

Compte rendu de la délégation française aux XX^{es} Olympiades Internationales de Chimie

(2 au 9 juillet 1988)

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

1) PAYS PARTICIPANTS.

Les XX^{es} Olympiades Internationales de Chimie (IChO) se sont déroulées à Helsinki en Finlande (SUOMI) du 2 au 9 juillet 1988.

Vingt-six pays, comme l'an passé, ont participé à cette manifestation : Australie, Belgique, Bulgarie, Canada, Suisse, Chine, Tchécoslovaquie, Cuba, Allemagne Fédérale, République Démocratique Allemande, Danemark, Finlande, France, Grande-Bretagne, Hongrie, Italie, Koweït, Hollande, Norvège, Pologne, Roumanie, Singapour, U.R.S.S., Suède et U.S.A.

Certains pays se sont retirés de la compétition : Grèce, Yougoslavie ; d'autres sont entrés en lice : Australie, Singapour.

Le Japon a envoyé un observateur en vue d'une participation éventuelle dans l'avenir. L'U.N.E.S.C.O. envoie, comme d'habitude, son délégué Alexandre POKROVSKY. Et l'U.I.P.A.C. a, cette année, son représentant : Hans BOUMA.

Le nombre de pays participants reste donc élevé. La surcharge ainsi créée est en partie compensée par le raccourcissement de la durée de la manifestation.

2) COMPOSITION DE LA DELEGATION.

Selon notre schéma habituel, les quatre candidats, recrutés en classes préparatoires, étaient accompagnés de deux délégués et d'un observateur.

3) DEROULEMENT DES OLYMPIADES.

Le plan général a été établi, cette année, à partir d'une idée légèrement différente de celle du passé. La partie « dure » des

Olympiades a été concentrée sur deux jours consécutifs pour les élèves et quatre pour les délégués, le reste du temps étant consacré à des tâches moins arides (discussions, conférences) ou à la détente.

Toute la partie « travail » s'est déroulée entre trois pôles : Hanasaari, Säästöpankkiopisto et l'université technologique, dans la proche banlieue ouest d'Helsinki, sur la mer Baltique.

Les visites touristiques nous ont conduit à Helsinki, bien sûr, mais aussi à Sköldik pour une visite de raffinerie et à Porvoo, l'une des plus vieilles villes de Finlande.

Les effets de la latitude se sont fait sentir : il est assez inconfortable, lorsqu'on se couche à 1 h 30 du matin, après avoir peiné sur les sujets ou les copies des candidats, de savoir que le soleil va réapparaître vers 3 h, si l'on sait que les fenêtres n'ont pas de volets... Nous nous sommes consolés en pratiquant quelques promenades vers minuit, en lisant les cartes à la lumière du jour.

L'hôtellerie finlandaise est remarquable, ainsi que la restauration, variée et même un peu trop copieuse.

La délégation a assisté à des expériences en vraie grandeur sur les explosifs pendant le séjour à Hanasaari : le sous-sol de la Finlande est un véritable bloc de granit et toutes les fondations sont forcées dans ce matériau. Le moindre trou doit être creusé à l'explosif. A Hanasaari, pendant notre séjour, une équipe d'une dizaine d'ouvriers a réalisé un véritable cratère d'environ 300 m² et 4 m de profondeur, dans le granit, grâce à des tirs rapides (un toutes les heures environ) et extraordinairement précis (un des derniers auxquels nous avons assisté a fendu la roche à 30 cm environ des murs de l'hôtel...).

Notre vœu de l'an passé, d'être fermes sur le principe du français en tant que l'une des quatre langues officielles, n'a pas pu être totalement tenu : toutes les délégations ont accepté que les débats aient lieu en anglais. Il nous a semblé impossible de nous singulariser par rapport aux germano et russophones qui avaient admis ce principe.

D'ailleurs, il apparaît qu'il est plus rentable de mettre au point longuement et précisément une version « étalon » en anglais et de la traduire ensuite dans les diverses langues, que de discuter à la va-vite quatre textes qui finissent par diverger, suite aux continuel remaniements demandés par les uns et les autres. Par contre, un groupe francophone (France, Suisse, Belgique, Québec), très uni, est né, auquel viennent parfois s'adjoindre des personnalités auxquelles on ne penserait pas *a priori* : une

des déléguées américaines et le Président du jury international lui-même. Ce dernier, qui a travaillé en France, et qui se nomme Pekka PYYKKÖ, possède toutes les finesses de notre langue, mais est aussi à l'aise en anglais et en allemand. Il est en outre un des spécialistes mondiaux des effets relativistes dans les atomes. Il a accepté de nous servir d'interprète lors des discussions de notes et nous l'en remercions vivement.

4) LA PHASE PREPARATOIRE PENDANT L'ANNEE SCOLAIRE.

Nous avons conservé, pour cette année, le dispositif passé : une cinquantaine d'élèves volontaires ont reçu, dans les centres régionaux de Clermont-Ferrand, Grenoble, Marseille, Montpellier, Paris et Rennes, une formation aussi solide que possible.

Les « problèmes préparatoires » qui donnent une idée des épreuves à venir (avec de nombreuses astuces pour brouiller les cartes !) sont en général promis pour janvier, mais nous ne les recevons qu'au mois d'avril. Il est alors trop tard pour les travailler dans la première phase de préparation. C'est dommage car ils donnent un éclairage très net sur l'esprit des sujets qui seront posés.

Une présélection a été pratiquée au mois d'avril : il s'agissait d'une épreuve écrite qui portait sur des problèmes de type classe préparatoire. Il est bien évident que si nous pouvions puiser notre inspiration dans les problèmes préparatoires, nous ciblerions mieux notre sélection. Quoiqu'il en soit, 16 élèves ont été présélectionnés et 15 ont pu participer réellement à la semaine de sélection.

Celle-ci s'est déroulée à Paris à l'École Nationale de Chimie, Physique et Biologie fin mai - début juin et s'est terminée par la nomination des quatre candidats. Ceux-ci ont pu encore recevoir une formation de deux jours juste avant le départ.

Deux de ces candidats étaient élèves de mathématiques spéciales et c'est grâce à l'amabilité des Directeurs des concours de diverses Grandes Ecoles, qui ont accepté des déplacements d'oraux, que ces jeunes gens ont pu venir en Finlande. Les deux autres étaient élèves de mathématiques supérieures.

La forme générale de cette préparation est sans doute bonne. Il semble cependant qu'elle doivent être intensifiée : il nous faut passer à la « vitesse supérieure », car nous constatons une certaine stagnation des résultats ; la perspective de voir les IChO se dérouler en France en 1990 doit nous stimuler. Les élèves de plusieurs autres pays consacrent, à partir de mai, tout leur temps à l'étude des problèmes préparatoires et à leurs extensions, ce qui représente plusieurs semaines de chimie.

5) LES EPREUVES (*).

a) **Epreuves théoriques.**

Elles comportaient 6 exercices à faire en cinq heures (quatre de chimie physique, minérale et analytique, deux de chimie organique). Le premier, exercice de style sur la classification des éléments dans un monde à deux dimensions, a passablement dérouté nos élèves et les a, sans doute, marqués psychologiquement pour la suite. Les autres n'étaient pas très difficiles mais présentés de manière un peu inhabituelle, avec une absence volontaire de certaines informations qui a fait perdre du temps à nos candidats, habitués à plus de rigueur. La chimie organique a été fort bien réussie dans l'ensemble. La faiblesse dramatique de nos élèves en chimie descriptive, inorganique surtout, est responsable de la perte de pas mal de points.

b) **Epreuves pratiques.**

Intéressantes (une synthèse suivie d'une mesure de constante d'acidité), mais difficiles à gérer, elles ne nous ont pas été très favorables. Nos candidats ont eu de très bons résultats, mais devant les difficultés d'appréciation et de mise en œuvre, le jury a fait preuve d'une certaine indulgence (acceptant par exemple des rendements supérieurs à 100 % (produits humides). L'épreuve n'a donc pas été très sélective.

6) LES RECOMPENSES.

Malgré notre acharnement à défendre nos candidats, les résultats accusent une certaine stagnation. Avec une dixième médaille d'argent, une dix-huitième et une trente-deuxième médaille de bronze, notre score, sans être mauvais, n'est pas éblouissant. Les délégués, aidés des candidats présents et passés, vont devoir chercher la solution au problème de l'obstacle constitué par le passage vers la médaille d'or.

7) L'AVENIR.

Cette rubrique prend, cette année, une dimension particulière.

Par une lettre datée du 17 juin 1988, M. le Ministre d'Etat, Ministre de l'Education nationale, de la Recherche et des Sports, a confirmé au Secrétaire Général des Olympiades Internationales de Chimie, Pavel Petrovic, le souhait de la France d'organiser la XXII^e Olympiade de Chimie en 1990.

(*) *N.D.L.R.* : Les énoncés des épreuves théoriques 1988 sont données en annexe. Les lecteurs pourront obtenir, sur demande, copie des corrigés des épreuves théoriques en envoyant une enveloppe timbrée à la rédaction.

Outre les problèmes logistiques que l'on imagine, il s'agira pour nous de mettre sur pied un plan de préparation de nos candidats dès cette rentrée scolaire. Notre souhait serait d'amener en 1989 à Halle en R.D.A. quelques élèves d'un profil adapté à ce type de compétition, ces élèves ou du moins certains d'entre eux devenant nos candidats de 1990.

Ce qui nous manque en fait, outre une exploitation suffisamment complète des problèmes préparatoires, reçus toujours tard, c'est un vivier important d'où nous pourrions faire sortir des candidats aptes à lutter à armes égales avec ceux des autres pays. Il faudrait sans doute peupler ce vivier d'un millier d'élèves à la place de la cinquantaine actuelle.

Bien que le niveau idéal soit celui de mathématiques supérieures, nous pensons que d'excellents élèves de terminale C, très intéressés par la chimie, pourraient être mis en compétition pour les XIX^{es} IChO de 1989.

Nous invitons tous les professeurs de terminale C et de mathématiques supérieures, qui seraient intéressés, de prendre contact avec un des trois responsables français :

- * Claude DUFOUR-DUBOC,
7, place de Rungis, 75013 Paris ;
- * Serge EYSSERIC,
619, Chemin Tramontane, Montferrier-sur-Lez,
34980 Saint-Gély-du-Fesc ;
- * René PRUNET,
10, rue de la Croix-des-Mortiers, 78350 Les Loges-en-Josas.

8) CONCLUSION.

Nous sommes de plus en plus convaincus que les IChO sont une occasion privilégiée pour les jeunes et les accompagnateurs de tous pays de se connaître et de s'apprécier.

Le climat qui y règne est réellement amical. La compétition est franche et s'y déroule dans le meilleur esprit.

Nous tenons à souligner l'aide déterminante apportée par la Direction des Affaires Générales et Internationales et de la coopération du Ministère de l'Éducation Nationale. Nos remerciements vont à l'Union des Industries Chimiques pour l'intérêt et l'aide

qu'elle nous apporte depuis tant d'années. Sans pouvoir les citer, nous sommes reconnaissants aux professeurs qui ont participé aux phases successives de la formation, et l'administration des lycées où elles se sont déroulées.

Les deux années qui viennent doivent être celles de l'enseignement de la Chimie en France.

EPREUVE THEORIQUE DES XX^{es} OLYMPIADES INTERNATIONALES DE CHIMIE

RÉPONDEZ, POUR CHAQUE PROBLÈME, SUR DES COPIES SÉPARÉES.

Indiquez, sur chaque copie :

LE SYMBOLE DE VOTRE PAYS,

VOTRE NOM.

La durée de l'épreuve théorique est de cinq heures. Le total du nombre de points est indiqué entre parenthèses après chaque question. On trouvera ci-après certaines constantes ainsi que des masses moléculaires atomiques relatives :

$$R = 8,314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1,00 \text{ atm} = 101,3 \text{ kPa.}$$

Masses atomiques relatives :

H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0 ; F : 19,0 ; S : 32,0 ;

Cl : 35,5 ; Br : 79,9 ; Ag : 107,9.

Pour les abondances isotopiques, l'isotope le plus fréquent a été normalisé à 100.

élément	masse	abondance isotopique	masse	abondance isotopique	masse	abondance isotopique
H	1	100,0	2	0,015		
C	12	100,0	13	1,1		
N	14	100,0	15	0,37		
O	16	100,0	17	0,04	18	0,20
P	31	100,0				
S	32	100,0	33	0,80	34	4,4
Cl	35	100,0			37	32,5
Br	79	100,0			81	98,0

Problème 1 :

La classification périodique des éléments dans notre monde à trois dimensions est basée sur les quatre nombres, quantiques :

$$n = 1, 2, 3 \dots ; \quad l = 0, 1, 1, \dots, n-1$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \pm l ; \quad m_s = \pm 1/2.$$

Passons à une représentation plane que nous appellerons « planelandia ». Nous sommes maintenant dans un espace à deux dimensions, où la classification périodique est maintenant basée sur trois nombres quantiques électroniques :

$$n = 1, 2, 3 \dots ;$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \pm (n-1) ;$$

$$m_s = \pm 1/2.$$

m joue le rôle combiné de l et m_l dans le monde tridimensionnel (par exemple les niveaux s , p et d sont liés à m).

Les questions suivantes relient cette représentation plane « planelandia » à l'expérience physique et chimique et aux principes de base applicables dans notre monde à trois dimensions.

(a) Représenter les quatre premières périodes de la classification périodique des éléments de « planelandia ». Ordonner les éléments d'après leur numéro atomique.

Ecrire la configuration électronique de chaque élément ; on utilisera le nombre atomique z comme symbole de l'élément (3 points).

(b) Quelles sont, dans « planelandia » les règles correspondant à la règle de l'octet et à celle des 18 électrons du monde à trois dimensions ? (1 point).

(c) Considérer les éléments ayant $n \leq 3$. Proposer un analogue, à partir du monde à trois dimensions, pour chaque élément, ainsi que un ou des symboles chimiques.

D'après cette analogie physique et chimique, prévoir quel élément à deux dimensions est solide, liquide ou gazeux à température ordinaire (1 point).

(d) Préciser graphiquement l'évolution des énergies de première ionisation des éléments de « planelandia » pour $n = 2$. Montrer graphiquement comment les électronégativités des éléments augmentent dans « planelandia » (1 point).

(e) Pour les molécules diatomiques homonucléaires neutres correspondant aux éléments $n = 2$, représenter les diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires. Parmi ces molécules, lesquelles sont stables dans « planelandia » (2 points).

(f) Considérer les composés binaires que forme chaque élément pour lequel $n = 2$ avec l'élément le plus léger ($z = 1$). Représenter les structures de LEWIS, prévoir les géométries et proposer le ou les analogues de ces molécules dans le monde tridimensionnel (2 points).

(g) Représenter les orbitales hybrides des éléments pour $n = 2$. Dans « planelandia », quel est l'élément de base de la chimie organique (utiliser le numéro atomique comme symbole) ?

Trouver, dans « planelandia », les analogues de l'éthane, de l'éthène et du cyclohexane.

Quels types de composés cycliques aromatiques sont possibles dans « planelandia » ? (2 points).

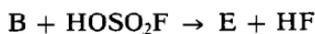
Total des points : 12.

Problème 2 :

Un élément A est mélangé avec du fluor à température ambiante dans le rapport molaire 1 : 9. La pression de ce mélange est d'environ 1 MPa. Après chauffage à 900 °C, trois composés B, C et D sont formés. Tous trois sont sous forme cristallisée (les points de fusion sont inférieurs à 150 °C).

La teneur en masse en fluor de C est égale à 36,7 % et celle de D est de 46,5 %.

Lorsque B est mis en présence de HOSO_2F à -75 °C , un composé E est formé :



E est un composé cristallisé, qui est stable pendant des semaines à 0 °C, mais qui se décompose en quelques jours à température ambiante.

La distribution de la densité électronique de E (carte de densité électronique de E) est obtenue par diffraction aux rayons X. L'étude montre deux plans perpendiculaires l'un à l'autre (voir annexe). Ces plans sont arbitrairement notés dans X—Y et X—Z. Les nombres indiqués dans ces schémas représentent la densité électronique au voisinage des atomes de E comme étant une fonction de coordonnées spatiales. Les maxima de densité électronique trouvés coïncident avec l'emplacement des atomes et les valeurs sont approximativement proportionnelles au nombre d'électrons de l'atome en question. Les axes de coordonnées cartésiennes sont indiqués dans les deux plans. Toutes les densités électroniques significatives sont apparentes sur ces cartes.

(a) Dessiner les contours par des lignes joignant les points de même densité électronique approximative pour montrer clairement où se trouvent les maxima.

Identifier les atomes de E aussi précisément que possible, d'après la distribution de la densité électronique (2 points).

(b) Pour confirmation, la masse atomique relative de A a été déterminée comme suit : quand on traite 450,0 mg de C par un excès de mercure, 53,25 cm³ de A sont libérés à la pression de 101,0 kPa et à la température de 25 °C.

Calculer la masse atomique relative de A (1 point).

(c) Identifier A, B, C, D et E (2 points).

(d) Utiliser la théorie de répulsion des paires d'électrons de valence pour proposer les géométries pour B et C.

D'après les deux tables de densité électronique, dessiner la géométrie moléculaire de E (2 points).

Le mélange de départ de B, C et D est hydrolysé dans l'eau.

Lorsque B est hydrolysé, A et O₂ sont libérés et du fluorure d'hydrogène est formé.

Lors de l'hydrolyse de C, A et O₂ (en proportion molaire 4 : 3) sont libérés et une solution aqueuse d'oxyde AO₃ ainsi que du fluorure d'hydrogène se forme.

L'hydrolyse de D provoque la formation d'une solution aqueuse de AO₃ et de fluorure d'hydrogène.

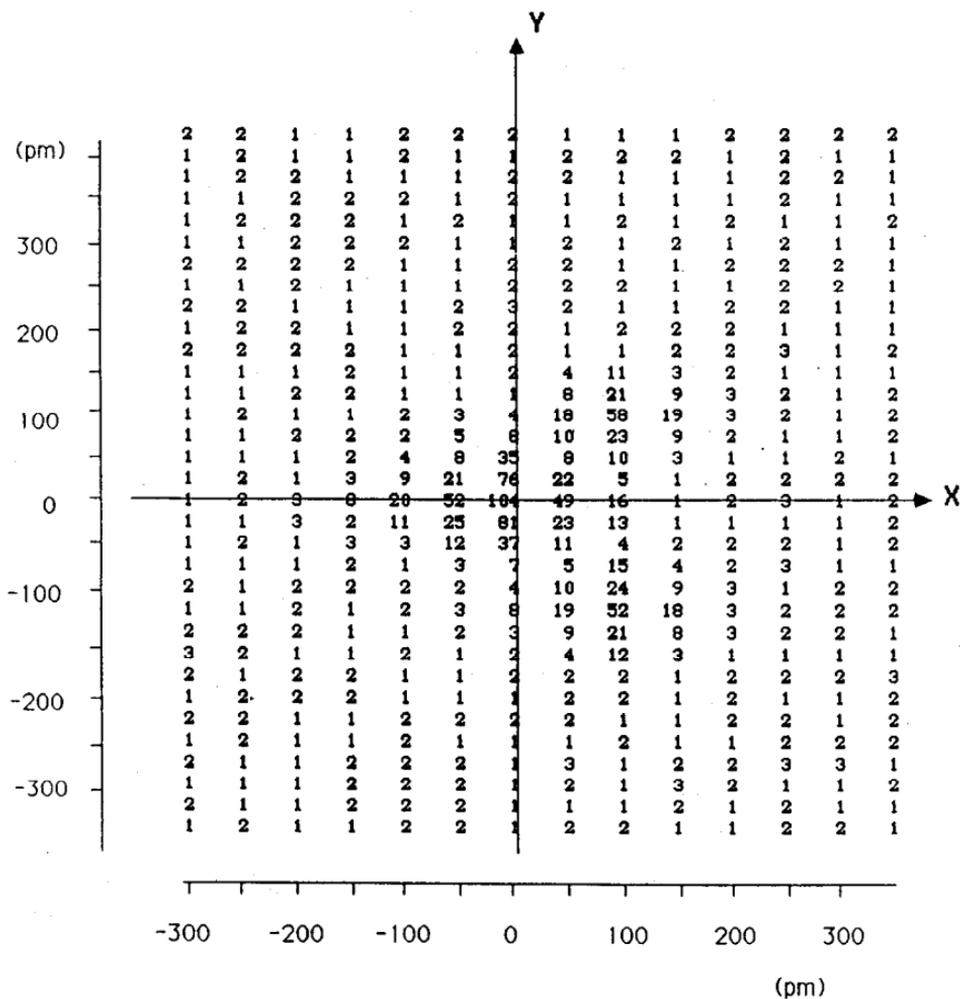
(e) Ecrire les équations de ces trois réactions d'hydrolyse. (1 point).

(f) La composition du mélange de B, C et D est déterminée par hydrolyse quantitative. On traite un échantillon du mélange avec de l'eau ; un volume de 60,2 cm³ de gaz est libéré (mesure faite à 290 K et 100 kPa). On trouve que ce gaz contient 40 % en volume de O₂.

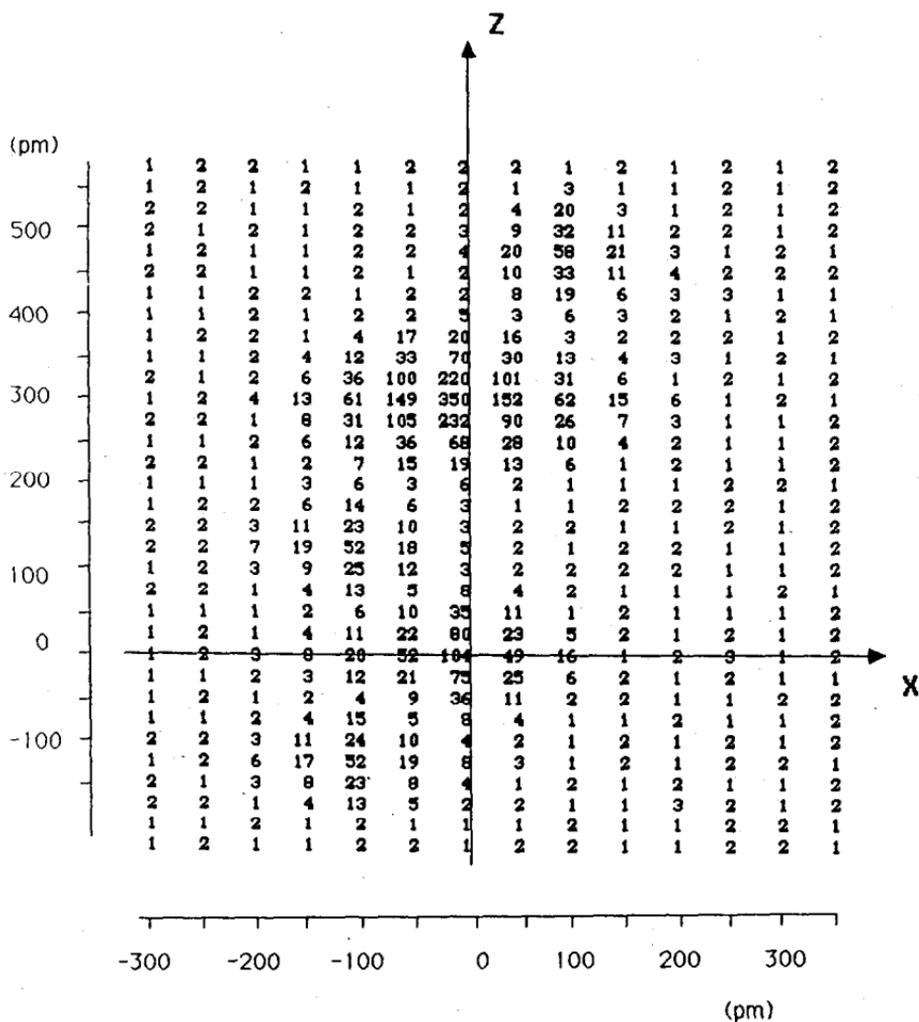
La quantité de AO₃ qui est dissoute dans l'eau est analysée par titration avec une solution aqueuse de FeSO₄ de concentration 0,100 mol.dm⁻³. La titration nécessite 36,0 cm³ de FESO_{4(aq)}.

Au cours de la titration, Fe²⁺ est oxydé en Fe³⁺ et AO₃ est réduit en A. Calculer la composition (en % de mole) en B, C et D du mélange de départ (4 points).

Total des points : 12.

Distribution de la densité électronique de E dans le plan $x-y$ 

Distribution de la densité électronique de E dans le plan $x-z$



Problème 3 :

Le monoxyde de carbone est à l'origine des plus sérieux préjudices causés à l'environnement par les automobiles. Une étude approfondie a été menée pour développer des catalyseurs efficaces de la conversion du CO en CO₂ dans les gaz d'échappement.

Considérons une voiture familiale moyenne. Elle a quatre cylindres d'un volume total de 1 600 cm³ et la consommation en carburant est de 7,0 dm³/100 km lorsque la vitesse est égale à 90 km/h.

Par seconde, chaque cylindre effectue 25 cycles de combustion et consomme 0,400 g de carburant :

Le carburant est du triméthyl-2, 2, 4 pentane C₈H₁₈.

Le taux de compression de chaque cylindre est 8 : 1 (rapport entre les volumes maximum et minimum du cylindre quand le piston se déplace).

(a) Calculer le volume d'air admis dans l'ensemble du moteur par seconde (m³/s). Le carburant vaporisé et l'air sont introduits dans les cylindres jusqu'à ce que la pression (dans les cylindres) soit 101,0 kPa. On considère que la température du mélange air-carburant est de 100 °C.

L'air contient, en volume, 21,0 % de O₂ et 79 % de N₂ (2 points).

(b) Le carburant vaporisé et l'air sont ensuite comprimés jusqu'à ce que le volume dans le cylindre soit minimum, puis ils sont enflammés. On suppose que 10 % du carbone forment du CO pendant la combustion et que l'azote reste inerte.

Calculer : 1) la composition (% en volume) du gaz et

2) sa température (K) immédiatement après la combustion (les gaz n'ayant pas encore commencé à se détendre).

Les valeurs thermodynamiques du tableau ci-après peuvent être utilisées pour un calcul approché de cette température (on suppose que les enthalpies de formation et les capacités calorifiques molaires sont indépendantes de la température). (5 points).

	ΔH_f (kJ mol ⁻¹)	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
O ₂ (g)	0,0	29,36
N ₂ (g)	0,0	29,13
CO (g)	- 110,53	29,14
CO ₂ (g)	- 395,51	37,11
H ₂ O (g)	- 241,82	33,58
triméthyl-2, 2, 4 pentane	- 187,82	

(c) Calculer la température finale des gaz s'échappant du cylindre. Pour cela, on considère que le piston s'est déplacé du fait de la détente des gaz de telle sorte que le volume dans le cylindre est maximum, que la pression finale est de 200 kPa et que les gaz obéissent à l'équation des gaz parfaits. (2 points).

(d) Pour convertir CO(g) en CO₂(g), les gaz d'échappement passent sur un lit catalytique.

La catalyse obéit à la relation suivante :

$$\left[\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} \right] = \frac{1}{4} kV \left[\frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} \right]_i e^{-(T/T_0)}$$

où $[n(\text{CO})/n(\text{CO}_2)]$ représente le rapport molaire de CO et CO₂ quittant le catalyseur,

où $[n(\text{CO})/n(\text{CO}_2)]_i$ représente le rapport de CO et CO₂ avant la catalyse,

où V est le flux des gaz (mol/s) s'échappant du cylindre,

où T est la température des gaz sur le catalyseur (on suppose qu'elle est identique à la température des gaz s'échappant du cylindre),

où T₀ représente une température de référence (373 K) et k est une constante (3,141 s/mol).

Calculer la composition (% en volume) des gaz s'échappant du catalyseur (3 points).

Total des points : 12.

Problème 4 :

(a) La concentration en ions chlorure d'une solution peut être déterminée par précipitation à l'aide d'une solution de nitrate d'argent. Mais le précipité sera toujours partiellement décomposé par la lumière en argent et en chlore. On admet que ce dernier (Cl₂) se dismute en solution et forme des ions chlorate et chlorure. En présence d'un excès d'ions argent, les ions chlorure ainsi libérés seront précipités sitôt formés. Mais les ions chlorate ne seront pas précipités par les ions argent.

(1) Etablir les équations des réactions mentionnées précédemment (1,5 point).

(2) On effectue la détermination gravimétrique des ions chlorure en ajoutant un excès d'ions argent. On constate que 12 %

en masse du précipité formé se décompose sous l'action de la lumière. La détermination est faussée. Déterminer le sens et l'importance de l'erreur de mesure due à cette décomposition. (2,5 points).

(b) On considère une solution contenant deux monoacides faibles HA et HL. Les concentrations initiales de HA et de HL sont respectivement 0,020 et 0,010 mol. dm⁻³.

(1) Etablir le diagramme logarithmique de log c en fonction du pH. L'utiliser pour déterminer graphiquement le pH de la solution.

(2) Déterminer ensuite ce pH par calcul. Les constantes d'acidité de HA et HL sont respectivement :

$$1,0 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol. dm}^{-3}.$$

(4 points).

(c) L'ion métallique M forme un complexe ML avec le diacide H₂L. La constante de formation de ce complexe est K₁.



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}.$$

La solution étudiée contient encore un autre ion métallique N qui forme un complexe NHL avec l'acide H₂L. (Les charges des espèces complexes ne sont pas écrites pour des raisons de clarté typographique).

Déterminer la constante d'équilibre conditionnelle K'₁ pour le complexe ML, en fonction de [H⁺] et des diverses valeurs connues des constantes d'équilibre. On supposera connues les constantes de formation des complexes ML et NHL, ainsi que les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} de H₂L. K'₁ est défini par :

$$K'_1 = \frac{[ML]}{[M'][L']}$$

où [L'] désigne la somme des concentrations des espèces contenant L non lié à M, et [M'] désigne la somme des concentrations des espèces contenant M non lié à L. La constante de formation K_{NHL} du complexe NHL est donnée par :



$$K_{\text{NHL}} = \frac{[\text{NHL}]}{[\text{N}][\text{L}][\text{H}^+]}$$

On considèrera aussi que les concentrations de H^+ et N sont connues à l'équilibre. (4 points).

Total des points : 12.

Problème 5 :

Un composé courant A peut être préparé à partir du phénol. A peut être oxydé en un composé B. A peut être aussi déshydraté en présence de H_2SO_4 en un composé C. Le composé A réagit avec PBr_3 pour former un composé D. Le spectre de masse de D montre un très fort pic à m/e 83 (pic de base) et deux pics d'ions moléculaires à m/e 162 et 164. Le rapport des intensités des deux derniers pics (162 sur 164) est égal à 1,02.

Le composé D peut être transformé en un composé organomagnésien E. La réaction de E avec un composé carbonylé F dans l'éther anhydre donne, après hydrolyse acide, le produit G qui est un alcool secondaire de formule moléculaire $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$.

(a) Expliciter toutes les étapes de la synthèse de G et représenter toutes les formules structurales de A à G. (2 points).

(b) Lesquels des produits A à G présentent des paires de stéréo-isomères de configuration ? (2 points).

(c) Identifier les trois ions du spectre de masse obtenu en vous aidant des abondances isotopiques données en première page. (2 points).

Total des points : 6.

Problème 6 :

On effectue l'analyse du chlore dans des moules de mer recueillies près d'une installation pétrochimique. On identifie un nouveau polluant bioaccumulé X, par spectrométrie de masse associée à la chromatographie en phase gazeuse. Une partie du spectre de masse de X est représentée ci-après.

On sait que le polluant X a été produit pendant la décomposition du caoutchouc synthétique servant d'isolant dans les cellules d'électrolyse utilisées pour la production du chlore.

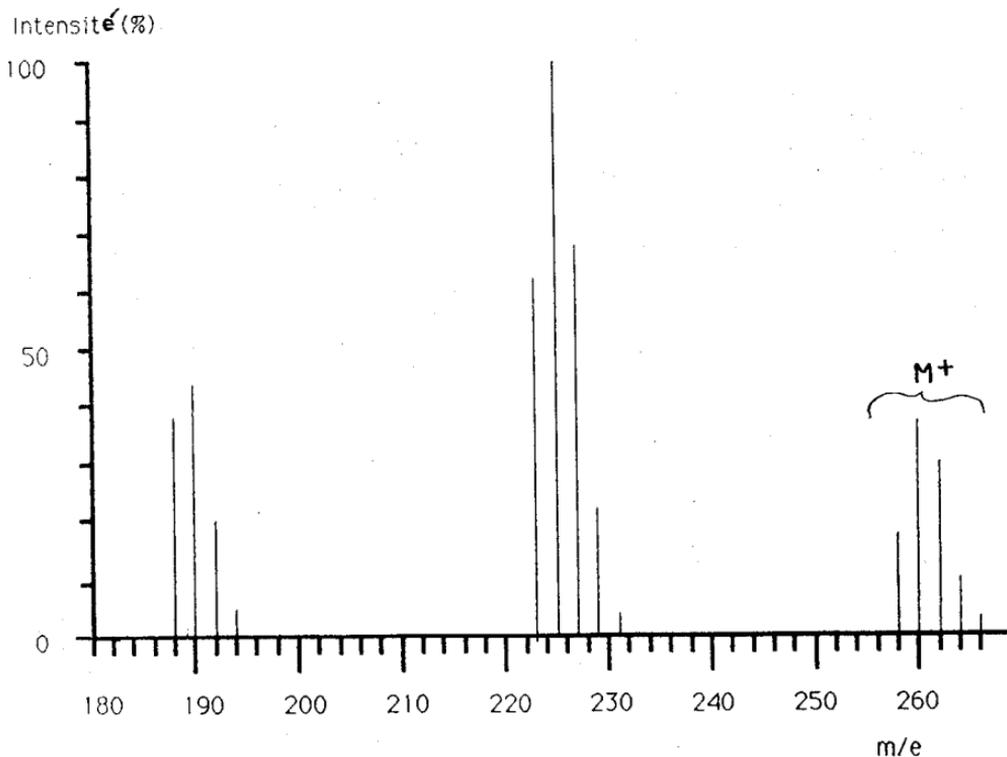
Déterminer la formule et la structure de X.

Donner le nom de X.

Les abondances isotopiques utiles sont données en première page.

Les intensités des pics des ions m/e 196, 233, 268 et 270 sont très faibles.

Les pics des ions contenant C-13 ont été omis par mesure de simplification.



Total des points : 6.