



34^{ème} Olympiade Internationale de Chimie
Groningen, Mercredi 10 Juillet 2002
Epreuve Théorique

La Chimie et la Qualité de Vie vont de pair

Thème I La chimie du vivant

- I-1 L'oxygène dans votre vie**
- I-2 Le cycle naturel de l'azote**

Thème II La chimie de l'industrie

- II-1 L'inuline, une nouvelle matière première**
- II-2 La production du méthanol**
- II-3 Les aramides, des polymères haute performance**

Thème III La chimie des molécules fonctionnelles dans la nature

- III-1 Les phospholipides dans les membranes**
- III-2 Le glutathion, un mini-peptide essentiel**

Thème IV La chimie de la lumière et l'énergie

- IV-1 Les lampes d'éclairage**
- IV-2 Les rubis rouges**
- IV-3 Les batteries des véhicules électriques**

Nom:

Numéro de l'étudiant:

- Ecrivez votre nom et votre numéro d'étudiant (noté sur votre table) sur toutes les pages de l'examen théorique.
- Vous avez 5 heures pour faire tous les problèmes et reporter vos résultats dans les cases réponses. Vous devez cesser de travailler immédiatement lorsque l'ordre STOP est donné. Un retard de trois minutes conduira à l'annulation de l'exercice en cours qui recevra une note nulle.
- Tous les résultats doivent être écrits dans les bonnes cases réponses. Tout ce qui sera écrit en dehors de ces cases ne sera pas corrigé. N'écrivez rien au dos des feuilles réponses. Si vous avez besoin d'autres feuilles réponses ou de feuilles de remplacement, demandez-les au responsable de l'épreuve.
- Si vous avez besoin d'aller aux toilettes : demandez la permission au responsable.
- Quand vous avez terminé l'examen, vous devez placer tous vos papiers dans l'enveloppe fournie, puis vous devez fermer l'enveloppe. SEULS les papiers placés dans l'enveloppe scellée seront corrigés.
- Vous recevrez un reçu en échange de votre enveloppe scellée. Ne quittez pas la salle d'examen avant qu'on ne vous le dise.
- Utilisez uniquement le stylo et la calculatrice fournis.
- Une copie du tableau périodique des éléments est fournie.
- Cet énoncé possède 31 pages y compris les cases réponses.
- Une version officielle en anglais est disponible sur demande uniquement.

Thème I La chimie du vivant

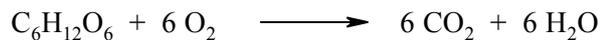
La vie repose sur la chimie. La compréhension et le suivi des processus vitaux sont des préoccupations essentielles en chimie.

Problème I-1 L'oxygène dans votre vie

Total: 6 points

	1	2	3	4	5
Barème	25	25	15	25	10

L'oxygène a une importance vitale pour chacun de nous. L'oxygène pénètre dans le corps par les poumons et est transporté vers les tissus par le sang. Là, il peut fournir de l'énergie par oxydation des sucres :



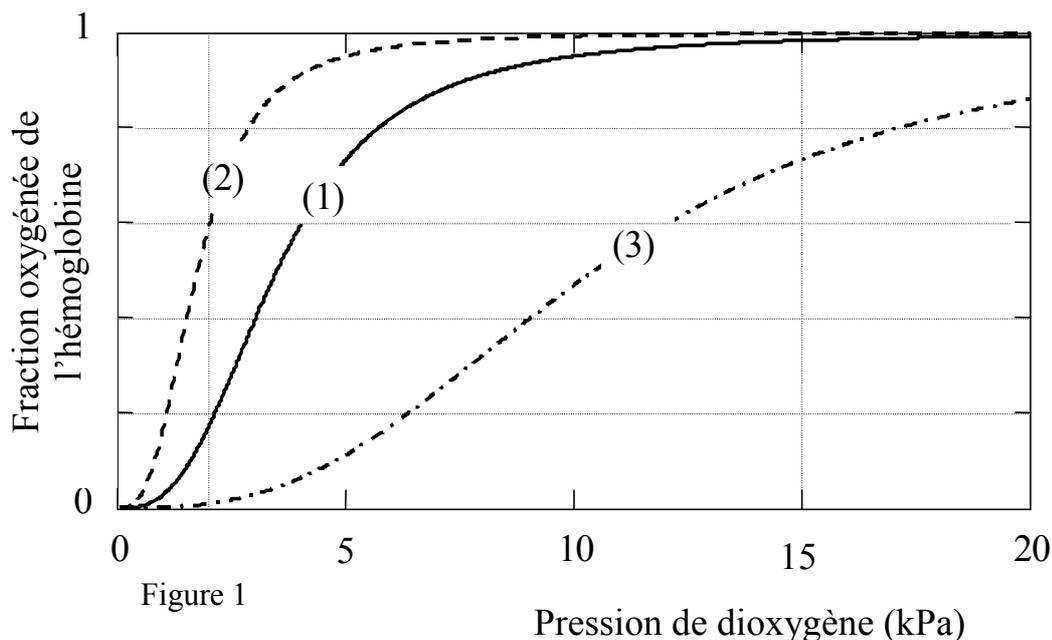
Cette réaction fournit 400 kJ par mole d'oxygène. Le dioxygène transporté par le sang est fixé aux quatre noyaux hèmes (Hm) de la protéine d'hémoglobine (Hb). Un Hm comporte un ion Fe^{2+} attaché aux quatre atomes d'azote du ligand porphyrine²⁻. L'oxygène peut être lié au site de coordination du Fe^{2+} donnant un complexe $\text{Hm}\cdot\text{O}_2$. Le monoxyde de carbone peut être complexé de manière similaire, pour donner un complexe $\text{Hm}\cdot\text{CO}$. Le monoxyde de carbone est un poison parce qu'il se lie plus fortement à Hm que O_2 . La constante d'équilibre K_1 pour la réaction (1):



est 10.000 fois plus grande que la constante d'équilibre K_2 pour la réaction (2):



Chaque molécule de Hb peut transporter quatre molécules de O_2 . Le sang en contact avec O_2 absorbe une fraction de cette quantité, en fonction de la pression de dioxygène, comme le montre la Figure 1 (courbe 1). Les courbes (2) et (3) montrent également cette absorption pour deux types d'hémoglobine déficiente. On les retrouve chez des personnes atteintes de certaines maladies héréditaires.



Nom:

Numéro de l'étudiant:

Données:

La pression en O₂ dans les poumons est de 15 kPa; dans les muscles de 2 kPa.

Le débit maximal du sang à travers le coeur et les poumons est de $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Les globules rouges occupent 40% du volume du sang.

La concentration en Hb à l'intérieur des cellules est de 340 kg m^{-3} .

L'hémoglobine Hb a une masse molaire de 64 kg mol^{-1} .

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$.

I-1-1 En utilisant la relation entre K et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$, calculer la différence entre les valeurs de $\Delta_r G^0$ pour les réactions (1) et (2).

Réponse:

Calcul:

I-1-2 A partir de la Figure 1, estimer quelle quantité de O₂ en moles est apportée aux tissus des muscles lorsqu'une mole de Hb passe des poumons aux muscles. Répéter l'opération pour les trois types de Hb.

Hb type 1:

Hb type 2:

Hb type 3:

I-1-3 La forme particulière en S de la courbe 1 résulte des caractéristiques particulières de la structure de Hb. L'hémoglobine déficiente qui correspond à la courbe 2 n'est pas optimale car :

- La liaison avec O₂ est trop faible.
- La liaison avec O₂ est trop forte.
- La capacité maximale en dioxygène est trop basse.
- La déficience est due à un empoisonnement au monoxyde de carbone.

Nom:

Numéro de l'étudiant:

I-1-4 Calculer combien d'oxygène (en mol s^{-1}) peut être apporté aux tissus par le sang dans le cas d'une Hb normale (1).

Réponse:

Calcul:

I-1-5 Calculer la puissance maximale que le corps peut produire (en considérant qu'il est limité par le transfert d'oxygène).

Réponse:

Calcul:

Nom:

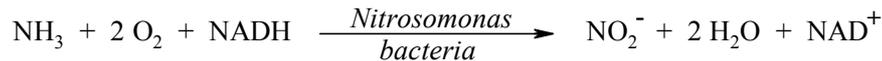
Numéro de l'étudiant:

Problème I-2 Le cycle de l'azote dans la nature

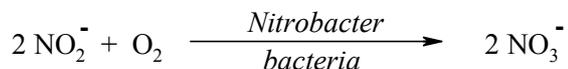
Total: 7 points

	1	2	3	4	5
Barème	15	15	20	25	25

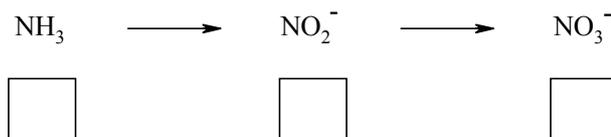
L'ammoniac est une substance toxique pour les animaux marins pour des taux excédant 1 ppm. Les bactéries nitrifiantes jouent un rôle important dans la transformation de NH_3 , d'abord en nitrite, puis en nitrate, forme sous laquelle l'azote est stocké dans le sol.



NADH est l'agent biochimique réducteur du coenzyme nicotinamide dinucléotide (NAD), NAD^+ est la forme oxydée du coenzyme NAD.



I-2-1 Donner les nombres d'oxydation de l'azote de N dans les séries suivantes : (Utiliser les cases sous les composés).



L'analyse spectrophotométrique des nitrites est basée sur une réaction avec un indicateur. L'absorbance du produit coloré obtenu est maximale à $\lambda = 543 \text{ nm}$.

Pour une analyse quantitative, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage donnant l'absorbance maximale pour une longueur d'onde $\lambda = 543 \text{ nm}$ en fonction de la concentration en nitrites dans une série d'échantillons standards.

I-2-2 Les mesures sont effectuées pour une longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale parce que:

- Il n'y a pas d'interférence avec les impuretés
- Il n'y a pas de contribution de la lumière directe
- La mesure s'effectue avec le maximum de précision
- Aucune de ces propositions n'est correcte

Cocher la bonne réponse.

Nom:

Numéro de l'étudiant:

L'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à simple faisceau. Cependant 5 % de la lumière, notée I_s (lumière directe), atteint le détecteur directement (voir Figure 2).

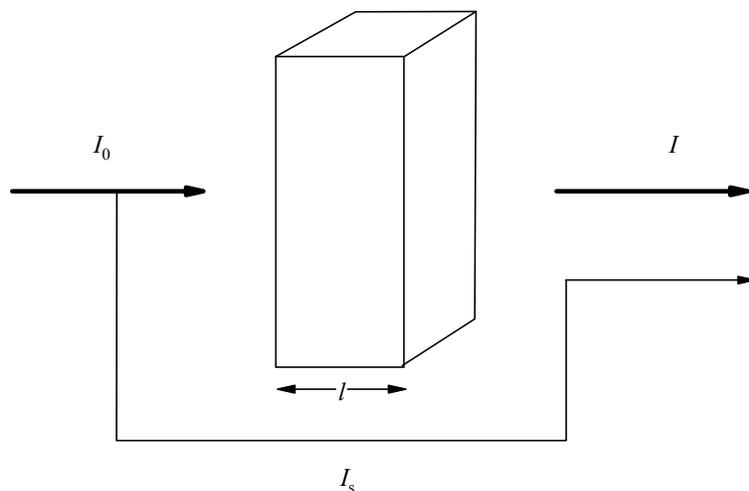


Figure 2

I-2-3 Calculer la valeur de l'absorbance A indiquée par le spectrophotomètre si $\epsilon = 6000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $l = 1 \text{ cm}$ et $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Réponse:

Calcul:

Le tableau suivant donne les valeurs enregistrées pour une détermination des nitrites dans l'eau.

concentration des nitrites (ppm)	absorbance à 543 nm (cellule de 1.000 cm)
Référence (blanc)	0.003 (due aux impuretés du solvant)
0.915	0.167
1.830	0.328

Nom:

Numéro de l'étudiant:

I-2-4 À partir des données ci-dessus et en utilisant les valeurs corrigées pour prendre en compte les impuretés du solvant, déterminer la pente m et l'ordonnée à l'origine b pour la courbe d'étalonnage $A = m c + b$.

Réponse:

Calcul de m :

Calcul de b :

Le tableau ci-dessous donne les résultats de l'analyse répétée 2 fois sur un échantillon d'eau. Les mesures ont été réalisées à une longueur d'onde de 543 nm et dans une cellule de 2.000 cm.

Echantillon d'eau	absorbance
Analyse 1	0.562
Analyse 2	0.554

Pour le calcul de la concentration en nitrites (c en ppm), l'équation est obtenue en utilisant la méthode des moindres carrés. La relation :

$$\text{Absorbance corrigée} = 0.1769 c + 0.0015$$

peut être appliquée en utilisant les mesures dans une cellule de 1.000 cm.

I-2-5 Calculer la concentration moyenne en nitrites en ppm et en $\mu\text{g mL}^{-1}$. Indication : Utiliser la valeur de référence de la question I-2-4.

Réponse:

Calcul:

Nom:

Numéro de l'étudiant:

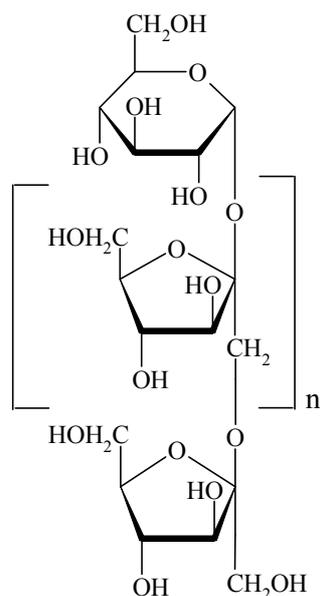
Thème II - Chimie de l'industrie

Quotidiennement nous utilisons de nombreux produits qui ont été synthétisés à l'échelle industrielle. Maîtriser la chimie sous-jacente est un enjeu crucial.

Problème II-1 L'Inuline, un nouveau composé renouvelable

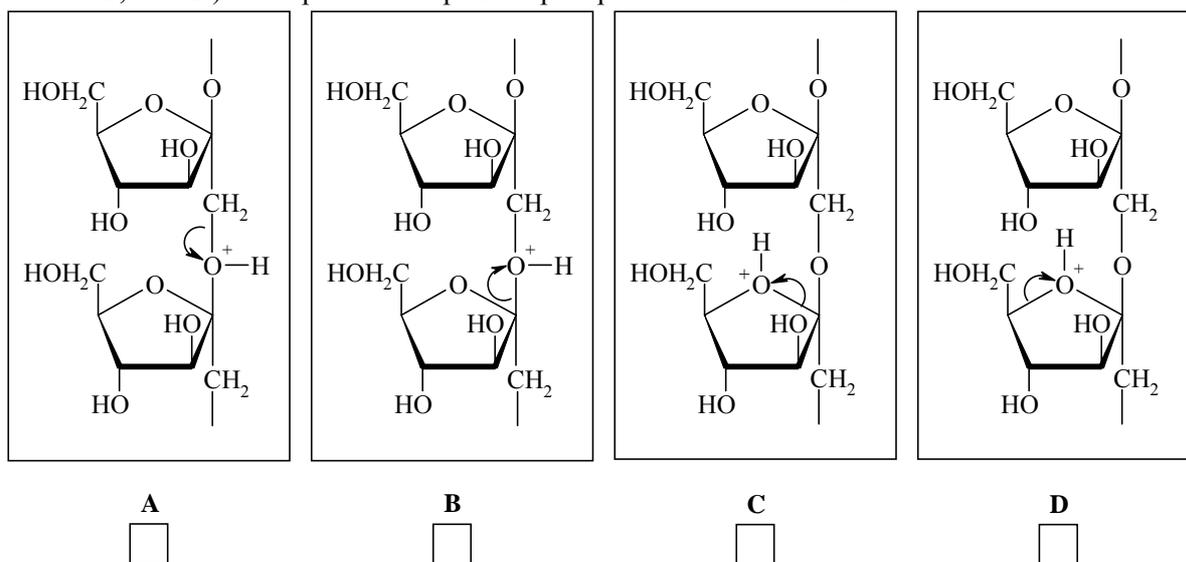
Total: 6 points

	1	2	3	4	5
Barème	15	15	30	10	30



L'inuline, qui est extraite de la chicorée en Belgique et aux Pays-Bas, est utilisée comme additif alimentaire car elle a un effet bénéfique sur la flore intestinale. C'est également une source de fructose qui est 1,9 fois plus sucrée que le sucrose, et sert à la production de mannitol qui est un composant du chewing-gum. L'inuline est un polymère linéaire composé d'unités fructose et qui comporte une unité glucose à une extrémité de chaîne ; sa représentation de Haworth est donnée sur la gauche. Dans ce problème, l'inuline comporte 10 unités fructose ($n = 9$).

II-1-1 L'hydrolyse de l'inuline peut être catalysée par H^+ . Indiquer laquelle de ces 4 propositions (A, B, C et D) correspond à la rupture la plus probable de la liaison C-O.



Indiquer le mécanisme de rupture de liaison correspondant à l'hydrolyse la plus efficace.

Nom:

Numéro de l'étudiant:

L'hydrolyse en présence d'eau marquée (isotopiquement) peut fournir des informations sur son mécanisme, grâce à la RMN, qui peut 'voir' le deutérium (^2H) et l'isotope de oxygène ^{17}O .

II-1-2 Parmi ces eaux marquées, quel est le meilleur choix possible pour obtenir ces informations ?

Cocher la bonne réponse.

$^2\text{H}_2\text{O}$

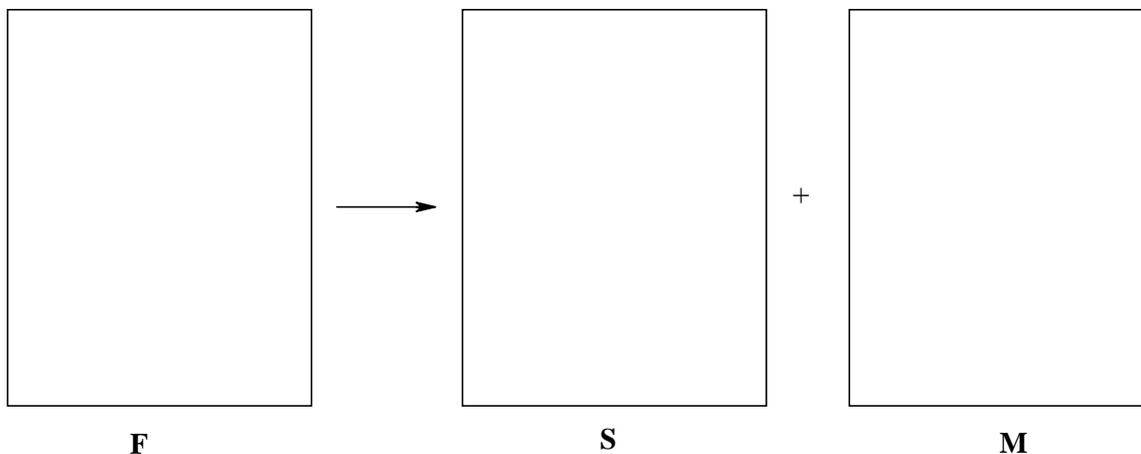
H_2^{17}O

$^2\text{H}_2^{17}\text{O}$

Aucun de ces choix.

L'hydrogénation catalytique du glucose donne le sorbitol (**S**), tandis que le fructose (**F**) donne le mannitol (**M**) et le sorbitol (**S**).

II-1-3 Tracer les projections de Fischer du fructose (**F**), du sorbitol (**S**) et du mannitol (**M**).



1.00 Mole d'inuline dans 2.00 kg d'eau, à laquelle sont ajoutés les catalyseurs nécessaires, est soumise à l'hydrolyse et à l'hydrogénation à 95°C en une seule étape. La sélectivité de l'hydrogénation du fructose en mannitol / sorbitol est de 7 / 3.

II-1-4 Combien de moles de mannitol et de sorbitol sont obtenues ?

M:

S:

Nom:

Numéro de l'étudiant:

A la fin de la réaction, les catalyseurs sont enlevés du réacteur. Le milieu réactionnel est alors refroidi à 25 °C. La solubilité de **M** est de 0,40 mol kg⁻¹ dans l'eau à 25°C et la solubilité de **S** est tellement élevée que **S** ne peut pas précipiter.

II-1-5 Quelle quantité de **M** (en moles) va précipiter ? Calculer.

Réponse:

Calcul:

Nom:

Numéro de l'étudiant:

Problème II-2 Production de Méthanol

Total: 6 points

	1	2	3	4	5
Barème	15	20	15	25	25

Le méthanol (CH_3OH) est un composé utilisé pour la production d'additifs pour l'essence et plastiques divers. La réaction principale d'un centre de production de méthanol est la suivante :



L'hydrogène et le monoxyde de carbone CO sont obtenus par la réaction suivante :



Les trois unités du centre de production, sont : le "reformeur" qui produit l'hydrogène et le monoxyde de carbone, le "réacteur de méthanol" et un "séparateur" qui sépare le méthanol de CO et H_2 . Ces trois unités sont représentées sur la Figure 1. Quatre positions sont indiquées par α , β , γ et δ .

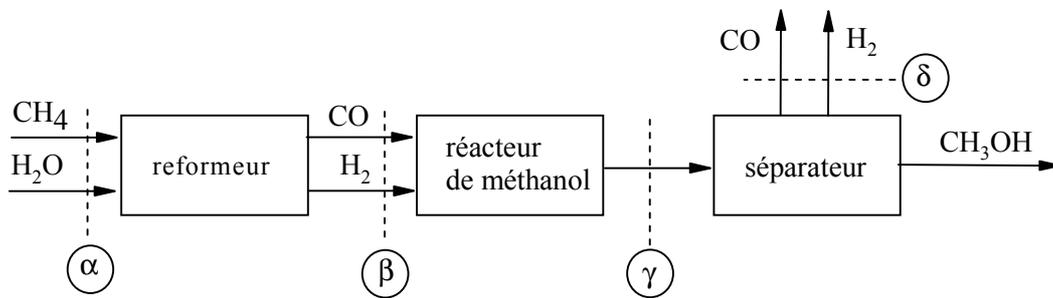


Figure 1

Le flux du méthanol à la position γ est $n[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma] = 1000 \text{ mol s}^{-1}$. La production est telle que $2/3$ du CO est converti en méthanol. Le CO et H_2 en excès à la position δ sont utilisés pour chauffer le premier réacteur. Supposez que la réaction dans le reformeur est totale.

II-2-1 Calculer le flux de CO et de H_2 au point β .

II-2-2 Calculer le flux de CO et de H_2 au point γ .

II-2-3 Calculer les flux de CH_4 et de H_2O nécessaires au point α .

Nom:

Numéro de l'étudiant:

II-2-4 Au point γ toutes les espèces sont des gaz. Calculer les pressions partielles de CO, H₂ et CH₃OH en MPa au point γ en utilisant l'équation:

$$p_i = p \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$$

où n_i est le flux et p_i la pression partielle du composé i , n_{tot} est le flux total au point considéré, et p la pression totale dans le système. ($p = 10$ MPa)

Réponse $p[\text{CO}, \gamma]$:

Réponse $p[\text{H}_2, \gamma]$:

Réponse $p[\text{CH}_3\text{OH}, \gamma]$:

Calculs:

Quand le réacteur du méthanol est assez grand, un équilibre s'établit. Les pressions partielles au point γ suivent l'équation suivante :

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_0^2}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2}$$

où p_0 est une constante (0.1 MPa) et K_p est une fonction de la température comme montré dans la Figure 2 (l'échelle verticale est logarithmique).

Nom:

Numéro de l'étudiant:

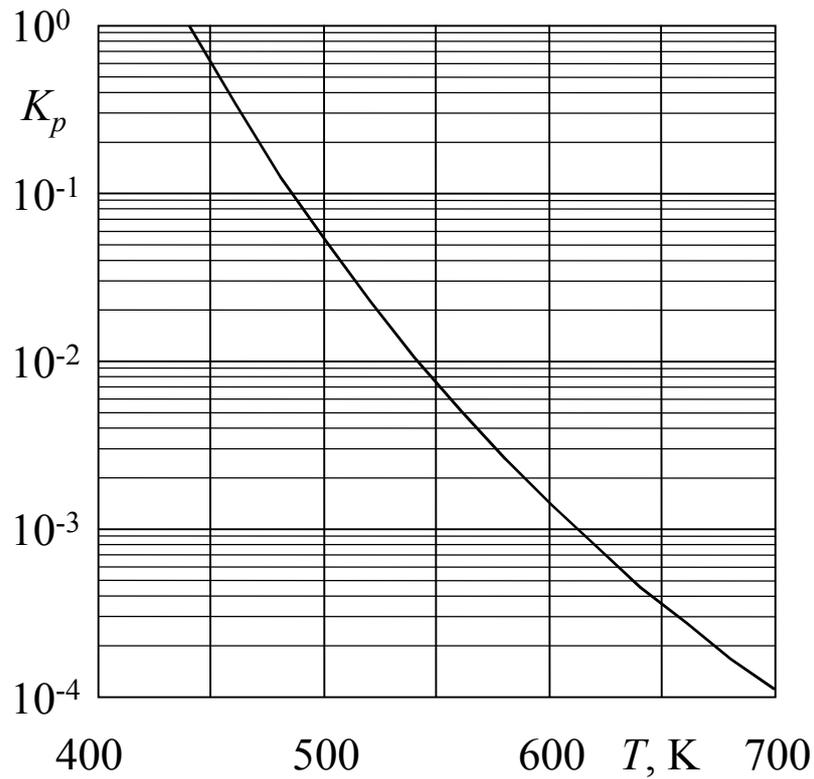


Figure 2

II-2-5 Calculer K_p et indiquer à quelle température T_γ la réaction doit être menée pour atteindre l'équilibre.

Réponse K_p :

Réponse T_γ :

Calcul:

Nom:

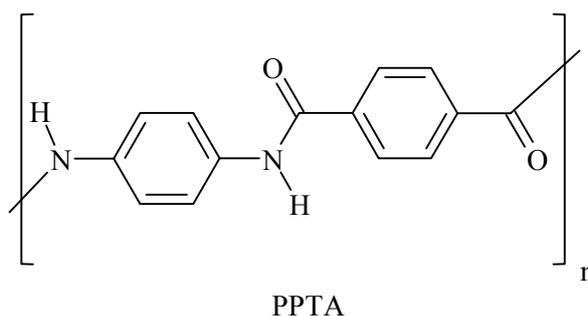
Numéro de l'étudiant:

Problème II-3 Les aramides, des polymères haute-performance

Total: 6 points

	1	2	3	4
Barème	20	30	25	25

Les polyamides aromatiques (aromatic polyamides - aramides) sont des fibres polymères haute performance et haute résistance, qui sont utilisées dans les matériaux composites, les gilets pare-balles, les skis de grande qualité, les casques de sécurité, etc. L'aramide PPTA est commercialisée sous les noms Kevlar® (DuPont) et Twaron® (Teijin), d'autres marques sont également synthétisées dans le nord des Pays-Bas. Les chaînes de PPTA sont organisées en fibres selon une structure de type feuillet.



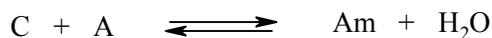
II-3-1 Dessiner la structure de ces feuillets (trois chaînes suffiront).

Nom:

Numéro de l'étudiant:

Lors d'une polymérisation de quantités équimolaires de deux monomères, la longueur moyenne des chaînes est notée \bar{P}_n , le degré de conversion noté p équivaut au taux de groupes fonctionnels ayant réagi, le nombre total de chaînes est noté N_t et le nombre initial total de monomères est noté U_0 .

En supposant que l'équilibre de polymérisation peut être décrit par le bilan suivant :



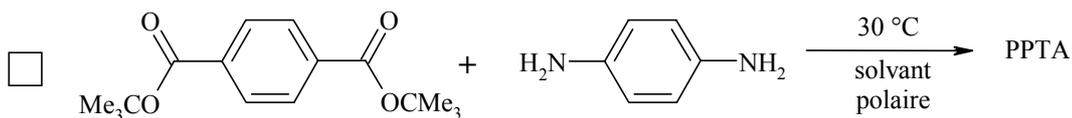
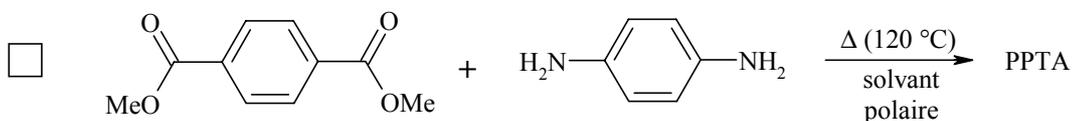
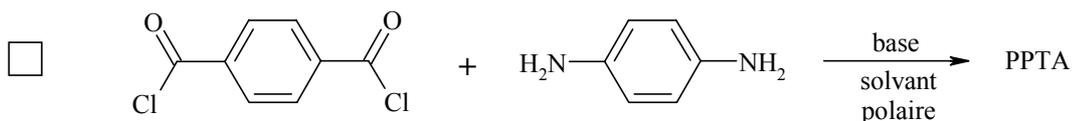
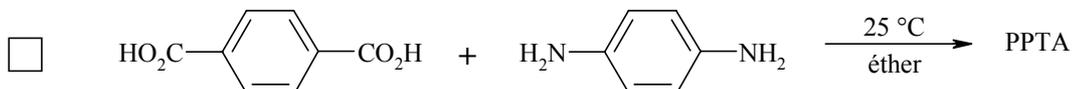
où C représente un groupe $-CO_2H$, A représente un groupe $-NH_2$ et Am représente un groupe amide.

II-3-2 Calculer le degré de conversion nécessaire pour obtenir une longueur moyenne des chaînes de 500.

Réponse:

Calcul:

II-3-3 Les possibilités suivantes sont envisagées pour réaliser la synthèse de PPTA. Lesquelles de ces réactions suivantes vont marcher ? Cocher la (les) bonne(s) réponse(s).



Nom:

Numéro de l'étudiant:

II-3-4 Une autre sorte d'aramide peut être préparée à partir de l'acide 4-aminobenzoïque (acide 4-aminobenzène-carboxylique) par chauffage.

(a) Donner la structure de cet aramide (pour $n = 4$)

(b) Calculer la longueur moyenne des chaînes à l'équilibre, sachant que la réaction se déroule dans un réacteur fermé et que la constante d'équilibre est égale à $K = 576$.

Réponse: $\bar{P}_n =$

Calcul :

Thème III - Chimie de molécules fonctionnelles naturelles

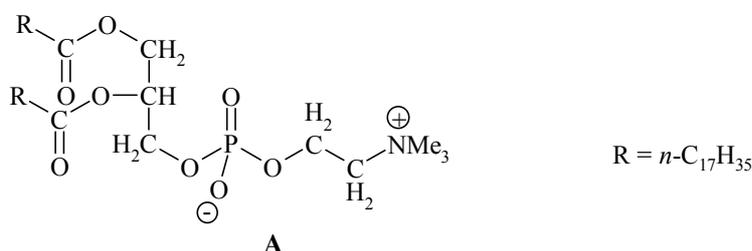
Un des enjeux en chimie consiste à découvrir ce que fait la nature et étudier la relation structure-activité des molécules présentant une activité biologique.

Problème III-1 Phospholipides membranaires

Total: 6 points

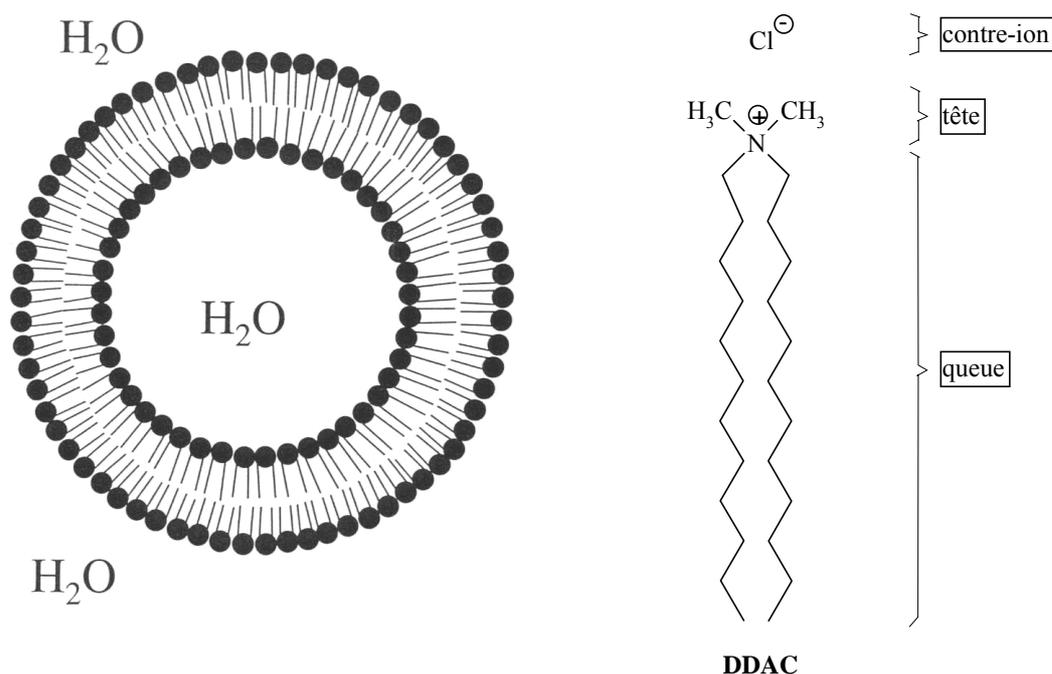
	1	2	3	4	5
Barème	20	20	20	20	20

Les membranes des cellules biologiques sont des assemblages moléculaires complexes, fonctionnels et non covalents, constitués essentiellement de lipides et protéines. Elles revêtent une importance cruciale pour les processus du vivant. Elles séparent les cellules de leur environnement et déterminent également les flux d'information entre le contenu de la cellule et son environnement. Les phospholipides comptent parmi les constituants les plus importants des membranes cellulaires. Le composé **A** est l'un d'entre eux.



En dispersion dans l'eau (au dessus d'une concentration minimale critique), le composé **A** forme des bicouches fermées appelées liposomes, qui sont utilisés comme modèles pour l'étude chimique de structures plus complexes comme les membranes cellulaires. Les liposomes sont des agrégats globulaires où les têtes polaires ou ioniques des phospholipides sont en contact avec l'eau et où les chaînes alkyles sont piégées dans une enveloppe hydrophobe. La bicouche délimite une cavité interne aqueuse.

Les tensioactifs (surfactants) synthétiques forment également des bicouches similaires aux liposomes appelées dans ce cas vésicules. Le chlorure de di-*n*-dodécyltriméthylammonium (**DDAC**) est l'un de ces tensioactifs.

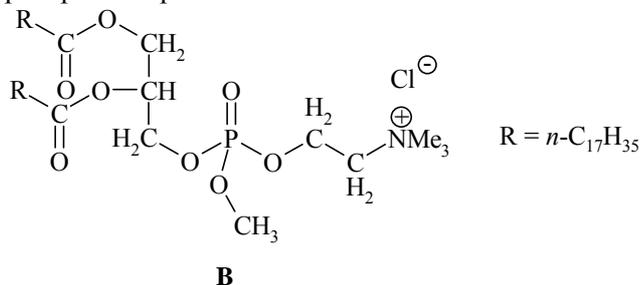


Nom:

Numéro de l'étudiant:

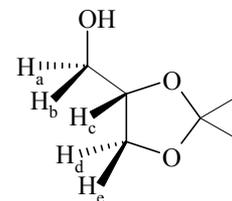
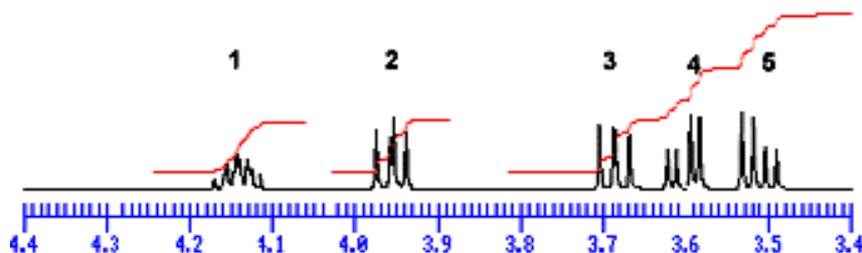
III-1-1 (a) Combien le composé **A** présente-t-il de stéréoisomères ?

(b) Combien le composé trialkylphosphate **B** présente-t-il de stéréoisomères ?



L'acétonide **C**, dérivé du glycérol, est un précurseur pour la synthèse du composé **A**. Une partie du spectre RMN ^1H du composé **C** est représentée ci-dessous.

III-1-2 Quel est le numéro du signal du spectre RMN ^1H correspondant au proton H_c ?



$\text{H}_c =$

La bicouche du liposome peut être caractérisée par V (volume des chaînes hydrocarbonées), a_0 (section efficace des têtes des phospholipides dans l'agrégat) et l_c (longueur maximale de la chaîne alkyle). Les formules suivantes sont de bonnes approximations dans le cas de chaînes alkyles non ramifiées comportant n atomes de carbone :

$$V = (27.4 + 26.99 n) \times 10^{-3} \text{ nm}^3$$
$$l_c = (0.154 + 0.1265 n) \text{ nm}$$

Pour de très grandes valeurs de n , l'interaction entre les chaînes est prépondérante par rapport à la répulsion entre les têtes.

Nom:

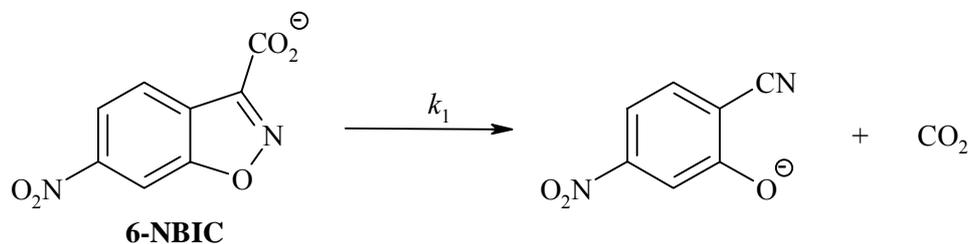
Numéro de l'étudiant:

III-1-3 Calculer la section efficace minimale des têtes pour de telles valeurs très élevées de n .

Réponse :

Calcul :

Les vésicules formées par le **DDAC** (au-dessus de sa concentration critique dans les vésicules, notée c_{vc}) catalyse la décarboxylation monomoléculaire du 6-nitro-benzisoxazole-3-carboxylate (**6-NBIC**).

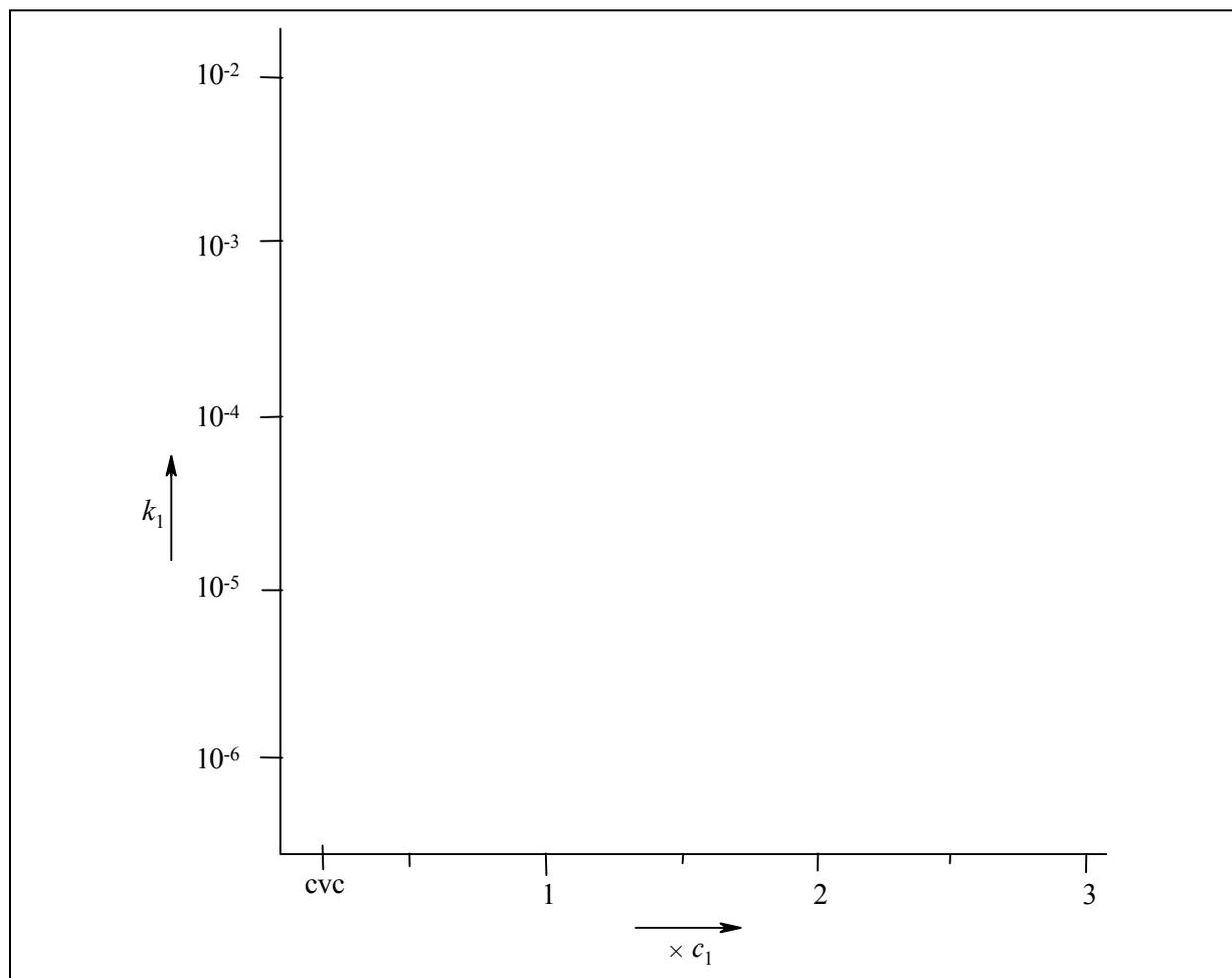


Dans l'eau à 25 °C, la constante k_1 est égale à : $k_1 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Pour une valeur c_1 de la concentration en **DDAC**, concentration à laquelle tout le **6-NBIC** est lié aux vésicules, la constante vaut $k_1 = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Nom:

Numéro de l'étudiant:

III-1-4 Dessiner la courbe donnant k_1 en fonction de $[\text{DDAC}]$ pour $[\text{DDAC}]$ variant de 0 à $3 c_1$.



III-1-5 La principale explication de la catalyse de la décarboxylation de **6-NBIC** par les vésicules de **DDAC** est :

- La décarboxylation est catalysée par les ions Cl^- liés à la surface des vésicules.
- Le groupe carboxylate du **6-NBIC** perd son hydratation en se liant aux vésicules.
- Le CO_2 se lie fortement à l'intérieur des vésicules.
- Le produit de la réaction organique se lie plus fortement aux vésicules que le **6-NBIC**.

Cocher la bonne réponse.

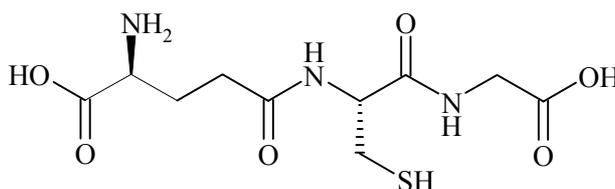
Nom:

Numéro de l'étudiant:

Problème III-2 Le glutathion, un mini-peptide essentiel Total: 6 points

	1a	1b	2a	2b	2c	3
Barème	10	24	18	8	25	15

Le glutathion, dont l'abréviation est GSH, est un petit peptide présent dans presque tous les tissus des animaux. Le GSH remplit des fonctions biologiques importantes, telles que la neutralisation de toxines électrophiles et la réduction de peroxydes (organiques) dans le sang. Les composés électrophiles réagissent de manière irréversible avec le GSH, en particulier dans le foie, et donnent un premier produit qui est converti par une série de transformations biologiques en *acide mercapturique*, qui est éliminé dans l'urine. Les oxydants réagissent avec le GSH et engendrent le disulfide GSSG, qui peut être converti à nouveau en GSH par des enzymes réductases. Le rapport GSH/GSSG est ≥ 500 dans la plupart des cellules.



III-2-1 (a) Combien de résidus acides aminés sont présents dans la GSH ?

(b) Dessiner la structure des acides aminés correspondants et indiquer les centres chiraux avec un astérisque.

Un acide mercapturique **A**, isolé dans l'urine d'une personne ayant été exposée à l'acrylonitrile ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$), a la formule brute suivante : $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Le spectre RMN ^1H de **A** dans le $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ est donné sur la figure 1. Si le produit est traité au préalable par D_2O , les signaux à δ 12.8 et δ 6.8 disparaissent et le signal n°3 est simplifié.

Nom:

Numéro de l'étudiant:

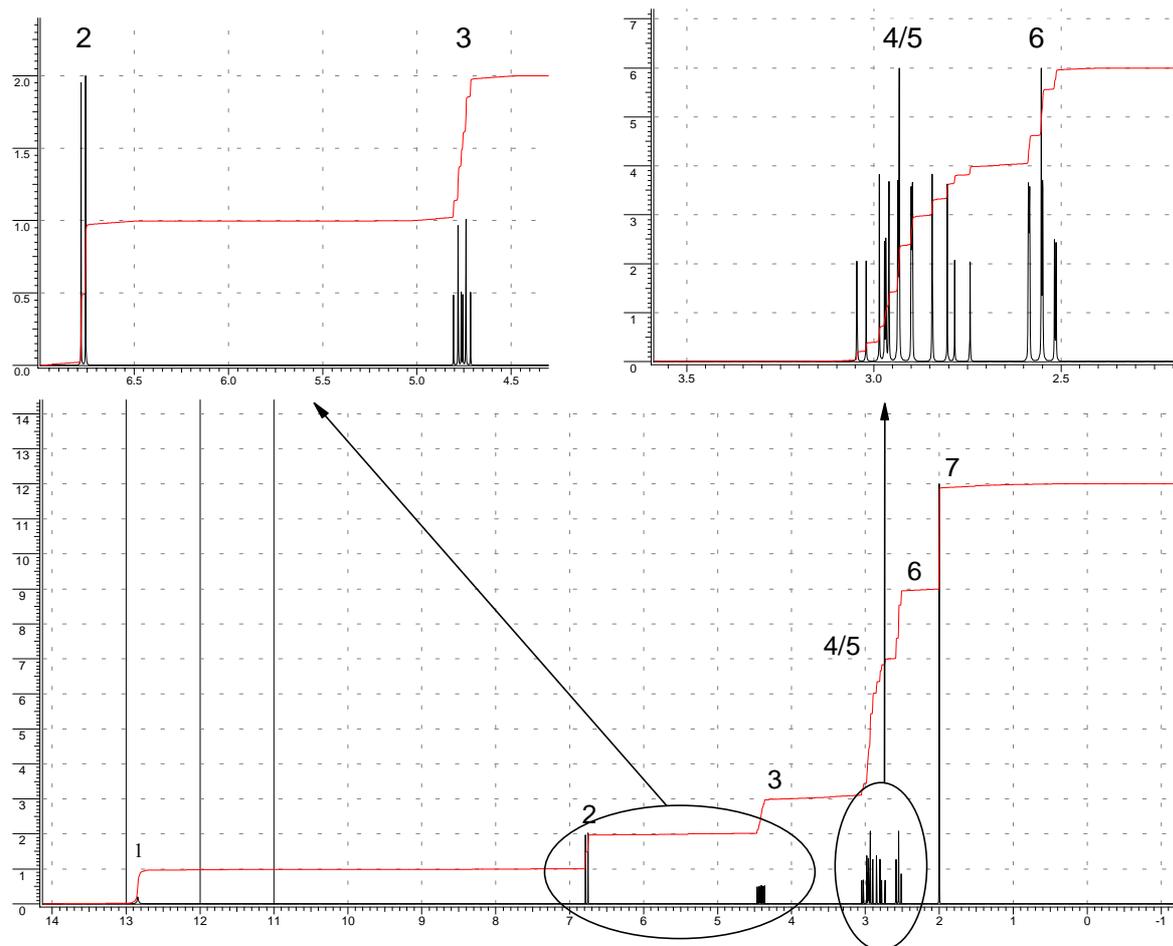


Figure 1

III-2-2 (a) Les signaux du spectre RMN correspondent aux protons des groupes fonctionnels suivants : CH, CH₂, CH₃, OH et NH. Indiquer les groupes correspondants aux signaux 1 à 7 dans les cases ci-dessous.

Signaux	1	2	3	4/5	6	7
Protons	<input type="text"/>					

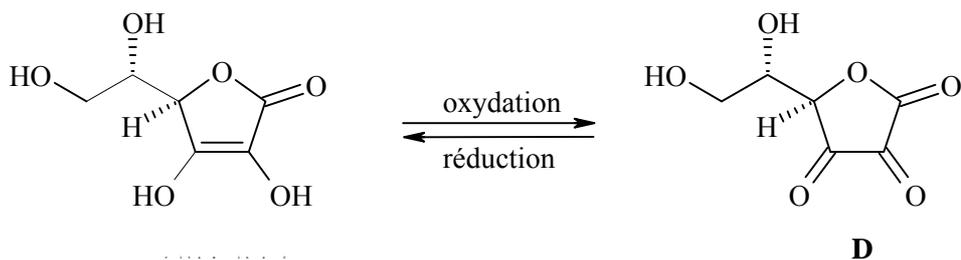
(b) Combien d'atomes de carbone ne portant pas de protons sont présents dans le composé **A** ?

(c) Donner la structure du composé **A**.

Nom:

Numéro de l'étudiant:

La vitamine C (ou acide ascorbique) réagit avec les oxydants et engendre l'acide déshydroascorbique **D** :



III-2-3 Manger des fruits frais et des légumes est bon pour la santé :

- car la vitamine C forme un complexe avec le GSH.
- car la vitamine C réagit avec les composés électrophiles.
- car la vitamine C élimine les oxydants et empêche la destruction indésirable du GSH.
- pour de nombreuses raisons, mais qui n'ont rien à voir avec le GSH

Thème IV - Chimie de la lumière et de l'énergie

Nos besoins en lumière et énergie sont principalement satisfaits par des réactions chimiques. Il serait difficile d'imaginer notre vie sans lumière artificielle et énergie pour nos déplacements.

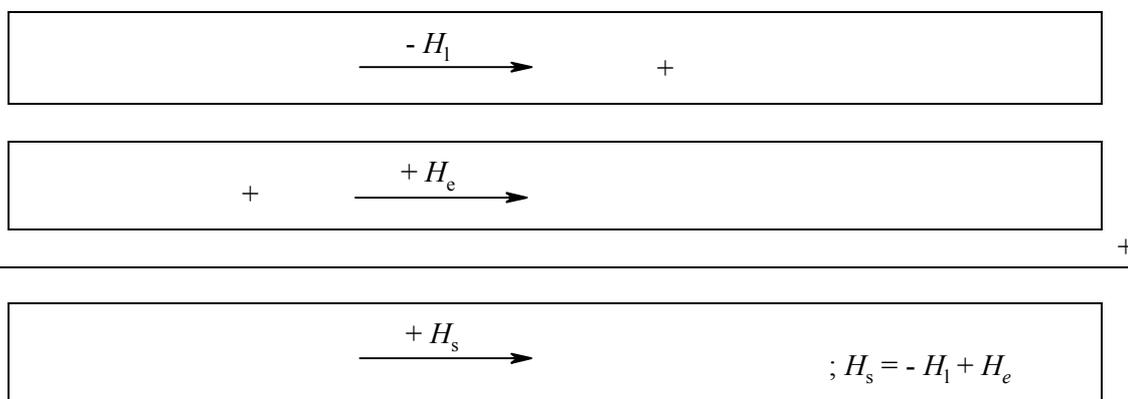
Problème IV-1 Ampoule d'éclairage

Total: 7 points

	1	2	3	4	5
Barème	10	25	25	35	5

Des ampoules d'éclairages sont fabriquées depuis 1891 aux Pays-Bas. Les améliorations apportées depuis la première ampoule sont énormes, spécialement depuis l'apparition des ampoules à décharge. Leur durée de vie a été augmentée considérablement. Leur couleur est aussi un facteur important. On introduit maintenant dans les ampoules des composés de métaux rares comme le CeBr_3 pour atteindre une température de couleur de 6000 K. À température ambiante, ces composés sont des solides ioniques et chauffés, ils se subliment partiellement pour donner des vapeurs d'halogénures métalliques sous forme moléculaire. Pour atteindre une pression de vapeur saturante (tension de vapeur) élevée, l'enthalpie standard de sublimation doit être aussi basse que possible.

IV-1-1 Ecrire les équations du cycle thermochimique (loi de Hess) pour la sublimation de CeBr_3 , en passant par une vapeur d'ions monoatomiques. (On notera $H_1 = -\Delta_r H^\circ_{\text{réticulaire}}$; $H_e = \Delta_r H^\circ_{\text{électrostatique}}$; $H_s = \Delta_{\text{sublimation}} H^\circ$)



On peut calculer l'énergie réticulaire du solide en utilisant la formule de Born-Landé :

$$H_1 = f \frac{Z_+ Z_- A e^2}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Le facteur $f e^2$ (nécessaire pour calculer l'énergie réticulaire en kJ mol^{-1}) vaut 139 lorsque les rayons ioniques sont indiqués en nm. La constante de Madelung A pour le réseau est de 2,985. La valeur de n (exposant de Born) est égale à 11. Les charges des ions, Z_+ et Z_- sont des nombres entiers (Z_- est négatif). Pour le calcul de l'énergie de CeBr_3 gazeux (lors de sa formation à partir des ions) on peut utiliser la même formule de Born-Landé sans la constante de Madelung A. La structure de CeBr_3 en phase gazeuse est triangulaire plane. Le rayon de Ce^{3+} est de 0,115 nm et celui de Br^- est de 0,182 nm.

Nom:

Numéro de l'étudiant:

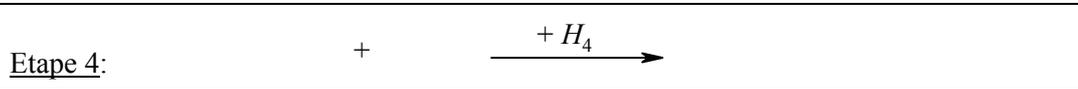
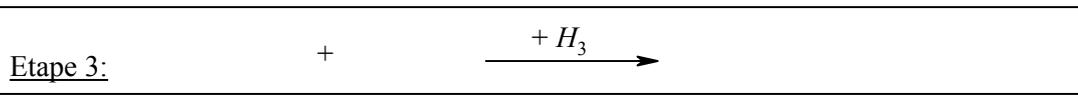
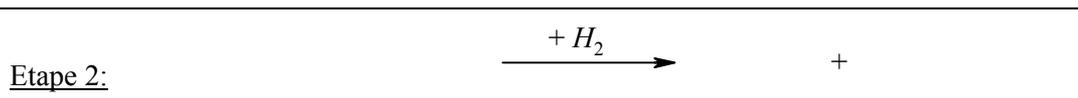
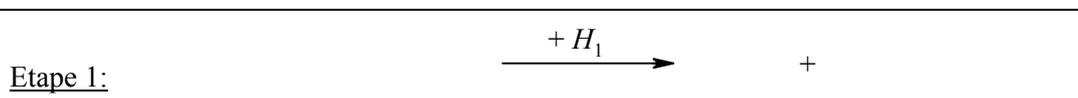
IV-1-2 Calculer l'enthalpie standard de sublimation de CeBr_3 (en nombres entiers; attention aux signes!)

Réponse:

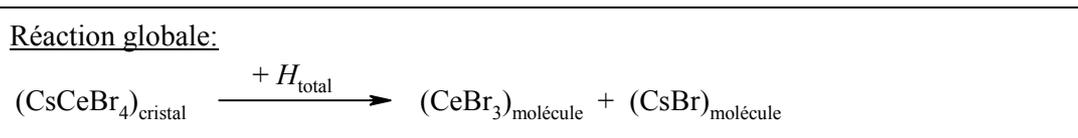
Calcul:

On a tenté d'apporter des améliorations aux ampoules en introduisant une quantité stœchiométrique de CsBr au CeBr_3 contenu dans l'ampoule, ce qui donne du CsCeBr_4 , solide à température ambiante. Lorsque la température de sublimation diminue, la durée de vie augmente sensiblement. La structure cristalline de CsCeBr_4 est semblable à celle de NaCl avec comme cation Cs^+ et comme anion les anions complexes tétraédriques CeBr_4^- . La sublimation de CsCeBr_4 fournit une vapeur constituée de CsBr et CeBr_3 .

IV-1-3 Donner les équations des réactions du cycle de Hess pour ce procédé en tenant compte des différentes formes, c'est-à-dire les ions CeBr_4^- , les ions monoatomiques et/ou les molécules neutres dans la phase gazeuse.



+



Nom:

Numéro de l'étudiant:

IV-1-4 Calculer l'enthalpie standard de sublimation de CsCeBr_4 (en nombre entier). Utiliser la formule de Born-Landé pour toutes les étapes du procédé (attention aux signes!). La constante de Madelung pour le NaCl est 1,75. La distance Cs-Ce dans le réseau est de 0,617 nm. L'anion CeBr_4^- est un tétraèdre dans lequel le rapport entre un côté et la distance entre le sommet et le centre de gravité (rayon de la sphère d'inscription) est égale à $(2\sqrt{6})/3 = 1,633$. L'exposant de Born de CsBr est de 11. Le rayon de Cs^+ est de 0,181 nm.

Réponse de l'étape 1: $H_1 =$

Calcul:

Réponse de l'étape 2: $H_2 =$

Calcul:

Réponse de l'étape 3: $H_3 =$

Calcul:

Réponse de l'étape 4: $H_4 =$

Calcul:

Réponse de la réaction globale: $H_{\text{total}} =$

Calcul:

Nom:

Numéro de l'étudiant:

IV-1-5 Que pouvez-vous conclure en vous basant sur les réponses précédentes : l'addition de CsBr est-elle judicieuse? Cocher la bonne réponse.

- L'ajout de CsBr est désavantageux.
- L'ajout de CsBr n'apporte pas de changement.
- L'ajout de CsBr est avantageux.
- Ces données ne permettent pas de répondre à la question.

Nom:

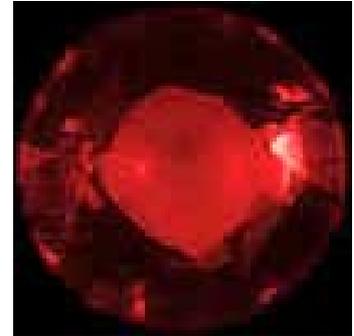
Numéro de l'étudiant:

Problème IV-2 Les rubis rouges

Total: 5 points

	1	2	3	4	5
Barème	20	20	20	20	20

Les cristaux de rubis ont une couleur rouge intense et sont connus pour leur utilisation en bijouterie. Peu de gens savent que le cœur du premier laser, construit en 1960 par Maiman, était un gros cristal de rubis. La couleur rouge intense provient de l'absorption de la lumière par les ions Cr^{3+} qui sont incorporés dans des cristaux incolores d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). L'ion Cr^{3+} a 3 électrons sur sa couche $3d$ et l'absorption de la lumière est due à des transitions électroniques entre les couches $3d$ de plus basse et plus haute énergie.



N.B.: Une photo couleur du cristal de rubis est donnée dans l'Appendice.

IV-2-1 Indiquer lequel de ces spectres d'absorption correspond au rubis.

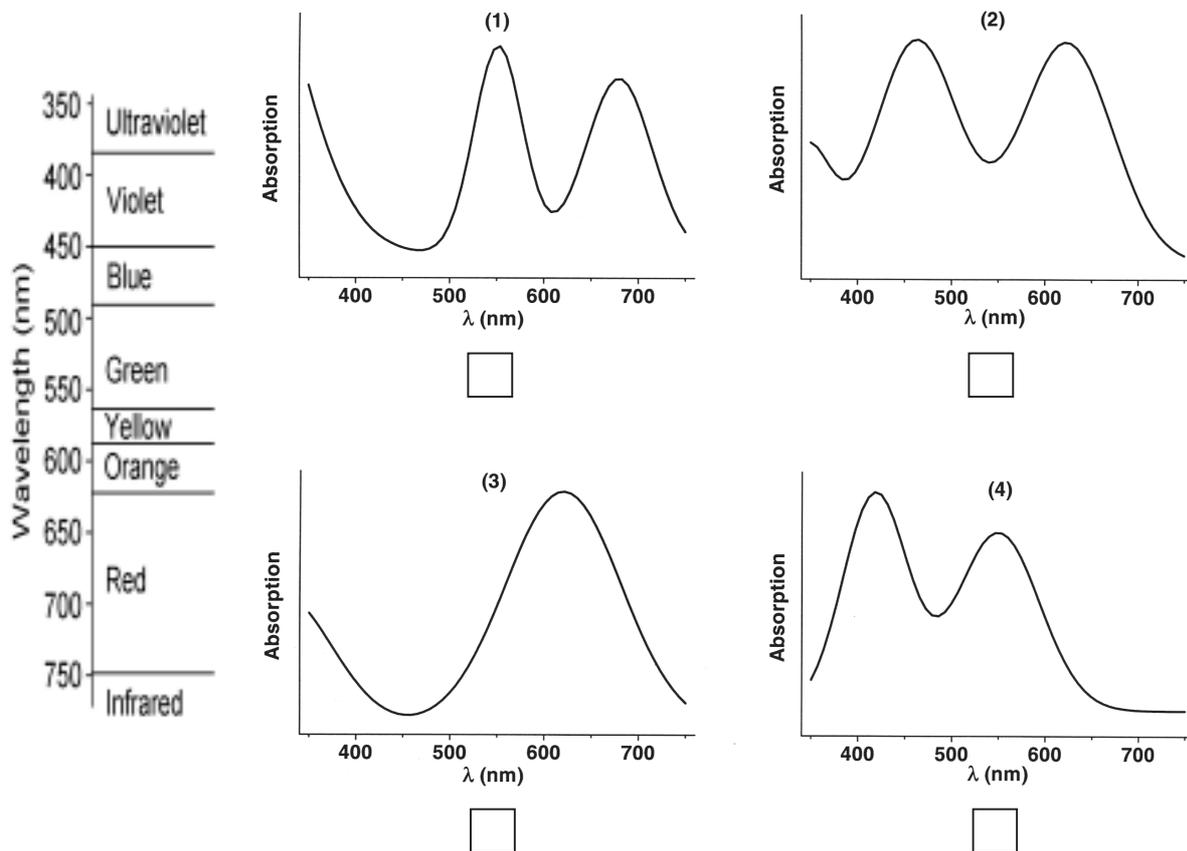


Figure 1

La tige utilisée dans les lasers au rubis est un cylindre de 15,2 cm de longueur et de 1,15 cm de diamètre. La quantité d'ions Cr^{3+} est de 0,050 % en masse. La masse volumique de Al_2O_3 est de $4,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. La masse atomique de Cr est de 52u. ($1\text{u} = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).

Nom:

Numéro de l'étudiant:

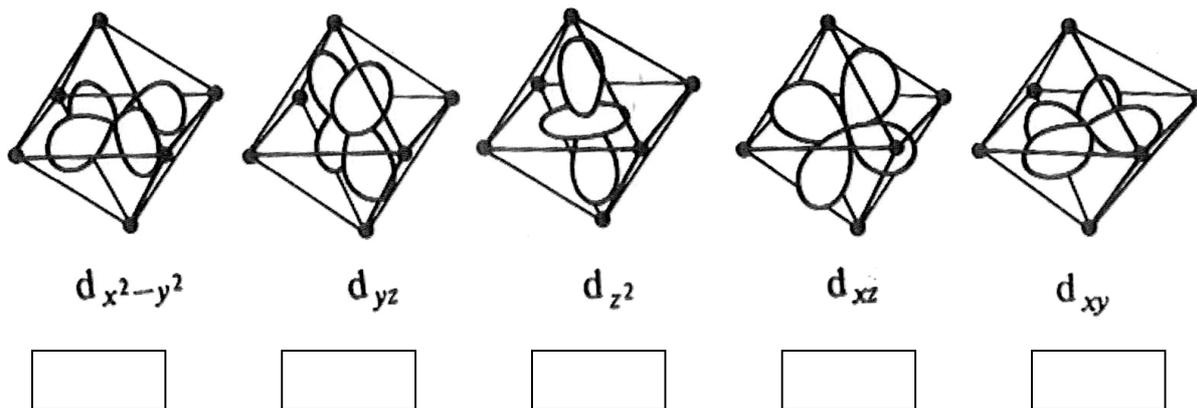
IV-2-2 Calculer le nombre d'ions Cr^{3+} présents dans cette tige de laser.

Réponse:

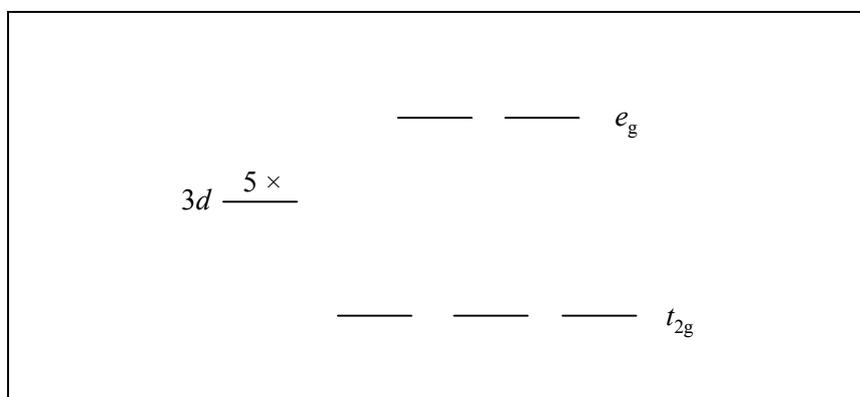
Calcul:

Dans les rubis, les ions Cr^{3+} sont placés au centre d'un octaèdre formé par 6 ions oxygène. La forme des orbitales $3d$ est indiquée ci-dessous. Le diagramme en dessous montre la séparation des 5 orbitales $3d$ en deux groupes : l'un (t_{2g}) de plus basse énergie composé de 3 orbitales, l'autre (e_g) de plus haute énergie composé de deux orbitales.

IV-2-3 Indiquer dans les rectangles ci-dessous à quel groupe (t_{2g} ou e_g) appartiennent les orbitales $3d$ (d_z^2 , d_{xy} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz}).



IV-2-4 Indiquer avec des flèches la distribution et la direction des moments magnétiques de spin des trois électrons $3d$ de Cr^{3+} dans les cinq orbitales d dans la configuration de Cr^{3+} de plus basse énergie.



Nom:

Numéro de l'étudiant:

Le rubis est placé sur une balance (non magnétique). Quand la balance est en équilibre (voir Figure 2), un aimant est placé directement sous le rubis.

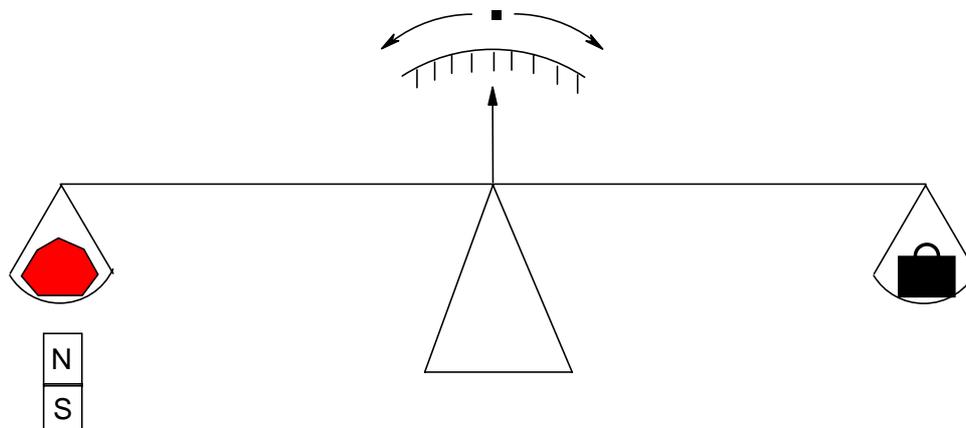


Figure 2

IV-2-5 Indiquer ce qui va arriver au rubis (cocher la bonne réponse).

- L'aimant attire le rubis (le rubis bouge vers le bas).
- L'aimant n'a aucune influence sur le rubis (le rubis ne bouge pas).
- L'aimant repousse le rubis (le rubis bouge vers le haut).
- L'aimant a un effet d'oscillation sur le rubis (le rubis bouge de haut en bas).

Nom:

Numéro de l'étudiant:

Problème IV-3 Batteries automobiles

Total : 5 points

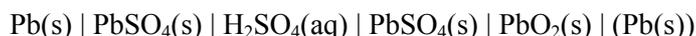
	1	2	3	4
Barème	25	25	20	30

Les véhicules électriques (VE) munis de batteries risquent d'être de plus en plus utilisés au cours des 50 prochaines années, en raison de la prise de conscience de la pollution engendrée par les véhicules utilisant des moteurs à combustion. Le piètre succès commercial actuel des VE est dû à la nécessité d'obtenir des batteries présentant des performances et des coûts comparables à ceux des véhicules à propulsion conventionnelle.

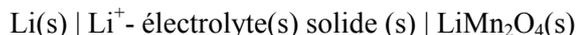
Les batteries acides au plomb sont abondamment utilisées comme source d'énergie transportable pour les véhicules. Une batterie acide au plomb efficace a une énergie massique de 45 Wh/kg.

Dans l'évolution actuelle des batteries pour VE, la solution la plus prometteuse à long terme réside dans des batteries légères au lithium. De telles batteries font l'objet de recherches intenses de par le monde et sont également prometteuses pour le stockage de l'électricité produite par les panneaux solaires. Leur poids est le tiers de celui des batteries au plomb. Le lithium sert d'électrode négative. Il présente une capacité spécifique et un potentiel d'électrode élevés. L'électrode positive est usuellement composée de LiMn_2O_4 de type spinelle, qui n'est pas nocif pour l'environnement. La structure en spinelle comporte une matrice cubique compacte d'ions oxydes, stabilisés par des ions lithium dans les sites tétraédriques et des ions manganèse dans les sites octaédriques. Dans le LiMn_2O_4 , la moitié des ions manganèse sont à l'état d'oxydation (+ III), l'autre moitié à l'état (+ IV).

Une batterie acide au plomb peut être représentée par :



Une batterie au lithium peut être représentée par :



Au cours de la décharge, le produit d'insertion $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ est formé. La charge de la batterie provoque la formation de Li(s) et LiMn_2O_4 .

IV-3-1 Donner les équations des réactions électrochimiques aux électrodes de la batterie au plomb au cours de la décharge.

Réaction à l'électrode négative :

Réaction à l'électrode positive :

Nom:

Numéro de l'étudiant:

IV-3-2 Donner les équations des réactions électrochimiques aux électrodes de la batterie au lithium au cours de la décharge.

Réaction à l'électrode négative :

Réaction à l'électrode positive :

IV-3-3 Donner les nombres de coordination des ions lithium et manganèse dans la structure en spinelle du LiMn_2O_4 .

ions Li :

ions Mn :

Une voiture familiale standard d'une masse de 1000 kg consomme une énergie d'au moins 5 kWh pour parcourir 50 km, ce qui correspond à la consommation d'environ 5,0 L soit 3,78 kg de carburant. Ce véhicule a un réservoir d'un volume de 50 L. La masse du réservoir est de 10 kg. La consommation en carburant permet de faire 10 km L^{-1} .

IV-3-4 Calculer la masse supplémentaire du véhicule si l'on remplace le réservoir à essence par une batterie équivalente sur un VE dans le cas de : **(a)** une batterie au plomb ; **(b)** une batterie au lithium. Dans tous les cas, faites l'hypothèse que l'efficacité du véhicule est la même.

(a) Masse supplémentaire d'une voiture à batterie au plomb :

Réponse :

Calcul :

(b) Masse supplémentaire d'une voiture à batterie au lithium :

Réponse :

Calcul :

Nom:

Numéro de l'étudiant:

Scientific Committee of the 34th International Chemistry Olympiad

Chairperson:

Prof.dr. B. Zwanenburg

University of Nijmegen

Section Theory:

Prof.dr.ir. H. van Bekkum

Delft University of Technology

Prof.dr. H.P.J. Bloemers

University of Nijmegen

Prof.dr. F.B. van Duijneveldt

University of Utrecht

Prof.dr. J.B.F.N. Engberts

University of Groningen

Dr. G.A. van der Marel

University of Leiden

Prof.dr. E.W. Meijer

Eindhoven University of Technology

Prof.dr. A. Meijerink

University of Utrecht

Prof.dr. A. Oskam

University of Amsterdam

Prof.dr. J. Schoonman

Delft University of Technology

Prof.dr. A.J. Schouten

University of Groningen

Ms. Prof.dr. N.H. Velthorst

Free University, Amsterdam

Prof.ir. J.A. Wesselingh

University of Groningen

Section Practical:

Prof.dr. J.F.J. Engbersen

Twente University of Technology

Dr. E. Joling

University of Amsterdam

Dr. A.J.H. Klunder

University of Nijmegen

Dr. A.J. Minnaard

University of Groningen

Dr. J.A.J.M. Vekemans

Eindhoven University of Technology

Mr.Ing. T. van Weerd

University of Nijmegen

Dr. W.H. de Wolf

Free University, Amsterdam

Consultants:

Drs. P. de Groot

Drs. A.M Witte

Drs. W. Davids

Secretariat:

Dr. R. Ruinaard

J. Brinkhorst

Ms. M.V. Versteeg

University of Nijmegen