

Les Olympiades internationales de chimie, 30 ans déjà... et des médailles chaque année !

Richard-Emmanuel Eastes¹, Julien Lalande², Anne Serani³, professeurs agrégés, Damien Lavergne⁴ doctorant

Summary : 30 years for the International Chemistry Olympiads... and medals every year !

This article describes the participation of France to the International Chemistry Olympiads (IChO) since 1981. This participation concerned not only the competition at an international level, but also the training and the selection of the French delegation. The most interesting parts of the tasks of the last IChO can also be found at the end of the article

Mots clés : Olympiades internationales de chimie, 30^e anniversaire, épreuves internationales.

Key-words : International Chemistry Olympiads, 30th anniversary, international tasks.

Historique

En juillet 1998, à Melbourne (Australie), s'est tenue la 30^e Olympiade internationale de chimie. A l'occasion de la célébration du 30^e anniversaire de cette compétition, il nous a semblé utile de rappeler son historique et les notions importantes qui ont inspiré son développement.

L'idée d'organiser une telle compétition est née en Tchécoslovaquie au printemps 1968. Les Olympiades nationales existaient déjà dans tous les pays du bloc soviétique, et des compétitions étaient organisées à tous les échelons, depuis les écoles jusqu'à la compétition nationale. Des comités nationaux étaient donc bien établis dans chaque pays, et ils furent à la base de la nouvelle compétition internationale. Le ministère de l'Éducation du premier pays hôte, la Tchécoslovaquie, fut chargé de l'organisation de la première Olympiade internationale. Cette organisation permit un démarrage « en douceur », facilité par le fait que les pays participants provenaient tous du même bloc politique. Mais l'existence d'une telle structure empêchait toute invitation d'un pays de l'Ouest.

Ainsi, la 1^{re} Olympiade eut lieu en juin 1968 à Prague, deux pays seulement ayant accepté l'invitation du Comité national tchécoslovaque : la Pologne et la Hongrie. Trois équipes de six étudiants furent réunies pendant quatre jours. A la fin de cette première Olympiade, l'établissement de règles, indispensables pour une telle compétition internationale, fut décidé :

1. Le but de la compétition : une compétition de ce genre doit promouvoir l'amitié et la coopération parmi les élèves,

des contacts plus proches entre les jeunes étudiants scientifiques, et l'échange d'expériences pédagogiques et scientifiques.

2. L'organisateur : le ministère de l'Éducation du pays d'accueil (cette règle n'est plus obligatoire actuellement).

3. La date de la compétition : la fin de l'année scolaire (les Olympiades ont lieu chaque année au début du mois de juillet).

4. Les participants : les élèves du secondaire n'ayant pas de spécialisation en chimie.

5. Les équipes nationales : elles sont constituées des élèves (quatre au maximum par pays) et de personnes accompagnatrices (deux professeurs appelés « mentors »).

6. Les épreuves : elles sont divisées en deux parties, l'une expérimentale et l'autre théorique.

7. La compétition : les OIC sont une compétition individuelle d'élèves, et non une compétition d'équipes (aucun classement par pays n'est établi).

Ces propositions adoptées en juin 1968 servirent à la rédaction des règles officielles, approuvées par le jury international lors de la 3^e OIC. Elles furent complétées et modifiées au cours des Olympiades successives, sans toutefois que l'esprit en soit changé. Ainsi les bases pour l'organisation d'une compétition internationale furent très bien fixées dès l'origine, même si « l'occidentalisation » réelle des Olympiades ne vint que plusieurs années plus tard...

Pour résumer l'évolution des OIC, quatre périodes peuvent être distinguées.

La première période : 1968-1974

La compétition, organisée par le ministère de l'Éducation dans les pays du bloc soviétique, est limitée à ces pays seulement. Neuf pays participent à l'Olympiade de 1974.

¹ Emmanuel.eastes@ens.fr

² jlalande@nordnet.fr

³ Anne.serani@wanadoo.fr

⁴ damien.lavergne@polytechnique.org

La deuxième période : 1975-1982

Les pays de l'Ouest entrent dans la compétition. De nouvelles idées et des efforts pour entrer en contact avec des organisations non gouvernementales sont mis en place. Un secrétariat des OIC est créé à Bratislava. Son rôle de centre d'information sera conservé, mais l'influence des pays de l'Est diminuera avec l'arrivée d'un nombre croissant de pays de l'Ouest. En 1980, pour la première fois, la 12^e OIC est organisée dans un pays de l'Ouest, l'Autriche. La France envoie un observateur et elle participe pour la première fois en Bulgarie, en 1981. Quatorze pays sont alors en compétition.

La troisième période : 1983-1991

Les Olympiades se déroulent désormais alternativement dans un pays de l'Est et à l'extérieur du bloc soviétique. Le séjour dure environ dix jours, avec deux jours de compétition situés à son début. Les sujets des épreuves sont fournis en anglais par le pays organisateur, puis discutés par le jury international (constitué chaque année par l'ensemble des *mentors* de tous les pays participants) et enfin traduits dans la langue maternelle de chaque candidat par leurs *mentors* respectifs. Les copies des élèves sont corrigées à la fois par le jury scientifique du pays organisateur et par les accompagnateurs de chaque délégation.

L'accroissement du nombre de pays participants pose de nouvelles questions. Comment diriger les Olympiades ? Quelles sont les compétences des différents organes des Olympiades (jury international, comité d'organisation du pays hôte, secrétariat) ? Comment apprécier et contrôler le niveau des épreuves pour la compétition ? Est-il en accord avec les connaissances des élèves ?

Lorsque la France accueille la 22^e Olympiade internationale de chimie, du 8 au 17 juillet 1990, 28 équipes sont invitées à Paris.

La quatrième période 1992-2000

L'augmentation du nombre de pays participants est très importante (30 pays et 118 compétiteurs en 1991, 51 pays et 196 compétiteurs en 1999). Parmi les nouveaux états créés après l'éclatement de l'Union soviétique, nombreux ont envoyé des participants et certains « anciens » pays font preuve d'un regain d'intérêt pour les Olympiades. L'adaptation des structures des OIC devient nécessaire et de nouvelles règles sont adoptées. Même si les décisions sont toujours prises par le jury international réuni chaque année lors de l'Olympiade, des groupes de travail sont chargés de préparer des propositions pour l'évolution des OIC. En particulier, le problème du financement de l'organisation d'un tel événement est soulevé de nombreuses fois et le principe d'une participation financière de chaque délégation est adopté.

Sans toutefois remettre en question l'avenir des Olympiades internationales, ce sujet est d'actualité. La situation économique difficile et les différences de soutien financier (le ministère de l'Éducation pour certains pays, une société

savante pour d'autres, des parrainages de l'industrie chimique pour quelques-uns) rendent l'organisation des OIC très difficile, voire impossible sans cette participation financière des pays invités.

Organisation des OIC

Aujourd'hui, les Olympiades se déroulent sur une période de 8 à 10 jours avec le programme suivant :

L'organisation du séjour

Les épreuves se déroulent pendant les premières journées du séjour. Le pays organisateur propose des sujets au jury international, composé des mentors de l'ensemble des délégations. Ces sujets sont modifiés en fonction des suggestions du jury et sont mis au vote (à la majorité simple, une voix par délégation), puis traduits par les mentors dans la langue maternelle des candidats. Le programme de ce jury comporte, en plus des séances de travail pour la discussion des sujets et des barèmes, des réunions concernant l'orientation des règlements et des épreuves des Olympiades à venir.

Le reste du séjour permet ensuite une découverte du pays hôte (approfondie pour les étudiants et plus succincte pour les accompagnateurs). Pour cette raison, cette manifestation est essentiellement une occasion de rencontres et de nouvelles amitiés entre jeunes chimistes passionnés. Chaque délégation est prise en charge dès son arrivée par un étudiant du pays organisateur, qui sert d'interprète et de guide pour toutes les activités quotidiennes. Les enseignants et les étudiants sont séparés dans des lieux différents pendant tout le séjour et ne se retrouvent qu'à la cérémonie de remise des prix.

Les épreuves

Chaque année, l'épreuve théorique est notée sur 60 points. L'épreuve pratique est, elle, notée sur 40 points. Les sujets proposés doivent être en rapport avec les problèmes préparatoires que le pays organisateur fait parvenir à toutes les nations engagées, environ 6 mois avant les épreuves.

Les copies étant corrigées en parallèle par les enseignants de l'équipe et par les membres du comité scientifique du pays d'accueil qui ne maîtrisent pas nécessairement la langue des candidats, des réponses concises (mais justifiées) sont exigées et doivent être consignées sur des feuilles de réponses où la place est limitée. En outre, dans la mesure où les questions portent en général sur des notions qui s'écartent des résultats directs du cours, un minimum de recul est nécessaire. Les mêmes qualités sont déterminantes pour la réussite de l'épreuve pratique, où le candidat doit lui-même gérer son temps, décider du nombre de dosages nécessaires, juger de l'attitude à adopter en termes d'efficacité : il y a souvent des compromis à réaliser.

A titre d'exemple en 1999, l'épreuve théorique durait 5 heures, comportait 6 problèmes et abordait les différents domaines de la chimie : chimie des solutions, thermodyna-

mique de la dimérisation de l'acide éthanoïque, spectrophotométrie, structure de complexes inorganiques, chimie organique et analyse d'un oligopeptide. L'épreuve pratique, de même durée, était divisée en deux parties : cinétique chimique et dosages (iodation de la propanone) et isolement et identification d'une huile essentielle d'origine naturelle (eugénol du clou de girofle).

Les sujets des dernières Olympiades internationales, des épreuves françaises de présélection (épreuves théoriques) et de sélection finale (épreuves pratiques) ainsi que leurs corrigés peuvent être obtenus sur simple demande adressée à l'un des organisateurs français. Vous pouvez également les obtenir en visitant le site Internet www.olympiades-de-chimie.org. Sur les serveurs internet des Olympiades internationales des derniers pays organisateurs (IChO dans un moteur de recherche), vous trouverez les énoncés des épreuves des années précédentes.

Les résultats de la délégation française

Indiquons simplement qu'ils sont tout à fait satisfaisants. Ainsi le bilan de l'année 1998 (30^e Olympiade, Melbourne) se solda par trois médailles (une d'argent, deux de bronze) et un « certificat de mérite », décerné par le jury au candidat non médaillé qui obtient la note maximale à un des exercices. En 1999 (31^e Olympiade, Bangkok), tous les candidats français ont obtenu une médaille (trois d'argent, une de bronze), ce qui constitue notre meilleur résultat depuis 1992.

La préparation aux Olympiades internationales en France

Les objectifs

Les objectifs généraux de la compétition sont définis par les règles internationales :

« Les Olympiades internationales de chimie constituent une compétition pour les étudiants de l'enseignement secondaire, et ont pour but d'encourager les contacts internationaux en chimie. Elles doivent stimuler l'activité d'étudiants intéressés par la chimie à l'aide d'exercices nécessitant des solutions créatives. La compétition des OIC aide à améliorer les relations amicales entre les jeunes gens de différents pays ; elle encourage la coopération et la bonne entente internationale ».

Cependant, cette compétition est en connexion directe avec l'enseignement de la chimie et elle stimule les professeurs de chimie de la même façon, comme cela a été rappelé dès 1984 :

« Les organisateurs des Olympiades internationales de chimie dans les années à venir doivent adopter le point de vue que les Olympiades internationales de chimie, en tant que partie prenante du système éducatif de nombreux pays, doivent encourager l'éducation générale pré-universitaire. Elles ne doivent pas être transformées en un quelconque entraînement spécifique ou une activité équivalente ».

Il est important de rappeler que, plus que l'obtention de médailles, l'objectif principal de la préparation française aux Olympiades internationales est de fournir à un maximum d'élèves de première année des classes préparatoires attirés par la chimie (essentiellement PCSI et TPC, mais aussi BCPST et MPSI), une solide formation complémentaire à leur programme scolaire. Les séances de travail, présentées sous un angle original et attrayant, ont pour but d'attiser leur vocation pour cette matière, tout en leur assurant l'apprentissage de connaissances très utiles en deuxième année de classes préparatoires. Pour beaucoup, la possession d'une « matière forte » constitue alors un réconfort moral extrêmement important, au cours d'une année souvent riche en incertitudes et parfois en déceptions. De fait, la préparation générale semble porter ses fruits et inciter les jeunes étudiants à s'orienter vers la chimie, puisque généralement bon nombre d'étudiants du magistère de chimie de l'École Normale Supérieure et d'élèves chimistes de troisième année à l'École polytechnique, anciens élèves des classes préparatoires, ont un jour participé aux Olympiades internationales de chimie.

Les étapes de la préparation

La préparation s'adresse aux élèves de première année des classes préparatoires scientifiques, de toutes filières et se déroule en trois temps.

Une première période est constituée de 6 à 12 séances de travail de 2 à 4 heures chacune, selon la disponibilité des enseignants et des élèves. Leur contenu est imposé par un programme spécifique, basé comme nous l'avons indiqué sur les notions présentées dans les problèmes préparatoires proposés par le pays organisateur, communes ou complémentaires du programme de chimie des classes préparatoires de première année. Ces séances sont l'occasion d'échanges privilégiés entre étudiants et enseignants dans une atmosphère souvent très décontractée et tous peuvent à la fois approfondir leur connaissances et faire le point sur des thèmes qu'ils n'auraient pas parfaitement compris en classe. En outre, afin de ne pas faire double emploi avec les cours de première année de classes préparatoires, il est demandé aux enseignants assurant la préparation de ne pas consacrer plus du tiers du temps aux rappels de cours dans les domaines déjà traités par le professeur de première année. Les deux tiers restants sont employés à l'introduction des notions nouvelles, par le biais de la résolution des exercices extraits du recueil préparatoire, dont le mode de raisonnement suggéré est souvent très différent de celui auquel les élèves sont habitués ! Ces cours démarrent à la mi-décembre ou début janvier dans chaque centre régional de préparation.

Une épreuve théorique nationale organisée début mai permet de présélectionner 18 candidats, parmi une centaine de participants aux séances régionales de préparation. Cette épreuve est, bien entendu, ouverte à tous et nous encourageons son organisation dans les villes qui ne disposent pas de centre de préparation. Le sujet est fourni par le comité national de coordination et la durée de l'épreuve est de 4 heures. En général, tous les centres sont représentés par au moins un candidat.

Dans un deuxième temps, vers le début du mois de juin, les 18 présélectionnés sont rassemblés pour un stage pratique à Paris et sont en général logés à l'École polytechnique. A l'issue d'une semaine de travaux pratiques intensifs, une épreuve pratique permet de déterminer les quatre candidats qui constitueront l'équipe finale. Ce séjour, comprenant des travaux pratiques et des visites de grands organismes privés et publics qui pratiquent la chimie, est l'occasion pour les élèves de se retrouver en petit comité et de pratiquer intensivement la chimie dans une ambiance de saine compétition. Une telle semaine à la fin d'une année longue et difficile semble être appréciée unanimement, et ce malgré un programme chargé.

Troisième temps : quelques jours avant le départ pour le pays hôte de la compétition, quatre journées de révisions intensives « à la carte » sont assurées par les organisateurs au département de chimie de l'École Normale Supérieure.

Le bilan de la préparation de 1998 et 1999 et les perspectives pour 2000

La préparation a fonctionné en 1997/98 avec 9 centres : Bayonne, Bordeaux, Caen, Grenoble, Lille, Lyon, Nancy, Nantes et Paris. En 1998/99, la préparation n'a pu être assurée ni à Bayonne, ni à Caen et Nancy. En revanche, nous avons enregistré l'ouverture des centres de Tours et de Rouen. Des contacts ont été pris pour l'ouverture de nouveaux centres à Valenciennes, Valence (1999/2000) et Reims (2000/2001).

Notons que, cette année, l'un des élèves du centre de Tours a fait partie des 4 étudiants sélectionnés dans la délégation française. Nous souhaitons vivement encourager ce genre de démarche, afin d'ouvrir en province le maximum de centres, même de petite taille. En effet, compte tenu de l'intérêt de la formation assurée à l'occasion des cours complémentaires et de la richesse de l'expérience personnelle offerte à tous les candidats sélectionnés, il est important que le maximum d'élèves puissent participer ; cependant, pour maintenir les mêmes conditions de travail que les années précédentes, nous exigerons cette année encore un minimum de cinq élèves par centre.

La prochaine Olympiade aura lieu au Danemark, à Copenhague, du 2 au 10 juillet 2000. L'organisation des centres régionaux pour nos candidats français s'est mise en place début janvier 2000.

Il n'est bien entendu pas trop tard pour s'engager dans la compétition pour les futures OIC et les documents d'information qui seraient nécessaires à des collègues souhaitant organiser une préparation dans leur lycée peuvent être obtenus sur demande à l'un des responsables nationaux.

Nous espérons qu'un grand nombre d'élèves de classes préparatoires de toutes filières scientifiques, intéressés par la chimie, viendront s'investir dans la préparation de la 33^e Olympiade. La perspective d'une semaine de compétition amicale et de découverte culturelle au milieu d'étudiants et étudiantes du monde entier est certainement motivante pour tous les jeunes scientifiques en herbe.

Remerciements

La participation française aux Olympiades internationales de chimie est intégralement prise en charge par le ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie. De plus, plusieurs grands organismes publics ou privés apportent une contribution active à cette manifestation, pour la formation de base des élèves et, à l'occasion de visites et conférences, pour un premier contact avec les métiers de la chimie.

Les remerciements de la délégation française vont ainsi à l'Union des Industries Chimiques (UIC), au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), à l'École nationale de chimie, physique et biologie de Paris (ENCPB), à l'École Normale Supérieure, à l'École polytechnique, au lycée Louis-Le-Grand (Paris) et au centre de recherche Pernod-Ricard de Créteil.

La coordination des centres régionaux de préparation, ainsi qu'une grande part de la formation complémentaire dispensée aux élèves pour leur permettre d'atteindre le niveau d'une compétition internationale ont été assurées par des professeurs de classes préparatoires, à qui nous devons les très bons résultats obtenus ces dernières années : Serge Alexandre (lycée Poincaré, Nancy), Roger Chambefort et Stéphane Rédoglia (lycée André Argouges, Grenoble), Catherine Genestoux et Béatrice Camélio (lycée Clémenceau, Nantes), Richard-Emmanuel Eastes (École Normale Supérieure, Paris), Claude Lapeyre et Valérie Hornaert (lycée Montaigne, Bordeaux), Gérard Dupuis (lycée Faidherbe, Lille), Marie-Blanche Mauhourat (lycée René Cassin, Bayonne), Françoise Sériot et Jean-Marc Pamiès (lycée du Parc, Lyon), Didier Cauchy (lycée Descartes, Tours), Dominique Loeuillet (lycée Corneille, Rouen) et François Macquaire (Caen).

Au niveau national, les coordinations pédagogique et administrative ont été assurées par Anne Serani et Julien Lalande, professeurs agrégés respectivement à l'université Pierre et Marie Curie et au lycée Condorcet de Paris, et par Damien Lavergne, ancien élève de l'École polytechnique, doctorant à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. L'organisation de la semaine intensive à Paris a été prise en charge par Julien Lalande, Damien Lavergne, Anne Serani et Richard-Emmanuel Eastes. Depuis septembre 1999, Bernd Schöllhorn, maître de conférences au Département de chimie de l'École Normale Supérieure, remplace Anne Serani au sein de ce comité de coordination. De même, Mathieu Bernard, élève de l'École polytechnique, ancien lauréat des Olympiades internationales, succède à Damien Lavergne.

Des **informations complémentaires** peuvent être envoyées aux personnes qui en feront la demande à l'adresse suivante :

Comité national de coordination des Olympiades internationales de chimie, Département de chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.
Téléphone : 01.44.32.32.63. (B. Schöllhorn et R.-E. Eastes)
03.20.51.03.41 (J. Lalande)
01.69.33.50.07 (Mathieu Bernard)
Télécopie : 01.44.32.34.65.

Les épreuves de l'Olympiade de Bangkok (1999)

Les **meilleurs extraits** des épreuves pratique et théorique de la 31^e Olympiade figurent ci-après. Les **problèmes écartés** peuvent être trouvés sur le serveur des OIC françaises : www.olympiades-de-chimie.org

Épreuve pratique

A tout moment dans le laboratoire, vous devez porter vos lunettes de sécurité (ou vos propres lunettes, si elles sont approuvées), et utiliser la poire à pipeter qui vous est fournie pour tout pipetage. Vous ne recevrez qu'**un seul avertissement** de la part du superviseur de laboratoire si vous retirez vos lunettes ou si vous pipetez avec la bouche.

Une seconde infraction à ces règles sera considérée comme étant une faute majeure, incompatible avec la poursuite de tout travail expérimental. Vous serez alors expulsé(e) du laboratoire et recevrez la note zéro pour l'ensemble de l'examen pratique.

N'hésitez pas à contacter un démonstrateur pour toute question concernant la sécurité dans le laboratoire.

- Veuillez lire attentivement chaque épreuve expérimentale et **prendre connaissance de l'agencement des feuilles réponses** avant de commencer votre travail expérimental.

- Inscrivez votre nom et votre code d'étudiant (apparaissant à votre station de travail) sur chaque feuille réponse.

- Vous disposez de 5 heures pour compléter les épreuves expérimentales et inscrire vos résultats sur vos feuilles réponses. A certaines étapes, la signature d'un démonstrateur est requise avant de continuer votre travail expérimental. Vous devez arrêter votre travail aussitôt que la commande **stop** est donnée. Si vous mettez plus de 3 minutes avant d'arrêter définitivement votre travail, cela entraînera l'annulation de l'épreuve en cours et vous obtiendrez la note zéro pour cette épreuve.

- Tous les résultats doivent être inscrits dans les zones appropriées sur les feuilles réponses. Tout ce qui sera inscrit à l'extérieur de ces zones ne sera pas évalué. N'inscrivez rien au verso de vos feuilles réponses. Si vous avez besoin de feuilles de brouillon ou de nouvelles feuilles réponses, faites-en la demande auprès du superviseur de laboratoire.

- Quand vous avez terminé l'examen, vous devez placer toutes vos feuilles dans l'enveloppe qui vous est fournie. Vous devez ensuite sceller cette enveloppe et la rendre à votre démonstrateur avec votre signature. Seuls les documents placés dans l'enveloppe seront évalués.

- Ne quittez pas la salle d'examen avant d'avoir été invité à le faire. Un reçu vous sera remis en échange de votre enveloppe scellée.

- N'utilisez que le stylo et la calculatrice qui vous ont été fournis.

- N'utilisez que de l'eau distillée et jetez vos produits chimiques ou vos autres déchets dans les récipients à déchets appropriés (étiquetés « waste »).

- Le nombre de chiffres significatifs apparaissant dans les réponses numériques doit être conforme aux règles d'éva-

luation des erreurs expérimentales. Des points de pénalité seront enlevés *pour tout calcul erroné* même si vos compétences techniques sont sans erreur.

- Cet examen pratique comprend 2 enveloppes. La première contient 9 pages pour le texte des épreuves I & II et 8 pages de feuilles réponses. La seconde enveloppe contient 2 pages de feuilles réponses et 2 pages de spectres.

- De nouveaux produits chimiques ou de nouvelles pièces de verrerie peuvent être obtenues si nécessaire. Toutefois, 1 point de pénalité sera retranché pour chaque demande.

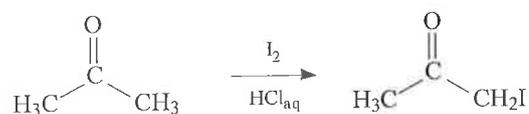
- La version officielle en anglais de l'épreuve pratique peut être consultée sur demande.

Ne commencez pas l'expérience 2 avant d'avoir terminé l'expérience 1. La partie pratique de l'expérience 1 peut être réalisée en 1 h 30 environ (l'exploitation des résultats n'est pas comprise dans ce délai).

Expérience 1 : Étude cinétique de la réaction en catalyse acide entre l'acétone (propanone) et le diiode en solution aqueuse

Introduction

La réaction entre l'acétone et le diiode en solution aqueuse est catalysée par les ions H^+ .



Dans cette expérience, la cinétique de la réaction d'iodation est mesurée pour déterminer l'équation de vitesse de la réaction. L'équation de vitesse de disparition de $I_2(\text{aq})$ est du type :

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [I_2]^y [H^+]^z$$

pour laquelle les ions H^+ jouent le rôle de catalyseur.

Afin de déterminer la constante de vitesse k et les ordres de réaction x , y et z , la vitesse initiale de réaction est mesurée :

$$\text{vitesse initiale} : k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0^x [I_2]_0^y [H^+]_0^z$$

dans laquelle le symbole $[]_0$ représente la concentration initiale en acétone, I_2 ou H^+ .

Si les vitesses initiales sont mesurées pour différentes concentrations initiales en réactifs, l'ordre de réaction correspondant à chacun des réactifs pourra être déterminé.

La vitesse initiale est obtenue en mesurant la diminution de la concentration en $I_2(\text{aq})$ après une durée de réaction limitée (7,0 minutes pour cette expérience). La réaction est arrêtée après 7,0 minutes par addition d'une solution aqueuse d'acétate de sodium. Les ions acétate réagissent immédiatement avec les ions H^+ pour produire de l'acide acétique et donc réduire la concentration en ions H^+ . La réaction est ainsi fortement ralentie, le catalyseur ayant disparu.

Néanmoins, la réaction n'est pas complètement arrêtée, c'est pourquoi il est nécessaire **de réaliser le titrage immédiat après l'addition de la solution d'acétate de sodium.**

Le diiode $I_2(aq)$ restant est dosé par titrage au thiosulfate de sodium, $Na_2S_2O_3$. Un peu avant le terme du titrage, on ajoute un peu d'empois d'amidon et on poursuit le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue.

Équipement

- | | |
|--|---|
| 1. Erlenmeyer avec bouchon rodé 250 mL | 5 |
| 2. Erlenmeyer 125 mL | 3 |
| 3. Burette 25,00 mL | 1 |
| 4. Pipette 5,00 mL | 4 |
| 5. Pipette 10,00 mL | 3 |
| 6. Poire à pipeter avec adaptateur | 1 |
| 7. Bécher 100 mL | 1 |
| 8. Bécher 50 mL | 3 |
| 9. Bécher 250 mL (étiqueté : « waste disposal ») | 1 |
| 10. Éprouvette graduée 10 mL | 1 |
| 11. Pissette 500 mL | 1 |
| 12. Chronomètre | 1 |
| 13. Stylo | 1 |
| 14. Étiquettes | 1 |

Produits chimiques

- | | |
|---|--------|
| 1. Solution aqueuse de diiode dans du KI (aq) à 0,4 mol/L (étiquetée « aqueous iodine ») | 80 mL |
| 2. Solution de HCl(aq) à 0,100 mol/L (étiquetée « 0.100 M HCl ») | 50 mL |
| 3. Solution de $CH_3COONa(aq)$ à 0,50 mol/L (étiquetée « 0.50 M aq. CH_3COONa ») | 80 mL |
| 4. Solution étalon de $Na_2S_2O_3(aq)$ à 0,02xxx mol/L (étiquetée « 0.02xxx M $Na_2S_2O_3(aq)$ solution » (la concentration exacte de cette solution sera donnée au début de l'épreuve I) | 200 mL |
| 5. Solution aqueuse d'acétone (50 % par volume), étiquetée « aqueous acetone » (masse volumique de l'acétone pure : 0,787 g/mL, Masse molaire = 58,08 g/mol) | 50 mL |
| 6. Empois d'amidon (étiqueté « starch ») | 7 mL |

Mode d'emploi du chronomètre

- A = bouton « mode » en bas, à droite
 B = bouton marche arrêt (Start/Stop) en haut, à droite
 C = bouton de remise à zéro (Split/Reset) en haut, à gauche

Le mode est déjà réglé. **Ne touchez pas au bouton A.**

- Vérifiez que l'affichage est 0.0000. Dans le cas contraire, appelez le démonstrateur.
- Pour démarrer, appuyez sur **B**.
- Pour arrêter, appuyez sur **B**.
- Pour remettre à zéro, appuyez sur **C**.

Mode opératoire

A. Étalonnage de la solution de diiode

- Pipetez 5,00 mL de solution aqueuse de diiode (étiquetée « aqueous iodine ») dans un erlenmeyer propre de 125 mL.

- Ajoutez 10 mL d'eau distillée, mesurés à l'aide d'une éprouvette graduée.

- Titrez le diiode avec la solution étalon de thiosulfate de sodium de concentration 0,02xxx mol/L jusqu'à ce que la couleur de la solution soit jaune clair.

- Ajoutez 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon (étiqueté « starch ») et continuez le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue.

- Notez sur la feuille de résultats les valeurs des volumes initial et final dans la burette et la valeur de la chute de burette (volume délivré).

- Recommencez le titrage autant de fois que nécessaire (étapes 1 à 5).

- Inscrivez sur la feuille de résultats la valeur retenue pour le calcul.

- Calculez la valeur de la concentration en diiode.

B. Étude cinétique de la réaction acido-catalysée entre l'acétone (propanone) et le diiode en solution aqueuse

- Étiquetez comme suit les erlens bouchés : erlenmeyers I, II, III et IV.

- Dans l'erenmeyer correspondant, introduisez les volumes suivants d'eau distillée, d'acide chlorhydrique 0,100 mol/L (étiqueté « 0.100 M hydrochloric acid ») et de solution de propanone à 50 % (étiquetée « 50 % acetone ») :

Bouchez chaque erlenmeyer immédiatement après l'introduction de ces solutions.

erlenmeyer n°	Volume (mL)		
	eau	0.100 M HCl	50 % acetone
I	5,00	5,00	5,00
II	0,0	5,00	5,00
III	0,0	5,00	10,00
IV	0,0	10,00	5,00

- Introduisez 10 mL de solution d'acétate de sodium 0,50 mol/L (étiqueté « 0.50 M aq. CH_3COONa ») dans l'éprouvette graduée.

- Réglez l'affichage du chronomètre sur 0.0000.

- Pipetez **5,00 mL** de solution de diiode (étiquetée « aqueous iodine ») dans l'erenmeyer n° I. **Démarrez le chronomètre dès que vous avez ajouté la première goutte de solution de diiode.**

- Bouchez l'erenmeyer et agitez-le continûment en le tournant.

- Juste avant 7,0 min, enlevez le bouchon. A **7,0 min**, versez immédiatement dans l'erenmeyer les 10 mL de solution d'acétate de sodium (mesurés à l'étape 3). **Agitez.**

- Titrez immédiatement le diiode résiduel par la solution étalon de thiosulfate de sodium.

- Notez le volume de solution de thiosulfate.

- Répétez la procédure précédente (étapes 3 à 9) pour les erlenmeyers II, III et IV mais introduisez à l'étape 5 la solution de diiode comme suit :

Erlenmeyer II : 10,00 mL de solution de I_2

Erlenmeyer III : 5,00 mL de solution de I_2

Erlenmeyer IV : 5,00 mL de solution de I_2

Calculs

B-1. Calculez les valeurs des concentrations initiales (en mol/L) de diiode, d'acétone et d'HCl dans les erlenmeyers I à IV, en admettant que les volumes soient additifs.

B-2. Calculez les valeurs des concentrations en diiode (en mol/L) restant à 7,0 minutes dans les erlenmeyers I à IV.

B-3. Calculez les valeurs de la vitesse initiale dans les erlenmeyers I à IV (en mol.L⁻¹.s⁻¹).

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\text{Vitesse} = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [I_2]^y [H^+]^z$$

B-4. Calculez les valeurs des ordres partiels de réaction x , y et z à partir des valeurs des vitesses initiales et des concentrations initiales en acétone, diiode et HCl. Les valeurs de x , y et z doivent être arrondies au nombre entier le plus proche et inscrites sur la feuille de résultats. Écrivez l'équation de vitesse (ou loi de vitesse).

B-5. Calculez la valeur de la constante de vitesse, k , pour les erlenmeyers I à IV avec l'unité appropriée.

B-6. Donnez la valeur moyenne de la constante de vitesse.

Expérience 2 : Isolation et identification d'une huile essentielle d'origine naturelle

Dans cette expérience, vous devrez réaliser une hydrodistillation de la substance naturelle fournie (ou entraînement à la vapeur simplifié) pour en isoler l'huile essentielle, composant majoritaire appelé (**S**), puis déterminer les structures de ce dernier et d'un produit inconnu (**Y**) (étiqueté « unknown Y »), issu de transformations chimiques de (**S**).

Pour déterminer ces structures, vous devrez identifier tout groupement fonctionnel présent dans ces composés. Pour cela, vous réaliserez des analyses organiques qualitatives à l'aide des réactifs dont vous disposez. Les spectres RMN de ces deux composés vous seront donnés uniquement après réalisation complète des tests et détermination complète des groupements fonctionnels.

Produits chimiques fournis

- Échantillon (1 g dans le pilulier (*vial*) étiqueté « Sample »)
- Composé inconnu **Y** (dans un pilulier (*vial*) étiqueté « Unknown **Y** »)
- Na₂SO₄ anhydre (dans un pilulier en plastique étiqueté « Anhydrous Na₂SO₄ »)
- Dichlorométhane
- Solution de nitrate d'ammonium et de cérium(IV) (étiqueté « Ceric ammonium nitrate solution »)
- 2,4-Dinitrophénylhydrazine (étiqueté « 2,4-DNP »)
- Solution aqueuse de NH₃ à 2 %
- Solution aqueuse de AgNO₃ à 5 %
- Solution aqueuse de HCl à 5 %
- Solution aqueuse de NaOH à 5 %
- Solution aqueuse de NaHCO₃ à 5 %
- Solution éthanolique de FeCl₃ à 1 % (étiquetée « 1 % FeCl₃ in EtOH »)

- Solution aqueuse de KMnO₄ à 0,2 %. Cette solution se décolore en présence de groupements fonctionnels facilement oxydables

Acétone pour lavage (étiqueté « Acetone (for washing) »)

Équipement et verrerie

- | | |
|---|-------------|
| 1. Kit de microchimie | 1 valisette |
| 2. Ballon à fond rond de 25 mL | 1 |
| 3. Plaque chauffante-agitateur magnétique/
support-statif/pinces | 1 ensemble |
| 4. Bain de sable | 1 |
| 5. Bécher (250 mL) | 1 |
| 6. Tube à essai | 16 |
| 7. Support pour tubes à essais | 1 |
| 8. Pipette Pasteur | 8 |
| 9. Petite poire à pipette Pasteur | 1 |
| 10. Microspatule | 1 |
| 11. Tuyaux en caoutchouc (1 m) | 2 |
| 12. Thermomètre | 2 |
| 13. Repose-ballon (valet) en bois | 2 |
| 14. Un paquet de papier essuie-tout | 1 |
| 15. Sachet avec un peu de coton/
morceau de papier | 1 ensemble |
| 16. Gants de protection en coton | 1 paire |
| 17. Flacon
(pour récupérer le dichlorométhane) | 1 |
| 18. Bâtonnet en bois | 1 |
| 19. Glace (dans un bac dans chaque laboratoire) | |

Mode opératoire

Appareillage

Assemblez l'appareil à distiller (comme indiqué sur le schéma « diagram I » en annexe) en utilisant le ballon à fond rond de 25 mL pour la distillation et le ballon à fond rond de 10 mL pour récupérer le distillat. **Branchez le chauffage du bain de sable et réglez la température sur environ 150 °C avant de passer à l'étape suivante.**

Hydrodistillation (ou entraînement à la vapeur simplifié)

Mélangez l'échantillon broyé de 1 g avec 15 mL d'eau dans le ballon à fond rond de 25 mL. Laissez l'échantillon s'imprégner d'eau pendant environ 10 minutes avant de commencer la distillation. N'oubliez pas d'introduire un barreau magnétique et de mettre en œuvre l'agitation, ni de brancher la circulation d'eau dans le réfrigérant. Chauffez le mélange afin d'obtenir une vitesse de distillation soutenue (la température du bain de sable ne doit pas être inférieure à 170 °C). Vous devez récupérer **au moins 5 mL** de distillat. Éteindre la plaque chauffante quand la distillation est terminée. Démontez l'appareil de distillation et rincez le réfrigérant avec de l'acétone. **Assurez-vous que le réfrigérant est bien sec avant de l'utiliser pour l'étape suivante.**

Q.1. Faites contrôler votre **distillat** par le démonstrateur et demandez-lui de signer votre feuille de réponse avant de passer à l'étape suivante.

Extraction de l'huile essentielle

Transférez le distillat dans le tube à centrifugation de 15 mL fermé par un bouchon en caoutchouc et ajoutez 1 mL de dichlorométhane pour réaliser l'extraction du distillat. Bouchez soigneusement le tube et agitez vigoureusement. Laissez refroidir dans la glace le temps que les deux phases se séparent.

A l'aide d'une pipette Pasteur, transférez la phase organique dans un tube à essai de 10 mL. Répétez à deux reprises cette extraction avec à chaque fois 1 mL de dichlorométhane frais. Réunissez ces deux extraits avec le premier.

Séchage

Séchez la phase organique en ajoutant du Na_2SO_4 anhydre et attendez 10 minutes en agitant de temps en temps.

Évaporation

A travers une pipette Pasteur propre, dans laquelle vous aurez introduit un bout de coton sec, transférez la phase organique dans un pilulier conique de 5 mL. Utilisez environ 1 mL de dichlorométhane frais pour laver le Na_2SO_4 et transférez-le dans le pilulier à travers la même pipette Pasteur. Veillez à ne pas transférer du Na_2SO_4 dans le pilulier. Utilisez la tête de distillation « Hickman » et le réfrigérant **sec** (cf. « diagram 2 » en annexe) pour distiller le dichlorométhane de la solution jusqu'à réduction du volume à 1 mL. Retirez de la tête de distillation « Hickman » le dichlorométhane distillé avec une pipette Pasteur ou la seringue et le mettre dans le flacon étiqueté « recovered dichloromethane ». Conservez le résidu pour l'analyse des groupements fonctionnels.

Analyse des groupes fonctionnels

Réalisez l'analyse des groupes fonctionnels sur la solution résiduelle (1 mL) en utilisant les réactifs appropriés de votre poste de travail. Note : le dichlorométhane est non miscible à l'eau.

Réactif de Tollens

Dans un petit tube à essais, introduisez une goutte de solution aqueuse à 5 % de nitrate d'argent (étiquetée « 5 % aq. AgNO_3 ») puis une goutte de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 5 % (étiquetée « 5 % aq. NaOH »). Un précipité marron apparaît. Ajoutez alors de l'ammoniaque à 2 % (étiquetée « 2 % aq. NH_3 ») jusqu'à dissolution du précipité. La solution est alors prête pour le test.

Q.2. Inscrivez vos résultats sur la feuille de résultats et indiquez le(s) groupe(s) fonctionnel(s) présent(s).

Détermination de la structure de l'huile essentielle (S)

La réaction de l'huile essentielle (S) avec CH_3I en présence de K_2CO_3 donne le composé X ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$). L'oxydation de X donne comme produit principal une substance inconnue Y ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$) et CO_2 .

Q.3. Identifiez les groupes fonctionnels de la substance inconnue Y (fournie dans un flacon conique (vial) en utilisant les réactifs à votre disposition. Inscrivez vos résultats sur la feuille de résultats. Indiquez le(s) groupe(s) fonctionnel(s) présent(s).

Présentez votre exemplaire de la **feuille de résultats, épreuve pratique II, partie I**, de l'analyse des groupes fonctionnels avec votre signature (**exemplaire du démonstrateur**) et demandez les spectres RMN et la partie II des feuilles de résultats de l'épreuve pratique II. Les spectres de RMN ^1H vous seront communiqués uniquement lorsque l'analyse fonctionnelle sera achevée.

Q.4. Dessinez la structure de l'huile essentielle (S) qui a été obtenue par distillation à partir de l'échantillon. Attribuez chaque signal à chaque proton en désignant sur la structure chaque proton par le numéro du pic correspondant.

Q.5. Dessinez les structures du composé X et de la substance inconnue Y. Comme à la question Q4, attribuez chaque signal à chaque proton en désignant sur la structure chaque proton par le numéro du pic correspondant.

Épreuve théorique

- Écrivez votre nom et votre code étudiant (noté sur votre table d'examen) dans le coin supérieur de toutes les feuilles de réponse.

- Vous avez 5 heures pour répondre à toutes les questions et pour noter vos résultats sur les feuilles de réponses. Vous devez arrêter votre travail immédiatement après le signal de fin d'examen. Vous devez arrêter votre travail aussitôt que la commande **STOP** est donnée. Si vous mettez plus de 3 minutes avant d'arrêter définitivement votre travail, cela entraînera l'annulation de l'épreuve en cours et vous obtiendrez la note zéro pour cette épreuve.

- Tous les résultats doivent être inscrits dans les zones appropriées sur les feuilles réponses. Tout ce qui sera inscrit à l'extérieur de ces zones ne sera pas évalué. N'inscrivez rien au verso de vos feuilles réponses. Si vous avez besoin de feuilles de brouillon ou de nouvelles feuilles réponses, faites-en la demande auprès du superviseur.

- Quand vous avez terminé l'examen, vous devez placer toutes vos feuilles dans l'enveloppe qui vous est fournie. Vous devez ensuite sceller cette enveloppe et seuls les documents placés dans l'enveloppe seront évalués.

- Ne quittez pas la salle d'examen avant d'avoir été invité à le faire. Un reçu vous sera remis en échange de votre enveloppe scellée.

- N'utilisez que le stylo et la calculatrice qui vous ont été fournis.

- Cet examen comporte 12 pages d'énoncés et 19 pages de réponses.

- La version anglaise officielle de l'épreuve peut être consultée sur demande.

Problème 1

Un composé Q, de masse molaire $122,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Partie A.

Les enthalpies standard de formation de $\text{CO}_2(\text{g})$ et de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ à $25,00 \text{ }^\circ\text{C}$ sont respectivement de $-393,51$ et $-285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La constante des gaz parfaits R est égale à $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Masses atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H = 1,0 C = 12,0 O = 16,0

Dans une bombe calorimétrique contenant $710,0 \text{ g}$ d'eau à $25,000 \text{ }^\circ\text{C}$, on effectue la combustion de $0,6000 \text{ g}$ du solide Q en présence d'un excès de dioxygène gazeux. A la fin de la réaction, la température observée est de $27,250 \text{ }^\circ\text{C}$ et il s'est formé $1,5144 \text{ g}$ de $\text{CO}_2(\text{g})$ et $0,2656 \text{ g}$ de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

1-1. Déterminez la formule moléculaire de Q et écrivez l'équation bilan correspondant à la combustion de Q en indiquant les états physiques des réactifs et des produits.

1-2. Sachant que la capacité thermique massique de l'eau est de $4,184 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et que l'énergie interne standard de la réaction ($\Delta_r U^\circ$) vaut $-3079 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculez la capacité thermique du calorimètre seul (sans l'eau).

1-3. Calculez l'enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$) de Q.

Partie B.

Q est soluble dans le benzène et dans l'eau. Le tableau ci-dessous indique comment il se partage entre le benzène et l'eau, à $6 \text{ }^\circ\text{C}$. C_B et C_W sont les concentrations à l'équilibre des différentes formes du composé Q, respectivement dans le benzène et l'eau.

On admettra que Q ne forme qu'une seule espèce en phase benzénique, quelles que soient la température et la concentration.

Concentration (mol L^{-1})	
C_B	C_W
0,0118	0,00281
0,0478	0,00566
0,0981	0,00812
0,156	0,0102

1-4. On suppose que Q existe sous forme de monomère dans l'eau. Déterminer par le calcul si Q est un monomère ou un dimère dans le benzène.

Pour une solution idéale, l'abaissement de la température de fusion est donné par la relation :

$$T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^* = \frac{R(T_{\text{fus}})^2 \cdot X_s}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}$$

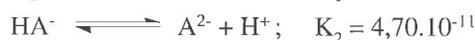
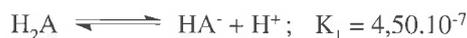
T_{fus}^* est la température de fusion de la solution ; T_{fus} est la température de fusion du solvant pur et vaut $5,40 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le benzène, sous 1 atm ; $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ est l'enthalpie standard de fusion du solvant et vaut $9,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le benzène. X_s est la fraction molaire du soluté. La masse molaire du benzène est $78,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1-5. Calculez la température de fusion (T_{fus}^*) d'une solution de $0,244 \text{ g}$ de Q dans $5,85 \text{ g}$ de benzène, sous 1 atm.

Problème 2

Partie A

Un diacide, H_2A , se dissocie selon les équations suivantes :



On dispose d'un échantillon de $20,00 \text{ mL}$ d'une solution contenant un mélange de Na_2A et de NaHA . On la titre à l'aide d'une solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) de concentration égale à $0,300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et on suit l'évolution du pH avec un pH-mètre à électrode de verre. Voici deux points de cette courbe de titrage.

Volume d'acide chlorhydrique ajouté (mL)	pH
1,00	10,33
10,00	8,34

2-1. Quelle espèce réagit en premier lors de l'addition de $1,00 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique ?

Quel sera le produit de cette réaction ?

2-2. Quelle est la quantité, exprimée en mmol, du produit formé en 2-1 ?

2-3. Écrivez l'équation bilan de l'équilibre principal qui se produit lors de l'interaction du produit formé en 2-1 avec le solvant.

2-4. Quelles sont les quantités (exprimées en mmole) de Na_2A et de NaHA dans la solution initiale ?

2-5. Calculez le volume total d'acide chlorhydrique nécessaire pour atteindre la seconde équivalence.

Partie B

Les solutions I, II et III suivantes contiennent un indicateur de pH (HIn) et d'autres substances, comme indiqué dans le tableau ci-dessous. L'absorbance de ces différentes solutions, mesurée à 400 nm et dans des cuves identiques, est également reportée dans ce tableau :

	Solution I	Solution II	Solution III
Concentration totale en indicateur HIn	$1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Autres réactifs	HCl $1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	NaOH $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{COOH } 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Absorbance à 400 nm	0,000	0,300	?

Le K_a de CH_3COOH est $1,75 \cdot 10^{-5}$; celui de l'indicateur de pH HIn (K_{In}) est $4,19 \cdot 10^{-4}$.

2-6. Calculez l'absorbance de la solution III à 400 nm .

2-7. On mélange des volumes égaux des solutions II et III. Mis à part H_2O , H^+ et OH^- , quelles sont les espèces chimiques présentes dans ce mélange ?

2-8. Quelle est l'absorbance à 400 nm de la solution formée en 2-7 ?

2-9. Quelle est la transmittance à 400 nm de la solution formée en 2-7 ?

Problème 4

On se propose de synthétiser le ligand **L** qui peut former des complexes avec beaucoup de métaux de transition. Pour ce faire, on chauffe un mélange de bipyridine, d'acide acétique glacial et de peroxyde d'hydrogène à 70-80 °C pendant 3 heures. Le produit final, **L**, cristallise sous forme d'aiguilles et a une masse molaire de 188 g.mol⁻¹. Une réaction analogue effectuée avec la pyridine donne :



Les complexes de **L** avec Fe et Cr ont comme formules FeL_m(ClO₄)_n.3H₂O (**A**) et CrL_xCl_y(ClO₄)_z.H₂O (**B**). Leurs analyses élémentaires et leurs propriétés physiques sont données dans les tableaux 4a et 4b. La relation entre la couleur et la longueur d'onde est donnée au tableau 4c.

Tableau 4a - Analyses élémentaires.

Complexe	Analyses élémentaires, % massique				
	Fe	C	H	Cl	N
A	5,740	37,030	3,090	10,940	8,640
B	8,440	38,930	2,920	17,250	9,080

Données supplémentaires à utiliser :

Numéro (nombre) atomique : Cr = 24 Fe = 26

Masse atomique (g.mol⁻¹) :

H = 1 C = 12 N = 14 O = 16

Cl = 35,45 Cr = 52 Fe = 55,8

Tableau 4b - Propriétés physiques.

Complexe	Moment magnétique μ / magnéton de Bohr (M.B.)	Couleur
A	6,13	Jaune
B	non mesuré	Violet

Tableau 4c - Relation entre longueur d'onde et couleur.

Longueur d'onde (nm) et couleur absorbée	Couleur complémentaire
400 (violet)	Jaune vert
450 (bleu)	Jaune
490 (bleu vert)	Orangé
500 (vert)	Rouge
570 (jaune vert)	Violet
580 (jaune)	Bleu
600 (orangé)	Bleu vert
650 (rouge)	Vert

4-1. Écrivez la formule moléculaire (brute) de **L**.

4-2. Si **L** est un ligand chélatant bidentate, dessinez la structure de la bipyridine utilisée. Dessinez aussi la structure de **L**.

4-3. Le ligand **L** est-il chargé ? Quelle est sa charge nette ?

4-4. Dessinez la structure d'une molécule de **L** liée à un ion métallique (M).

4-5. A partir des données figurant au tableau 4a, déterminez la formule empirique de **A**. Quelles sont les valeurs de

m et de n dans FeL_m(ClO₄)_n.3H₂O ? Écrivez la formule complète de **A** en utilisant les règles IUPAC habituelles. Quelle est le rapport entre les nombres de cations et d'anions quand on dissout **A** dans l'eau ?

4-6. Quel est le nombre d'oxydation de Fe dans **A** ? Combien y a-t-il d'électrons d dans l'ion Fe du complexe ? Dessinez les configurations « spin fort » et « spin faible » possibles pour ce complexe. Quelle configuration, « spin fort » ou « spin faible », est réellement observée pour ce complexe ? Quel est le meilleur argument en faveur de votre réponse ?

4-7. A partir du tableau 4c, estimez la valeur de λ_{max} de **A** (exprimée en nm).

4-8. Une analyse détaillée montre que **B** contient l'ion Cr³⁺. Calculez le moment paramagnétique de ce composé en vous basant uniquement sur les valeurs de spin.

4-9. Le composé **B** est un électrolyte de type 1:1. Déterminez la formule empirique de **B** et les valeurs de x, y et z dans CrL_xCl_y(ClO₄)_z.H₂O.

Problème 5

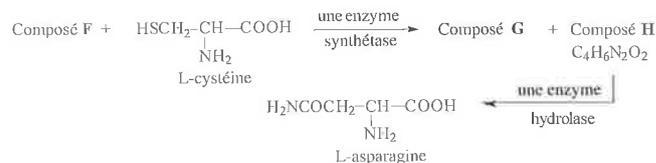
Le glycoside **A** (C₂₀H₂₇NO₁₁), présent dans les graines de *Rosaceae*, réagit négativement au test à la liqueur de Fehling. L'hydrolyse enzymatique de **A** conduit à (-)-**B** (C₈H₇NO) et à **C** (C₁₂H₂₂O₁₁) ; mais l'hydrolyse acide complète conduit à (+)-**D** (C₆H₁₂O₆) et à (-)-**E** (C₈H₈O₃) comme seuls produits organiques :

C possède une liaison β-glycosidique et réagit positivement au test à la liqueur de Fehling. La méthylation de **C** par CH₃I/Ag₂O conduit à C₂₀H₃₈O₁₁ qui, après hydrolyse acide, conduit au 2,3,4-tri-O-méthyl-D-glucopyranose et au 2,3,4,6-tétra-O-méthyl-D-glucopyranose.

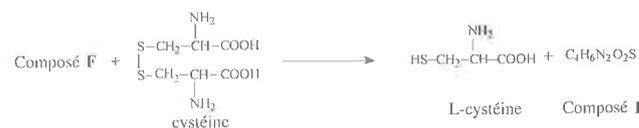
(±)-**B** peut être préparé à partir du benzaldéhyde par action de NaHSO₃ suivie de celle de NaCN. L'hydrolyse acide de (±)-**B** conduit à (±)-**E** (C₈H₈O₃).

5-1. Dessinez en projection de Haworth les structures des composés **A** à **D** avec la stéréochimie appropriée, excepté pour **B**.

Il a été prouvé que le glycoside **A** est toxique, probablement à cause du composé **F** généré par hydrolyse de **A**. Le processus d'élimination du composé **F** dans les plantes pourrait être le suivant (la stéréochimie n'est pas représentée) :



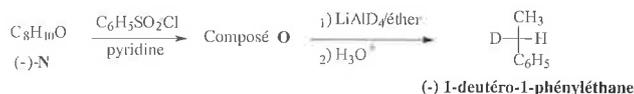
Chez l'être humain, on pense que de petites quantités du composé **F** sont éliminées par une réaction directe avec la cystine pour conduire à la L-cystéine et au composé **I** (C₄H₆N₂O₂S), excrété dans l'urine (la stéréochimie n'est pas représentée) :



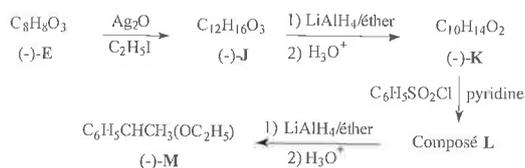
Le composé **I** ne présente pas d'absorption infrarouge à 2 150-2 250 cm⁻¹ mais une bande à 1 640 cm⁻¹, en plus des bandes du groupe carboxyle.

5-2. Écrivez les formules brutes des composés **F** et **G** et représentez les formules développées des composés **H** et **I** (le *tableau 5.1* peut être utile à l'identification de la structure) en spécifiant la stéréochimie de **H**.

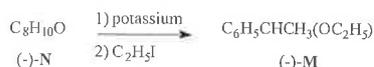
Le (-) **1-deutéro-1-phényléthane** (C₆H₅CHDCH₃) peut être préparé sous forme optiquement active et la valeur de son pouvoir rotatoire spécifique [α]_D est relativement grande.



La stéréochimie du (-) **1-deutéro-1-phényléthane** est corrélée à celle de (-)-**E** par les réactions suivantes :



Le composé (-)-**M** peut également être obtenu à partir de **N** comme suit :



5-3. Déduisez-en la configuration absolue de (-)-**E** et la structure de chacun des intermédiaires **J** à **O**. Précisez le cas échéant la configuration absolue (*R* ou *S*), comme indiqué sur la feuille de réponses.

5-4. Précisez le mécanisme impliqué dans la conversion de **O** en **1-deutéro-1-phényléthane**.

Tableau 5.1 - Bandes caractéristiques d'absorption infrarouge.

Vibration d'élongation	Région (cm ⁻¹)	Vibration d'élongation	Région (cm ⁻¹)
C-H (alcane)	2850-2960	O-H (alcool libre)	3400-3600
C-H (alcène)	3020-3100	O-H (alcool lié par liaison H)	3300-3500
C=C	1650-1670	O-H (acide carboxylique)	2500-3100
C-H (alcyne)	3300	C-O	1030-1150
C≡C	2100-2260	N-H, NH ₂	3310-3550
C-H (aromatiques)	3030	C-N	1030, 1230
C=C (aromatiques)	1500-1600	C=N	1600-1700
C-H (aldéhyde)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

Problème 6

Le peptide **A** a une masse molaire de 1 007 g/mol. Son hydrolyse acide totale donne les acides aminés suivants en quantité équimolaire : Asp, Cystine, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro et Tyr (voir *tableau 6.1*). L'oxydation de **A** par HCO₂OH conduit à une molécule unique **B** qui porte deux résidus d'acide cystéique **Cya** (qui est un dérivé de la cystéine où le groupe thiol est oxydé en acide sulfonique).

6-1. Combien de groupes acide sulfonique sont formés par oxydation d'un pont disulfure ?

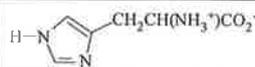
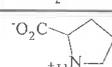
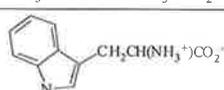
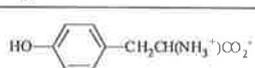
L'hydrolyse partielle de **B** donne plusieurs di- et tripeptides (**B1-B6**). La séquence des acides aminés dans chaque produit d'hydrolyse est déterminée de la manière suivante.

L'acide aminé *N*-terminal d'un peptide est identifié en traitant celui-ci par le 2,4-dinitrofluorobenzène (DNFB), ce qui conduit à un DNP-peptide. Celui-ci est totalement hydrolysé en milieu acide et conduit à un DNP-aminoacide qui peut être facilement identifié par comparaison avec les DNP-aminoacides de référence.

6-2. Par traitement par le DNFB suivi d'une hydrolyse acide, **B1** conduit au DNP-Asp. Ceci suggère que pour **B1** l'acide aminé *N*-terminal est l'acide aspartique. Dessinez la structure **complète** de DNP-Asp tel qu'il existe à son point isoélectrique (aucune stéréochimie n'est requise).

Par ailleurs, l'acide aminé *C*-terminal d'un peptide quelconque est identifié en chauffant celui-ci à 100 °C en présence d'hydrazine. Cette opération entraîne la coupure de

Tableau 6.1 - Formules au point isoélectrique et symboles des acides aminés usuels.

Nom	Formule	Symbole à trois lettres
Alanine	CH ₃ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Ala
Arginine	H ₂ NC(=NH)NH(CH ₂) ₃ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Arg
Asparagine	H ₂ NCOCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Asn
Acide aspartique	HO ₂ CCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Asp
Cystéine	HSCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Cys
Cystine	[O ₂ CCH(NH ₃ ⁺)CH ₂ S-] ₂	-
Acide glutamique	HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Glu
Glutamine	H ₂ NCOCH ₂ CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Gln
Glycine	⁺ H ₃ NCH ₂ CO ₂ ⁻	Gly
Histidine		His
Isoleucine	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Ile
Leucine	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Leu
Lysine	H ₂ N(CH ₂) ₄ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Lys
Méthionine	CH ₃ SCH ₂ CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Met
Phénylalanine	PhCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Phe
Proline		Pro
Sérine	HOCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Ser
Thréonine	CH ₃ CH(OH)CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Thr
Tryptophane		Trp
Tyrosine		Tyr
Valine	(CH ₃) ₂ CHCH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Val

toutes ses liaisons peptidiques et convertit en hydrazides d'acide aminé tous ses aminoacides, sauf son acide aminé C-terminal qui conserve son groupe carboxyle intact.

De cette manière, les deux acides aminés *N*- et *C*-terminaux des peptides B1 à B6 sont identifiés et leurs séquences complètes sont indiquées ci-dessous :

- | | |
|------------|----------------|
| B1 Asp-Cya | B4 Ile-Glu |
| B2 Cya-Tyr | B5 Cya-Pro-Leu |
| B3 Leu-Gly | B6 Tyr-Ile-Glu |

L'hydrolyse de **B** par une enzyme de *Bacillus subtilis* conduit à B7-B9 qui ont les compositions suivantes :

- B7 Gly-NH₂ (glycinamide)
 B8 Cya, Glu, Ile, Tyr
 B9 Asp, Cya, Leu, Pro

6-3. Écrivez la séquence du peptide B8 sachant que son traitement par le DNFB suivi d'une hydrolyse acide conduit à DNP-Cya.

6-4. Sachant que les acides *N*- et *C*-terminaux de B9 sont respectivement Asp et Leu, écrivez la séquence de B9.

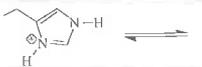
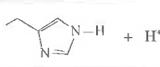
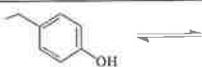
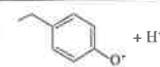
6-5. En utilisant les abréviations du *tableau 6.1*, dessinez la structure complète de **A** faisant apparaître la position du pont disulfure.

Cependant, la masse molaire calculée pour **A** sur la base de la séquence précédente est supérieure de deux unités de masse molaire à la valeur expérimentale. Une analyse approfondie du mélange issu de l'hydrolyse acide totale de **A** permet de détecter la présence de 3 équivalents molaires d'ammoniac, en plus des acides aminés détectés précédemment.

6.6. Suggérez une nouvelle structure pour **A** et encerclez tous le(s) site(s) sur cette structure susceptibles de constituer une source d'ammoniac.

6.7. En utilisant les informations du *tableau 6.2*, calculez le point isoélectrique de **A**.

Tableau 6.2 - pK_a de quelques groupes fonctionnels importants dans les acides aminés.

Groupes	Équilibre	pK _a
Acide carboxylique terminal	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2 + \text{H}^+$	3,1
Acide carboxylique latéral de Asp ou Glu	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2 + \text{H}^+$	4,4
Chaîne latérale de His	 \rightleftharpoons  + H ⁺	6,5
Amine terminale	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	8,0
Chaîne latérale de Cys	$-\text{SH} \rightleftharpoons -\text{S}^- + \text{H}^+$	8,5
Chaîne latérale de Tyr	 \rightleftharpoons  + H ⁺	10,0
Amine latérale de Lys	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	10,0
Chaîne latérale de Arg	$-\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH}_2^+ \rightleftharpoons -\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH} + \text{H}^+$	12,0

Les lauréats (1996-1999) des Olympiades internationales de chimie et leurs accompagnateurs



28^e OIC, Moscou (Russie), 1996. De gauche à droite : Julien Cazorla, Thomas Leclerc, David Diano, Anne Serani, notre guide russe, Corinne Astruc, un représentant officiel, Vincent Cesar, Emmanuel Eastes.



29^e OIC, Montréal (Canada), 1997. De gauche à droite : notre guide canadienne, Aude Bouly, Damien Lavergne, Régis Caspar, Emmanuel Eastes, Timothée Toury, Matthieu Bernard.



30^e OIC, Melbourne (Australie), 1998. De gauche à droite : Damien Lavergne, David Touboul, Delphine Laguerre, Julien Lalande, Loïc Vizios, Augustin Precheur.



31^e OIC, Bangkok (Thaïlande), 1999. De gauche à droite : Julien Lalande, Emmanuel Eastes, Nicolas Agenet, Guillaume Mangin, Agathe Espagne, Damien Lavergne, Romain Vernier.