

## La XXII<sup>e</sup> Olympiade Internationale de la Chimie Paris (8 au 17 juillet 1990)

---

Depuis près d'un an une équipe réduite, mais active, s'investit dans l'organisation de cette manifestation de niveau mondial. Les problèmes rencontrés sont considérables, tant sur le plan logistique (hébergement, transports, interprétariat...) que sur le plan pédagogique (mise au point des problèmes préparatoires et des épreuves proprement dites).

Mais nous voudrions profiter de l'aide que nous offre l'Union des Physiciens, par l'accès aux colonnes de son bulletin pour lancer un **appel à tous**.

L'Olympiade est une manifestation importante qui est prise très au sérieux par le pays qui l'organise. Elle est une occasion unique :

- pour la chimie, bien sûr et l'enseignement de la chimie en particulier. Cette science en plein développement et cette industrie en plein essor méritent d'être mieux connues,
- pour les sciences et industries en général. Là aussi, dans une conjoncture un peu morose, un bon résultat est à attendre,
- pour notre pays enfin. Les quelques deux cent candidats et délégués appartiendront ou représentent l'élite de leurs pays.

### **Il faut que les Olympiades soient réussies.**

• Cela requiert d'abord une *organisation aussi parfaite que possible*. Il faudra consacrer beaucoup de temps à la mise au point d'innombrables détails. Il faudra aussi disposer du concours de beaucoup de monde, une centaine de personnes vraisemblablement, pour des tâches de tous ordres mais toutes nécessaires. **Il n'est pas trop tôt pour penser à demander à ceux que cette participation intéresserait de se manifester.**

• Cela requiert aussi une *bonne prestation de la France*, en tant que pays participant. Il serait souhaitable que l'équipe de France soit de très bonne qualité. Et cela c'est l'affaire de tous : il faut multiplier les centres

de formation. Dans les sept centres qui fonctionnent actuellement se fait un travail exceptionnel, mais la cinquantaine d'élèves qui y suivent une formation constituent un vivier tout à fait insuffisant. C'est quelques centaines de candidats potentiels qu'il faudrait recruter !

Nous continuons de penser que le bon niveau de départ pour cette formation est celui de mathématiques supérieures mais nous avons eu au moins deux fois l'exemple d'élèves de terminale C qui, sélectionnés pour participer aux Olympiades se sont comportés très brillamment.

*C'est dire que nous suggérons de recruter les candidats potentiels :*

- *parmi les élèves de mathématiques supérieurs intéressés par la chimie*
- *parmi les excellents élèves de terminale C passionnés par la chimie.*

*Nous comptons sur votre concours pour attirer beaucoup d'élèves dans les centres de formation existants ou ceux qui vous créez vous-mêmes dans vos établissements.*

Nous souhaitons avoir convaincu beaucoup d'entre vous de l'importance et de l'intérêt des Olympiades Internationales de Chimie. Pour ceux qui souhaiteraient participer à cette exaltante entreprise, voici des points de contact :

**Pour ce qui concerne l'organisation de la manifestation à Paris en 1990**

- René PRUNET  
«la porte étroite» 10, rue de la Croix des Mortiers  
78350 LES LOGES EN JOSAS  
Tél. : (1) 39.56.19.15
- Claude DUBOC-DUFOUR  
7, place de Rungis - 75013 PARIS  
Tél. : (1) 45.81.53.46

**Pour ce qui concerne la formation des élèves en vue de la sélection de l'équipe de France pour les O.I.C. de 1990**

- Serge EYSSERIC  
619, chemin Tramontane  
MONTFERRIER SUR LEZ - 34980 ST GELY DU PESCE  
Tél. : 67.59.80.13

**ÉPREUVE THÉORIQUE****PROBLÈME THÉORIQUE 1. (7 points)**

Afin de déterminer le produit de solubilité de l'iodate de cuivre (II)  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  par titrage iodométrique en solution acide, à une température de  $25^\circ\text{C}$ , pour une prise d'essai de  $20,0 \text{ cm}^3$  de solution aqueuse saturée, on a utilisé  $30,0 \text{ cm}^3$  d'une solution de thiosulfate de sodium à  $0,100 \text{ mol.l}^{-1}$ .

1. Écrivez la suite des équations des réactions chimiques.
2. Calculez la concentration initiale des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution.
3. Déterminez le produit de solubilité  $K_s$  de l'iodate cuivre (II). On ne tiendra pas compte des coefficients d'activité.

**PROBLÈME THÉORIQUE 2. (8 points)**

Le dioxyde de soufre peut être éliminé des émissions gazeuses des centrales électriques à charbon par lavage de ces émissions dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium ou d'hydroxyde de calcium. Cette opération conduit en même temps à la production de gypse ( $\text{CaSO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$ ).

1. Donnez les équations des deux réactions chimiques.
2. Combien de kilogrammes de carbonate de calcium faut-il utiliser par jour pour désulfurer, à 95 %, (à  $0^\circ \text{C}$ , sous la pression normale) une émission gazeuse de  $10\,000 \text{ m}^3$  par heure qui contient 0,150 % en volume de dioxyde de soufre (fraction molaire  $X = 0,00150$ ).
3. Combien de kilogrammes de gypse sont produits chaque jour par le procédé de la question 2 ?
4. On suppose que les gaz émis ne sont pas traités.. La production horaire de dioxyde de soufre est dissoute dans l'eau atmosphérique correspondant à  $5\,000 \text{ m}^3$  de pluie. Calculez le pH de cette pluie.
5. Si une solution aqueuse de sulfite de sodium est utilisée pour absorber le dioxyde de soufre, on peut ultérieurement récupérer celui-ci. Écrire l'équation de l'équilibre d'absorption du dioxyde de soufre, par le sulfite de sodium. Donnez deux méthodes pour accroître le rendement de récupération du dioxyde de soufre à partir de la solution.

**Données :**

- équilibre de protolyse du dioxyde de soufre en solution aqueuse :



- Constante d'acidité pour le couple ci-dessous :

$$K_a = 10^{-2,15}$$

- Volume molaire des gaz à 0°C, sous la pression normale :

$$V = 22,414 \text{ l.mol}^{-1}$$

- Masse molaire :

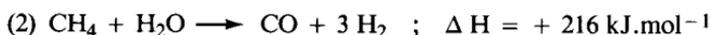
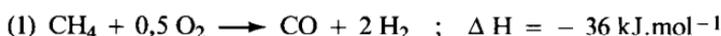
$$M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}} = 172 \text{ g.mol}^{-1}$$

**PROBLÈME THÉORIQUE 3. (8 points)**

Dans l'industrie chimique, on fait réagir les alcanes sur la vapeur d'eau et l'oxygène pour produire un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Ce mélange est utilisé ultérieurement pour la fabrication du méthanol et l'hydrogène sert à la synthèse de l'ammoniac.

Dans le cas du méthane on a les deux réactions suivantes :



1. Combinez les équations (1) et (2) pour obtenir une équation (3) correspondant à une réaction athermique ( $\Delta H = 0$ ).

2. La synthèse du méthanol à partir du monoxyde de carbone et de l'hydrogène est effectuée par l'une des deux voies suivantes :

a) Soit en deux étapes : le mélange initial nécessaire pour réaliser la réaction (3) est d'abord comprimé de  $0,100.10^6 \text{ Pa}$  à  $3,00 \times 10^6 \text{ Pa}$ , puis, après réaction, le mélange des produits obtenus est comprimé de  $3,00 \times 10^6 \text{ Pa}$  à  $6,00 \times 10^6 \text{ Pa}$ .

b) Soit en une seule étape : le même mélange initial qu'en a) réagit selon l'équation (3) ; les produits de la réaction sont alors comprimés de  $0,100.10^6 \text{ Pa}$  à  $6,00.10^6 \text{ Pa}$ .

2.1. Calculez le travail de compression  $W_a$  pour le processus a) en deux étapes, à partir de 100 moles de mélange initial. On rappelle que l'expression du travail de compression isotherme est :

$$W = nRT \ln (P_{\text{final}} / P_{\text{initial}}).$$

2.2. Calculez, pour les mêmes 100 moles initiales, la différence entre le travail de compression  $W_b - W_a = \Delta W$ ,  $W_b$  étant le travail de compression, selon le processus b), à une seule étape.

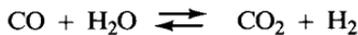
Pour tous les calculs de la question 2 on admettra que :

- la réaction chimique selon l'équation (3) est complète et réalisée à pression constante.
- La température est maintenue à 500 K.
- Les gaz sont supposés parfaits.
- La constante des gaz parfaits est égale à  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

3. Pour fabriquer l'hydrogène nécessaire à la synthèse de l'ammoniac, on utilise le mélange technique suivant :

- 40,0 mol de monoxyde de carbone
- 2,00 mol d'azote
- 40,0 mol d'hydrogène
- 200 mol de vapeur d'eau
- 18,0 mol de dioxyde de carbone

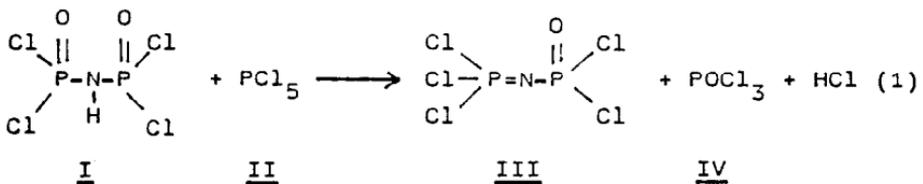
Ce mélange traverse un réacteur où s'effectue l'équilibre de conversion suivant :



Dans ces conditions, la constante d'équilibre vaut  $K = 3,30$ . Calculez la composition en moles du mélange gazeux quittant le réacteur.

#### PROBLÈME THÉORIQUE 4. (13 points)

Le cours d'une réaction chimique peut être suivi par des composés marqués ou traceurs. Par utilisation de pentachlorure de phosphore marqué de  $^{32}\text{P}$  (période  $\tau_{1/2} = 14,3 \text{ s}$ ) on veut rechercher si la réaction (1) s'effectue par attaque électrophile d'un cation  $\text{PCl}_4^+$  sur l'azote ou l'oxygène.



Pour y parvenir, on fait réagir les deux réactifs (I) et (II) en solution dans le tétrachlorométhane. Puis on élimine le solvant ainsi que le composé (IV) par distillation.

On fait un prélèvement de chacune des substances suivantes :

- (II), le chlorure de phosphore initial  $\text{PCl}_5$  marqué radioactivement,
- (III), le N-dichlorophosphoryle-trichlorophosphazone, contenu dans le résidu de distillation,
- (IV), l'oxychlorure de phosphore  $\text{POCl}_3$  distillé.

On hydrolyse chacun de ces trois prélèvements par chauffage avec de l'hydroxyde de sodium dilué. Les ions phosphate formés sont précipités sous forme de phosphate ammoniacomagnésien, que l'on recristallise et que l'on sèche.

On pèse un échantillon de chacun de ces trois précipités. On le dissout dans un volume connu. Puis on détermine l'activité de ces trois solutions, et on calcule leur activité spécifique.

1. Par quelle réaction peut-on obtenir le pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$  en partant du phosphore rouge précédemment irradié dans un réacteur nucléaire ? Donner l'équation chimique correspondante.

2. Écrire les équations des réactions de l'hydrolyse complète des composés (II) et (III) dans une solution d'hydroxyde alcalin.

3. Combien de jours faut-il garder les échantillons radioactifs pour que leur activité atteigne le millième de la valeur initiale.

4. Proposer deux mécanismes de réactions possibles pour la réaction entre le composé  $\text{PCl}_4^+$  marqué, et l'anion, base conjuguée de (I).

5. Trouver le centre nucléophile attaqué par  $\text{PCl}_4$ , sachant qu'on a déterminé dans les échantillons de phosphate ammoniacomagnésien les activités suivantes :

(II) : 2380 Bq par 128 mg  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

(III) : 28 Bq par 153 mg  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

(IV) : 2627 Bq par 142 mg  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

Donner une courte explication basée sur le calcul des activités spécifiques.

6. Quelle sera la solubilité du  $\text{Mg NH}_4 \text{PO}_4$  en  $\text{mol dm}^{-3}$  dans des conditions idéales (coefficients d'activités égaux à 1) et à pH 10, la concentration à l'équilibre des ions ammonium étant de  $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Les  $\text{pK}_a$  des couples relatifs à l'acide phosphorique sont :

$$\text{pK}_{a1} = 2,2$$

$$\text{pK}_{a2} = 7,2$$

$$\text{pK}_{a3} = 12,4$$

Le produit de solubilité de  $\text{Mg (NH}_4\text{) PO}_4$  est caractérisé par :

$$\text{pK}_s = 12,6$$

### PROBLÈME THÉORIQUE 5. (14 points)

Les acides carboxyliques forment une classe importante de composés organiques en chimie et en biologie.

1. Écrivez les formules développées de tous les isomères de constitution des acides cyclobutanedicarboxyliques ; donner les noms systématiques de ces composés.

2. Il existe trois stéréoisomères I, II et III, de l'acide cyclobutanedicarboxylique — 1,2.

Écrivez les formules des stéréoisomères I, II et III montrant leur configuration dans l'espace et précisez le nom des configurations relatives de ces molécules.

3. Lesquels de ces stéréoisomères I, II et III sont des diastéréoisomères, et lesquels sont des énantiomères ?

4. Par quelle réaction peut-on déterminer les différentes configurations des diastéréoisomères ?

5. Comment peut-on séparer les énantiomères de l'acide cyclobutanedicarboxylique — 1,2 ?

6. Donnez la configuration absolue de chaque centre asymétrique pour chacun des stéréoisomères I, II et III, selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog (système R.S).

**PROBLÈME THÉORIQUE 6. (10 points)**

Les graisses (lipides) contiennent une partie polaire (hydrophile) et une partie non polaire (hydrophobe). Les lipides insolubles dans l'eau ont des propriétés importantes.

1. Écrivez les structures de :

- l'acide Z-octadécène-9-oïque (acide oléique)
- l'acide octadécanoïque (acide stéarique)
- l'acide hexadécanoïque (acide palmitique)

2. En utilisant les trois acides gras précédents, établir une structure possible pour un triglycéride.

3. a) Écrivez l'équation de la réaction d'hydrolyse totale de votre triglycérine ci-dessus par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

b) Donnez le mécanisme de l'hydrolyse de l'une des fonctions ester de votre triglycéride.

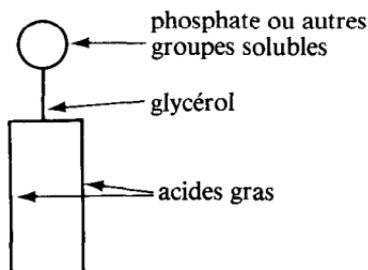
4. Lequel des trois acides gras suivants est le moins soluble dans l'eau :

- $C_{21}H_{43}COOH$
- $C_{17}H_{35}COOH$
- $C_5H_{11}COOH$

5. Les phospholipides sont une classe importante de composés biologiques.

Donnez la structure de l'un des acides phosphatidiques dérivés de votre triglycéride de la question 2.

6. On représente souvent les phospholipides par le schéma approché suivant :



6.1. Indiquez le groupe hydrophobe et le groupe hydrophile sur le schéma ci-contre (reproduire le schéma sur votre copie).

6.2. Donnez deux possibilités d'association dans l'eau de six molécules identiques de phospholipides en utilisant le même schéma.

6.3. Les biomembranes sont constituées d'une double couche de phospholipides. Décrire le modèle d'une telle membrane en utilisant toujours le même schéma moléculaire.

6.4. Un tel schéma (6.3.) est incomplet. Quelles autres molécules biochimiques entrent dans la constitution des biomembranes ?

## ÉPREUVE PRATIQUE

### INSTRUCTIONS

1. Le temps imparti à l'épreuve pratique s'étend de 8:00 à 13:00.
2. Veuillez aller chercher les récipients A, B et I dans la boîte à échantillons (samples).
3. Inscrivez le numéro de votre échantillon I sur la feuille de réponses de la deuxième manipulation (Task 2).
4. Veuillez commencer l'épreuve pratique par la manipulation I (Task 1).
5. Veuillez respecter les consignes suivantes :
  - Vous DEVEZ porter des lunettes de protection
  - Vous devez utiliser la poire Propipette pour pipeter.Voir les instructions.
  - Soyez prudents en manipulant l'anhydrique acétique : c'est un agent lacrymogène.
  - Il faut utiliser les pierres à distiller lors de la réaction d'hydrolyse.

Bonne Chance !

### EXERCICE PRATIQUE 1. (20 points)

Préparer l'acide acétoxy-2 benzoïque (acide acétylsalicylique) par acétylation de l'acide o-hydroxybenzoïque (acide salicylique) avec de l'anhydride acétique.

1. Formuler l'équation de la réaction chimique.
2. Calculer le rendement de la préparation.

**Données :**

masses atomiques relatives

C : 12,011

O : 15,999

H : 1,008

**Mode opératoire****Réactifs utilisés :**

acide salicylique :  $t_f = 158^\circ\text{C}$

anhydride acétique  $t_{eb} = 140^\circ\text{C}$

acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : pureté en masse = 85 %.

éthanol

eau distillée

Dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>, mettre 2,76 g d'acide salicylique (pris dans un récipient de pesée A) ; 5,10 g d'anhydride acétique (contenu dans un erlenmeyer B) ; puis 5 à 7 gouttes d'acide phosphorique à 85 % en masse.

Agiter soigneusement pour mélanger les réactifs, puis chauffer à 70°C-80°C l'erlenmeyer dans un becher rempli d'eau chaude (bain marie) et maintenir cette température pendant 15 min.

Retirer l'erlenmeyer du bain marie ; ajouter, en agitant, au contenu encore chaud de l'erlenmeyer, avec précaution et goutte à goutte, 1 cm<sup>3</sup> d'eau distillée froide.

Ajouter ensuite, rapidement, 20 cm<sup>3</sup> d'eau distillée froide et mettre l'erlenmeyer à refroidir dans un bain de glace.

Si la substance ne cristallise pas ou si un produit huileux apparaît, frotter la surface intérieure de l'erlenmeyer avec un agitateur de verre en maintenant l'erlenmeyer dans le bain de glace.

Filtrer la substance cristallisée à l'aide d'un büchner et rincer deux

fois l'erenmeyer avec une petite quantité d'eau distillée froide. Recristalliser les cristaux obtenus dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup> à l'aide d'éthanol et d'eau selon un processus à déterminer. Si la recristallisation ne se produit pas, frotter à nouveau la surface intérieure de l'erenmeyer avec une baguette de verre. Filtrer à l'aide d'un büchner et laver les cristaux avec un peu d'eau distillée froide. Sécher le produit recristallisé à l'air sur une soucoupe d'argile, puis le mettre dans le récipient de pesée taré C qui sera placé pour 30 min dans une étuve à 80°C.

Enfin le produit sec sera pesé par un assistant. Calculer le rendement (en pourcentage du résultat théorique). Le point de fusion sera déterminé par un assistant, en vue de l'appréciation de la qualité du produit.

### *Exercice pratique n°.1 — Réponses*

1. Équation de la réaction.
2. Calcul du rendement de l'opération

Masse brute du récipient de pesée C, plein : ..... g  
Tare, ou masse du récipient de pesée C, vide : ..... g

Masse de l'acide acétyl salicylique obtenu : ..... g

Masse théorique : ..... g

Rendement de l'opération, en % : .....

### **EXERCICE PRATIQUE 2. (20 points)**

Détermination de la masse d'acide acétoxy —2 benzoïque (acide acétylsalicylique) contenue dans un échantillon donné, par dosage volumétrique après hydrolyse par NaOH.

1. Formuler, l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'ester par NaOH.

2. Déterminer, par tirage avec une solution étalonée de HCl, la concentration exacte de la solution de NaOH donnée (en mol.dm<sup>-3</sup>, avec 4 décimales).

3. Déterminer la quantité exacte d'acide acétylsalicylique contenue dans l'erenmeyer (I) (en grammes, avec 3 décimales).

N.B. 1,00 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de NaOH à 0,500 mol.dm<sup>-3</sup> équivaut à 0,0450 g d'acide acétylsalicylique.

### Mode opératoire

#### Réactifs utilisés :

- solution de NaOH à environ 0,5 mol.dm<sup>-3</sup>
- solution de HCl étalonnée 0,4975 mol.dm<sup>-3</sup>
- solution alcoolique de phénolphtaléine
- débris de porcelaine ou ponce pour régulariser l'ébullition.

Utiliser obligatoirement la poire propipette pour tous les prélèvements.

#### *Titration d'une solution de NaOH environ 0,5 mol.dm<sup>-3</sup> par une solution étalonnée de HCl.*

Prélever à l'aide d'une pipette 20,00 cm<sup>3</sup> de la solution de NaOH 0,5 mol.dm<sup>-3</sup> et l'introduire dans un erlenmeyer à col large de 300 cm<sup>3</sup>. Diluer à 100 cm<sup>3</sup> et titrer par la solution de HCl étalonnée, en présence de phénolphthaléine. Répéter ce titrage 3 fois. Calculer la moyenne des valeurs des volumes versés et en déduire la concentration molaire de la solution d'hydroxyde de sodium.

#### *Détermination de la masse d'acide acétylsalicylique*

Dans un erlenmeyer (I) se trouve une masse inconnue d'acide acétylsalicylique. Introduire dans (I), par pipetage, 50,00 cm<sup>3</sup> de solution de NaOH précédemment titré. Mettre dans l'erlenmeyer 3 à 4 débris de porcelaine poreuse (ou de grains de pierre ponce). Placer cet erlenmeyer, muni d'un réfrigérant à reflux, sur la plaque électrique et porter à l'ébullition pendant 15 min. Après le refroidissement, ôter le réfrigérant. Laver ce réfrigérant avec un peu d'eau distillée que l'on recueille dans l'erlenmeyer (I). A l'aide d'un entonnoir, introduire la totalité de la solution, contenue dans (I), dans une fiole jaugée de 100 cm<sup>3</sup>. Remplir la fiole jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée et homogénéiser.

Prélever, à l'aide d'une pipette, 20,00 cm<sup>3</sup> de cette solution et les introduire dans un erlenmeyer à col large de 300 cm<sup>3</sup>. Porter à environ 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau distillée. Titrer en présence de phénolphthaléine l'hydroxyde de sodium en excès avec la solution d'HCl à 0,4975 mol.dm<sup>-3</sup> en utilisant la burette de 10 cm<sup>3</sup>. Répéter ce titrage 3 fois. Calculer la valeur moyenne des volumes d'acide chlorhydrique versés. En déduire la masse d'acide acétylsalicylique de l'échantillon initial.

**Exercice pratique n° 2 — Réponses**

1. Équation de la réaction :

2. Volumes d'acide chlorhydrique 0,4975 M utilisés

Titration n° .1 : ..... cm<sup>3</sup>

Titration n° .2 : ..... cm<sup>3</sup>

Titration n° .3 : ..... cm<sup>3</sup>

Moyenne : ..... cm<sup>3</sup>

Concentration exacte de NaOH : ..... mol.dm<sup>-3</sup>

3. Volumes d'acide chlorhydrique 0,4975 M utilisés :

Titration n° .1 : ..... cm<sup>3</sup>

Titration n° .2 : ..... cm<sup>3</sup>

Titration n° .3 : ..... cm<sup>3</sup>

Moyenne : ..... cm<sup>3</sup>

Masse d'acide acétylsalicylique : ..... g.

4. Numéro de référence de l'échantillon : .....