

Complément à l'article « Les Olympiades de la chimie autour du monde : comparaison des systèmes de sélection », Dmytro Kandaskalov et Séverine Bléneau-Serdel (*L'Act. Chim.*, 2014, 386, p. 27)

I- Comparaison des systèmes d'éducation en primaire et secondaire ukrainien et français

Il est intéressant de comparer les systèmes d'éducation en primaire et secondaire dans ces deux pays. Les tableaux suivants présentent les différences et les similarités.

En Ukraine les élèves commencent à étudier la chimie en 7^e classe (équivalent de la 4^e française). Cet enseignement est séparé de celui de la physique.

Âge	Ukraine	France	
3-6	École maternelle (4 ans)	École maternelle (3 ans)	
6-7		École primaire (5 ans)	
7-11	Enseignement secondaire (10 ans) 1 ^{ère} – 11 ^e (la 4 ^e classe n'existe pas)		
11-16		Lycée : 2 ^{nde} , 1 ^{ère} , terminale	
16-17			
17-19		Début de l'enseignement supérieur	

Ukraine	France
<ol style="list-style-type: none"> 1. Numérotation des classes de la 1^{ère} à la 11^e (on saute la 4^e classe), soit dix ans d'étude. 2. Enseignement secondaire continu sans division. 3. La diversité des cours est plus petite. 4. Depuis 2009, l'examen de fin d'études (baccalauréat) donne le droit d'entrée dans les établissements d'enseignement supérieur. 5. Système de notation : de 1 à 12. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Numérotation des classes de la 6^e à la 1^{ère}. 2. Division de l'enseignement secondaire en deux cycles : collège et lycée. 3. Grande diversité des cours. 4. Examen de fin d'études (baccalauréat) qui donne le droit d'entrée dans les établissements d'enseignement supérieur. 5. Système de notation : de 0 à 20.

Comparaison de différents programmes d'enseignement de chimie :

Classe	France	Ukraine	Classe
5 ^e	L'eau dans notre environnement. Mélanges aqueux.	-----	
4 ^e	De l'air qui nous entoure à la molécule : - Composition de l'air - Volume et masse de l'air - Une description moléculaire pour comprendre les combustions - Les atomes pour comprendre la transformation chimique	I. Composés chimiques simples et complexes. Métaux et non-métaux. Masse molaire relative. Calculs de masse molaire d'un composé avec une formule connue. Exercices pour trouver des formules moléculaires en connaissant les fractions massiques des éléments. Loi de la conservation de la masse. II. L'oxygène comme élément et comme molécule. Propriétés physiques et chimiques de l'oxygène. Le fer et ses propriétés physiques et chimiques (réaction avec oxygène et soufre).	7 ^e
3 ^e	Conduction électrique et structure de la matière Quelques tests de reconnaissance d'ions Réaction entre le fer et l'acide chlorhydrique ; interprétation Pile électrochimique et énergie chimique Synthèse d'espèces chimiques	I. Quantité de matière. Calculs utilisant la quantité de matière. II. Classes basiques des composées chimiques inorganiques (oxydes, hydroxydes, acides etc.), leurs noms, leurs propriétés physiques, chimiques. Méthodes de synthèse de composés de base. III. Loi périodique et tableau périodique des éléments de Mendeleïev. Structure de l'atome. IV. Liaison chimique et structure de la matière.	8 ^e

II - Exemples d'énoncés

Cette partie présente douze extraits d'épreuves théoriques, suivis de leurs corrections, qui ont été proposées pour l'épreuve nationale de sélection aux Olympiades internationales en Australie, à Chypre, en Espagne, aux États-Unis, en France, en Russie et en Ukraine.

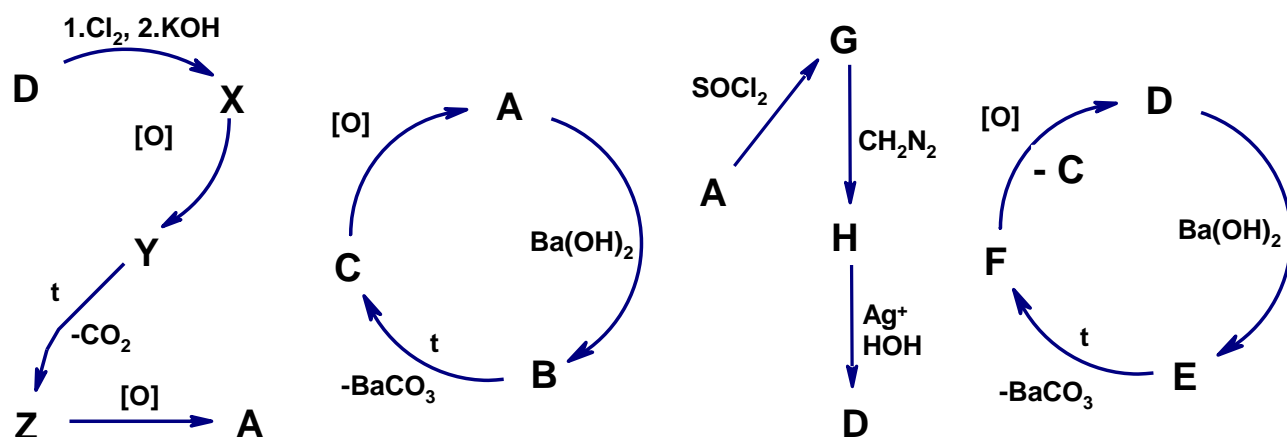
Les énoncés signalés par une étoile* ont été écrits par l'auteur de l'article, Dmytro Kandaskalov. Il a traduit tous les énoncés en français. Si vous y trouvez quelques erreurs qui auront échappé à la Rédaction, merci de les signaler pour que ce document soit corrigé (contact : bleneau@lactualitechimique.org).

Problème 1 (Chypre, 2010, étape nationale)

Un composé organique **X** ne contient que les éléments C, H, N et S. Pendant la combustion complète de 3,0 g de **X**, il se forme 3,52 g de gaz carbonique et deux autres gaz. L'azote (un des gaz) est transformé en NH_3 , qui est transféré dans 15,0 mL de solution 2,0 M de H_2SO_4 . L'excès d'acide est neutralisé par 20,0 mL de solution de sodium hydroxyde 1,0 M. Le dernier gaz qui se forme a été transformé avec 9,32 g de BaSO_4 . Les 15,0 g de **X** gazeux ont un volume de 4,48 L.

1. Calculer les fractions massiques de ces quatre éléments dans **X**.
2. Déterminer la formule empirique de **X**.

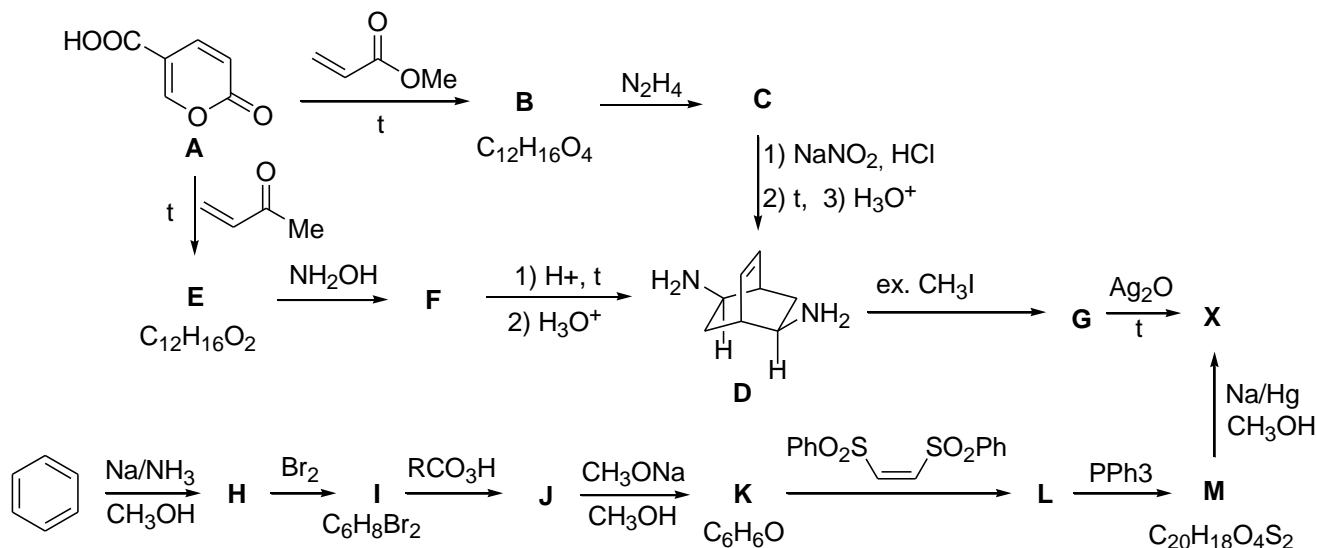
Problème 2* (Ukraine, 2010, étape nationale)



- 1 Donner les composés **A** à **H** et **X**, **Y**, **Z**
- 2 Si on prend le premier zéro de 2010, en admettant que toutes les réactions ont un rendement de 100 %, calculer la partie de **A** qui reste après cinq cycles $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{A}$.
- 3 Donner le mécanisme de la réaction $\text{H} \rightarrow \text{D}$.
- 4 À partir de quel composé est-il possible d'obtenir **C** et **F** en même temps ?
- 5 Donner au lieu de [O] les oxydants nécessaires dans ce schéma.

Problème 3* (Russie, 2011, étape nationale)

Le schéma ci-après présente des méthodes de synthèse d'hydrocarbure « barrelène » C_8H_8 (**X**) qui intéresse depuis longtemps les chimistes théoriques. La première synthèse de C_8H_8 a été effectuée par Zimmerman et Rufler en 1960, qui ont utilisé l'acide **A** comme produit initial. En 1997, une équipe de chimistes italiens a proposé une synthèse plus efficace de **X** partant du benzène.



L'hydrocarbure a deux types d'atomes d'hydrogène et deux types d'atomes de carbone. Les composés **B** à **F** ont un axe binaire. L'ozonolyse de **B** suivi d'un traitement par la solution à base de peroxyde d'hydrogène donne le produit **N** qui a deux plans de symétrie.

1. Écrire les formules structurales de **B**, **C**, **E** à **N** et **X**, en sachant qu'aucune d'étape de synthèse ne donne d'inversion de configuration de l'atome de carbone qui réagit.
2. Combien de centres chiraux y-a-t-il dans la molécule **B**? Combien de stéréoisomères y-a-t-il pour **B**?

Deux isomères $C_8H_8Br_2$ se forment pendant la bromation de **X**. L'un des isomères (**O**) contient six types d'atomes d'hydrogène; l'autre (**P**) a tous ses atomes d'hydrogène inégaux. Ces deux isomères forment le mélange de deux hydrocarbures **Q** et **R** de constitution C_8H_{14} pendant l'agitation de dihydrogène sous haute pression et en présence d'un catalyseur. Le composé **Q** a deux types d'atomes d'hydrogène en rapport 6:1, et le composé **R** a 5 types d'atomes d'hydrogène.

3. Écrire les formules structurales de **O**, **P**, **Q**, **R**.

Pendant l'exposition au rayonnement, le composé **X** se transforme en l'isomère **Y**, qui ne contient que les groupes CH . Le composé **Y** a 5 types d'atomes de carbone. L'hydrogénation de **Y** à haute pression et haute température donne les isomères **R** et **S**. **S** contient trois types d'atomes de carbone.

4. Écrire les formules structurales de **Y** et **S**.

Problème 4 (Australie, 2009, étape nationale)

Le sel double est un sel qui cristallise en solution aqueuse sous forme de deux cations (sauf H^+). Par exemple, la dolomite minérale ($CaMg(CO_3)_2$) est sel double qui se cristallise en solution contenant des ions calcium et magnésium. Un autre exemple est le sel tartrate double de sodium et de potassium (sel de Rochelle) $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, très utilisé dans la production de miroirs, dans l'électronique. Les sels doubles n'existent que dans l'état solide. En solution, ils se comportent comme le mélange de deux sels séparés.

Un sel double **A** contient deux types des cations **G** et **L** et a pour formule générale $GL_x(SO_4)_y \cdot zH_2O$. Le but de cet exercice est de déterminer les coefficients **x**, **y** et **z** et les cations **G** et **L**.

Le cation **G** réagit dans le rapport stœchiométrique 5:1 avec la solution acide (H_2SO_4) de $KMnO_4$. On prépare 100 mL de solution en prenant 2,500 g de sel **A**. Pour titrer 20,00 mL de cette solution, il faut 12,75 mL de solution acide de $KMnO_4$ 0,0200 M.

1. Quelle est la masse molaire d'**A**?

La solution de **A** a été traitée par une solution de baryum chlorure ($BaCl_2$) qui a été un peu acidifiée par HNO_3 . Il se forme un précipité de masse 19,5 % de plus que le sel **A** initial.

2. Quelle est la valeur de **y**?

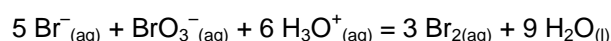
Lorsque l'on chauffe la solution **A**, les deux cations **G** et **L** réagissent avec la solution diluée de sodium hydroxyde. **G** forme un précipité coloré et **L** forme un gaz. 1,000 g de **A** est porté à ébullition avec 20,00 mL

de solution de NaOH 1,00 M (excès). La solution est filtrée rapidement. La masse de résidu sur filtre qui a été rincé et séché est de 0,229 g. Le filtrat est dilué jusqu'à 200,0 mL. Pour neutraliser complètement 20,00 mL de cette solution, il faut 9,80 mL d'acide sulfurique 0,5000 M.

- 3 Quel gaz se forme pendant l'expérience ?
- 4 Déterminer le cation **L**
- 5 Écrire la réaction entre **L** et NaOH
- 6 Quelle est la masse molaire de **G** ?
- 7 Quelle est la formule du précipité coloré ?
- 8 Écrire la réaction entre **G** et la solution acide de KMnO₄
- 9 Quelles sont les valeurs de **x** et **z** ?
- 10 Donner la formule de **A** ?
- 11 Pourquoi la filtration doit être rapide ?

Problème 5 (États-Unis, 2009, étape nationale)

Les ions bromate et bromure réagissent selon :



Pour étudier la vitesse de réaction, trois solutions sont préparées :

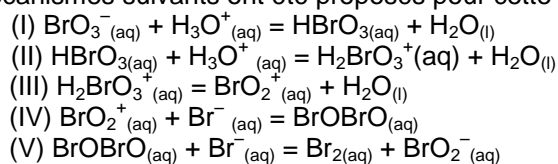
$$C(\text{Br}^-) = 1,37 \text{ M}, C(\text{BrO}_3^-) = 7,10 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ et } C(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,573 \text{ M}.$$

Les données de quatre expériences sont rassemblées dans le tableau suivant :

Expérience	V(Br ⁻) (mL)	V(BrO ₃ ⁻) (mL)	V(H ⁺) (mL)	V(H ₂ O) (mL)	v ₀ (BrO ₃ ⁻) de disparition (mol/L·s)
1	0,100	0,500	1,000	1,400	5,63·10 ⁻⁶
2	0,200	0,500	1,000	1,300	1,09·10 ⁻⁵
3	0,100	1,000	1,000	0,900	1,13·10 ⁻⁵
4	0,200	0,500	0,700	1,600	5,50·10 ⁻⁶

1. Calculer la vitesse d'apparition de Br_{2(aq)} dans la première expérience.
2. Écrire l'expression de vitesse pour cette réaction en donnant la valeur de constante de réaction k.

Les mécanismes suivants ont été proposés pour cette réaction :



3. Dessiner la structure de Lewis de BrO₂⁺ et donner la géométrie de ce cation.
4. Selon la réponse à la question 2, quelle est l'étape limitante de la réaction ?

Problème 6 (États-Unis, 2009, étape nationale)

Expliquer les faits suivants :

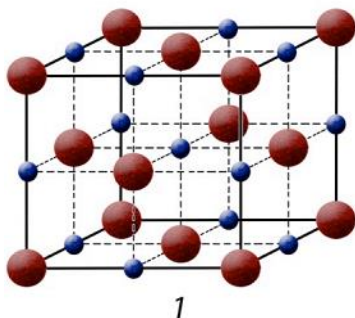
1. Le fluorure de sodium fond à une température plus haute que le chlorure de potassium.
2. Le chlorure de titane(III) est solide à température ambiante tandis que chlorure de titane(IV) est liquide.
3. N₂O₃ est anhydride d'acide tandis que Bi₂O₃ anhydride basique.
4. Le chlorure de lithium est plus soluble dans l'éthanol que le chlorure de sodium.

Problème 7* (France, 2009, étape nationale)

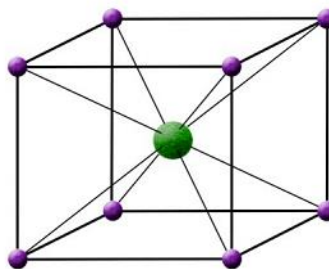
Au cours d'un oral de concours, l'exercice suivant a été posé :

Déterminer un sel inconnu **X** (constitué d'un métal alcalin et d'un halogène) en sachant que le sel cristallise dans une structure à base cubique faces centrées (type 1), avec $a = 4,65 \times 10^{-10}$ m, et que sa masse volumique est $\mu = 2,785 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Donnée : $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Un étudiant a résolu l'exercice trop hâtivement. Il s'est trompé dans le choix du réseau cristallin car il a supposé que **X** cristallisait dans la structure de type 2. Il a donc déterminé une autre formule de sel (noté **Y**).



1



2

1. Quel est le nom du réseau cristallin de type 2 ?
2. Donner l'indice de coordination du cation métallique dans les structures cristallines 1 et 2.
3. Donner les motifs de la structure cristalline 1 et 2.
4. À l'aide du tableau périodique joint en annexe, donner la formule du sel que l'étudiant a déterminé (sel **Y**).
5. Déterminer la formule des cristaux de **X**.

Pour ne pas pénaliser l'étudiant qui avait compris le principe de l'exercice, un complément de questions a été posé par l'interrogateur.

6. Expliquer qualitativement pourquoi le sel **X** ne peut pas cristalliser dans la structure de type 2.
7. Un sel **Z**, constitué comme **X** d'un cation alcalin et d'un anion halogénure, forme un réseau cristallin de type 2. La somme des rayons ioniques $r^+ + r^-$ est égale à 0,329 nm. Calculer la valeur du paramètre de maille a .
8. Quel est le rayon maximal de l'anion ? En déduire la formule du sel **Z**.
9. Calculer la masse volumique de ce cristal.
10. Expliquer pourquoi le chlorure de sodium est presque totalement dissocié dans l'eau, mais ne l'est pratiquement pas dans le benzène.

L'énergie molaire de cohésion (appelée aussi énergie réticulaire) d'un réseau cristallin (U_c) (au zéro absolu) est le travail qu'il faut fournir pour former une mole d'ions gazeux à partir d'une mole de cristal. Pour la calculer, on peut utiliser diverses équations. Nous utiliserons celle de BORN (1918) :

$$U_c = \frac{N_A \cdot A_M}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{|z^+ \cdot z^-| \cdot e_0^2}{r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

où :

- N_A est la constante d'Avogadro ;
- A_M est la constante de Madelung (pour la structure 1, $A_M = 1,748$; pour la structure 2, $A_M = 1,763$) ;
- z^+ et z^- sont les charges respectives du cation et de l'anion ;
- r_0 est la distance entre les centres des ions ;
- n est une constante égale, pour **X**, à 7,26 ;
- e est la charge élémentaire : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;
- $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ est la constante diélectrique du vide.

11. Calculer l'énergie molaire de cohésion de **X**.
12. Commenter l'expression précédente. Quel est le sens des deux termes ?

Problème 8 (Espagne, 2007, étape nationale)

En sachant que $E_0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,521 \text{ V}$ et $E_0(\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}) = 0,68 \text{ V}$, calculer ou écrire :

- la réaction spontanée qui aura lieu dans la pile formée par ces deux électrodes.
- la constante d'équilibre de réaction à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
- le potentiel E et l'énergie de Gibbs ΔG à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de cette pile, en ayant les concentrations suivantes : $[\text{PtCl}_6^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Cu}^+] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cl}^-] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{PtCl}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.
La réaction est-elle spontanée dans ces conditions ?
- les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ΔH_0 et ΔS_0 dans la fourchette de température de 0 à $100 \text{ }^\circ\text{C}$

T (°C)	0	50	75	100
K 10^{-5}	4,8	1,368	0,838	0,548

- la quantité de PtCl_4^{2-} (en grammes) qui se formera lorsque 8 F de courant passe.

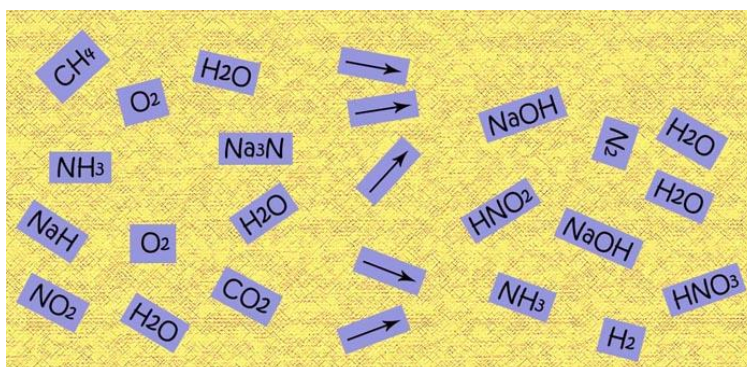
Données :

Masses atomiques : $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Pt} = 195,0$

Constante de Faraday $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; constante de ... $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Problème 9* (Ukraine, 2010, 3^e étape, 8^e classe)

Un chimiste jeune a composé cinq réactions chimiques sur un tapis. Dans chaque réaction, deux composés se transforment en deux produits. Quand il quitte la chambre, son chat décide de jouer avec les petits papiers intéressants. En revenant dans sa chambre, il découvre l'image suivante sur le tapis :



- Aider le chimiste jeune à rétablir les réactions en sachant qu'à gauche des flèches se trouvent les produits initiaux et un des produits finaux et que HNO_2 et HNO_3 se forment dans la même réaction.
- Équilibrer les réactions.

Problème 10* (France, 2010, étape nationale)

Agatha Christie (1890-1976) est l'une des écrivaines les plus connues au monde si l'on considère le nombre de langues dans lesquelles son œuvre a été traduite. Elle a publié plus de 80 romans. Son nom est associé à celui de deux héros récurrents : Hercule Poirot, détective professionnel, et Miss Marple, détective amateur. On la surnomme la « reine du crime ».

Durant la Première Guerre mondiale, Agatha Christie s'engage comme infirmière bénévole, ce qui lui permet de se familiariser avec les poisons qui apparaissent dans ses romans.

Le sujet est divisé en quatre parties indépendantes :

Partie I : introduction

Partie II : synthèse organique

Partie III : action du cyanure sur un sucre

Partie IV : synthèse de Kiliani-Fischer

Partie I

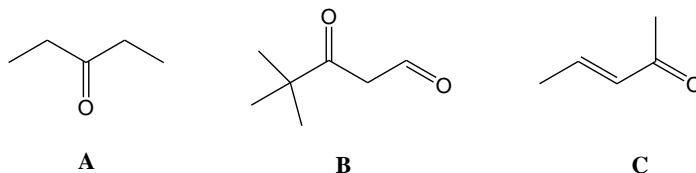
Dans les romans d'Agatha Christie, il y a plusieurs cas d'empoisonnement par du cyanure de potassium (KCN), comme par exemple dans *Meurtre au champagne*, *Iris jaune* ou *Dix petits nègres*, où du cyanure de potassium est ajouté dans des coupes de champagne. C'est en fait le cyanure d'hydrogène HCN, composé gazeux très volatil et toxique, qui, après ingestion, se forme dans le corps humain par transformation acido-basique du cyanure de potassium ingéré, et qui est responsable de l'empoisonnement pouvant entraîner la mort.

1. Donner la structure de Lewis de l'ion cyanure CN^- . L'ion cyanure est-il une espèce nucléophile ou électrophile ? Justifier.
2. Donner la structure de Lewis du cyanure d'hydrogène HCN. En déduire la géométrie de la molécule à l'aide de la théorie VSEPR.
3. Est-ce dans HCN ($\text{pK}_\text{a} = 9,2$) ou KCN que le caractère nucléophile/électrophile de l'ion cyanure est le plus prononcé ? Expliquer votre choix.
4. Expliquer pourquoi les composés organiques appelés nitriles possédant un groupe fonctionnel CN sont beaucoup moins toxiques que le cyanure de potassium (certains d'entre eux sont même utilisés comme médicaments).

Partie II

En chimie organique, le cyanure de potassium est souvent utilisé dans la synthèse d'acides aminés, de médicaments, de catalyseurs...

On considère maintenant les produits **A**, **B** et **C** ci-dessous :



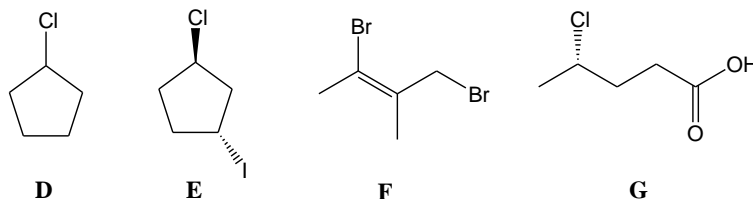
On ajoute à chacun un équivalent molaire de KCN.

1. Écrire les produits obtenus après hydrolyse en milieu acide dans chacun des cas.

Le produit de la réaction avec **B** réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine mais pas avec la liqueur de Fehling. Le produit de la réaction avec **C** ne décolore pas l'eau de brome.

2. Expliquer la chimiosélectivité de la réaction dans le cas de **B**.
3. Ces réactions sont-elles stéréosélectives ?

On ajoute ensuite un équivalent molaire de KCN aux produits **D**, **E** et **F** ci-dessous :



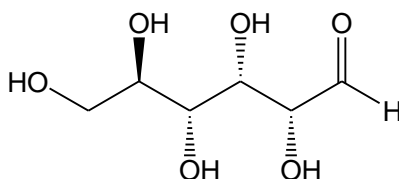
4. Écrire les produits des réactions de KCN avec **D**, **E** et **F**.
5. Expliquer la chimiosélectivité des réactions de KCN avec **E** et **F**.
6. Écrire le mécanisme de la réaction de KCN avec **E** (bien préciser la stéréochimie du produit final). Comment s'appelle la réaction effectuée ?
7. On considère maintenant la réaction entre KCN et **G**. Donner le(s) produit(s) de réaction possible(s), ainsi que le(s) sous-produit(s). Conclure.
8. Proposer alors une méthode alternative permettant de réaliser une réaction similaire à celle effectuée avec **E** et **F**.

Partie III

Voici un extrait d'un des romans d'Agatha Christie : « *Le marchand invita son principal concurrent chez lui et lui offrit de prendre un verre, dans lequel il ajouta du cyanure de potassium. L'invité choisit de prendre du vin*

doux (NDLA : donc sucré). Quelle ne fut pas la surprise du marchand lorsqu'il constata que, même au bout de plusieurs heures, rien ne s'était passé et que son concurrent était en parfaite santé. »

1. Le D-glucose a pour formule :



Combien de stéréoisomères de configuration présente le glucose ? Donner la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique en position 3 (numérotation classique). Le D-glucose est-il optiquement actif ?

2. Donner l'exemple d'une molécule optiquement active ne présentant aucun atome de carbone asymétrique.

3. Expliquer pourquoi l'invité n'a finalement pas été empoisonné. Préciser la réaction ayant lieu et donner la formule du produit H obtenu.

4. Combien de diastéréoisomères obtient-on ? Justifier.

Partie IV

Les différentes étapes de la synthèse de Kiliani-Fischer sont les suivantes :

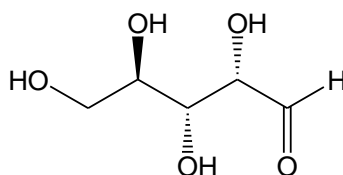
a) action du cyanure de sodium sur un sucre ;

b) hydrolyse en milieu acide ;

c) chauffage ;

d) réduction en présence de sodium amalgamé (alliage de mercure et de sodium).

Le sucre de départ est le D-arabinose, de formule :



1. Donner la formule du produit I obtenu à l'issue de l'étape a).

2. Sachant que les nitriles donnent le même produit par hydrolyse acide que les amides ou esters analogues, donner la formule du produit obtenu J à l'issue de l'étape b). Par analogie avec le cas des amides et des esters, proposer un mécanisme pour cette réaction. Quel composé intermédiaire instable dans ces conditions d'hydrolyse obtient-on ?

3. À l'issue de l'étape c), on obtient une lactone K (dérivé cyclique d'acide, à six chaînons, dans le cas présent). Proposer un mécanisme de formation de K. De quelle réaction s'agit-il ?

4. L'étape d) consiste en la réduction de K en aldéhyde. Donner la formule du produit L obtenu à l'issue de la synthèse de Kiliani-Fischer. Combien de diastéréoisomères obtient-on ? Les représenter.

Problème 11 (États-Unis, 2011, étape nationale)

La pyridine, C_5H_5N , est une base faible ($K_b = 1,78 \times 10^{-9}$).

1. Calculer la concentration $[OH^-]$ et le pH d'une solution de pyridine 0,240 M. 20,0 mL de la solution de pyridine 0,240 M ont été titrés par 0,120 M de HCl.

2. Calculer le pH de la solution finale quand 20,0 mL de HCl ont été ajoutés.

3. Calculer le pH au point équivalent.

4. Si $MgCl_2$ est ajouté à la solution de pyridine 0,240 M, quelle concentration minimale de $[Mg^{2+}]$ doit-on avoir pour que $Mg(OH)_2$ précipite ? ($K_{sp} = 5,6 \times 10^{-12}$)

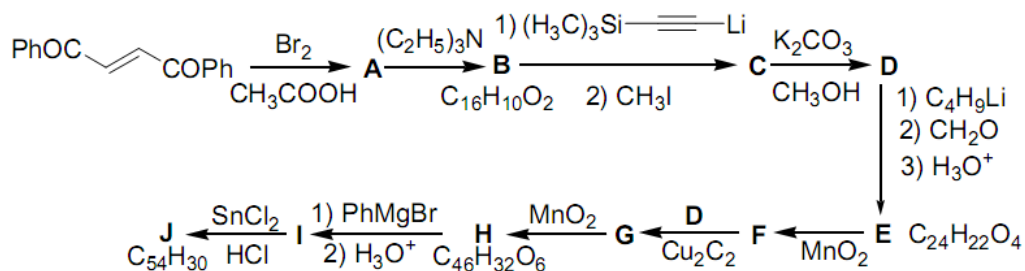
5. Pour la solution de $[Mg^{2+}] = 0,10$ M et $[C_5H_5N] = 0,240$ M, quelle doit être concentration $[C_5H_5NH^+]$ pour qu'il n'y ait pas formation du précipité $Mg(OH)_2$?

Problème 12* (Olympiade Internationale de Mendeleïev 2010)

En 1995, le chimiste français Rémi Chauvin a développé la conception théorique de carbo-benzène, qui est un dérivé du benzène obtenu par introduction de liaisons $C_{(sp)}-C_{(sp)}$ entre des liaisons dans la molécule de benzène en conservant la symétrie de la molécule. Ces composés sont intéressants car un système des liaisons conjuguées long peut trouver des applications en optique non-linéaire.

1. Écrire les formes structurales de deux carbo-benzènes ($C_{18}H_6$) isomères en respectant la conservation de symétrie.
2. Combien y-a-t-il de π -électrons dans ces deux molécules ?

En 2008, un nouveau dérivé de carbo-benzène **J** a été obtenu dans l'équipe de Rémi Chauvin (LCC, Toulouse) :



3. Déterminer les structures de **A** à **J**.
4. Combien d'atomes asymétriques contient **H** ? Combien de diastéréoisomères peut-il avoir ?

III - Corrections

Problème 1

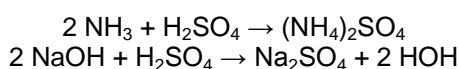
1. En connaissant la masse de CO_2 qui se forme, nous pouvons calculer la masse de carbone :

$$m_C = m_{\text{CO}_2} \cdot \frac{M_C}{M_{\text{CO}_2}} = 3,52 \cdot \frac{12}{44} = 0,96 \text{ g}$$

De la même façon, on a accès à la masse de soufre :

$$m_S = m_{\text{BaSO}_4} \cdot \frac{M_S}{M_{\text{BaSO}_4}} = 9,32 \cdot \frac{32}{233} = 1,28 \text{ g}$$

Pour trouver la masse d'azote, il faut d'abord calculer la quantité de NH_3 qui se forme :



$$v_{\text{NH}_3} = 2(2M \cdot 0,015 \text{ l} - \frac{1}{2} \cdot 1M \cdot 0,02 \text{ l}) = 0,04 \text{ mol} \quad m_N = v_{\text{NH}_3} \cdot M_N = 0,04 \cdot 14 = 0,56 \text{ g}$$

La masse d'hydrogène se trouve par différence :

$$m_H = 3,0 - m_C - m_N - m_S = 3,0 - 0,96 - 0,56 - 1,28 = 0,2 \text{ g}$$

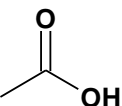
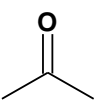
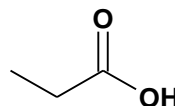
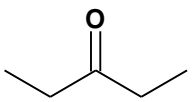
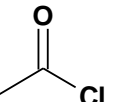
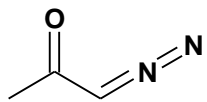
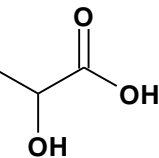
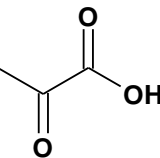
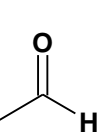
d'où $\omega_C = 32,00 \%$, $\omega_S = 42,67 \%$, $\omega_N = 18,67 \%$, $\omega_H = 6,67 \%$

$$2. n_C : n_H : n_S : n_N = \frac{0,96}{12} : \frac{0,20}{1} : \frac{0,56}{14} : \frac{1,28}{32} = 2 : 5 : 1 : 1$$

La formule empirique est donc $\text{C}_2\text{H}_5\text{SN}$.

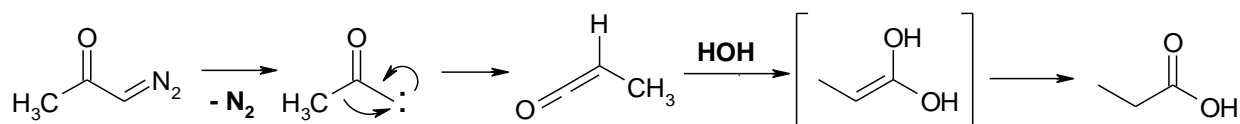
Problème 2

1.

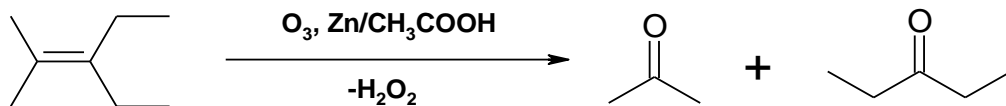
A 	B $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	C 	D 
E $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$	F 	G 	H 
X 	Y 	Z 	

2. $0,5^5 = 1/32$ (à chaque cycle de deux molécules d'acétone, on en a une seule à la fin).

3.



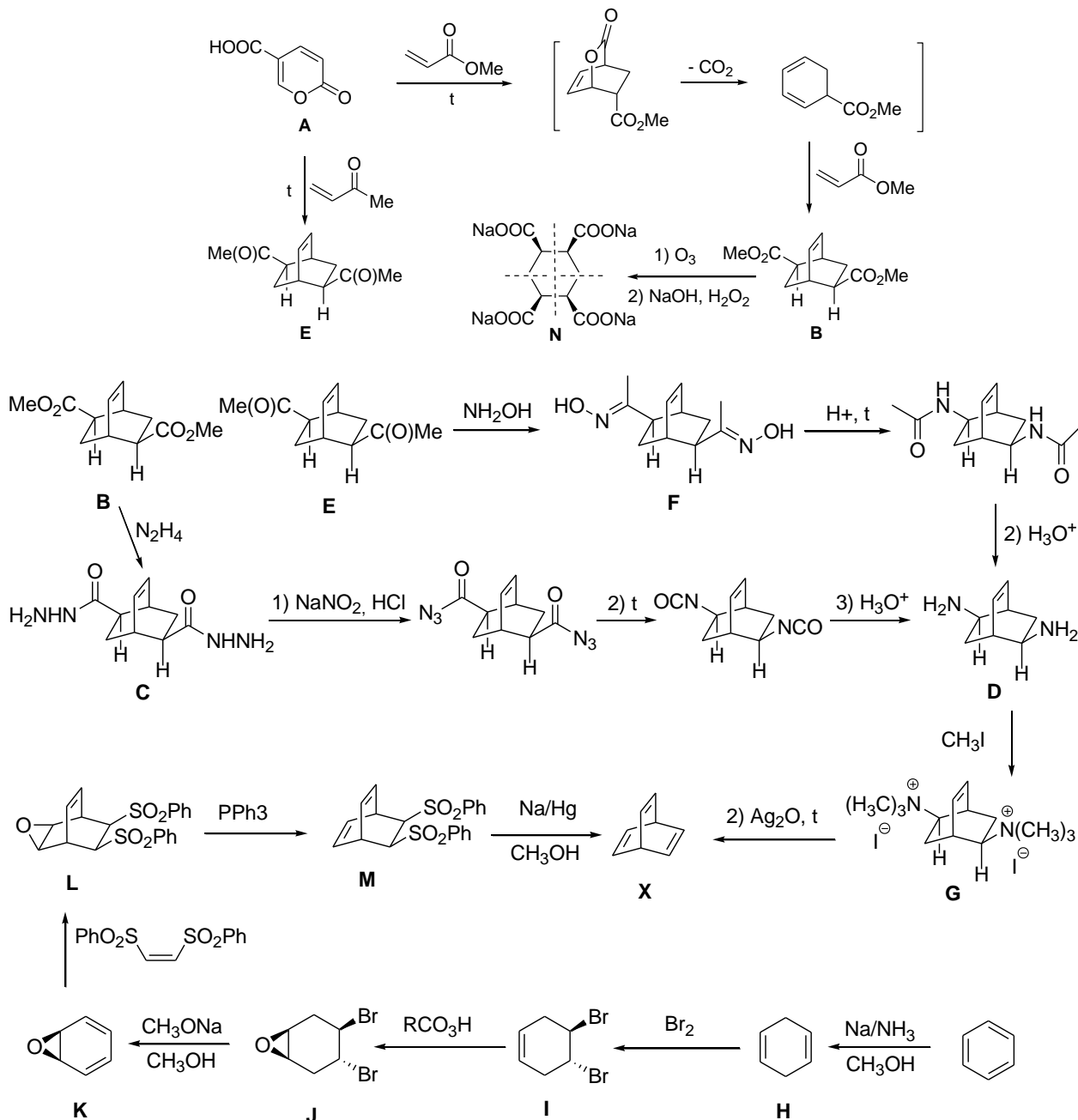
4.



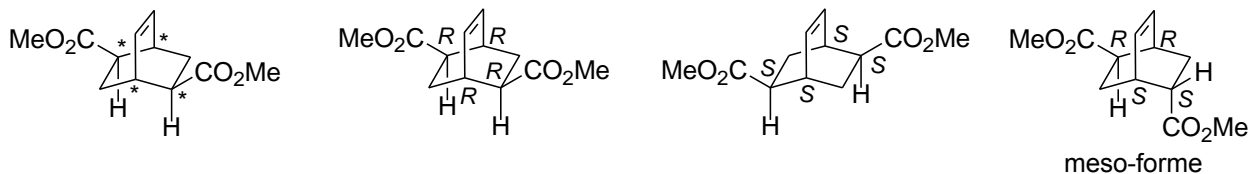
5. Pour l'oxydation des cétones, on peut utiliser des oxydants forts comme $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$. Pour l'oxydation des aldéhydes, il faudrait utiliser des oxydants doux comme $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Pour oxyder l'hydracide ou le cétoacide, on peut utiliser l'oxyde de cuivre(II).

Problème 3

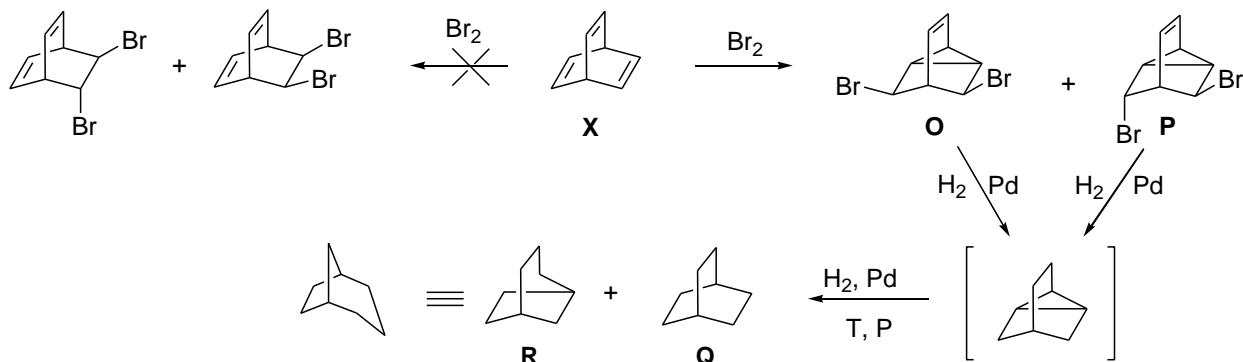
1. Le schéma de synthèse avec des produits inconnus est présenté ci-dessous :



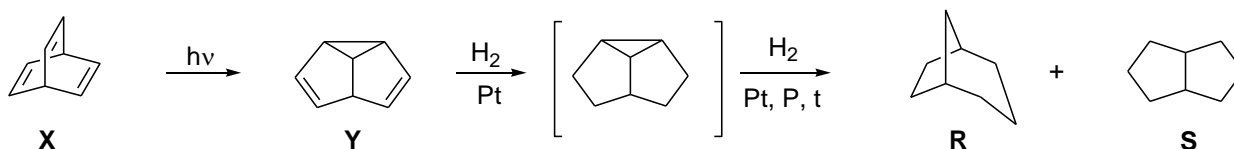
2. La molécule a quatre centres chiraux, mais à la cause de symétrie, il y a trois stéréoisomères au lieu de quatre :



3. Formules structurales de **O** à **R** :



4. Formules structurales de **Y** et **S** :



Problème 4

1. Nous avons une partie de la réaction : $5A + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$

Nous pouvons donc déterminer la quantité de moles de sel **G** dans la solution de 20 mL :

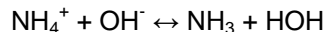
$$v_{KMnO_4} = 0,02 \cdot 0,01275 = 2,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow v_G = 5 \cdot v_{KMnO_4} = 1,275 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M_A = \frac{m}{v} = \frac{2,5 \cdot 20}{1,275 \cdot 10^{-3}} = 392,2 \text{ g/mol}$$

2.

$$1,195 = \frac{y \cdot M(BaSO_4)}{M(A)} \Rightarrow y = 2$$

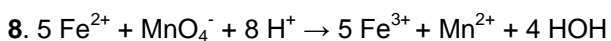
3-5. Le seul cation qui forme un gaz pendant la réaction avec la soude est NH_4^+ (**L**) et le gaz formé est NH_3 :



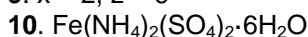
6-7. Le précipité qui se forme a une masse molaire de 89,8 g/mol :

$$M_{pr} = \frac{m_{pr}}{v_{pr}} = \frac{m_{pr}}{v_A} = \frac{0,229}{1/392,2} = 89,8 \text{ g/mol}$$

Comme c'est un hydroxyde, on peut trouver la masse molaire du cation **G** en prenant en compte les hydroxydes $G(OH)$, $G(OH)_2$ etc. Pour $G(OH)_2$, on a $M(G) = 55,8 \text{ g/mol}$, ce qui correspond à Fe. Le précipité est donc $Fe(OH)_2$.



9. $x = 2, z = 6$



11. Pour éviter oxydation de $Fe(OH)_2$.

Problème 5

1. La vitesse d'apparition de $Br_2(aq)$ sera trois fois plus petite que la vitesse de réaction :

$$v_{Br_2} = \frac{v_1}{3} = \frac{5.63 \cdot 10^{-6}}{3} = 1.88 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

2. Si on compare les expériences #1 et #2, le volume de Br^- est deux fois plus grand dans #2 que dans #1. Et le rapport des vitesses de réaction est aussi de deux, donc l'ordre de réaction de Br^- est 1.

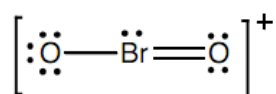
Si on compare les expériences #3 et #2, le volume de BrO_3^- est deux fois plus grand dans #3 que dans #2. Et le rapport des vitesses de réaction est aussi de deux, donc l'ordre de réaction de BrO_3^- est 1.

Si on compare les expériences #2 et #4, le rapport des volumes de H_3O^+ est $1,00/0,700 = 1,4$ et le rapport des vitesses de réaction est $1,09/0,55 = 1,98$. La réaction est donc d'ordre 2 par H_3O^+ ($1,4^2 = 1,96$).

La loi de vitesse est donc : $v = k[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2$

$$\text{et } k = \frac{v}{[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{5.50 \cdot 10^{-6}}{\left(\frac{0.2}{3} \cdot 1.37\right) \left(\frac{0.5}{3} \cdot 7.1 \cdot 10^{-3}\right) \left(\frac{1.6}{3} \cdot 0.573\right)^2} = 2.87 \text{ L}^3 / \text{mol}^3 \cdot \text{s}$$

3. Une des formes de résonance de BrO_2^+ est :



La structure par VSEPR de BrO_2^+ est coudée.

4. Pour choisir l'étape limitante de la réaction, on utilise la loi de vitesse qui a été obtenue dans la partie 2. On voit que cela dépend de $[\text{Br}^-]$, $[\text{BrO}_3^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]^2$.

Nous pouvons déterminer la loi de vitesse pour chacune des étapes proposées en faisant l'hypothèse que cette étape est limitante :

Si la réaction I est limitante, $v = k[\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]$

Si la réaction II est limitante, $v = k[\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2$

Si la réaction III est limitante, $v = k[\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2$

Si la réaction IV est limitante, $v = k[\text{Br}^-][\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2$

Si la réaction V est limitante, $v = k[\text{Br}^-]^2[\text{BrO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2$

La réaction limitante est donc sans ambiguïté la réaction IV.

Problème 6

1. Dans le cristal de NaF, la distance entre les ions Na^+ et F^- est plus petite que dans le cas de KCl. Ainsi, l'énergie réticulaire de NaF est grande et implique donc une température de fusion plus grande.

2. TiCl_3 est un composé plus ionique que TiCl_4 . En général, les composés covalents ont une température de fusion plus petite que celle des composés ioniques.

3. N_2O_3 réagit avec H_2O en formant HONO. Dans cet acide, l'azote qui est assez électronégatif tire des électrons de H de O-H en formant H^+ . Bi_2O_3 réagit avec H_2O en formant $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Bi est beaucoup moins électronégatif que N, et il ne peut pas former H^+ . La dissociation se passe donc en formant des ions OH^- .

4. Le petit cation Li^+ a une densité électronique plus grande que Na^+ et le sel LiCl est donc plus covalent que NaCl. Le solvant $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ est non polaire donc le sel le moins ionique (LiCl) est plus soluble.

Problème 7

1. Réseau cubique centré.

2. Dans le motif cristallin 1 : un cation est entouré par six anions, donc son indice de coordination est égal à 6. Dans le motif cristallin 2 : un cation est entouré par huit anions, donc son indice de coordination est égal à 8.

3. Cation (0 ; 0 ; 0) et anion (0,5 ; 0,5 ; 0,5). Ou vice versa.

Quatre cations (0 ; 0 ; 0), (0,5 ; 0,5 ; 0), (0 ; 0,5 ; 0,5), (0,5 ; 0 ; 0,5) et quatre anions (0,5 ; 0 ; 0), (0 ; 0,5 ; 0), (0 ; 0 ; 0,5), (0,5 ; 0,5 ; 0,5). Ou vice versa.

4. Pour trouver la formule du sel, il faut connaître leur masse molaire relative (M). On peut calculer M en utilisant des transformations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \frac{m}{V} \\ V &= a^3 \\ v &= \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} \Rightarrow m = \frac{N \cdot M}{N_A} \end{aligned} \right\} \rho = \frac{NM}{N_A a^3} \Rightarrow M = \frac{\rho \cdot N_A \cdot a^3}{N}$$

$$M_Y = \frac{2,785 \frac{g}{cm^3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} \cdot (4,65 \cdot 10^{-8} cm)^3}{1} = 168,57 \frac{g}{mol}$$

En utilisant la masse atomique du tableau périodique :

Un fragment du tableau périodique de Mendelèev

IA	
Li ³	lithium 7
Na ¹¹	sodium 23
K ¹⁹	potassium 39
Rb ³⁷	rubidium 85,5
Cs ⁵⁵	césium 133

symbol d'un élément

numéro atomique

Li ³
lithium 7

nomme de l'élément

masse atomique relative

VII A	
F ⁹	fluor 19
Cl ¹⁷	chlore 35,5
Br ³⁵	brome 80
I ⁵³	iode 127
At ⁸⁵	astate [210]



Dimitri Mendelèev
(1834-1907)

on peut former le tableau des masses molaires relatives des sels possibles :

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	26	42	58	104,5	152
Cl	42,5	58,5	74,5	121	168,5
Br	87	103	119	165,5	213
I	134	150	166	212,5	260
At	on ne le compte pas car ses composés ne sont pas stables				

En regardant dans le tableau, on voit qu'il y a une variante possible : CsCl. Donc **Y = CsCl**.

5.

$$M_x = \frac{2,785 \frac{g}{cm^3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} \cdot (4,65 \cdot 10^{-8} cm)^3}{4} = 42,1 \frac{g}{mol}$$

Il y a un sel avec cette masse molaire relative : NaF, donc $\mathbf{X} = \mathbf{NaF}$.

6. Comme l'ion sodium est petit, il n'est pas possible de l'entourer avec huit ions de fluor ; il n'y a de possibilité que pour six ions.

7. On peut voir que $(r^+ + r^-)$ est la moitié de la diagonale du cube, donc :

$$2(r^+ + r^-) = \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = \sqrt{3a^2} \Rightarrow a = \frac{2 \cdot (r^+ + r^-)}{\sqrt{3}} = \frac{2 \cdot 0,329 nm}{\sqrt{3}} = 0,379 nm$$

8. Autant que $a = 2 \cdot r^- \Rightarrow r^- = \frac{a}{2} = \frac{0,379 nm}{2} = 0,190 nm$

9. La densité d'empilement du cristal est égal au rapport du volume des ions sur le volume de l'espace dans lequel ces ions se trouvent. Si on prend l'espace comme motif cristallin élémentaire, son volume est égal a^3 et là, nous avons un cation et un anion, donc :

$$d = \frac{V_{K^+} + V_{An^-}}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(r^+)^3 + \frac{4}{3}\pi(r^-)^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi[(r^+)^3 + (r^-)^3]}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot [(0,328 - 0,190)^3 + (0,190)^3]}{0,379^3}$$

$$= 0,7296$$

10. Le benzène est un solvant non polaire.

$$11. U_c = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,763}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{|1 \cdot (-1)| \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2}{2,325 \cdot 10^{-10}} \cdot \left(1 - \frac{1}{7,26}\right) = 906,5 KJ / mol$$

12. Le terme $\frac{|z^+ \cdot z^-| \cdot e_0^2}{r_0}$ est l'énergie d'attraction entre cation et anion et le terme $\left(1 - \frac{1}{n}\right)$

corrige cette énergie en prenant en compte la répulsion entre des ions de même charge.

Problème 8

1. Pour qu'une réaction soit spontanée, il faut que l'énergie de Gibbs soit négative :

$$\Delta G = -\Delta E \cdot n \cdot F$$

Donc la différence de potentiels doit être positive :

$$\Delta E = E_{ox.} - E_{red} > 0$$

Donc le platine est oxydant :



$$\Delta E = E_{ox.} - E_{red} = 0,68 - 0,521 = 0,159 > 0$$

2. La constante d'équilibre est :

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K = -\Delta E \cdot n \cdot F \Rightarrow \ln K = \frac{\Delta E \cdot n \cdot F}{R \cdot T} = \frac{0,159 \cdot 2 \cdot 96500}{8,31 \cdot 298} = 12,39 \Rightarrow K = 2,4 \cdot 10^5$$

3. On peut calculer le potentiel de cellule en utilisant la loi de Nernst :

$$E = \Delta E - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Cu^+]^2 \cdot [PtCl_4^-] \cdot [Cl^-]^2}{[PtCl_6^-]} = 0,159 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{(10^{-3})^2 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot (10^{-3})^2}{10^{-2}} = 0,592 V$$

Cette réaction est bien spontanée : $\Delta G = -\Delta E \cdot n \cdot F = -0,592 \cdot 2 \cdot 96500 = -114256 J / mol$

4. On peut exprimer la constante d'équilibre par l'enthalpie et l'entropie :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -R \cdot T \cdot \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}$$

L'intégration de cette équation donne l'équation de Vant-Goff :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta H = \frac{R \cdot \ln \frac{K_2}{K_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Prenons deux séries de données du tableau :

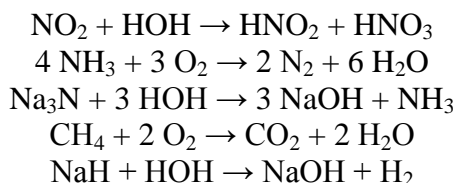
$$\ln \frac{0,548 \cdot 10^5}{4,8 \cdot 10^5} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \Delta H = \frac{8,31 \cdot \ln \frac{0,548 \cdot 10^5}{4,8 \cdot 10^5}}{\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{273} \right)} = -18500 J/mol$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -R \cdot T \cdot \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} + R \cdot \ln K = \frac{-18500}{273} + 8,31 \cdot \ln 4,8 \cdot 10^5 = +40,94 J/mol \cdot \hat{E}$$

5. On utilise la loi de Faraday : $\nu = \frac{q}{n \cdot F} = \frac{772000}{2 \cdot 96500} = 4 mol$

Problème 9



Sur le tapis, il y a trois molécules HOH et deux O₂ qui ne réagissent pas entre eux et font donc parties de chacune des cinq équations.

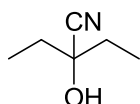
Problème 10

Partie I

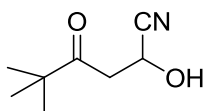
1. H-C≡N⁻ nucléophile.
2. ⁻C≡N linéaire.
3. KCN est plus nucléophile, d'autant que le sel se dissocie dans l'eau.
4. La liaison C-CN est covalente dans les composés organiques et ainsi ne se dissocie pas.

Partie II

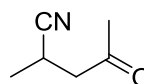
1. Cas A :



Cas B :

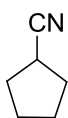


Cas C :

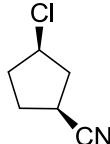


2. En général, les aldéhydes sont plus actives que les cétones dans les réactions avec les nucléophiles, d'autant plus que l'atome de carbone de carbonyle d'aldéhyde est électrophile. De plus, la cétone est encombrée.
3. Non.

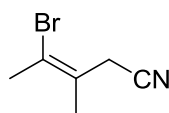
4. Cas D :



Cas E :

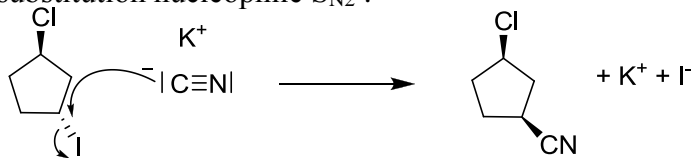


Cas F :



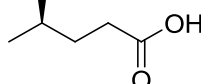
5. Pour E, I est meilleur nucléofuge que Cl⁻ ; Pour F, le meilleur site électrophile est l'atome de C de CH₂-Br, d'autant que la liaison C-Br est moins forte pour C sp³ que pour C sp² qui a des électrons plus proches du noyau (car l'orbitale hybride a le caractère s le plus grand).

6. C'est une substitution nucléophile S_N2 :



7.

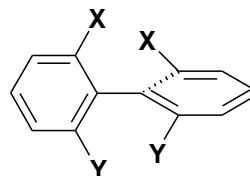
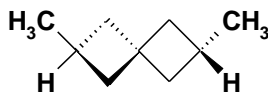
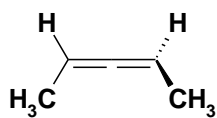
Produit résultant de la S_N de Cl⁻ par CN⁻ :



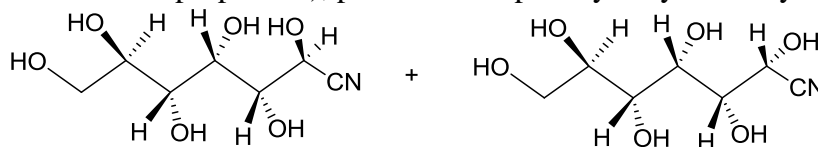
Partie III

1. Il y a 16 stéréoisomères. La configuration de l'atome C3 est S. Oui, le glucose est optiquement actif.

2. Par exemple certains allènes, certains spiranes, les biphényles orthodisubstitué :



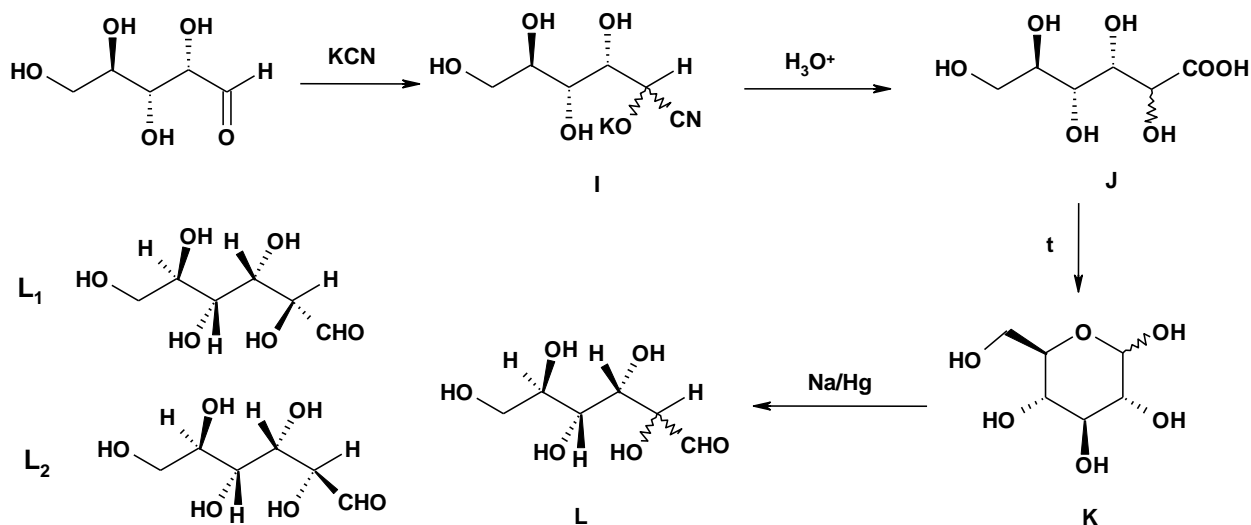
3. L'ion cyanure a réagi avec le glucose, sur la fonction aldéhyde de la forme ouverte du glucose (qui existe toujours, même en faible proportion), pour donner après hydrolyse une cyanhydrine :



4. Il se forme deux diastéréoisomères (deux chemins d'attaque sont probables).

Partie IV

1-4.



Le mécanisme de formation du lactone est le même que celui d'une réaction d'estérification classique. On obtient deux diastéréoisomères : le D-glucose et le D-mannose (L₁ et L₂)

Problème 11

1.

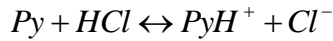
$$K_b = \frac{[PyH^+] \cdot [OH^-]}{[Py]} = \frac{[OH^-]^2}{[Py]} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [Py]} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-9} \cdot 0,240} = 2,07 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \lg[OH^-] = 9,32$$

2.

$$\nu(Py) = C_M \cdot V = 0,240 \cdot 0,02 = 0,0048 \text{ mol}$$

$$\nu(HCl) = C_M \cdot V = 0,120 \cdot 0,02 = 0,0024 \text{ mol}$$



Dans la solution, $[Py] = [PyH^+]$ donc $K_b = [OH^-] = 1,78 \cdot 10^{-9}$ et $pH = 5,25$

3. Au point équivalent, on a 20 mL de Py (0,240 M) et 40 mL de HCl (0,120 M).

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+][Py]}{[PyH^+]} = \frac{[H^+]^2}{[PyH^+]} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot [PyH^+]} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-9}} \cdot 0,08} = 6,7 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = 3,17$$

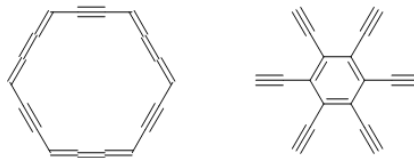
$$4. K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow [Mg^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} = \frac{5,6 \cdot 10^{-12}}{(2,07 \cdot 10^{-5})^2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-12}}{0,1}} = 7,48 \cdot 10^{-6}$$

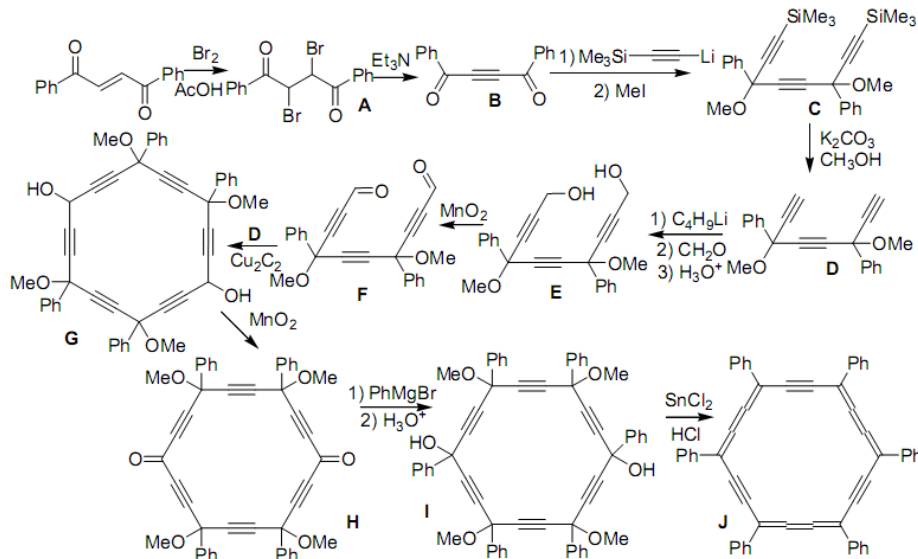
$$5. [PyH^+] = \frac{[Py] \cdot K_b}{[OH^-]} = \frac{[Py] \cdot K_b}{[OH^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-9} \cdot 0,240}{7,48 \cdot 10^{-6}} = 5,7 \cdot 10^{-5}$$

Problème 12

1-2. En gardant la symétrie du benzène, il y a deux moyens d'introduire des liaisons $C_{(sp)}-C_{(sp)}$: entre des liaisons C-C et entre C-H. Au total, il y a 30 liaisons π .



3. Le schéma de synthèse avec les composés inconnus est présenté ci-dessous :



4. La molécule **H** contient quatre atomes asymétriques. Il n'y a que quatre diastéréoisomères de **H** (au lieu de seize).

