

40^e Olympiade
Internationale de
Chimie

Épreuve pratique

15 Juillet 2008
Budapest, Hongrie

Instructions

- Cette épreuve comporte **10** pages d'énoncé et **5** feuilles-réponse (8+4 pour les parties 1-2, 2+1 pour la partie 3)
- Vous avez **3 heures** pour traiter les **parties 1 et 2**. Vous devrez ensuite quitter le laboratoire pour une courte **pause** afin de permettre aux assistants d'échanger la verrerie et les réactifs. Vous aurez ensuite **2 heures** pour traiter la **partie 3**.
- Commencez uniquement après le signal **START**. Vous devez arrêter votre travail immédiatement après le signal **STOP** de chaque partie. Un retard supérieur à 3 minutes conduira à l'annulation de votre épreuve expérimentale.
- Suivez les **règles de sécurité** présentes dans le règlement des IChO. Dans le laboratoire, vous devez porter en permanence les **lunettes de sécurité** ou vos propres lunettes si elles ont été approuvées, et utiliser les **propipettes** fournies. Utilisez des **gants** pour manipuler les liquides organiques.
- Si vous enfreignez les règles de sécurité, vous recevrez **UN AVERTISSEMENT** du surveillant du laboratoire. Une autre violation conduira à votre exclusion du laboratoire et à la note zéro pour l'ensemble de l'épreuve expérimentale.
- N'hésitez pas à vous adresser à un assistant si vous avez une question concernant la sécurité ou s'il vous est nécessaire de quitter le laboratoire.
- N'utilisez que le stylo et la calculatrice fournis.
- **Écrivez votre nom et code sur chaque feuille-réponse**. N'essayez pas de séparer les feuilles.
- Tout résultat devra être écrit dans la zone adéquate des feuilles-réponse. Tout résultat hors de ces zones ne sera pas noté. Utilisez le verso des feuilles si vous avez besoin de brouillon.
- Vous aurez à réutiliser de la verrerie au cours de l'épreuve. Nettoyez-la soigneusement dans l'évier le plus proche.
- Utilisez les **poubelles** étiquetées et situées sous la hotte pour l'élimination des liquides organiques de la Partie 1 et des liquides de la Partie 3.
- Le nombre de **chiffres significatifs** des réponses numériques devra être conforme aux règles d'évaluation des erreurs expérimentales. Les erreurs entraîneront des points de pénalités, même si votre technique expérimentale est correcte.
- Le matériel de laboratoire et les réactifs ne sont pas censés être **renouvelés**. Chaque incident de ce type (à part le premier qui est toléré) conduira à la perte de **1 point** sur les 40 de l'épreuve expérimentale.
- Quand vous aurez terminé une partie de l'épreuve, vous devrez placer vos feuilles-réponse dans l'enveloppe fournie. Ne fermez pas l'enveloppe.
- La version officielle (en anglais) de cette épreuve est disponible sur demande uniquement pour clarification.

Matériel

En commun pour le laboratoire :
Bloc chauffant pré-programmé à 70 °C, sous la hotte
Eau distillée (H ₂ O) en bidon pour recharge
Gants en latex (demandez à en changer si vous êtes allergique au latex)
Poubelles étiquetées pour la Partie 1 (liquides organiques) et la Partie 3 (tout liquide)
Poubelle à verre cassé et capillaires
Sur chaque paillasse :
Lunettes de sécurité
Pistolet chauffant
Marqueur permanent
Crayon à papier et règle
Chronomètre. Demandez de l'aide au surveillant si nécessaire. (Vous pouvez garder le chronomètre)
Pince à épiler
Spatule
Baguette de verre
Carreau en céramique
Papier absorbant
Pissette d'eau distillée
9 tubes Eppendorf sur un support en mousse
Plaques de CCM dans un sachet fermé étiqueté
Seringue en plastique (100 mL) avec filtre rond en polypropylène
Propipette
14 pipettes Pasteur graduées en plastique
Boîte de Petri avec code du candidat gravé
Burette
Statif et pince
Pipette (10 mL)
2 bechers (400 mL)
Bécher et verre de montre avec morceau de papier filtre pour la CCM
10 capillaires
2 éprouvettes graduées (25 mL)
3 Erlenmeyer (200 mL)
Bécher (250 mL)
2 béchers (100 mL)
Entonnoir
Fiole jaugée (100 mL)
30 tubes à essais sur support*
Morceaux de papier pH et échelle de pH en sachet*
Pince en bois pour tube à essais*
2 bouchons à tube à essais*

* Sortis seulement pour la partie 3

Produits chimiques

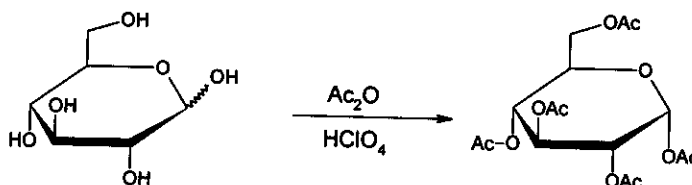
En commun pour 4-6 personnes	Phrases de risques	Phrases de sécurité
Solution de ferroïne à 0,025 mol.L ⁻¹	52/53	
Diphénylamine à 0,2 %, solution de (C ₆ H ₅) ₂ NH dans H ₂ SO ₄ conc.	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
Solution de K ₃ [Fe(CN) ₆] à 0,1 mol.L ⁻¹	32	
Pierre ponce		
Sur chaque paillasse		
50 mg de ZnCl ₂ anhydre dans un petit tube à essais (dans le support en mousse, étiqueté avec le code)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg de pentaacétate de β-D-glucopyranose (étiqueté BPAG)		
3,00 g de glucose anhydre, C ₆ H ₁₂ O ₆ , pré-pesé en pilulier		
(CH ₃ CO) ₂ O en Erlenmeyer (12 mL)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O en pilulier (10 mL)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH en pilulier (15 mL)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH en pilulier (10 mL)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
HClO ₄ à 30 % dans CH ₃ COOH en pilulier (1 mL)	10-35	26-36/37/39-45
Acétate d'isobutyle – acétate d'isoamyle 1:1 en pilulier (20 mL), étiqueté ELUENT	11-66	16-23-25-33
Échantillon solide de K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O avec code dans une petit erlenmeyer	32	22-24/25
Solution de ZnSO ₄ , étiquetée avec le code et la concentration (200 mL)	52/53	61
Solution de Ce ⁴⁺ à 0,05136 mol.L ⁻¹ (80 mL)	36/38	26-36
Solution de H ₂ SO ₄ à 1,0 mol.L ⁻¹ (200 mL)	35	26-30-45
Échantillons de solutions pour la partie 3 (sortis au début de la partie 3)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

Phrases de risques et de sécurité

Indications de risques particuliers			
1	Explosif à l'état sec	33	Danger d'effets cumulatifs
10	Inflammable	34	Provoque des brûlures
11	Facilement inflammable	35	Provoque de graves brûlures
22	Nocif en cas d'ingestion	39	Danger d'effets irréversibles très graves
32	Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique		
Combinaisons de risques particuliers			
20/22	Nocif par inhalation et par contact avec la peau	36/38	Irritant pour les yeux et la peau
23/24/25	Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion	50/53	Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
26/27/28	Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion	52/53	Nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
Indications de précautions de sécurité			
7	Conserver le récipient bien fermé	30	Ne jamais verser de l'eau dans ce produit
16	Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer	33	Éviter l'accumulation de charges électrostatiques
22	Ne pas respirer les poussières	36	Porter un vêtement de protection approprié
23	Ne pas respirer les fumées/vapeurs	45	En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette)
25	Éviter le contact avec les yeux	60	Éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux
26	En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste	61	Éviter le rejet dans l'environnement Consulter les instructions spéciales / la fiche de données de sécurité.
Combinaisons de précautions de sécurité			
24/25	Éviter le contact avec la peau et les yeux	36/37/39	Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux / du visage
36/37	Porter un vêtement de protection et des gants appropriés		

Partie 1

Synthèse du pentaacétate d' α -D-glucopyranose

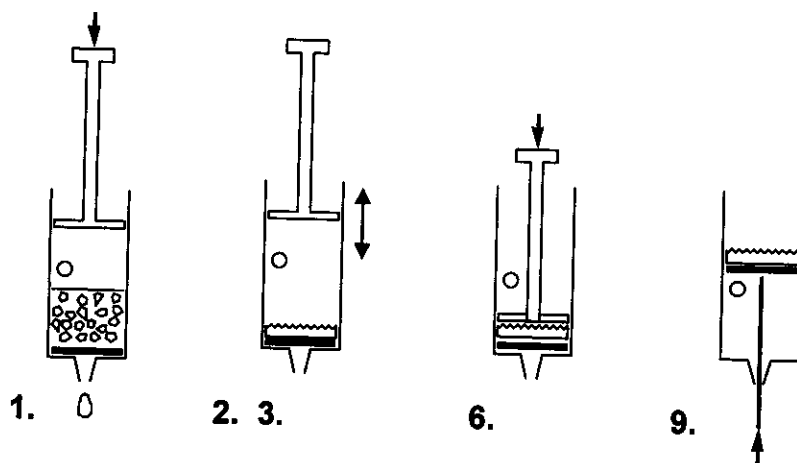


Attention : Utilisez les gants lorsque vous manipulez l'acide acétique et l'anhydride acétique. Prévenez les surveillants si vous en renversez.

Ajoutez, tout en mélangeant, 12 mL d'acide acétique pur à 12 mL d'anhydride acétique (disponible dans un erlenmeyer) et ajoutez 3,00 g de glucose (l'anhydride acétique est en excès). À l'aide d'une pipette Pasteur, ajoutez à ce mélange 5 gouttes d'une solution de HClO_4 à 30% dans l'acide acétique. Après l'ajout du catalyseur, la solution peut s'échauffer significativement.

Couvrez le mélange et laissez-le reposer pendant 10 minutes en agitant de temps en temps. Versez ensuite le mélange réactionnel dans 100 mL d'eau contenue dans un bécher. Grattez les parois du bécher avec une tige en verre pour amorcer la cristallisation, et laissez le mélange cristalliser pendant 10 minutes. Filtrez et lavez les cristaux obtenus par deux portions de 10 mL d'eau à l'aide de la seringue munie de son filtre en polypropylène poreux.

Filtration à l'aide d'une seringue en plastique

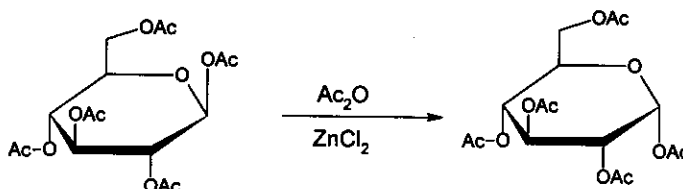


- Retirez le piston de la seringue. Remplissez la seringue par sa partie supérieure avec la suspension à filtrer. La seringue peut être remplie jusqu'au niveau du trou. Remplacez le piston.
- Bouchez le trou avec un doigt et faites descendre le piston jusqu'à hauteur du trou.
- Otez votre doigt et remontez le piston. N'aspirez pas d'air à travers le filtre.
- Répétez les étapes 2-3 plusieurs fois pour expulser tout le liquide.
- Répétez les étapes 1-4 jusqu'à ce que tout le solide soit amené sur le filtre.
- Comprimez le solide à l'aide du piston pour expulser les dernières gouttes de liquide.
- Lavez le produit avec deux fractions de 10 mL d'eau en répétant les étapes 1-4.
- Comprimez le solide à l'aide du piston pour expulser l'eau.

9. Tirez le piston en maintenant le trou bouché pour faire remonter le filtre (pousser à l'aide d'une extrémité de la spatule peut aider).
- a) Transférez le produit obtenu dans la boîte de Petri marquée de votre code. Conservez-la sur votre paille. Les organisateurs s'occuperont du séchage, de la pesée et de la vérification de la pureté de votre produit.
- b) Calculez le rendement théorique en produit (masse en g). ($M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$)

Synthèse du pentaacétate d' α -D-glucopyranose à partir du pentaacétate de β -D-glucopyranose

La synthèse du pentaacétate d' α -D-glucopyranose peut aussi se faire à partir du pentaacétate de β -D-glucopyranose disponible. Au cours de cette expérience, nous allons suivre la cinétique de la réaction à l'aide d'une chromatographie sur couche mince (CCM).



Ajoutez 1,5 mL d'anhydride acétique à 50 mg de ZnCl_2 anhydre (pré-pesé dans un tube à essais). Ajoutez 100 mg de pentaacétate de β -D-glucopyranose pur (BPAG) et agitez jusqu'à dissolution complète.

Prélevez 3 gouttes du mélange, placez-les dans un tube Eppendorf et ajoutez-y 0,5 mL de méthanol. Conservez ce mélange.

Placez le tube à essais dans le bloc chauffant (programmé à 70°C) situé sous la hotte à proximité de votre paille. Mélangez le contenu du tube de temps en temps. Au cours de la réaction, prélevez trois gouttes du mélange à l'aide d'une pipette Pasteur après 2, 5, 10 et 30 minutes de réaction. Ajoutez immédiatement à chaque prélèvement 0,5 mL de méthanol dans un tube Eppendorf pour arrêter la réaction.

Préparez ensuite, avec toutes les fractions prélevées, une plaque de CCM pour étudier la cinétique de réaction. Déposer également sur la plaque les produits de référence pour faciliter l'identification des différentes taches.

Entourez les différents dépôts sur la plaque à l'aide du crayon mis à votre disposition. Procédez à l'élution en employant le mélange d'acétate d'isoamyle et d'acétate d'isobutyle (1:1) étiqueté ELUENT. Pour visualiser les taches (la coloration est stable), chauffez la plaque à l'aide du pistolet chauffant (sous la hotte !). Si nécessaire vous pouvez demander une seconde plaque de chromatographie sans pénalité.

- c) Représentez votre plaque de chromatographie sur la feuille-réponse, et placez votre plaque dans le sachet en plastique étiqueté.
- d) Interprétez vos observations en répondant aux questions de la feuille-réponse.

Partie 2

Remarque : Vous disposez d'une pipette à deux traits de jauge. Arrêtez-vous au second trait pour obtenir le volume correct. Il ne faut donc pas vider complètement la pipette.

Quand l'hexacyanoferrate(II) de potassium, $K_4[Fe(CN)_6]$, est ajouté à une solution contenant des ions zinc, il forme immédiatement un précipité insoluble. Votre objectif est de déterminer la stœchiométrie du précipité qui ne contient pas d'eau de cristallisation.

La réaction de précipitation est quantitative et suffisamment rapide pour être utilisable pour un dosage. L'équivalence peut être détectée grâce à un indicateur redox. Mais, tout d'abord, il faut déterminer la concentration de la solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium.

Préparation d'une solution de $K_4[Fe(CN)_6]$ et détermination de sa concentration exacte

Dissolvez l'échantillon de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ solide ($M = 422,41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans un petit erlenmeyer et transférez quantitativement la solution dans la fiole jaugée de 100,00 mL. Prélevez 10,00 mL de cette solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium. Avant de débiter le dosage, ajoutez à chaque prélèvement 20 mL d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et deux gouttes d'indicateur, la solution de ferroïne. Dosez avec la solution de Ce^{4+} à $0,05136 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Répétez le dosage autant de fois que nécessaire. En milieu acide, le cérium(IV) est un oxydant fort qui se transforme en Ce(III).

- Notez les volumes de solution de Ce^{4+} ajoutés.
- Écrivez l'équation de la réaction de dosage. Quelle était la masse de votre échantillon de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$?

Réaction entre les ions zinc et l'hexacyanoferrate(II) de potassium

Prélevez 10,00 mL de la solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium et ajoutez 20 mL d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ajoutez trois gouttes de solution d'indicateur (diphénylamine) et deux gouttes de la solution de $K_3[Fe(CN)_6]$. L'indicateur fonctionne uniquement si la solution contient un peu d'ions hexacyanoferrate(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Dosez lentement avec la solution de zinc. Poursuivez jusqu'à l'apparition d'une couleur violet-bleu. Répétez le dosage autant de fois que nécessaire.

- Notez les volumes de solution de zinc ajoutés.
- Interprétez le dosage en répondant aux questions des feuilles-réponse.
- Déterminez la formule du précipité.

Avertissement : Les meilleures notes ne sont pas nécessairement attribuées aux mesures reproduisant les valeurs théoriques attendues.

Partie 3

Attention : manipulez toutes les solutions comme si elles étaient toxiques et corrosives. Éliminez-les en utilisant la poubelle appropriée.

L'air émis par le pistolet chauffant peut atteindre la température de 500 °C. Ne dirigez pas le flux d'air vers des matériaux combustibles ou le corps. Faites attention à l'extrémité chaude du pistolet.

Ajoutez toujours un morceau de pierre ponce aux liquides à chauffer pour éviter les projections. N'orientez jamais l'extrémité du tube à essai en direction d'une personne.

Vous disposez de huit solutions aqueuses inconnues. Chaque solution ne contient qu'un seul composé. Le même ion peut être présent dans une ou plusieurs solutions. Chaque composé est formellement constitué d'un type de cation et d'un type d'anion parmi la liste suivante :

Cations : H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}

Anions : OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , S^{2-} , HS^- , Cl^- , ClO_4^- , MnO_4^- , Br^- , I^-

Vous disposez de tubes à essais, de papier pH et d'une source de chauffage mais vous ne pouvez pas utiliser d'autres réactifs que l'eau distillée.

Identifiez les composés présents dans les solutions 1 à 8. La solubilité de certains composés est donnée dans le tableau situé à la page suivante.

Dans l'hypothèse où vous ne parvenez pas à identifier précisément un ion, proposez la sélection la plus restreinte possible.

Remarques:

Les solutions inconnues peuvent contenir des impuretés en très faible quantité provenant de leur exposition à l'air. La concentration des solutions en composé inconnu est de l'ordre de 5% en masse de sorte que les précipités envisageables sont clairement observables.

Dans certains cas, la précipitation ne se produit pas instantanément ; certains produits peuvent rester en solution sursaturée durant quelques instants. N'en tirez pas de conclusion négative trop hâtivement, il peut être nécessaire d'attendre 1 ou 2 minutes. Soyez toujours à l'affût du moindre signe de réaction.

Gardez à l'esprit que le chauffage permet d'accélérer tous les processus, d'augmenter la solubilité de la plupart des composés, mais peut aussi déclencher certaines réactions qui ne peuvent se produire à la température ambiante.

Table de solubilité à 25 °C

	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Ag ⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sb ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	
CH ₃ COO ⁻														HR			1,0	↓	↓	↓	↓			↓
C ₂ O ₄ ²⁻			3,6	↓			↓		↓	↓ (J)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO ₂ ⁻	HR				HR			HR		↓ R				HR	↓		0,41 ((J))	↓ R	↓	↓				↓
NO ₃ ⁻																								
F ⁻		0,13		↓	0,5		↓	4,0	1,0	↓ (B)	↓ (B)	1,4	2,6	↓	1,6	↓						0,16	↓	↓
SO ₄ ²⁻							0,21									↓	0,84					↓	↓	
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (B)	↓	↓ (V)	↓	↓	↓	↓	↓	↓ (J)	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (B)	↓ (B)	↓ (V)	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ((J))	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR		1,0	HR	HR		↓ (B)	HR		↓	↓	HR	↓ (J)	↓	↓	↓	HR	↓	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2,1																		
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓ R	R		HR					0,91	R		R		↓ R		
Br ⁻																	↓ ((J))						0,98	
I ⁻											R			↓ R			↓ (J)	↓	1,0				↓ (J)	↓ (N)

Case Blanche : Composé soluble ↓ : Composé insoluble R : Réaction redox à la température ambiante

HR : Soluble à la température ambiante. À chaud, une réaction avec effet observable (pas nécessairement un précipité) se produit.

Solubilités en g (substance) pour 100 g d'eau. Seules les valeurs entre 0,1 et 4 connues avec précision sont indiquées.

Précipités dont la couleur diffère significativement de celles de ses ions hydratés : (N) = noir, (V) = violet, (B) = Blanc, ((J)) = jaune pâle, (J) = jaune.

Nom: _____

Code: FRA- _____

Partie 1

10% du total

1a	1b	1c	1d	Partie 1
30	2	12	4	48

a) Rendement en produit (masse en g), mesuré par l'organisateur :

b) Calculez le rendement théorique en produit (masse en g).

Rendement théorique :

c) Représentez votre plaque de CCM et gardez-la sur votre paillasse pour évaluation ultérieure.

Nom: _____

Code: FRA- _____

d) **Interprétez l'expérience** et choisissez la réponse correcte.

La réaction d'acétylation du glucose est exothermique.

- a) Oui
- b) Non
- c) Les expériences ne permettent pas de conclure

La réaction d'isomérisation du β -D-glucopyranose pentaacétate peut être utilisée dans la synthèse de l' α -D-glucopyranose pentaacétate pur.

- a) Oui
- b) Non
- c) Les expériences ne permettent pas de conclure

Nom:

Code: FRA-

Partie 2

15 % du total

2a	2b	2c	2d	2e	Partie 2
25	4	25	6	5	65

a) Ce^{4+} consommé :

Volume moyen consommé (V_1) :

b) Réaction de dosage :

Calcul de la masse de l'échantillon :

Masse de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (m) :

c) Zinc consommé :

Volume moyen consommé (V_2) :

d) Cochez la réponse exacte.

L'indicateur diphénylamine change de couleur à l'équivalence

- a) parce que la concentration en ions Zn^{2+} augmente.
- b) parce que la concentration en ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ diminue.
- c) parce que la concentration en ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ augmente.
- d) parce que l'indicateur est libéré de son complexe.

Nom:

Code: FRA-

Sous quelle forme l'indicateur est-il présent avant l'équivalence?

- a) Oxydée
- b) Réduite
- c) Complexée à un ion métallique

Au début du dosage, le potentiel redox pour le système hexacyanoferrate(III) / hexacyanoferrate(II) est inférieur au potentiel redox de l'indicateur diphénylamine.

- a) Vrai
- b) Faux

e) Déterminez la formule du précipité. Détaillez votre raisonnement.

Formule du précipité :

Articles renouvelés :

Signature du candidat :

Signature du surveillant :

Nom:

Code: FRA-

Partie 3

15 % du total

Partie 3
108

Ne remplissez ce tableau que lorsque vous êtes sûrs de vos attributions.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cation								
Anion								