

40<sup>e</sup> Olympiade  
Internationale de  
Chimie

Épreuve théorique

**17 juillet 2008**

**Budapest, Hongrie**

# Instructions

- Écrivez votre nom et votre code sur chaque page.
- Vous avez 5 heures pour traiter tous les problèmes. Commencez uniquement après le signal START.
- N'utilisez que le stylo et la calculatrice fournis.
- Tout résultat devra être écrit dans les cadres adéquats. Tout résultat hors de ces zones ne sera pas noté. Utilisez le verso des feuilles si vous avez besoin de brouillon.
- Quand cela est nécessaire, écrivez vos calculs dans les cadres adéquats. Si vous fournissez seulement les résultats finaux corrects aux problèmes compliqués, aucun point ne sera attribué.
- Quand vous avez fini l'épreuve, vous devez mettre vos feuilles dans l'enveloppe prévue. Ne fermez pas l'enveloppe.
- Vous devez arrêter votre travail immédiatement après le signal STOP. Un retard supérieur à 3 minutes conduira à l'annulation de votre épreuve.
- Ne quittez pas votre place sans permission des surveillants.
- Cet examen comporte 26 pages.
- La version officielle de cette épreuve (en anglais) est disponible sur demande uniquement pour clarification.

# Constantes et Formules

Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Équation des gaz parfaits :	$pV = nRT$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Enthalpie libre:	$G = H - TS$
Constante de Faraday :	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$	
Constante de Planck :	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Équation de Nernst :	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Vitesse de la lumière :	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Énergie d'un photon :	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Zéro de l'échelle Celsius :	273,15 K	Loi de Beer-Lambert :	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

Dans les calculs de constantes d'équilibre, la concentration standard de référence est  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Considérez tous les gaz comme parfaits pour cette épreuve.

**Tableau périodique des éléments avec les masses atomiques relatives**

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Nom:

Code: FRA-

# Problème 1

# 6% du total

1a	1b	1c	1d	Problème 1
4	2	8	8	22

L'étiquette d'une bouteille contenant une solution aqueuse diluée d'un acide a été endommagée.

Seule la valeur de sa concentration est restée lisible. Un pH-mètre est disponible, et une mesure rapide montre que la concentration en ions hydrogène est égale à la valeur indiquée sur l'étiquette.

- a) Donnez la formule de quatre acides qui auraient pu être en solution si le pH changeait d'une unité lors d'une dilution d'un facteur dix.

--	--	--	--

- b) Serait-il possible que la solution contienne l'acide sulfurique ?

Acide sulfurique :  $pK_{a2} = 1,99$

Oui  Non

Si oui, calculez le pH (ou essayez au moins de l'évaluer) et détaillez votre calcul.

<p>pH :</p>
-------------

Nom :

Code : FRA-

c) Serait-il possible que la solution contienne l'acide acétique ?

Acide acétique :  $pK_a = 4,76$

Oui  Non

Si oui, calculez le pH (ou essayez au moins de l'évaluer) et détaillez votre calcul.

pH :

Nom :

Code : FRA-

d) Serait-il possible que la solution contienne l'EDTA (acide éthylènediaminetétracétique) ? Vous pouvez utiliser des approximations raisonnables.

EDTA :  $pK_{a1} = 1,70$ ,  $pK_{a2} = 2,60$ ,  $pK_{a3} = 6,30$ ,  $pK_{a4} = 10,60$

Oui  Non

Si oui, calculez la concentration.

CEDTA :

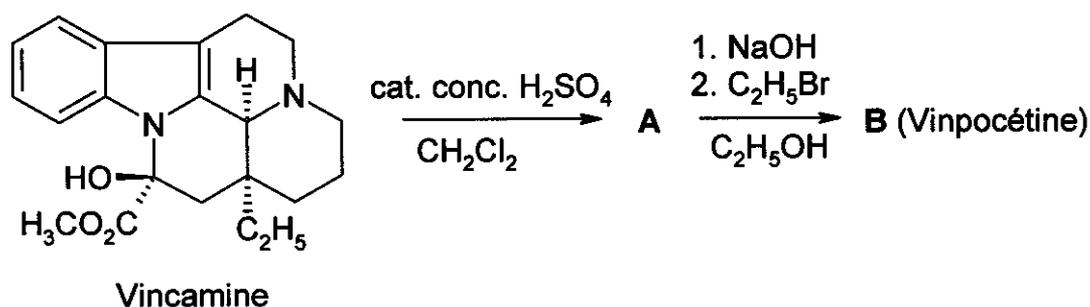


## Problème 3

6% du total

3a	3b	3c	Problème 3
4	8	2	14

La vinpocétine (Cavinton<sup>®</sup>, Calan<sup>®</sup>) est l'un des médicaments développés en Hongrie les plus vendus. Sa préparation repose sur un précurseur naturel, la (+)-vincamine (C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), qui est isolée de la petite pervenche, *vinca minor*. La transformation de la (+)-vincamine en vinpocétine est réalisée en deux étapes, décrites ci-dessous.



Tous les composés (A à F) sont des composés énantiomériquement purs.

- La composition élémentaire de A est : C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- B possède trois autres stéréoisomères.

a) Proposez des structures pour l'intermédiaire A et la vinpocétine (B).

A	B

L'étude du métabolisme des médicaments constitue une part importante de leur documentation. Il existe quatre métabolites majeurs, chacun formé à partir de la vinpocétine (B) : C et D sont formés par des réactions d'hydrolyse ou d'hydratation, alors que E et F sont des produits d'oxydation.

Nom :

Code : FRA-

Indications :

- L'acidité des métabolites décroît dans l'ordre  $C \gg E \gg D$ . F ne contient aucun hydrogène acide.
- C et E possèdent chacun 3 autres stéréoisomères, alors que D et F possèdent chacun 7 autres stéréoisomères.
- F est une molécule pentacyclique et zwitterionique qui possède la même composition élémentaire que E : C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- La formation de E à partir de B pourrait procéder, de façon formelle, via un processus électrophile.
- La formation de D à partir de B est à la fois régio- et stéréosélective.

b) Proposez une structure **possible** pour chacun des métabolites C, D, E et F !

C	D
E	F

c) Représentez une structure de résonance de B qui explique la formation régiosélective de D et en particulier l'absence de l'autre régioisomère envisageable.

--

# Problème 4

# 6% du total

4a	4b	4c	4d	4e	Problème 4
6	2	6	8	6	28

L'une des principales voies de transformation des oxyranes (ou époxydes) est l'ouverture du cycle. Celle-ci peut s'effectuer de diverses manières.

Dans le cas d'une catalyse acide, les réactions passent par un intermédiaire cationique (à caractère carbocationique). Lorsque les oxyranes sont substitués, l'orientation de l'ouverture du cycle (à savoir quelle liaison C–O est rompue) est conditionnée par la probabilité de formation, donc la stabilité, du carbocation.

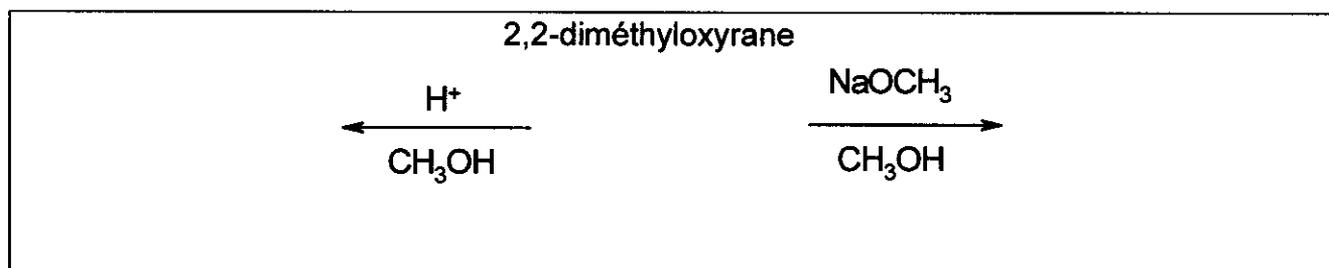
Toutefois, l'ouverture du cycle du cation intermédiaire ne se produit que si des carbocations tertiaires, benzyliques ou allyliques sont formés. Ils présentent alors une géométrie plane.

En présence d'un catalyseur basique, la liaison C–O la moins stériquement encombrée sera rompue de manière préférentielle.

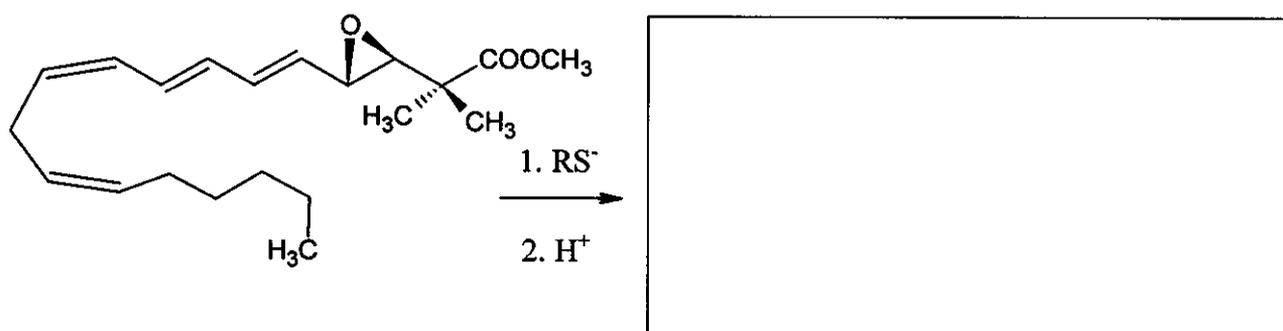
Gardez bien en tête les aspects stéréochimiques tout au long du problème. Pour décrire la stéréochimie des molécules, utilisez les symboles  $\blacktriangleleft$   $\cdots$  et rien d'autre.

- a) Dessinez la structure du réactif et des produits majoritaires formés lorsque le 2,2-diméthyl-oxyrane (1,2-époxy-2-méthylpropane) réagit avec le méthanol à basse température en présence des catalyseurs suivants :

- (i) acide sulfurique  
(ii)  $\text{NaOCH}_3$ .



- b) Dessinez la structure du produit majoritaire formé lorsque la fonction époxyde du dérivé du leukotriène représenté ci-dessous est ouverte par un thiolate ( $\text{RS}^-$ ).



Nom :

Code : FRA-

Différents aluminosilicates poreux et **acides** peuvent également catalyser la réaction d'ouverture des alkyloxyranes. En plus de l'ouverture du cycle, une réaction de dimérisation cyclique conduisant à la formation de dérivés du 1,4-dioxane (molécule comportant un cycle saturé à 6 atomes dont deux atomes d'oxygène en positions 1 et 4) se fait de façon majoritaire.

- c) Dessinez la structure du(des) dérivé(s) le(s) plus probable(s) du 1,4-dioxane obtenu(s) lorsque le réactif de départ est le (S)-2-méthoxyrane ((S)-1,2-époxypropane). Représentez également la structure du réactif.

(S)-2-méthoxyrane

produit

- d) Dessinez la structure du(des) dérivé(s) du 1,4-dioxane obtenu(s) lorsque l'époxyde de départ est le (R)-1,2-époxy-2-méthylbutane ((R)-2-éthyl-2-méthoxyrane). Représentez également le réactif.

(R)-1,2-époxy-2-méthylbutane :

- e) Dessinez la structure du(des) dérivé(s) du 1,4-dioxane obtenu(s) lorsque la réaction est réalisée à partir du 1,2-époxy-2-méthylbutane (2-éthyl-2-méthoxyrane) racémique.

**Problème 5****7% du total**

5a	5b	Problème 5
67	33	100

**A** et **B** sont des substances cristallines blanches. Toutes deux sont très solubles dans l'eau et peuvent être chauffées modérément (jusqu'à 200 °C) sans altération, mais se décomposent à des températures supérieures. Si une solution aqueuse contenant 20,00 g de **A** (qui est légèrement basique,  $\text{pH} \approx 8,5 - 9$ ) est ajoutée à une solution contenant 11,52 g de **B** (qui est légèrement acide,  $\text{pH} \approx 4,5 - 5$ ), un précipité blanc **C** apparaît et on mesure après filtration, lavage et séchage une masse de 20,35 g. Le filtrat est pratiquement neutre et donne une couleur marron après réaction avec une solution de KI acidifié. Quand le filtrat est évaporé à sec, il ne laisse aucun résidu.

Le solide blanc **D** peut être préparé par chauffage de **A** en l'absence d'air. La réaction exothermique de **D** avec l'eau donne une solution incolore. Si cette solution est laissée dans un récipient ouvert, un solide blanc **E** précipite et il ne reste que de l'eau. Lors d'une exposition prolongée à l'air à la température ambiante, le solide **D** est également transformé en **E**. Cependant, en chauffant **D** à l'air à 500 °C, une nouvelle substance **F** se forme. **F** est très peu soluble dans l'eau, et la masse obtenue correspond à seulement 85,8 % de la masse obtenue pour **E** lorsqu'il se forme à partir de la même quantité de **D**. **F** donne une couleur marron après réaction avec une solution de KI acidifié.

**E** peut être retransformé en **D**, mais uniquement par chauffage au-delà de 1400 °C. La réaction de **B** et **D** dans l'eau donne le précipité **C** et s'accompagne de l'apparition d'une odeur caractéristique.

- a) Donnez les formules des substances **A** à **F**.

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

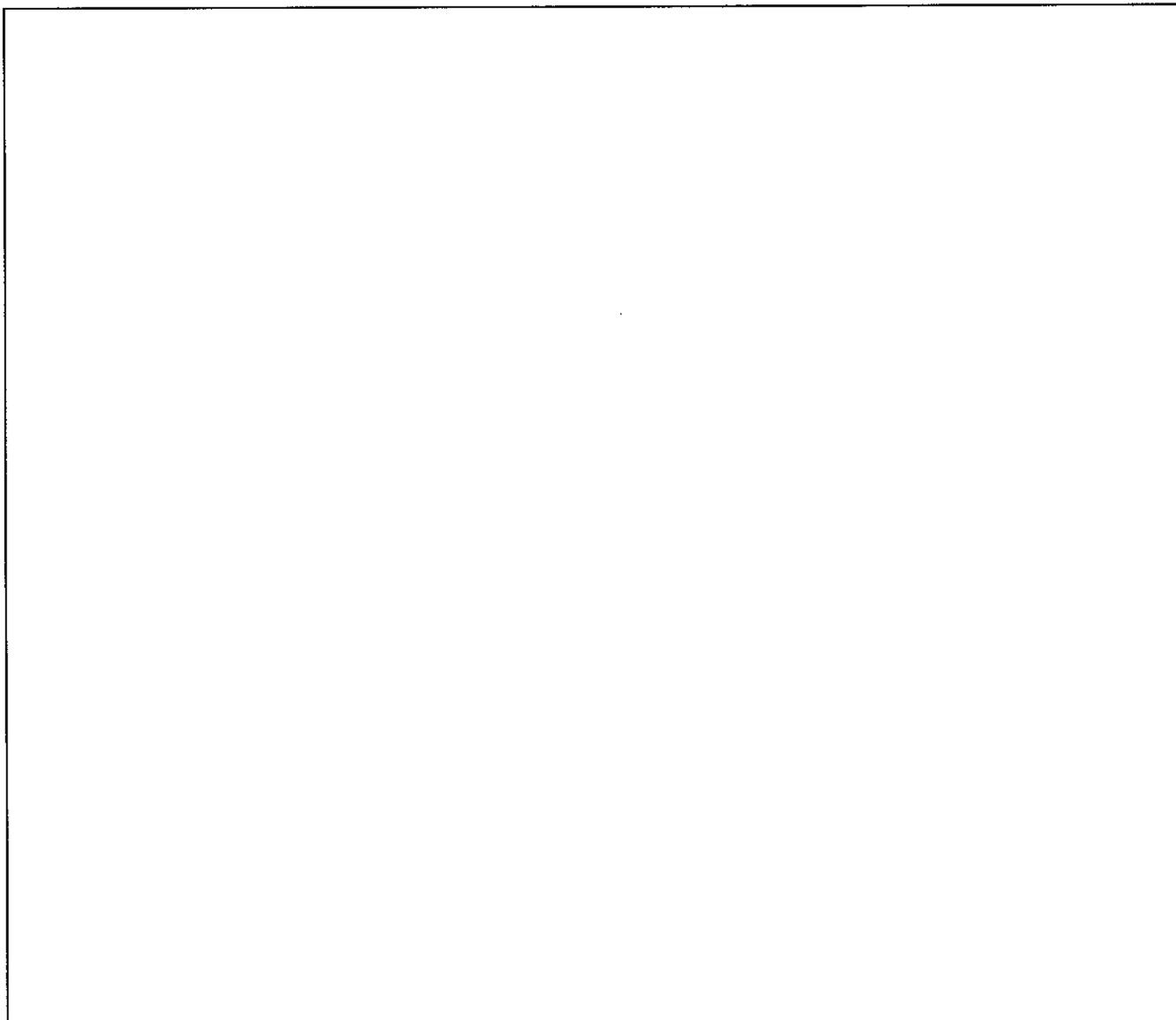
- b) Écrivez les équations ajustées pour toutes les réactions mentionnées. (L'équation de la décomposition thermique de **B** n'est pas demandée.)

Équations :

Nom :

Code : FRA-

---



**Problème 6****7% du total**

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Problème 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Un précipité verdâtre et filamenteux peut être observé lorsque du dichlore gazeux est mis à barboter dans de l'eau proche de son point de solidification. Des précipités similaires se forment avec d'autres gaz tels que le méthane et les gaz nobles. Ces composés sont intéressants car on suppose qu'il existe dans la nature d'importantes quantités de ces hydrates de méthane (en quantité comparable avec les autres dépôts naturels de gaz).

Ces précipités présentent tous une structure commune. Les molécules d'eau, qui se trouvent à une température juste au-dessus de leur température de solidification, établissent des liaisons hydrogène et forment ainsi une structure bien définie. Les molécules de gaz stabilisent cette structure en remplissant de préférence les cavités les plus grandes de la structure de l'eau : il se forme des clathrates.

Les cristaux de clathrates de dichlore et de méthane présentent la même structure. Ils sont constitués de dodécaèdres formés de 20 molécules d'eau. La maille élémentaire du cristal peut être considérée comme un arrangement cubique centré formé à partir de ces dodécaèdres qui sont des objets quasi-sphériques. Les dodécaèdres sont connectés grâce à des molécules d'eau supplémentaires situées sur les faces de la maille élémentaire. Sur chaque face de la maille élémentaire se trouvent deux molécules d'eau. Le paramètre de la maille élémentaire vaut 1,182 nm.

Cette structure présente deux types de cavités. Le premier type de cavité est l'espace intérieur des dodécaèdres (A). Elles sont bien plus petites que les cavités de second type (B), qui sont au nombre de 6 par maille élémentaire.

a) Combien de cavités de type A y a-t-il dans une maille élémentaire ?

b) Combien de molécules d'eau y a-t-il dans une maille élémentaire ?

c) Si toutes les cavités sont occupées par une molécule invitée, que vaut le rapport du nombre de molécules d'eau sur le nombre de molécules invitées ?

Nom :

Code : FRA-

- d) L'hydrate de méthane se forme suivant la structure décrite au c) à une température comprise entre 0 et 10 °C. Que vaut la masse volumique du clathrate ?

Masse volumique :

- e) La masse volumique de l'hydrate de dichlore est  $1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Que vaut le rapport du nombre de molécules d'eau sur le nombre de molécules invitées dans le cristal ?

Rapport :

Quel(s) type(s) de cavités est le plus vraisemblablement occupé dans un cristal parfait d'hydrate de dichlore. Cochez une ou plusieurs cases.

- Une fraction des A    Une fraction des B    Toutes les A    Toutes les B

Les rayons covalents représentent les distances entre atomes lorsque ceux-ci sont impliqués dans des liaisons covalentes. Les rayons de Van der Waals représentent la taille des atomes lorsque ceux-ci ne sont pas impliqués dans des liaisons covalentes (ils sont modélisés par des sphères dures).

Nom :

Code : FRA-

Atome	Rayon covalent (pm)	Rayon de Van der Waals (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) À partir des rayons covalents et de Van der Waals, évaluez les valeurs limites inférieure et supérieure des rayons moyens des cavités, lorsque cela est possible. Détaillez votre raisonnement.

$< r(A) <$

$< r(B) <$

Considérons les processus suivants :



g) Quels sont les signes des grandeurs molaires suivantes relatives aux réactions ci-dessus, dans le sens indiqué et à 4 °C ? Répondre en écrivant 0, - ou +.

	signe
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

**Problème 7****8% du total**

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Problème 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

L'ion dithionate ( $S_2O_6^{2-}$ ) est un ion inorganique relativement inerte. Il peut être préparé en faisant barboter en continu du dioxyde de soufre dans de l'eau glacée à laquelle on ajoute du dioxyde de manganèse par petites quantités. Dans ces conditions, il se forme des ions sulfate et dithionate.

a) Écrivez les équations ajustées des deux réactions.

Une fois la réaction terminée, on ajoute  $Ba(OH)_2$  au mélange réactionnel jusqu'à précipitation complète des ions sulfate. Cette étape est suivie d'une addition de  $Na_2CO_3$ .

b) Écrivez l'équation ajustée de la réaction qui se produit lors de l'addition de  $Na_2CO_3$ .

Le dithionate de sodium est ensuite cristallisé en évaporant une partie du solvant. Les cristaux ainsi préparés se dissolvent facilement dans l'eau et ne donnent pas de précipité dans une solution de  $BaCl_2$ . Lorsque le solide est chauffé et maintenu à  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , une perte de masse de 14,88 % est observée. La poudre blanche obtenue est soluble dans l'eau et ne donne pas de précipité lors de son addition à une solution de  $BaCl_2$ . Lorsqu'un autre échantillon des cristaux de départ est maintenu à  $300\text{ }^\circ\text{C}$  pendant quelques heures, on observe une perte de masse de 41,34 %. La poudre blanche obtenue est soluble dans l'eau et donne un précipité lors de son addition à une solution de  $BaCl_2$ .

c) Donnez la composition des cristaux préparés et écrivez les équations ajustées des deux processus qui se produisent lors du chauffage.

Formule:

Équation ( $130\text{ }^\circ\text{C}$ ) :

Équation ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) :

Nom :

Code : FRA-

Bien que thermodynamiquement l'ion dithionate soit un bon réducteur, il ne réagit pas avec des oxydants en solution à la température ambiante. Toutefois, à 75 °C, il peut être oxydé en solution acide. Une série d'expériences de cinétique a été effectuée avec du dibrome comme oxydant.

d) Écrivez l'équation ajustée de la réaction entre le dibrome et l'ion dithionate.

Les vitesses initiales ( $v_0$ ) de réaction ont été déterminées dans différentes conditions à 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol·L <sup>-1</sup> )	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol·L <sup>-1</sup> )	$[\text{H}^+]_0$ (mol·L <sup>-1</sup> )	$v_0$ (nmol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

e) Déterminez les ordres partiels par rapport à  $\text{Br}_2$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ , la loi de vitesse expérimentale ainsi que la valeur et l'unité de la constante de vitesse.

Ordre partiel pour  $\text{Br}_2$  :

pour  $\text{H}^+$  :

pour  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  :

Loi de vitesse expérimentale :

$k$  :

Nom :

Code : FRA-

Dans des expériences similaires, le dichlore, l'ion bromate, le peroxyde d'hydrogène et l'ion chromate ont tous été utilisés comme oxydants à 75 °C. Les lois de vitesse pour ces processus sont analogues à celle qui est observée pour le dibrome. Les valeurs obtenues sont  $2,53 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cl}_2$ ),  $2,60 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{BrO}_3^-$ ),  $2,56 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et  $2,54 \cdot 10^{-5}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), les unités des constantes de vitesse étant les mêmes.

Des expériences ont également été effectuées avec des solutions acides d'ions dithionate sans aucun oxydant. Le suivi par spectrophotométrie UV montre l'apparition lente d'une nouvelle bande d'absorption autour de 275 nm. Bien que l'ion hydrogénosulfate soit un produit détectable de la réaction, il n'absorbe pas la lumière au-delà de 200 nm.

- f) Donnez la formule de la principale espèce responsable de la nouvelle bande d'absorption et écrivez l'équation ajustée de la réaction qui a lieu en l'absence d'oxydant.

Espèce :

Réaction :

Un suivi de l'absorbance a été effectué à 275 nm avec les concentrations initiales suivantes :  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , à la température de 75 °C. On observe une cinétique apparente d'ordre 1 avec un temps de demi-réaction de 10 heures 45 minutes.

- g) Calculez la constante de vitesse de la réaction.

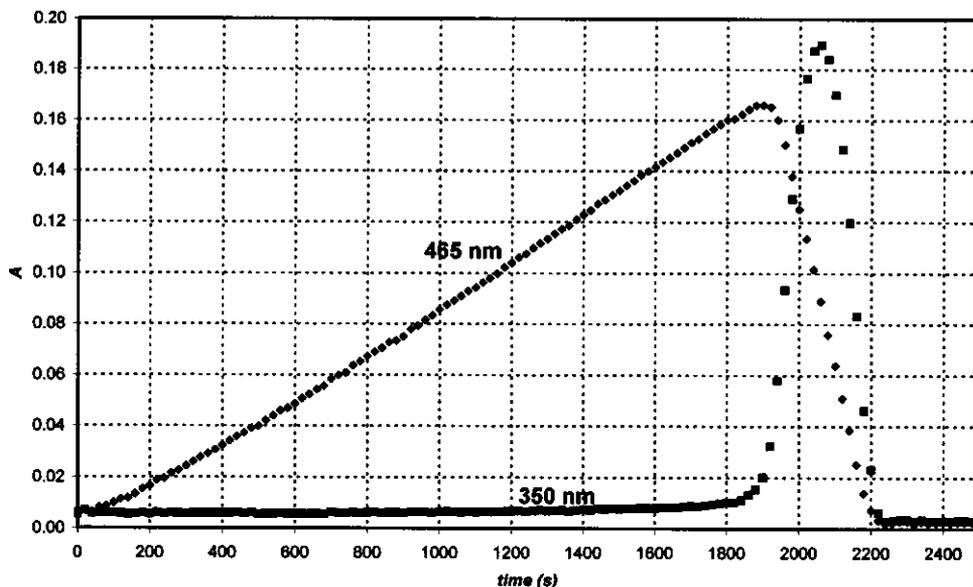
$k$  :

Proposez une équation ajustée de l'étape cinétiquement déterminante des réactions en présence d'un oxydant.

Étape cinétiquement déterminante :

Lorsque l'ion periodate (présent en solution aqueuse sous la forme  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$ ) est utilisé comme oxydant de l'ion dithionate, un suivi cinétique effectué simultanément à deux longueurs d'onde différentes donne à 75 °C les deux courbes représentées sur le graphe suivant.

Les concentrations initiales sont  $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . À 465 nm, seul  $\text{I}_2$  absorbe et son coefficient d'absorption molaire est  $715 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . À 350 nm, seul  $\text{I}_3^-$  absorbe et son coefficient d'absorption molaire est  $11\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La longueur du chemin optique est 0,874 cm.



g) Écrivez les équations ajustées des réactions qui traduisent respectivement l'augmentation puis la diminution de l'absorbance à 465 nm.

Augmentation :

Diminution :

Déterminez par le calcul l'instant pour lequel l'absorbance à 465 nm est maximale.

$t_{max}$  :

Estimez le rapport attendu entre les pentes des zones d'augmentation et de diminution de l'absorbance à 465 nm.

Rapport des pentes :

# Problème 8

# 7 % du total

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Problème 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

M<sup>lle</sup> Z était une brillante étudiante dont le projet de recherche consistait à évaluer la complexation de tous les ions lanthanide(III) avec de nouveaux ligands. Un jour, elle suivit avec un spectrophotomètre l'absorption UV-visible dans le cas du Ce(III) et d'un ligand particulièrement peu efficace pour le complexer. Elle remarqua à l'issue des 12 heures d'expérience que de petites bulles s'étaient formées dans la cellule fermée. Peu après, elle se rendit compte que la présence du ligand n'était pas nécessaire pour observer la formation de bulles et poursuivit ses expériences sur une solution acidifiée de CeCl<sub>3</sub>. Aucune bulle ne se forma lorsqu'elle plaça simplement la solution dans le spectrophotomètre sans le mettre en marche. M<sup>lle</sup> Z utilisa ensuite une petite fiole en quartz dans laquelle elle plongea une électrode sélective des ions chlorure et de laquelle elle pouvait également prélever régulièrement des échantillons destinés à des mesures spectrophotométriques. Elle calibra l'électrode sélective des ions chlorure en employant deux solutions de NaCl distinctes, et obtint les résultats suivants :

$c_{\text{NaCl}} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (mV)}$
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Donnez une formule permettant de calculer la concentration en ions chlorure d'un échantillon inconnu, à partir d'une mesure du potentiel ( $E$ ).

[Cl<sup>-</sup>] =

M<sup>lle</sup> Z détermina également le coefficient d'absorption molaire de Ce<sup>3+</sup> ( $\epsilon = 35,2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) à 295 nm et, par précaution, celui de Ce<sup>4+</sup> ( $\epsilon = 3\,967 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

- b) Donnez une formule pour calculer la concentration en Ce<sup>3+</sup> à partir de la valeur de l'absorbance à 295 nm ( $A$ ) mesurée dans une solution contenant CeCl<sub>3</sub> (longueur du trajet optique de la cuve : 1,000 cm).

[Ce<sup>3+</sup>] =

M<sup>lle</sup> Z prépara une solution qui contenait CeCl<sub>3</sub> à  $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et HCl à  $0,1050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , et commença son expérience en allumant une lampe à paroi en quartz. HCl n'absorbe pas à 295 nm.

- c) Quelles sont les valeurs initiales attendues de l'absorbance et du potentiel mesuré ?

$A_{295 \text{ nm}} =$

$E =$

Nom :

Code : FRA-

Avant l'expérience quantitative, M<sup>lle</sup> Z transféra le gaz formé dans une solution d'orange de méthyle (indicateur acido-basique et redox) précautionneusement neutralisée. Bien qu'elle ait repéré un dégagement gazeux dans la solution, la coloration ne fut pas modifiée et ne s'altéra pas, même après un jour.

- d) Donnez la formule de deux gaz, contenant les éléments présents dans l'échantillon irradié, dont la formation est exclue par le résultat de cette expérience.

Au cours de son expérience quantitative, elle enregistra les valeurs de l'absorbance et du potentiel de façon régulière. L'incertitude sur les mesures spectrophotométriques est  $\pm 0,002$  et l'incertitude sur les mesures de potentiel est de  $\pm 0,3$  mV.

temps (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
$E$ (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Évaluez la vitesse d'évolution des concentrations en  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

Le jour suivant, M<sup>lle</sup> Z utilisa un intense rayon de lumière monochromatique (254 nm) d'une puissance de 0,0500 W. Elle fit passer la lumière à travers un photoréacteur en quartz de 5 cm de long, rempli de la même solution acide de  $\text{CeCl}_3$  qu'elle avait déjà utilisée auparavant. Elle mesura le coefficient d'absorption molaire de  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\epsilon = 2400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) à 254 nm.

- f) Quel est le pourcentage de lumière absorbé dans ce montage expérimental ?

Le matériel dont elle disposait lui permit d'abord de faire passer le gaz à travers un tube desséchant, qui permit d'éliminer toute trace de vapeur d'eau, puis de le transférer dans une enceinte fermée dont le volume était de 68 mL. L'enceinte était munie d'un manomètre de haute précision et d'un système d'allumage. Dans un premier temps, elle remplit l'enceinte avec de l'argon sec pour atteindre une pression de 102 165 Pa, puis elle

Nom :

Code : FRA-

alluma la lampe. En 18,00 heures, la pression atteignit 114 075 Pa. La température du montage était de 22,0 °C.

g) Évaluez la quantité de gaz recueilli dans l'enceinte.

$n_{\text{gaz}}$  :

À ce moment, M<sup>lle</sup> Z éteignit la lampe et appuya sur le bouton d'allumage. Une fois la température de l'enceinte revenue à la température initiale, la pression finale était de 104 740 Pa.

Proposez une(des) formule(s) pour le(les) gaz formé(s) et recueilli(s), et donnez l'équation ajustée de la première réaction chimique (qui se déroule lors de l'irradiation).

Gaz :

Réaction :

h) Quelle serait la pression finale après allumage si l'enceinte avait été remplie pendant 24 h avant l'allumage ?

$p =$

i) Évaluez le rendement quantique de formation du produit dans la solution de Ce(III).

Rendement quantique :

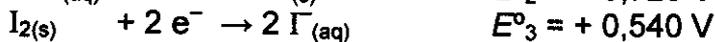
# Problème 9

# 6 % du total

9a	9b	9c	9d	Problème 9
12	21	15	9	57

Le thallium peut se trouver à deux degrés d'oxydation différents :  $Tl^+$  et  $Tl^{3+}$ .  
Les ions iodure peuvent participer à la formation d'ions tri-iodure ( $I_3^-$ ) en solution aqueuse.

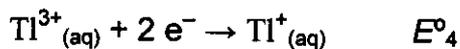
On donne les potentiels redox standard relatifs à quelques réactions importantes :



Pour la réaction  $I_{2(s)} + I^-_{(aq)} \rightarrow I_3^-_{(aq)}$ , la constante d'équilibre est  $K_1 = 0,459$ .

Tout au long du problème, on prendra  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

a) Calculez le potentiel redox pour les réactions suivantes :



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Donnez les formules brutes de tous les composés neutres théoriquement possibles qui contiennent un ion thallium et un certain nombre d'ion(s) iodure et/ou d'ions tri-iodure comme anion(s).

Une des formules brutes correspond à deux composés différents. Laquelle ?

Nom :

Code : FRA-

À partir des potentiels redox standard, identifiez lequel des deux isomères mentionnés ci-dessus est celui qui est stable dans les conditions standard. Écrivez la réaction chimique d'isomérisation de l'autre isomère de l'iodure de thallium.

Le plus stable :

Isomérisation :

La formation d'un complexe peut déplacer cet équilibre. La constante de formation globale du complexe pour la réaction  $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$  est  $\beta_4 = 10^{35,7}$

c) Écrivez la réaction qui se déroule quand une solution de l'isomère le plus stable de l'iodure de thallium est traitée avec un excès de KI. Calculez la constante d'équilibre de cette réaction.

Réaction :

$K_2$  :

Si la solution de l'isomère le plus stable est traitée avec un réactif fortement basique, on peut observer la précipitation d'une substance noire. Après que l'eau présente dans le précipité a été retirée, le résidu contient 89,5 % (en masse) de thallium.

d) Quelle est la formule brute de ce composé ? Détaillez vos calculs. Écrivez l'équation ajustée de sa formation.

Nom :

Code : FRA-

Formule :

Équation :