

Compte rendu de la délégation française aux Olympiades Internationales de Chimie

(juillet 1987)

par Claude DUFOUR-DUBOC, Serge EYSSERIC,
René PRUNET.

1. PAYS PARTICIPANTS :

Les XIX^{es} Olympiades Internationales de Chimie (O.I.C.) se sont déroulées à Veszprém en Hongrie, du 6 au 15 juillet 1987.

Vingt-six pays ont participé à cette manifestation : Autriche, Belgique, Bulgarie, Cuba, Canada, Suisse, Tchécoslovaquie, Allemagne fédérale, République démocratique allemande, Danemark, France, Grande-Bretagne, Grèce, Hongrie, Italie, Kuwait, Norvège, Hollande, Pologne, Roumanie, Chine, Suède, Finlande, U.R.S.S., U.S.A., Yougoslavie.

On notera l'entrée en lice de la Suisse, de Cuba et de la Chine, qui avaient envoyé des observateurs l'an passé.

Cette participation record de vingt-six pays ne semble pas avoir posé de problème majeur d'organisation.

2. COMPOSITION DE LA DELEGATION :

Celle-ci comportait les deux responsables, un observateur et les quatre élèves sélectionnés. Ces derniers étaient élèves de lycée en classes préparatoires aux grandes écoles.

3. DEROULEMENT DES OLYMPIADES A VESZPREM :

Les sept premières journées, au cours desquelles se sont déroulées en particulier les épreuves et leur correction, ont eu lieu à Veszprém, charmante ville située à 100 km environ à l'ouest de la capitale. Cette ville possède une université technique qui se prêtait particulièrement à ce genre d'activités.

Les trois dernières journées, et en particulier la cérémonie de clôture, se sont tenues à Budapest.

L'accueil a été, il faut le souligner, particulièrement chaleureux et la partie touristique et culturelle réellement fastueuse.

La délégation a eu cependant quelques difficultés à faire valoir que le français était une des quatre langues officielles et a dû insister plusieurs fois pour obtenir une traduction des débats. Il nous a semblé qu'il était de notre *devoir* d'être fermes sur cette exigence.

4. PREPARATION AUX EPREUVES :

Comme par le passé, les élèves volontaires (une cinquantaine) ont reçu dans six centres régionaux (Clermont, Grenoble, Marseille, Montpellier, Paris et Rennes) une solide formation de base durant l'année scolaire. La brochure des « problèmes préparatoires » qui constitue en quelque sorte le programme des Olympiades arrive en général trop tard pour pouvoir être utilisée pendant cette phase.

La présélection a eu lieu sous la forme d'une épreuve écrite : elle a conduit à la désignation de quinze élèves. Ceux-ci ont suivi du 15 au 20 juin 1987 une formation dense à l'Ecole Nationale de Chimie de Paris, formation qui s'est terminée par la sélection finale des quatre candidats. Ceux-ci ont pu encore recevoir une ultime formation une semaine avant le départ.

Compte tenu des problèmes d'organisation dans le pays d'accueil et de la nécessité pour celui-ci de connaître assez tôt la composition de la délégation, il y aurait lieu d'avancer d'une quinzaine de jours ce calendrier.

Les autres pays ont des politiques de recrutement variables mais non fondamentalement différentes des nôtres. Par contre, l'aspect quantitatif joue contre nous : la sélection des quatre candidats se fait en France sur une cinquantaine de postulants. En Hongrie, elle se fait sur 2 000, sur 4 000 environ aux U.S.A., sur 2 millions en U.R.S.S., et sur... trente millions — vous lisez bien — en Chine ! Les rapports que l'on peut établir ne reflètent pas les rapports de populations.

5. LES EPREUVES (*) :

Epreuves théoriques :

5 exercices en 5 heures. Sans être très difficiles, les cinq problèmes nécessitaient beaucoup de finesse et pouvaient présenter un caractère déroutant pour nos élèves, car les méthodes suggérées pour leur résolution étaient parfois très différentes de celles utilisées en France. Nos craintes ont été vaines car les

(*) *N.D.L.R.* : Les énoncés des épreuves sont donnés en annexe. Les lecteurs pourront obtenir, sur demande, le corrigé des épreuves théoriques en envoyant une enveloppe timbrée à la Rédaction.

résultats ont été plutôt bons : un de nos candidats a même atteint le total de 57,5/60 qui correspond au sixième rang sur cent quatre. L'adaptabilité de nos élèves de classes préparatoires a joué ici à plein. De plus, la formation dense donnée cette année en chimie organique et en biochimie a été salutaire. Il y aura lieu de maintenir cette tactique, en la renforçant même car c'est le point faible des élèves de mathématiques supérieures.

Epreuves pratiques :

3 exercices en 5 heures. C'est une zone où nos élèves ne se sentent pas très à l'aise... Si l'exercice d'analyse quantitative a été en général réussi, celui sur la mesure des enthalpies de mélange ne l'a pas été : manque d'habitude de faire des mesures calorimétriques (dans un contexte matériel très modeste : sans calorimètre, dans un simple bécher...), mais aussi étourderies.

L'échec vient surtout de la partie analyse qualitative de l'épreuve : nos élèves ne sont absolument pas familiers de ce type d'investigations qui est de règle aux Olympiades, mais aussi dans l'enseignement des autres pays. Sans être mauvais, les résultats sont seulement bons, alors qu'aux Olympiades, on recherche l'excellence. Il y aura lieu d'accentuer notre effort dans ce domaine.

6. LES RECOMPENSES :

Les copies sont corrigées par le jury national et, séparément, par l'auteur des sujets. Une discussion, souvent animée, avec les difficultés de langue que l'on imagine, conduit à une harmonisation.

Les candidats français ont obtenu les résultats suivants :

3 ^e médaille d'argent	14 ^e /104 candidats,
15 ^e médaille d'argent	26 ^e /104 »
2 ^e médaille de bronze	37 ^e /104 »
9 ^e médaille de bronze	44 ^e /104 »

Il s'agit là d'un très bon résultat qu'il convient d'analyser sous d'autres angles que le point de vue précédent :

- notre premier médaillé est le troisième occidental (après un allemand et un italien ;
- notre équipe fait le sixième score mondial et se trouve au deuxième rang des pays occidentaux, derrière l'Allemagne.

7. L'AVENIR :

La France a été invitée officieusement pour juillet 1988 à Helsinki par la Finlande, organisatrice des xx^{es} Olympiades.

La session 1989 est toujours prévue en République Démocratique Allemande.

En 1990, selon toute vraisemblance, c'est la France qui organisera les Olympiades Internationales de Chimie.

Un accord officieux du Ministère de l'Education Nationale a été donné à la délégation, qui a pu obtenir à Veszprém l'accord du Comité Olympique.

En 1991, il s'agira de la Yougoslavie.

Un doute subsiste cependant et il est possible qu'une permutation France/Yougoslavie soit demandée.

8. CONCLUSION :

En plus d'un lieu de rencontre où les jeunes découvrent dans un cadre amical les relations entre pays, les Olympiades Internationales de Chimie sont un lieu de confrontation sur la didactique de la Chimie.

Outre nos résultats, en constante progression, la perspective d'organiser les Olympiades en France doit être un puissant stimulant.

Nous tenons à mentionner ici l'intérêt porté aux Olympiades Internationales par l'Union des Industries Chimiques, l'aide apportée par la Direction de la Coopération et des relations internationales du Ministère de l'Education Nationale, et nous voulons remercier les professeurs qui ont assuré les diverses phases de la préparation ainsi que l'administration des lycées où elles se sont déroulées.

ANNEXE

PROBLEME 1.1. (6 points) :

Dans une installation de purification des eaux résiduaires, 45 % des composés organiques polluants (« CH₂O ») subissent une oxydation totale, 10 % une décomposition anaérobie (en deux composés) par fermentation ; le reste s'incorpore dans la boue.

16 m³ de gaz sont dégagés par jour (à la température de 25 °C et sous la pression de 100 kPa).

a) Quelle quantité de composés organiques reste chaque jour dans la biomasse ? (kg/jour)

b) Quelle énergie thermique peut être « produite » par jour en brûlant le méthane dégagé, (l'enthalpie de combustion étant — 882 kJ/mol) ?

c) Quelle est la capacité de l'installation de purification (m³ eau/jour) en admettant que la quantité des composés organiques contaminant l'eau est 250 mg/dm³ ?

$$R = 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

PROBLEME 1.2. (13 points) :

On dissout totalement 500 mg d'un sel de sodium de l'acide phosphorique (sel contenant de l'eau de cristallisation), dans 50,00 cm³ d'une solution d'acide sulfurique 0,100 M. On dilue la solution avec de l'eau distillée jusqu'au volume de 100,0 cm³, puis des portions de 20,00 cm³ doivent être titrées au moyen d'une solution de NaOH 0,100 M, en présence de l'indicateur thymolphaléine.

La consommation moyenne est de 26,53 cm³. Le pH de la solution à la fin du dosage est 10,00.

a) Calculez la proportion en % des « particules » H_nPO₄ⁿ⁻³ différemment protonées à la fin du titrage !

b) Quelle est la formule exacte du sel étudié ?

Les constantes physiques nécessaires sont : les constantes de protolyse cumulatives :

$$\lg \beta_1 = 11,70 \quad \lg \beta_2 = 18,6 \quad \lg \beta_3 = 20,6,$$

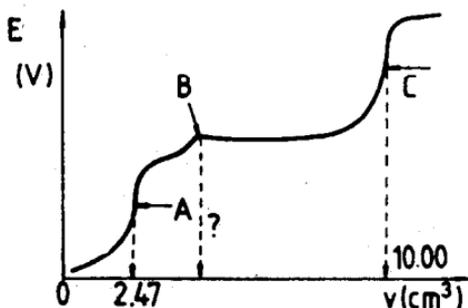
où :

$$\beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^n} \cdot (0 \leq n \leq 3).$$

Masses atomiques relatives : Na : 23,0 ; P : 31,0.

PROBLEME 1.3. (14 points) :

25,00 cm³ d'une solution neutre, contenant du chlorure de potassium et du cyanure de potassium doivent être titrés par une méthode potentiométrique, au moyen d'une solution de nitrate d'argent de 0,100 M, à la température de 25 °C (on néglige la protonation de l'ion cyanure). L'électrode indicatrice est d'argent métallique et l'électrode de référence une électrode au calomel molaire, connectées au moyen d'un pont liquide électrolytique de KNO₃. En représentant la force électromotrice mesurée en fonction de la consommation de la solution de AgNO₃, on obtient la courbe de titrage suivante :



Les consommations de la solution de AgNO₃ sont :

jusqu'au point A : 2,47 cm³,

jusqu'au point C : 10,00 cm³.

a) Déterminez les réactions se terminant aux points A, B et C. Ecrivez les équations.

b) Combien de cm³ de solution de AgNO₃ sont consommées jusqu'au point B ?

c) Donnez les concentrations de KCl et de KCN de la solution titrée (mol. dm⁻³).

d) Calculez les forces électromotrices probables aux points A et C.

e) Quel est le rapport molaire de Cl⁻ : CN⁻ dans la solution au moment d'arrivée au point C et quel en est le rapport dans le précipité ?

Les données nécessaires pour le calcul sont :

$$E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}, \quad E^\circ (\text{calomel molaire}) = 0,285 \text{ V},$$

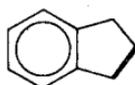
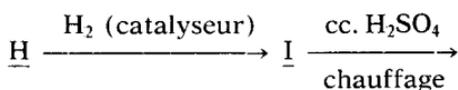
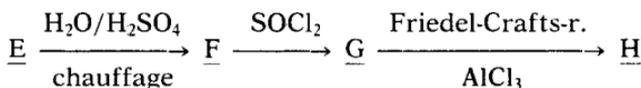
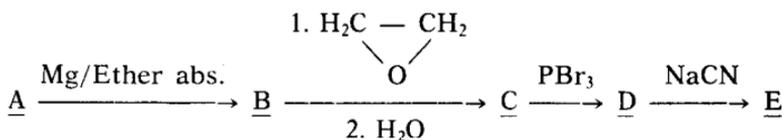
$$K_s (\text{AgCN}) = 10^{-15,8}, \quad K_s (\text{AgCl}) = 10^{-9,75}.$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$$

$$R = 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}.$$

PROBLEME 1.4. (13 points) :

A partir du composé A dont on déterminera la structure, trouver également la structure des produits des réactions partielles suivantes (les composés : B, C, D, E, F, G, H et I) :



indène

PROBLEME 1.5. (14 points) :

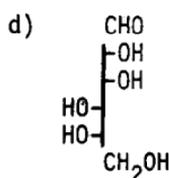
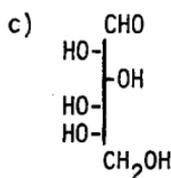
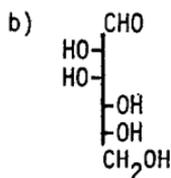
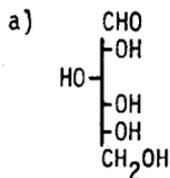
A) Quels sont les rapports statistiques entre les produits primaire - secondaire - tertiaire lorsque l'on chlore le méthyl-2 butane à température élevée (on suppose que les différents atomes d'hydrogène sont également réactifs) .

B) Lesquels des alcools : pentanol-1, pentanol-2, méthyl-2 butanol-2 vont réagir avec les agents suivants :

- H_2SO_4 froid, concentré ;
- $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$;
- ZnCl_2/HCl ;
- I_2/NaOH .

C) Lesquelles des structures d'aldohexoses représentées ci-après sont en relations ?

I. énantiomère, II. diastéréo-isomère.



D) Deux hydrocarbures, tous deux de formule C_4H_8 sont hydrogénés facilement en présence du Pt comme catalyseur. Ils

ne donnent que l'éthanal (acétaldéhyde) par ozonolyse, et dans leurs spectres RMN ils contiennent des protons de deux différentes sortes dans le rapport 3 : 1.

Quelles sont les structures des deux composés ?

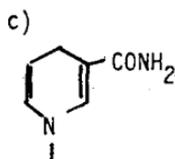
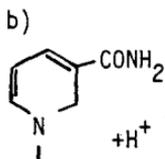
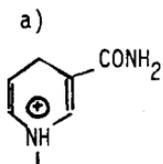
E) Désignez entre les composés suivants ceux qui sont formés par l'hydrolyse totale d'une lécithine (phospholipide) :

sérine, acide phosphorique, sphingosine, choline, glycérol, myo-inositol, acide phosphatidique, des acides gras.

F) Lesquels des acides carboxyliques cités précédemment se trouvent dans le cycle de dégradation de l'acide hydroxy-2 propanetricarboxylique-1, 2, 3 (ac. citrique) ?

Acide Z-butenedioïque (acide maléique)/acide hydroxy-2 phényl-2 éthanoïque (acide mandélique)/acide hydroxy-2 butanedioïque (acide malique)/acide propanetricarboxylique-1, 2, 3 (acide tricarballoylique)/acide oxobutenedioïque (acide oxalacétique)/acide oxo-2 pentanedioïque (acide α céto glutarique) acide E-butenedioïque (acide fumarique)/acide oxo-3 butanoïque (acide acétylacétique).

G) En quelle structure se transforme la partie nicotinamidique du NAD⁺ en fixant de l'hydrogène ?



PROBLEME 2.1. (12 points) :

On vous demande d'identifier 7 composés inorganiques.

Vos tubes à essais sont numérotés de 1 à 9. Deux de ces tubes sont vides. Les 7 tubes à essais remplis contiennent chacun seulement un composé en solution aqueuse. En utilisant ces seules solutions, du papier indicateur pH et des tubes à essais, identifiez autant d'ions que possible.

Indiquez vos observations et vos conclusions dans le tableau ci-après, en utilisant les symboles suivants :

précipitation : ↓ - précipité ↓_s - précipité et redissolution dans un excès,

↑ - dégagement gazeux.

PROTOCOLE DE MESURE.**1. Mélange chloroforme-acétone (propanone).**

Mesurez dans l'éprouvette graduée (cylindre gradué) A_1 0,5 mol de chloroforme et dans l'éprouvette cylindrique graduée B_1 0,5 mol d'acétone. Déterminez la température du chloroforme, puis essuyez le thermomètre à l'aide d'un morceau de papier. Versez l'acétone dans le bécher et mesurez sa température. Si les températures de l'acétone et du chloroforme diffèrent, prenez pour température initiale (t_1) leur moyenne. En tenant le thermomètre immergé, versez le chloroforme dans l'acétone. Agitez le mélange et mesurez la température quand elle arrive au minimum ou au maximum (t_2).

Versez alors dans le bécher à résidus (« vaste solution ») le contenu du bécher de mesure et essuyez à sec (avec un morceau de papier) le bécher et le thermomètre. *N.B.* : chloroforme = trichlorométhane.

2. Mélange méthanol-acétone.

On introduit de nouveau dans l'éprouvette cylindrique graduée B_1 0,5 mol d'acétone et dans l'éprouvette cylindrique graduée A_2 0,5 mol de méthanol. Mesurez les températures avant et après avoir mélangé les liquides comme précédemment. Éliminez le mélange et essuyez soigneusement le bécher et le thermomètre.

3. Mélange méthanol-hexane.

Mettez dans l'éprouvette cylindrique graduée A_2 0,5 mol de méthanol et dans l'éprouvette cylindrique graduée B_2 0,5 mol d'hexane et exécutez la mesure comme vous l'avez fait pour le mélange 1. Éliminez le mélange et essuyez soigneusement le bécher et le thermomètre.

4. Mélange méthanol-eau.

Mesurez de nouveau 0,5 mol de méthanol dans l'éprouvette cylindrique graduée A_2 et, après avoir mesuré la température de celui-ci, versez-le dans le bécher. Rincez l'éprouvette cylindrique graduée avec de l'eau distillée et mesurez 0,5 mol d'eau distillée dedans. Mesurez les températures comme précédemment.

Ne jetez pas les liquides non-utilisés.

Remplissez la feuille de résultats.

Pour les mesures et les calculs, vous utiliserez les données suivantes :

substance	M g/mol	ρ g/cm ³	C_p J/K/mol
méthanol	32,04	0,792	80,61
chloroforme	119,38	1,489	114,94
acétone	58,08	0,792	124,96
hexane	86,18	0,659	190,10
eau	18,02	1,002	75,35

On peut négliger dans le calcul la capacité thermique du bécher et du thermomètre.

PROBLEME 2.3. (16 points) :

Dosage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'iodate de potassium par une méthode iodométrique.

Mode d'emploi du matériel.

— L'un des béchers sert à verser la solution titrée fraîche dans la burette. L'autre est placée sous la burette lorsqu'elle n'est pas utilisée.

— L'acide sulfurique doit être mesuré avec *l'éprouvette cylindrique graduée*.

— Une spatule rase d'iodure de potassium solide représente approximativement 1 g (bien entendu, il s'agit de la petite partie de la cuillère double).

— La pipette graduée sert à mesurer la solution d'amidon.

— On pratique la dilution au moyen d'eau distillée sortie *immédiatement de la pissette*.

PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

Le jury a introduit la solution contenant l'iodate de potassium et l'acide chlorhydrique dans le ballon jaugé. Vous complétez le contenu de ce ballon jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, puis vous agitez énergiquement.

Premier titrage.

Prélevez à l'aide d'une pipette 10,00 cm³ de la solution du ballon jaugé que vous introduisez dans un erlenmeyer à bouchon de verre.

Diluez avec l'eau distillée ; ajoutez 1 g d'iodure de potassium, acidifiez avec 10 cm³ de solution d'acide sulfurique à 10 %. De l'iode apparaît.

Titrez-le immédiatement à l'aide d'une solution titrée de thio-sulfate de sodium (à la fin, lorsque la coloration devient jaune très pâle, ajoutez à la solution 1 cm³ de solution d'amidon).

Puis, répétez deux fois le titrage.

Deuxième titrage.

A l'aide d'une pipette, vous prélevez à nouveau 10,00 cm³ de la solution, que vous introduisez dans un autre erlenmeyer à bouchon de verre. Vous diluez avec 10 cm³ (approximativement) d'eau distillée et vous ajoutez 1 g d'iodure de potassium. Bouchez avec le bouchon de verre et agitez bien. Attendez dix minutes. Dosez l'iode libéré avec la solution titrée de thiosulfate de sodium (à la fin, lorsque la coloration devient jaune très pâle, ajoutez à la solution 1 cm³ de solution d'amidon). Répétez cette opération encore deux fois.

Remplissez le tableau avec les résultats de vos expériences et de vos calculs.

Ne jetez pas la solution restant dans le ballon jaugé.
