'année scolaire, dans les centres régionaux (Montpellier, Grenoble, 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 présélectionnés (15), 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 (1) ; l'élève leader des O.N.C. n'a pu suivre cette phase à cause des épreuves du baccalauréat. Enfin, pour la première fois, les quatre élèves sélectionnés ont eu une formation complémentaire, aussi bien théorique que pratique, durant deux jours.

5. LES EPREUVES.

Les exercices retenus par les auteurs (2) sont assez fidèles à ce qui a été annoncé dans la brochure des problèmes préparatoires. Ils appartiennent aux domaines de la chimie inorganique (2 exercices), de la chimie physique (1 exercice), de la chimie organique (2 exercices), de la biochimie (1 exercice) et de la chimie industrielle (1 exercice). Nous avons noté l'importance donnée à la biochimie et l'arrivée de la chimie industrielle.

De très solides connaissances de base sont nécessaires. Par contre, on assiste à une diminution des exigences purement calculatoires. Les exigences sur le plan du raisonnement et de l'utilisation des connaissances sont extrêmement sévères, le niveau dépassant nettement celui des terminales scientifiques des lycées. Dans l'épreuve pratique (synthèse d'un complexe du nickel), le jury s'est montré très exigeant en ce qui concerne l'expression des résultats (chiffres significatifs), plus que nous ne le sommes en France.

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.

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

(2) Voir annexe.

Les élèves français ont obtenu les résultats suivants :

5^e médaille d'argent (15^e sur 86),

6^e médaille d'argent (16^e sur 86),

20^e médaille de bronze (45^e sur 86).

Il s'agit là du meilleur résultat obtenu par les jeunes Français. Il montre la valeur des élèves sélectionnés et la qualité de la préparation. Il nous conduit à prévoir le même dispositif pour la sélection des quatre élèves qui représenteront la France aux O.I.C. en 1987.

7. L'AVENIR.

Les Olympiades 1987 se dérouleront à Veszprem en Hongrie du 29 juin au 8 juillet. Une invitation officielle a été remise à notre délégation.

En 1988, les O.I.C. auront lieu en Finlande.

Le secrétariat permanent du comité international olympique nous a sollicités officiellement en vue de l'organisation des O.I.C. en France, de préférence en 1990.

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 et collèges, l'efficacité des professeurs ayant assuré la préparation, la compréhension des administrations lycées concernés.

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

ANNEXE

(Durée de l'épreuve : 5 h 30)

60 points (500 × 0,12)

Exercice I. Chimie inorganique	60 points
Exercice II. Chimie inorganique	40 points
Exercice III. Biochimie	100 points
Exercice IV. Chimie physique	100 points
Exercice V. Chimie organique	50 points
Exercice VI. Chimie organique	50 points
Exercice VII. Chimie industrielle	100 points
		500 points

Exercice I : CHIMIE INORGANIQUE.

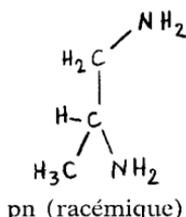
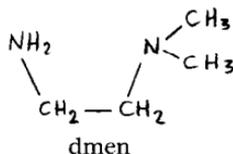
Depuis quelques années les composés du platine II de formule générale $\text{PtX}_2(\text{amine})_2$ ($\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{SO}_4, \text{malonate}, \dots$) font l'objet d'une attention particulière par suite de leur activité biologique, surtout pour leurs qualités thérapeutiques contre les tumeurs. Le composé le plus connu et utilisé à grande échelle dans le domaine clinique est $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, amine = NH_3). De ce composé (dans lequel l'ion platine(II) possède une coordination quatre dans un plan) il existe deux isomères géométriques dont un a une activité antitumorale.

a) (3 points) : Donnez, pour chacun de ces isomères, la structure spatiale.

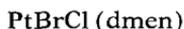
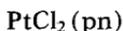
b) (3 points) : Combien $\text{PtBrCl}(\text{NH}_3)_2$ a-t-il d'isomères ? Dessinez-les.

c) (6 points) : Il est possible de remplacer les deux ligands amine par un ligand qui possède deux atomes d'azote donneurs, avec lesquels on obtient un chélate. Ce ligand peut être le 1,2-diaminoéthane (encore représenté par « *en* »). Montrer qu'il existe un seul composé stable de formule $\text{PtBrCl}(\text{en})$. Représentez-le.

d) (9 points) : Par substitution d'hydrogènes du ligand « *en* » on obtient, par exemple, les deux ligands ci-après :



Dessinez les structures de tous les isomères des composés ayant les formules suivantes : $\text{PtCl}_2(\text{dmen})$



e) (12 points) : Les composés du platine(II) et surtout les composés analogues du palladium(II) (qui ont aussi un indice de coordination de quatre dans un plan) peuvent donner en solution aqueuse plusieurs isomères (par passage d'une forme à l'autre). Une telle isomérisation se produit généralement par dissociation d'un ligand ; en d'autres termes on peut dire qu'un ou plusieurs ligands sont remplacés temporairement par le ligand faible H_2O . Dans ce processus, on sait que Cl^- et Br^- sont remplacés assez facilement, tandis que les ligands amine ne sont substituables le plus souvent qu'à température élevée.

Quels produits obtiendra-t-on lorsqu'on laisse à température ambiante les isomères cités de a) à d) en solution aqueuse ?

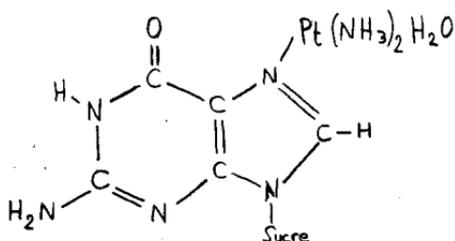
f) (9 points) : Quels produits obtiendra-t-on et dans quel rapport lorsqu'on effectuera la réaction entre $\text{PtCl}_2(\text{en})$ et Br^- dans le rapport molaire 1 : 2 à la température ambiante ? On supposera que les liaisons $\text{Pt}-\text{Cl}$ et $\text{Pt}-\text{Br}$ sont de même force et que les réactions d'hydrolyse n'apportent pas de perturbations.

g) (9 points).

Le composé $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ s'hydrolyse lentement dans l'eau en donnant le $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ et 2 Cl^- . Le composé non hydrolysé est injecté chez les malades dans le circuit sanguin. Son effet sur les cellules de la tumeur semble reposer sur le fait qu'une liaison particulière s'établit avec l'ADN. La concentration de Cl^- est faible dans les cellules, tandis qu'elle est assez élevée dans le sang ($0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$).

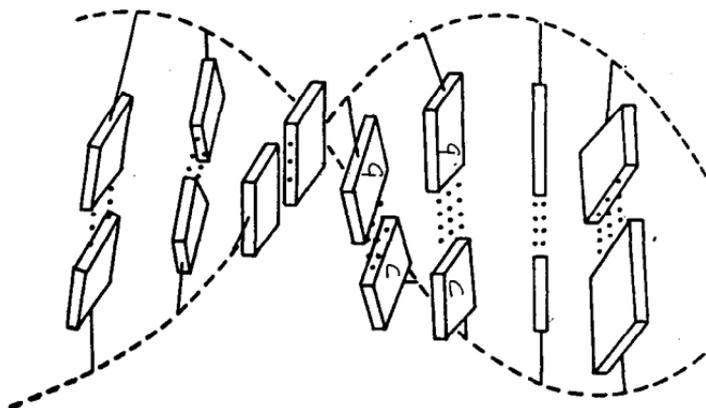
Montrez au moyen des équations d'équilibre que l'hydrolyse du composé n'intervient presque pas dans le sang, mais bien dans les cellules.

h) (9 points) : Après hydrolyse dans la cellule tumorale un ion platine(II) apparaît auquel sont liés deux groupes NH_3 . Ces groupes semblent encore liés au platine(II) lorsqu'on les retrouve dans l'urine des patients traités avec ce composé. Cet ion platine(II), très réactif, semble pouvoir se fixer sur l'ADN dans les cellules en se fixant surtout sur un des atomes d'azote de la guanine.



Etant donné que l'ion Pt(II) , en plus des deux ligands NH_3 non réactifs, possède deux pôles réactifs, une seconde liaison platine-guanine peut se former en plus de la liaison représentée précédemment.

La recherche biochimique nous a montré que cela se produit surtout lorsque la seconde base guanine appartient à la *même* chaîne de l'ADN :



Montrer lequel des deux isomères de la question a) peut former cette liaison.

(N.B. : $\text{Pt}-\text{N} = 210 \text{ pm}$. Distance des bases dans l'ADN : 320 pm).

Exercice II : CHIMIE INORGANIQUE. PHOSPHATES.

On ajoute du $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ à la plupart des poudres de lessives. Cela sert à complexer les Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans l'eau (chélates) afin d'éviter la précipitation des sels de calcium et de magnésium du savon sur le linge.

Dans les questions suivantes, on supposera que le phosphore est pentavalent et qu'il n'y a pas de liaison $\text{P}-\text{P}$:

a) (4 points) : On demande de dessiner la structure de l'ion $(P_3O_{10})^{5-}$.

b) (8 points) : En solution il y a surtout l'ion $[Ca(P_3O_{10})]^{3-}$ et l'ion $[Mg(P_3O_{10})]^{3-}$. En supposant que l'ion Mg^{2+} est entouré octaédriquement, représenter l'ion $[Mg(P_3O_{10})(H_2O)_n]^{3-}$ de façon à faire apparaître la valeur de n .

c) (8 points) : Les ions complexes du Ca^{2+} et Mg^{2+} solubles dans l'eau, liés au triphosphate, sont co-responsables du fait que, dans l'eau de surface riche en minéraux, une croissance sauvage d'algues (eutrophie) peut se produire.

Afin de ralentir ou éviter ce processus, on peut :

- réduire les rejets de phosphates dans l'eau,
- éliminer les phosphates de l'eau de surface.

L'on peut, pour cette dernière méthode, penser à la précipitation sous forme d'un composé insoluble.

Citez deux ions qui conviennent pour ce but (c'est-à-dire qui peuvent précipiter le triphosphate lié au Ca et au Mg).

d) (4 points) : A côté du $(P_3O_{10})^{5-}$ on connaît aussi $(P_3O_9)^{3-}$ qui possède pratiquement les mêmes propriétés (pas de liaison P—P et P pentavalent).

Donnez la structure de l'ion $(P_3O_9)^{3-}$.

e) (16 points) : En utilisant les données suivantes :

$$K_1 = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol. dm}^{-3} = \frac{[Ca^{2+}][P_3O_{10}^{5-}]}{[CaP_3O_{10}^{3-}]}$$

Masse molaire : $Na_5P_3O_{10} = 366 \text{ g. mol}^{-1}$.

Masse atomique : Ca = 40 g. mol⁻¹.

Calculez combien de grammes de $Na_5P_3O_{10}$ sont nécessaires dans une machine à laver contenant 20 litres pour réduire la teneur en calcium libre dans l'eau de ville de 225 mg. dm⁻³ à une concentration maximale acceptable de 20 mg. dm⁻³. On peut négliger l'effet du pH et la précipitation de $Ca(OH)_2$. On négligera également la présence d'autres ions positifs. Démontrez par calcul qu'il n'en faudra pas plus que ne l'exige le rapport stoechiométrique.

Exercice III : BIOCHIMIE.

Dans la technique de recombinaison de l'ADN, on fait usage d'endonucléases spécifiques, c'est-à-dire d'enzymes qui recon-

naissent une séquence particulière de nucléotides dans une ADN double chaîne et catalysent l'hydrolyse d'une liaison ester-phosphorique dans chacune de ces deux chaînes. Dans cet exercice, on trouve deux endonucléases différentes qu'on appelle Cla I et Taq I.

Cla I hydrolyse la liaison entre deux nucléotides dans la séquence :



a) (5 points) : Donnez la séquence des bases de la chaîne complémentaire dans la direction 5' → 3' et indiquez au moyen d'une flèche la liaison hydrolysée par le Cla I.

b) (10 points) : Combien de fois trouvera-t-on en moyenne cette séquence dans une chaîne d'ADN de 10^5 bases. On suppose que les quatre bases se présentent avec la même fréquence et sont distribuées au hasard dans chacune des chaînes.

Taq I hydrolyse une longue chaîne double d'ADN en fragments qui, en moyenne, ont 256 paires de base. Il apparaît que l'extrémité 3' des fragments après la rupture est composée d'une thymine (T) et l'extrémité 5' d'une cytosine (C).

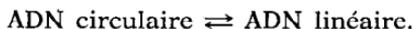
c) (10 points) : Quelle est la longueur du fragment que reconnaît Taq I ?

d) (15 points) : Donnez les deux possibilités de séquence de bases (représentées dans l'ordre 5' → 3') qui forment la structure de repère pour le Taq I.

Comme il apparaît ci-dessus, le fragment d'ADN reconnu a une certaine symétrie. L'ADN d'un phage, qui se présente comme un cercle fermé, ne contient qu'une séquence :



dans chacune des chaînes. Après traitement de cet ADN au moyen de Cla I on obtient un équilibre :



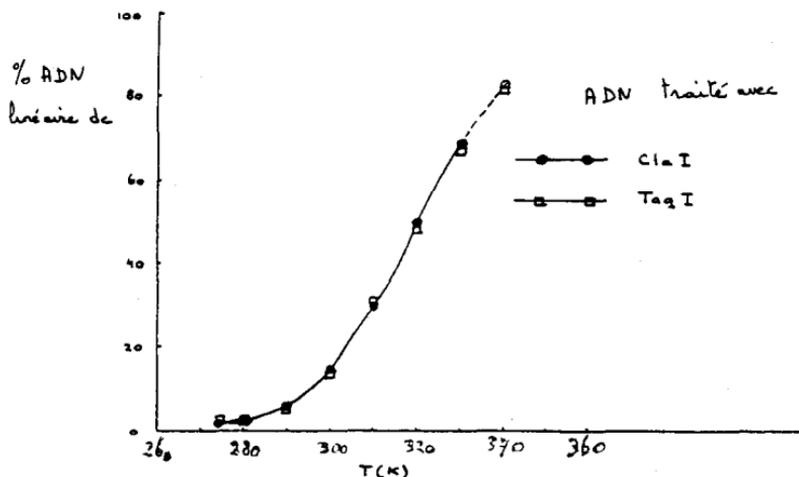
e) (15 points) : Représentez schématiquement les molécules linéaires et circulaires. Indiquez les bases dans les deux chaînes autour du point de rupture et indiquez les extrémités 3' et 5'.

Le diagramme, page 653, donne le pourcentage des molécules d'ADN linéaires en fonction de la température, mesuré dans

une solution 0,15 M de NaCl tamponnée au moyen de citrate au pH 6,5.

f) (10 points) : Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Justifiez votre réponse.

L'ADN du phage n'a également qu'un point de rupture pour l'endonucléase Taq I. Dans le diagramme suivant, on indique aussi le pourcentage d'ADN linéaire après hydrolyse par le Taq I en fonction de la température. On remarque qu'on trouve la même courbe que par hydrolyse au moyen de Cla I.



g) (10 points) : Montrez, à partir de ce qui précède, laquelle des deux séquences de bases demandées en d) est correcte.

h) (10 points) : Indiquez comment se présenterait la courbe pour le Taq I si la bonne structure de repère avait été l'autre structure demandée en d). Reprenez la figure et indiquez-y la courbe demandée.

On coupe en fragments une grande molécule d'ADN au moyen de Cla I. Un fragment est isolé et purifié. Par suite, ce fragment est mélangé dans le rapport 1 : 1 avec l'ADN du phage qui a également été coupé au moyen de Cla I. On peut produire ainsi des molécules de recombinant suivant la réaction :



i) (5 points) : Le ΔH° de cette réaction est-il positif, négatif ou proche de zéro ?

j) (10 points) : Par quelle combinaison de température, de concentration d'ADN et de force ionique (toujours élevée ou faible) peut-on obtenir un pourcentage de molécules de recombinaison aussi élevé que possible ?

On utilise ces molécules de recombinaison pour les manipulations génétiques.

Exercice IV : CHIMIE PHYSIQUE.

Au 19^e siècle, l'industrie chimique se développa pour la première fois à un niveau important avec la production des colorants. A cette époque, on ne savait pas pourquoi les produits formés avaient une couleur si intense. Depuis lors, la mécanique quantique a donné à ce problème une solution. Certains colorants peuvent être considérés comme étant formés de molécules rectilignes (« 1 — dimension »), le long desquelles sont distribués les électrons. Suivant la mécanique quantique, ces électrons peuvent être considérés comme des ondes avec une longueur

d'onde $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p}$, où h représente la constante de PLANCK,

p la quantité de mouvement, m la masse et v la vitesse de l'électron. La longueur d'onde des électrons doit convenir à l'espace disponible. On appelle ce modèle « la théorie de la particule dans une boîte à une dimension ». A chaque longueur d'onde correspond un état ayant un niveau d'énergie donné.

Lorsque la molécule absorbe la lumière, un électron passe d'un niveau plus bas vers un niveau d'énergie plus élevé. Pour la différence d'énergie ΔE de ce transfert électronique, on peut

écrire $\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$. Ici c est la vitesse de la lumière et λ est

alors la longueur d'onde de la lumière absorbée.

Lorsqu'un corps est coloré, la longueur d'onde de la lumière absorbée se trouve dans la partie visible du spectre (400 - 650 nm).

1) (10 points) : Dans le dessin du formulaire de réponse, les ondes de plus basses énergies de l'électron ont été dessinées. Dessinez l'onde d'énergie immédiatement supérieure. l est la longueur de la « boîte à une dimension » qui correspond à la molécule.

2) (10 points) : Donnez une expression générale pour les longueurs d'onde possibles de l'électron en fonction de la longueur l .

3) (10 points) : Dans le modèle de « la particule dans une boîte », nous considérons seulement les variations de l'énergie cinétique de l'électron.

Déduisez une expression pour les niveaux d'énergie possibles que peuvent posséder les électrons dans une molécule. Cette expression doit être une fonction de la longueur l .

4) (10 points) : Montrez que pour une chaîne de longueur l , possédant k électrons, l'absorption ayant la plus grande

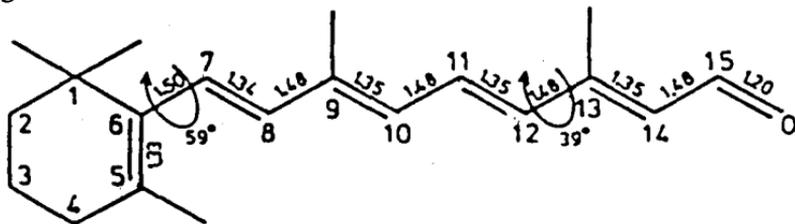
longueur d'onde est donnée par : $\lambda = \frac{8 m c l^2}{h(k+1)}$ pour des valeurs paires de k .

5) (10 points) : Imaginez une molécule linéaire possédant un système de doubles liaisons conjuguées. La couleur observée est due aux électrons π de ce système. Chaque atome C qui prolonge la chaîne apporte un électron au système d'électrons et la longueur de la molécule augmente d'une valeur a . La valeur de a est la longueur de la liaison C—C dans le système conjugué. Appelons N le nombre d'atomes de carbone.

Déduisez une expression pour la longueur d'onde du premier transfert électronique en fonction du nombre d'atomes C, pour les valeurs paires de N .

6) (20 points) : Montrez, au moyen d'un calcul, combien d'atomes C il faudra au moins prendre en considération, dans cette approche, pour obtenir une couleur visible, lorsque $a = 0,142 \text{ nm}$ (N est pair).

7) (10 points) : La rétine de l'œil humain contient comme corps sensible à la lumière la rhodopsine. Celle-ci est composée d'une protéine (opsine) à laquelle est lié le retinal. En 1971 GILARDI, KARLE et SPERLING ont déterminé la structure cristalline et la forme du retinal dans ce cristal. Dans la figure, nous retrouvons la structure de cette molécule ainsi que les longueurs des liaisons.



(On donne les longueurs des liaisons en angström, 1 angström = 0,1 nm).

Les atomes C de 7 à 12 se trouvent dans un plan. Les flèches circulaires indiquent que l'angle entre les liaisons C_5-C_6 et C_7-C_8 est de 59° , et celui entre $C_{11}-C_{12}$ et $C_{13}-C_{14}$ est de 39° .

En appliquant la théorie de la « particule dans une boîte » au fragment C_7 à C_{12} , on trouve pour la longueur d'onde correspondant à l'absorption ayant le niveau d'énergie le plus faible 231 nm.

En réalité, on remarque que l'absorption du retinal se produit à environ 380 nm.

Donnez, en accord avec la théorie de la « particule dans une boîte » une justification de l'absorption à cette longueur d'onde plus grande.

8) (20 points) : Lorsque le retinal est lié à l'opsine pour former la rhodopsine, on constate que l'absorption peut aller jusqu'à environ 600 nm.

Si on veut expliquer cela avec « la théorie de la particule dans une boîte », quels atomes sont alors bloqués par la protéine dans un plan ? Montrez, au moyen d'un calcul, que votre réponse est exacte.

Constantes à utiliser :

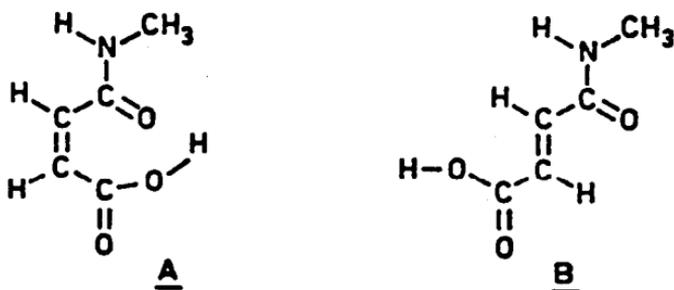
$$\text{Vitesse de la lumière : } c = 3,00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$\text{Constante de PLANCK : } h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\text{Masse de l'électron : } m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg.}$$

Exercice V : CHIMIE ORGANIQUE 1.

Le rendement extraordinairement élevé de la catalyse enzymatique est dû à une combinaison de facteurs. L'un d'entre eux est le fait que la transformation chimique se produit par l'intermédiaire d'un complexe enzyme-réactif. Dans ce complexe, le groupe réactionnel du réactif est disposé favorablement pour la réaction par rapport aux groupes catalytiques dans l'enzyme.



Afin d'obtenir une description quantitative de l'importance de cet effet pour la réactivité chimique on effectue beaucoup de recherches au moyen de modèles dans lesquels le voisinage du

centre réactionnel contient un groupe catalytique. Comme exemple, nous avons l'hydrolyse de la liaison amide dans le N-méthyl-cis-butènediacide monoamide (A, N-méthylmaléamide). Cette réaction d'ordre 1 se déroule en solution aqueuse à 39 °C à pH = 2 plus de 10^6 fois plus rapidement que l'hydrolyse du N-méthyl-trans-butènediacide monoamide (B, N-méthylfumaramide).

La relation entre $\log k_{hyd}$ et le pH est, pour la réaction de A, donné dans la fig. 1; k_{hyd} est ici la constante de vitesse du premier ordre pour la réaction d'hydrolyse.

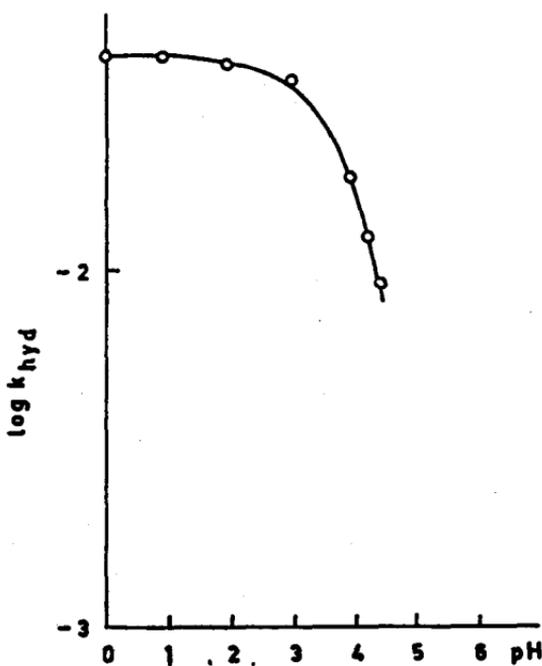
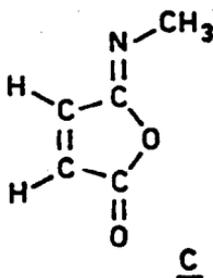


Fig. 1. — Constante de vitesse de réaction en fonction du pH pour l'hydrolyse de A à 39 °C.

Les mesures suivantes ont été ensuite effectuées.

a) L'addition d'eau à l'iso-imide C donne une réaction rapide où l'on forme d'abord A. Puis le produit A est hydrolysé.



b) Le groupement amide-carbonyl de A est marqué par l'isotope ^{13}C et la réaction d'hydrolyse de cet amide est effectuée dans H_2^{18}O à $\text{pH} = 2$ et à 39°C . Le diacide formé par l'hydrolyse est isolé, transformé dans le sel d'argent double, et entièrement décarboxylé avec du brome dans un milieu réactionnel parfaitement anhydre. Le dioxyde de carbone formé est un mélange de molécules de masse 44, 45, 46 et 47. Ces molécules sont produites en quantités égales.

Répondez aux questions suivantes :

1) (20 points) : Pourquoi l'hydrolyse de A est-elle tellement plus rapide que celle de B ?

2) (20 points) : Expliquez pourquoi la vitesse d'hydrolyse de A est indépendante du pH dans la région de pH de 0 à 2 (fig. 1).

3) (10 points) : Pourquoi la constante k_{hyd} diminue-t-elle pour un $\text{pH} > 3$?

4) (30 points) : Proposez un mécanisme réactionnel pour l'hydrolyse de A. Mentionnez l'étape qui est déterminante pour la vitesse.

5) (20 points) : Montrez que les données (a) et (b) sont en accord avec le mécanisme proposé à la question 4.

Exercice VI : CHIMIE ORGANIQUE 2.

On produit l'acide lactique dans l'industrie (CCA-Biochem, Pays-Bas) par transformation bactérielle du saccharose. Dans ce procédé, on produit l'acide (S)-(+)-2-hydroxypropanoïque [l'acide lactique-L(+)] qu'on utilise dans le secteur de l'alimentation et qui sert de matière première pour un certain nombre de produits chimiques.

a) (7,5 points) : Donnez la structure stérique de l'acide lactique-L(+) et sa projection Fischer.

b) (7,5 points) : Un dérivé de l'acide lactique-L(+) est le dilactide, un ester cyclique dans lequel deux molécules d'acide

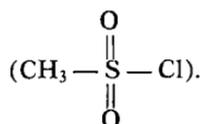
lactique sont estérifiées entre elles. Ce dilactide est polymérisé en polylactide qui peut être utilisé en chirurgie comme fil de suture « biodégradable » dans les opérations. Donnez la structure stérique du dilactide formé par l'acide lactique-L (+).

c) (10 points) : Donnez la structure du polylactide nommé précédemment (minimum 3 unités). Quelle est la tacticité (isotactique, syndiotactique ou atactique) ?

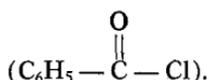
d) (10 points) : Dessinez les dilactides isomères qui se forment lorsqu'on part d'acide lactique racémique et donnez la configuration des centres chiraux.

N.B. : Pour les questions b) et d), vous pouvez simplifier en considérant l'anneau comme plan.

e) (15 points) : L'acide lactique-L (+) est aussi une matière première pour la fabrication de l'herbicide Barnon Shell, contre l'avoine sauvage. On estérifie l'acide lactique avec le 2-propanol et le groupe hydroxylique est transformé ensuite au moyen de sulfonylchlorure de méthyle :



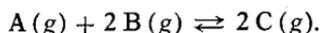
Le produit obtenu subit ensuite une réaction $\text{S}_{\text{N}}2$ avec la 3-fluoro 4-chloroaniline par laquelle le groupe sulfonate de méthyle est libéré comme CH_3SO_3^- . On introduit ensuite un groupe benzoyle au moyen de chlorure de benzoyle :



Donnez les produits de réaction successifs en projection Fischer.

Exercice VII : CHIMIE INDUSTRIELLE.

Les matières premières A et B servent à la fabrication de C suivant la réaction :



La lettre g signifie que le composant est un gaz. Cette réaction ne dégage pas de chaleur. A 100°C , la constante d'équilibre est $K_p = 10,0 \text{ MPa}^{-1}$.

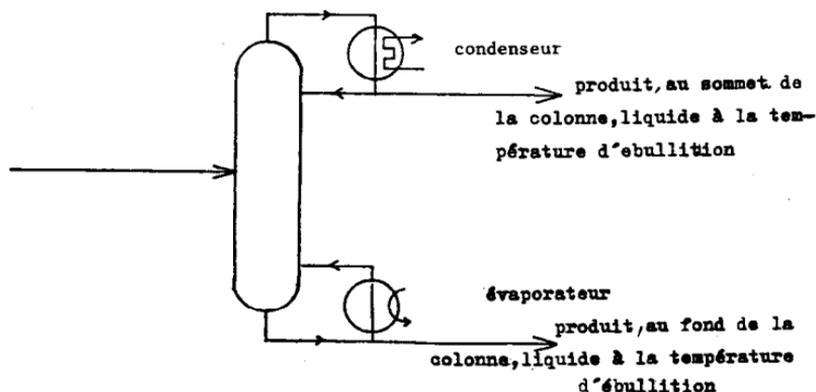
Les matières premières sont introduites à 25°C et transformées à 100°C . A cette température, la vitesse de réaction est suffisamment élevée pour atteindre l'équilibre. Au-dessous de

cette température, la vitesse de réaction est négligeable. Le processus complet se réalise en continu dans un état stationnaire.

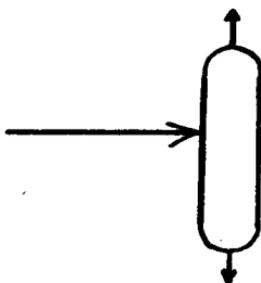
Le mélange réactionnel qui contient A, B et C est séparé continuellement par distillation dans deux colonnes. On admet que ces séparations sont réalisées à 100 %.

On sait que les points d'ébullition à 0,1 MPa sont respectivement pour A, B et C, 40 °C, 80 °C et 60 °C. Les trois composants ont la même chaleur de vaporisation : $q \text{ J. mol}^{-1}$. Dans les calculs, on peut négliger les chaleurs massiques des réactifs et des produits.

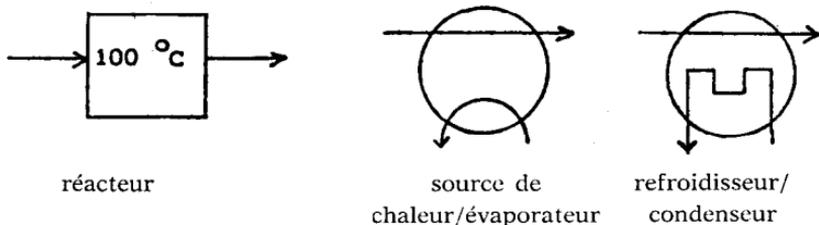
On peut donner la représentation schématique suivante du processus pour une distillation :



La consommation totale de chaleur pour chacune des deux distillations est $3 q \text{ J. (mole de produit au sommet)}^{-1}$. Pour la facilité, nous dessinons la colonne comme suit :



Outre les colonnes (avec leur propre condenseur et évaporateur), on dispose des accessoires suivants :



Dans l'évaporateur il y a apport de chaleur, dans le refroidisseur, on l'enlève. On demande :

1) (10 points) : Dessiner un schéma de flux du processeur dans lequel sont représentés tous les flux (flowheet), les matières premières sont utilisées au maximum et le nombre d'appareils utilisés est minimum.

2 a) (20 points) : Exprimez la constante d'équilibre en fonction du taux de conversion x et de la pression totale dans le cas où l'alimentation du réacteur est stoechiométrique. Quel est le taux de conversion lorsque la pression totale est de 0,100 MPa ?

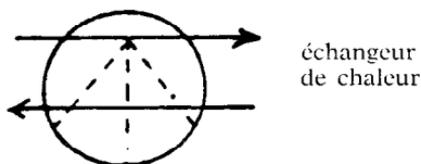
2 b) (15 points) : Attribuez à tous les courants un numéro. Calculez la composition de chaque courant en moles pour une vitesse de production de 1 mole de C par seconde sous les conditions données en 2 a).

3) (15 points) : La composition du mélange qui quitte le réacteur peut-elle être influencée par un ou plusieurs paramètres ? Si c'est le cas, indiquez l'effet qualitatif. Utilisez à cet effet, si nécessaire, les équations de la réponse à la question 2 a).

4) (20 points) : On doit fournir de l'énergie à l'installation. Précisez, pour les conditions mentionnées en 2 a), dans la figure de la question 1, combien et où il faut fournir de l'énergie.

5) (20 points) : Par l'utilisation d'un échangeur, on économise encore plus d'énergie. Un échangeur de ce type est représenté symboliquement ci-après. Où un échangeur peut-il réaliser une économie dans le processus ? Donner la réponse sur un schéma.

Dans un échangeur, la chaleur est transférée d'un courant à un autre. La flèche pointillée dans le symbole donne la direction du flux de chaleur.



TRAVAUX PRATIQUES (40 points) (5 h 30)

40 points (120 × 1/3)

INTRODUCTION.

Les travaux pratiques comportent la synthèse puis l'analyse d'un sel de nickel amminé. $\text{NiCl}_x(\text{NH}_3)_y$.

La *synthèse* s'effectue en trois étapes :

a) Préparation d'une solution de nitrate de nickel à partir de nickel et d'acide nitrique concentré (solution verte) ; durée : environ 20 minutes.

b) Préparation de nitrate de nickel amminé (cristaux bleus).

c) Préparation du chlorure de nickel amminé (cristaux bleu-violet).

L'*analyse* comprend la détermination de la teneur en nickel, ammoniac et chlore, c'est-à-dire des 3 composants, au moyen des méthodes données en 2.

RAPPORT.

Répondez sur le formulaire de réponses aux questions du mode opératoire et donnez tous les résultats des mesures, les calculs et les solutions aux endroits indiqués.

MODE OPERATOIRE.**1. Synthèse du sel de nickel.**

Tous les travaux relatifs à la synthèse sont à exécuter dans la hotte. Le port de lunettes de sécurité est obligatoire. Utilisez, si nécessaire, d'autres accessoires de sécurité, comme des gants en caoutchouc et une propipette.

a) Mettez un « dubbeltje » (pièce de 10 cents) (1,50 g de nickel) et 10 cm³ d'acide nitrique concentré (65 %) dans un erlenmeyer de 100 cm³, et placez un réfrigérant à air sur celui-ci. Chauffez le contenu sur une plaque chauffante jusqu'à réaction violente et continuez de chauffer jusqu'à dissolution de tout le métal. Refroidissez la solution verte obtenue dans un mélange eau-glace. Donnez dans le rapport l'équation chimique de la réaction principale qui s'est produite.

b) Ajoutez lentement à la solution refroidie dans le mélange eau-glace 25 cm³ de solution aqueuse d'ammoniac à 25 %. Dès que 15 cm³ environ sont ajoutés, des cristaux salins commencent à précipiter. Filtrer la masse cristalline froide à la trompe à eau sur un filtre en verre fritté, lavez trois fois au

moyen de la solution d'ammoniac froide (25 %). Essorez le plus possible la masse cristalline.

c) Dissolvez la masse cristalline encore humide dans 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 18 %. Si nécessaire, ajoutez encore, lentement, de l'acide chlorhydrique en quantité juste suffisante pour obtenir complète dissolution du précipité. Refroidissez la solution bleue obtenue dans de l'eau glacée et ajoutez ensuite lentement 30 cm³ de solution de chlorure d'ammonium à 30 g pour 100 cm³ d'ammoniac à 25 %. Cela donne une masse cristalline de couleur bleue-violette. Continuez le refroidissement du mélange et filtrez celui-ci de la même manière qu'en b). Lavez au moyen de la solution d'ammoniac à 25 %, puis au moyen de l'éthanol et enfin à l'éther (éthoxyéthane). Laissez la masse cristalline à l'air jusqu'à évaporation complète de l'éther. Déterminez la masse de produit sec et notez le résultat dans le rapport.

2. Analyse du sel de nickel.

Pour l'analyse du sel, on ne prépare qu'une seule solution. Cette analyse est effectuée par dosage de 25 cm³ de la solution et pour chaque constituant à doser, on effectue deux déterminations. En cas de grande différence entre les résultats des deux premiers dosages, on effectue un troisième (ne donner que deux résultats sur la feuille de réponse).

Le dosage de l'ammoniac et celui du chlore sont effectués chacun par une méthode en retour. Dans chaque cas, le réactif est ajouté en excès. La quantité totale de réactif est déterminée en travaillant sur 25 cm³ d'une solution témoin ne contenant pas l'échantillon. Ce dosage (titrage) est effectué une seule fois.

Préparez les solutions suivantes :

A) SOLUTION DE L'ÉCHANTILLON.

Pipetez 25 cm³ d'acide nitrique 1,6 M dans un ballon jaugé de 250 cm³, ajoutez un échantillon d'environ 1,2 g du sel de nickel aminé et diluez avec de l'eau distillée jusqu'à 250 cm³.

B) SOLUTION DE RÉFÉRENCE (témoin).

Pipetez 25 cm³ de la même solution d'acide nitrique 1,6 M et diluez celle-ci avec de l'eau distillée jusqu'à 250 cm³.

Remarques.

1) Utilisez lors du dosage du chlore des erlenmeyers à bouchons de verre.

2) L'acide nitrique contient une petite quantité d'acide chlorhydrique. La concentration molaire totale en acide est 1,6 mol.l⁻¹.

a) *Dosage de l'ammoniac.*

Dosez les solutions au moyen de la solution étalonnée de soude (environ 0,1 M).

Indicateur : méthylrouge en solution à 0,1 % dans l'éthanol.

Calculez le pourcentage en masse d'ammoniac dans le sel.

b) *Dosage du nickel.*

Ajoutez à la solution environ 100 cm³ d'eau, 2 cm³ de solution aqueuse d'ammoniac à 25 % et 5 gouttes de murexide utilisé comme indicateur coloré. La solution doit alors être jaune. Dosez la solution au moyen de la solution étalonnée d'EDTA (environ 0,025 M) jusqu'au virage rapide du jaune au violet. Calculez le pourcentage en masse du nickel dans le sel.

c) *Dosage du chlore.*

Exécutez les dosages le plus rapidement possible après l'addition des réactifs. Ajoutez à chaque solution 25 cm³ de nitrate d'argent 0,1 M, versez environ 5 cm³ de toluène dans l'erlenmeyer, secouez fort, ajoutez l'indicateur et dosez au moyen de la solution étalonnée de thiocyanate d'ammonium, encore appelée rhodamide, (environ 0,05 M), jusqu'à obtention d'une couleur rouge persistante. Secouez encore fort à la fin du dosage, la couleur rouge doit se maintenir.

Indicateur : 1 cm³ d'une solution saturée d'alun de fer (III) (NH₄Fe (III) (SO₄)₂, 12 H₂O).

Calculez le pourcentage en masse du chlore dans le sel.

Données : masses atomiques relatives : H = 1 ; Cl = 35,5 ; N = 14 ; Ni = 58,7.

Calculez, avec deux décimales, à partir des résultats obtenus précédemment, les rapports molaires des composants, et donnez les sous la forme :

$$\text{Ni} : \text{Cl} : \text{NH}_3 = 1,00 : x : y.$$
