

**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

SwissChO 2022 - Examen central

INSTRUCTIONS

- Écrivez votre nom sur toutes les pages et numérotez-les !
- Vous avez trois heures pour résoudre les problèmes. Attendez le signal **START** pour commencer.
- Commencez une page neuve à chaque nouveau problème.
- Reportez vos calculs de manière lisible !
- À la fin de l'examen, mettez toutes vos feuilles dans l'enveloppe qui vous a été fournie. N'encollez pas l'enveloppe !
- Arrêtez complètement votre travail quand le signal **STOP** sera donné.
- Ne quittez votre place que quand on vous dira de le faire.
- On ne tiendra compte **que des réponses écrites sur les feuilles de réponse**.
- Ce test contient 22 pages.

Viel Erfolg !
Bonne chance !
Buona fortuna !
Good luck !

CONSTANTES ET FORMULES

Nombre d'Avogadro	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Loi des gaz parfaits	$pV = nRT$
Constante des gaz parfaits	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Enthalpie libre	$G = H - TS$
Constante de Faraday	$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln(K) = -nFE_{\text{cellule}}^0$	
Constante de Planck	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Relation de Nernst	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}\right)$
Vitesse de la lumière	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Énergie d'un photon	$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
Température	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$	Loi de Beer-Lambert	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot c \cdot L$

Les constantes d'équilibre sont toutes reportées à la concentration standard de $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$.
 Les gaz seront toujours considérés comme parfaits.

Tableau périodique des éléments

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31															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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 95.95	43 Tc [98]	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 La 138.91	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 [209]	85 At [210]	86 Rn [212]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89–103 Ac [227]	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	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 [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]			

FEUILLE DE POINTAGE

NE DOIT PAS ÊTRE REMPLIE PAR LE/LA PARTICIPANT/E

Nom du/de la participant/e : _____

Problème	Titre	Points maximums	Points obtenus
1	Questions à choix multiples	12.0	
2	Solubilité : Fluorescence & Uranine	8.0	
3	Titration : Acide malique et acide maléique	10.0	
4	Thermodynamique : Chauffage au gaz d'une maison	11.5	
5	Cinétique : La désintégration radioactive dans un pommier	14.0	
6	Redox et électrochimie : Métal inconnu	9.0	
7	Loi de Lambert-Beer : Analyse de traces de sels de cuivre	8.5	
8	Loi des gaz parfaits : Début d'un tour de montagnes russes	12.0	
9	Réactions organiques : Réactions standard	9.0	
10	Synthèse organique : Synthèse de l'indigo	6.0	
Total		100.0	

EXERCICE 1 - QUESTIONS À CHOIX MULTIPLES

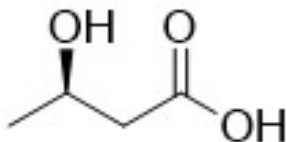
12.0 POINTS

Pour toutes les questions, choisissez exactement une réponse :

1.1 Parmi les options suivantes, laquelle n'a **pas** comme état fondamental une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6$?

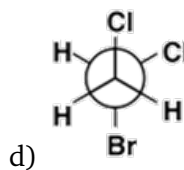
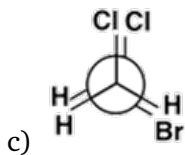
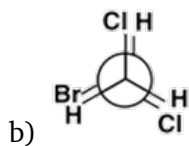
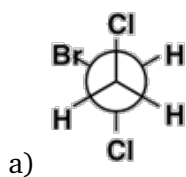
- a) Ne b) Na^+ c) Cl^- d) F^-

1.2 Lequel parmi les noms suivants (a)-(d) est le correct IUPAC nom de la molécule suivante ?

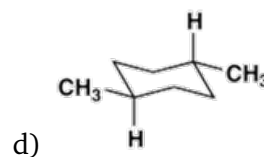
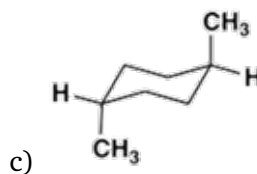
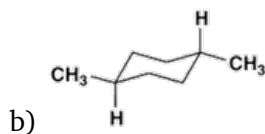
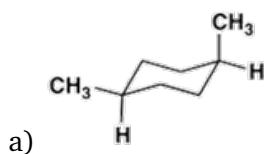
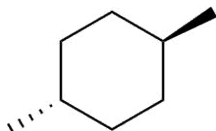


- a) acide 2-hydroxybutanoïque
b) acide 3-hydroxybutanoïque
c) acide 2-hydroxypropanoïque
d) 1-carboxypropan-2-ol

1.3 Laquelle des configurations suivantes est la conformation la plus stable ?



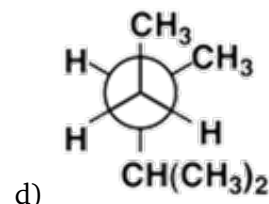
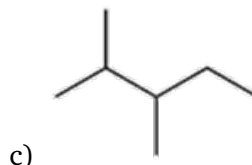
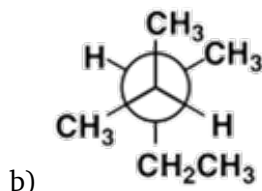
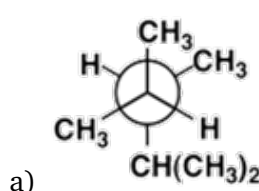
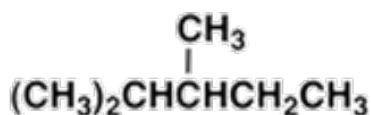
1.4 Parmi les structures (a)-(d), laquelle est différente de la suivante ?



1.5 Laquelle parmi les affirmations suivantes au sujet des alcanes cycliques est fausse ?

- a) La forme planaire de tout alcane cyclique avec un cycle plus grand qu'un cyclopropane n'est pas sa conformation la plus stable.
b) Le cyclopentane adopte une conformation non-planaire pour éviter les tensions de torsion entre les liaisons C-H adjacentes.
c) Tout alcane cyclique di-substitué peut avoir des isomères cis/trans.
d) Parmi tous les alcanes cycliques, la forme ayant le moins de tension est la conformation chaise du cyclohexane.

1.6 Laquelle des structures suivantes représente un composé différent de celui présenté ci-dessous ?



1.7 Laquelle des affirmations suivantes est fausse ?

- a) Les orbitales moléculaires π du buta-1,3-diène sont formées par les orbitales atomiques 2p des atomes de carbones et sont au nombre de 4.
- b) Toute orbitale peut contenir au plus deux électrons, le buta-1,3-diène a donc 8 électrons π .
- c) L'ensemble des orbitales moléculaires obtenue en combinant les orbitales atomiques contient un nombre supérieur de nœuds.
- d) Certaines orbitales n'ont pas de nœud.

1.8 Lequel des composés suivants n'a **pas** de système conjugué ?

- a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
- b) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_3$
- c) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$
- d) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$

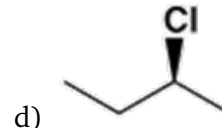
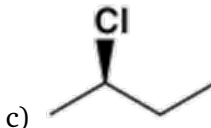
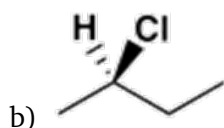
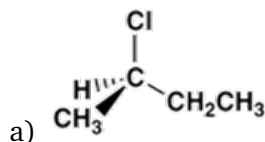
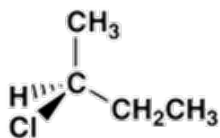
1.9 Lequel des acides carboxyliques suivants est le plus acide ?

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
- b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{H}$
- c) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
- d) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

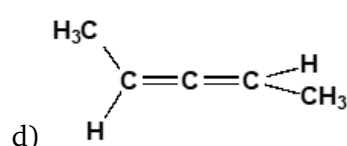
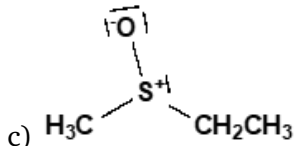
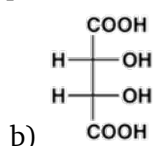
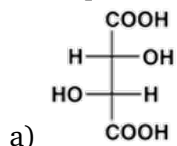
1.10 Laquelle des paires suivantes ne correspond **pas** à un acide et à sa base conjuguée ?

- a) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ and $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$
- b) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ and $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$
- c) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ and $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$
- d) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ and $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$

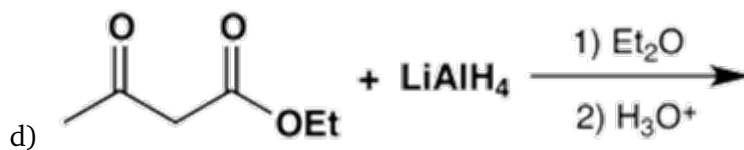
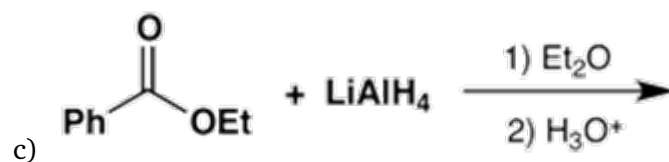
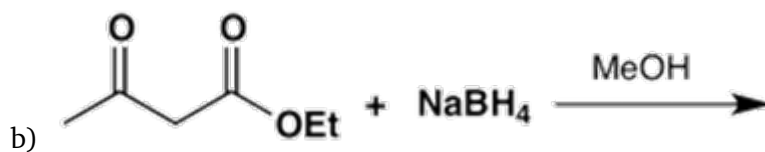
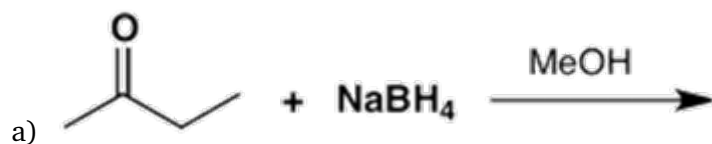
1.11 Laquelle des options suivantes représente le même composé que le suivant ?



1.12 Lequel des composés suivants est achiral ?



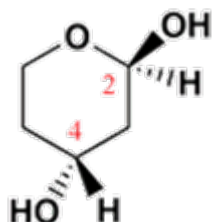
1.13 Laquelle des réactions suivantes ne résulte en aucun produits contenant des centres stériques ?



1.14 Parmi les composés suivants, lequel ne correspond **pas** à un analogue d'anion allyle ?

- a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
- b) $^-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$
- c) $^-\text{CH}_2\text{NO}_2$
- d) $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}_2$

1.15 Quelle est l'assignation correcte des centre chiraux C2 et C4 dans la molécule suivante ?



- a) 2*S*, 4*S*
- b) 2*R*, 4*R*
- c) 2*S*, 4*R*
- d) 2*R*, 4*S*

EXERCICE 2 - SOLUBILITÉ : FLUORESCENCE & URANINE**8.0 POINTS**

Dans cet exercice, nous allons jeter un œil à la Fluorescéine ou, plus spécifiquement, à son sel de sodium, l'Uranine ($C_{20}H_{10}Na_2O_5$). L'Uranine est très soluble en eau, une solution saturée peut contenir 500 g L^{-1} .

2.1 Quelle est la concentration d'une solution saturée d'Uranine en mol L^{-1} ?

2.2 Quel est le produit de solubilité du sel de sodium Uranine (en $\text{mol}^3 \text{L}^{-3}$) ?

2.3 On considère un seau d'eau. 100 g de sel de table (NaCl) sont déjà dissout. Quand de l'Uranine est ajoutée, la solution est saturée après 0.5 kg après quoi le sel ne se dissout plus. Combien de litre de la solution sont contenu dans le seau finalement ?

Lorsque l'uranine est dissoute dans l'eau, on observe un phénomène appelé fluorescence. Une solution d'uranine apparaît de couleur verte, car la lumière qui l'éclaire est absorbée et seule la partie verte de la lumière est émise. Dans l'eau, une concentration d'environ $0,05 \text{ g m}^{-3}$ est nécessaire pour voir la coloration.

Tu habites dans les Grisons et tu veux savoir si la rivière à côté de chez toi se jette dans le lac de Zurich ou dans le lac de Constance. Tu as lu que l'uranine ne cause aucun dommage à l'environnement, alors tu décides de faire une expérience pour savoir où va la rivière.

Les valeurs que tu as trouvé indiquent que le lac de Zurich et le lac de Constance contiennent un volume approximatif de 3.9 km^3 et 48 km^3 , respectivement. Tu veux utiliser une solution saturée d'uranine que tu as encore dans ta cave.

2.4 Combien de litre de solution doit tu verser dans la rivière passant près de ta maison ?

2.5 Pourquoi ne peux-tu pas utiliser une quantité suffisante pour être détectée si elle se retrouve dans le plus petit des deux lacs ?

2.6 Qu'arrivera-t-il à la rivière après avoir versé la solution ?

2.7 Pour éviter le problème décrit à la question 2.6, que peux-tu faire ? Pourquoi est-ce que verser la solution lentement ne marchera pas ?

EXERCICE 3 - TITRATION : ACIDE MALIQUE ET ACIDE MALÉIQUE**10.0 POINTS**

Dans les fruits mûrs tels que les pommes et les poires, l'acide majoritaire est l'acide malique, un acide diprotique, aussi produit synthétiquement et utilisé dans certains bonbons acides. Quand cet acide est chauffé à une température d'environ 250°C, de l'acide maléique est formé.

La formule et acidité de ces acides peuvent être trouvés dans la table suivante :

Acide	Formule simplifiée	pK _{a,1}	pK _{a,2}
Acide malique	HOOC-CHOH-CH ₂ -COOH	3.45	5.6
Acide maléique	HOOC-CH=CH-COOH	1.9	6.5

3.1 Lequel de ces deux acides est chiral ? Dessinez sa formule squelettique et marquez le centre chiral !

3.2 Considère seulement le premier acide, l'acide malique : Pouvez-vous déterminer si un H particulier est libéré en premier sous forme de H⁺ ? Pourquoi celui-ci ou pourquoi pas ?

3.3 Un jus de fruit au goût relativement acide est en cours de titrage. Le pH initial est de 2.3. Avec un court calcul, montrez quelle concentration d'acide malique cela indique ! Supposez que l'acide malique est le seul acide présent dans le jus de fruit.

3.4 Pour déterminer la quantité précise d'acide malique, 100 mL de jus de fruits sont titrés avec de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 1 mol L⁻¹ et 23 mL de solution NaOH sont nécessaires jusqu'à ce que l'acide soit complètement neutralisé. Que doit-on écrire sur l'emballage du jus de fruit comme teneur en acide malique en g L⁻¹ ?

3.5 Imaginez maintenant que tu titres 0.2 mol L⁻¹ d'acide maléique avec de solution d'hydroxyde de sodium 1 mol L⁻¹. Esquissez la courbe de titrage que vous attendez !

Quelle espèce devrait apparaître avec quelle concentration exactement à pH = 5.5 ? Certaines approximations peuvent être utilisées.

EXERCICE 4 - THERMODYNAMIQUE : CHAUFFAGE AU GAZ D'UNE MAISON

11.5 POINTS

Aujourd'hui, la plupart des maisons utilisent un chauffage au gaz pour maintenir la température à un niveau constant pendant les périodes froides de l'hiver. Dans cet exercice, nous voulons examiner la thermodynamique de ces appareils et nous entraîner à l'application en calculant les propriétés énergétiques du gaz. Nous examinons un appareil de chauffage qui utilise le gaz naturel comme source d'énergie. Nous supposons que le gaz est composé de (pourcentage en masse) 70 % de méthane (CH_4), 20 % d'éthane (C_2H_6) et 10 % d'éthylène (C_2H_4).

4.1 Écris l'équation de réaction pour la combustion de chaque constituant du gaz.

L'enthalpie standard de formation d'un composé est le changement d'enthalpie pendant la formation du composé à partir de ses éléments dans leurs états les plus stables dans des conditions standard. Dans le cadre de cette tâche, les conditions standard peuvent être supposées pour toutes les réactions.

Composé	Enthalpie de formation (kJ mol^{-1})
CH_4	-74.53
C_2H_6	-83.75
C_2H_4	+52.53
CO_2	-393.47
H_2O	-292.74

Une enthalpie de formation positive implique que de la chaleur est nécessaire pour créer un composé à partir de ses éléments et une enthalpie négative signifie que de la chaleur est libérée lors de sa création. L'enthalpie standard d'une réaction peut être calculée en soustrayant la chaleur requise pour créer les produits à partir de leurs éléments de la chaleur requise pour créer les réactifs à partir de leurs éléments.

4.2 Calculez l'enthalpie standard de réaction pour chacune des réactions de combustion ci-dessus par mole de gaz respectif en utilisant les données du tableau ci-dessus.

Maintenant que nous connaissons la quantité de chaleur produite par les réactions, appliquons-la à une situation réaliste. L'hiver s'est abattu sur la Suisse et la température extérieure est tombée à 0°C . Nous avons acheté une nouvelle maison dans laquelle nous voulons emménager. Notre température préférée pour une vie confortable est de 20°C . La maison a un volume de 500 m^3 et on suppose qu'elle est parfaitement isolée et étanche à l'air. La pression initiale dans la maison est de $100\,000\text{ Pa}$. Le poids molaire de l'air est donné par $28,96\text{ g mol}^{-1}$.

4.3 Calculez la masse d'air en kg dans la maison.

La chaleur nécessaire pour modifier la température de l'air peut facilement être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta H = C_v \cdot \Delta T \cdot m$$

$C_v = 0.718 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ peut être considéré comme une valeur constante.

- 4.4 Calculez la différence d'enthalpie nécessaire pour chauffer notre maison de la température extérieure à la température désirée.
- 4.5 Pour chaque composant du gaz, calcule la quantité molaire en 1 kg de gaz naturel.
- 4.6 Trouvez la masse de gaz nécessaire pour chauffer la maison.

EXERCICE 5 - CINÉTIQUE : LA DÉSINTÉGRATION RADIOACTIVE DANS UN POMMIER**14.0 POINTS**

Lors de la catastrophe nucléaire de Tchernobyl, de nombreuses menaces environnementales ont été libérées. Dans le cadre de ce problème, nous voulons examiner la radioactivité de l'isotope ^{137}Cs et supposer que seulement cet isotope a été libéré. Le césium se désintègre avec la désintégration β^- et a une demi-vie de $t_{1/2}(^{137}\text{Cs}) = 30,19 \text{ a}$. Cela signifie qu'il faut 30.19 ans pour que la moitié de la substance soit désintégrée.

5.1 Écrivez la réaction de désintégration complète du ^{137}Cs .

5.2 Calculez la constante de vitesse de la réaction ci-dessus.

Nous supposons que la demi-sphère en surface d'un rayon de 10 km autour du réacteur a été contaminée par 20 kg de ^{137}Cs . Le rayonnement auquel l'homme peut faire face est mesuré par l'activité d'une sonde. L'activité A peut être calculée avec la constante de vitesse k et le nombre de noyaux N par la formule $A = k \cdot N$. La masse molaire $M(^{137}\text{Cs})$ est donnée par $136,9 \text{ g mol}^{-1}$. Le volume d'une sphère de rayon r est donné par $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

5.3 Calculez l'activité en Bq m^{-3} ($\text{s}^{-1} \text{ m}^{-3}$) dans la zone de 10 km de rayon autour du réacteur.

Selon la loi suisse sur la radioprotection de 1994, l'activité maximale autorisée pour un logement peut être de 1000 Bq m^{-3} et l'activité maximale autorisée pour les salles de travail est de 3000 Bq m^{-3} .

5.4 Selon la loi mentionnée ci-dessus, en quelle année les gens pourraient-ils travailler dans la zone de 10 km autour du réacteur? Et quand pourront-ils à nouveau y vivre?

Un personnage fictif, Dimitri, était à l'étranger lorsque la catastrophe s'est passée. Malgré tous les avertissements des membres de sa famille, il s'y est rendu un an après la catastrophe pour voir si son pommier adoré avait survécu. Comme l'arbre est resté si longtemps dans la zone contaminée, il a établi un équilibre et accumulé 0,01 ppm (ppm = parties par million = 10^{-6}) de la quantité actuellement existante de tout le ^{137}Cs dans toute la zone contaminée. On suppose que la contamination est répartie uniformément sur l'ensemble de l'arbre.

Dimitri a emporté l'arbre avec lui dans un pays lointain et sûr. Comme Dimitri se soucie de sa santé, il a découvert que l'activité maximale de la nourriture doit être inférieure à 600 Bq kg^{-1} . Il a donc pesé son pommier et obtenu une masse de 5000 kg. Comme il s'agit déjà d'un arbre adulte, sa croissance est négligeable et sa masse peut être considérée comme constante. Il sait également que son arbre a produit des pommes d'un poids total de 250 kg chaque année et que les matières radioactives sont réparties uniformément sur l'ensemble de l'arbre à tout moment.

5.5 Combien de temps Dimitri pense-t-il qu'il lui faudra avant de pouvoir profiter à nouveau de ses pommes s'il ne tient compte que de la demi-vie du ^{137}Cs ?

Dimitri était vraiment triste de voir que cela prendrait si longtemps. Il a donc fait d'autres recherches et a découvert que la désintégration est en fait plus rapide que la simple demi-vie donnée. Comme l'arbre perd des pommes contaminées chaque année et se renouvelle avec de nouvelle masse pure, la quantité de ^{137}Cs diminue plus vite qu'avec la demi-vie donnée.

5.6 Combien de temps Dimitri devra-t-il attendre maintenant pour que ses pommes soient comestibles sans danger ?

5.7 Dimitri a maintenant 20 ans, pensez-vous qu'il sera encore capable de manger une de ses pommes préférées ?

EXERCICE 6 - REDOX ET ÉLECTROCHIMIE : MÉTAL INCONNU

9.0 POINTS

En faisant le ménage dans le laboratoire, on trouve un bloc incolore d'un métal inconnu. Comme ce métal a été trouvé en quantité suffisante, un élément galvanique doit être construit avec lui.

6.1 Quelques tests sont effectués. Formulez vos conclusions dans chaque cas (pour les tests i) à iii)) !

- i) Si une solution d'ions mercure (Hg^{2+}) est versée dessus, une couche sombre de mercure est déposée.
- ii) Si le métal est plongé dans une solution d'ions d'étain (Sn^{2+}), aucune réaction ne se produit !
- iii) Le métal réagit avec l'iode (I_2) et forme un sel.

Ce métal figure dans le tableau d'oxydoréduction suivant ! De quel métal s'agit-il ? Est-il un agent réducteur plus fort ou plus faible que le fer ?

Potentiels d'électrodes standard					
Concentrations d'ions : 1 mol L ⁻¹ dans l'eau, 25°C, valeurs en volts					
Li	Li^+	-3.05	Sn^{2+}	Sn^{4+}	0.15
K	K^+	-2.93	Cu	Cu^{2+}	0.35
Ca	Ca^{2+}	-2.87	4 OH ⁻	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (pH = 14)	0.40
Na	Na^+	-2.71	2 I ⁻	I_2	0.54
Mg	Mg^{2+}	-2.37	Fe^{2+}	Fe^{3+}	0.75
Al	Al^{3+}	-1.66	Ag	Ag^+	0.80
$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	$2 \text{H}_2\text{O}$ (pH = 14)	-0.83	$\text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$	0.81
Zn	Zn^{2+}	-0.76	4 OH ⁻	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (pH = 7)	0.83
Cr	Cr^{3+}	-0.74	Hg	Hg^{2+}	0.85
$2 \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	Ag_2S	-0.71	2 Br ⁻	Br_2	1.07
S^{2-}	S	-0.51	Pt	Pt^{2+}	1.20
Fe	Fe^{2+}	-0.44	6 H ₂ O	$\text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+$ (pH = 0)	1.24
$\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{H}_3\text{O}^+$	-0.42	$2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+$	1.35
$\text{Pb} + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbSO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+$	-0.36	2 Cl ⁻	Cl_2	1.36
Ni	Ni^{2+}	-0.25	Au	Au^{3+}	1.42
Sn	Sn^{2+}	-0.14	$\text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+$ (pH = 0)	1.51
Pb	Pb^{2+}	-0.13	$\text{PbSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}_3\text{O}^+$	1.68
$\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{H}_3\text{O}^+$	± 0	2 F ⁻	F_2	2.87

6.2 Un élément galvanique doit être construit avec le métal. Quelle devrait être la stratégie à adopter pour cela : trouver un agent réducteur plus faible ou plus fort que le métal ? Pourquoi ?

6.3 Supposez que l'on trouve de l'argent et les sels correspondants dans le même laboratoire. Dessinez un élément galvanique qui fonctionne avec le métal inconnu contre l'argent, en indiquant correctement les pôles.

6.4 Quelles sont les réactions de l'anode et de la cathode dans votre élément galvanique ? Quelle est la tension attendue ? Dans quelles conditions ?

EXERCICE 7 - LOI DE LAMBERT-BEER : ANALYSE DE TRACES DE SELS DE CUIVRE

8.5 POINTS

Les sels de cuivre sont souvent utilisés pour pulvériser les raisins pendant la période de maturation. Pour cela, il existe certaines réglementations quant au moment où la pulvérisation est autorisée pour la dernière fois afin d'éviter une teneur excessive en cuivre dans les vins. Néanmoins, des traces de cuivre peuvent être détectées dans certains vins rouges.

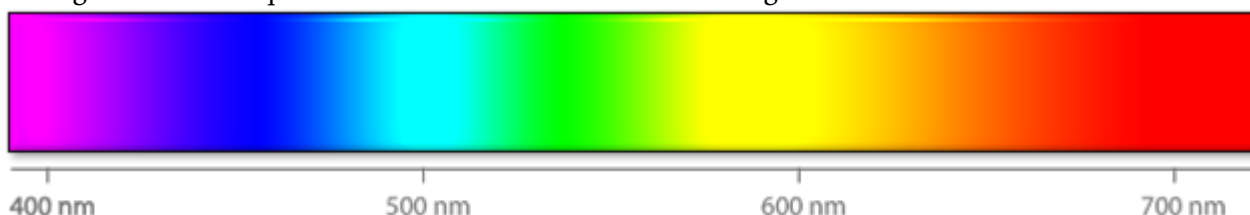
Lorsqu'une solution est traversée par un faisceau lumineux d'intensité I_0 , l'intensité lumineuse diminue et devient $I < I_0$. Pour les mesures, on applique la loi formulée pour la première fois en 1729 et complétée par August Beer en 1852, selon laquelle l'extinction, c'est-à-dire l'absorbance du matériel pour la lumière d'une certaine longueur d'onde, est donnée par un coefficient d'extinction multiplié par la concentration multipliée par l'épaisseur de la couche :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{\tau} \right) = \epsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$

On notera que selon le SI :

- La concentration c de la substance absorbante s'exprime en mol m^{-3} et varie avec la longueur d'onde λ de la lumière.
- Le coefficient d'extinction molaire $\epsilon(\lambda)$ est une constante spécifique du soluté coloré, qui varie avec la longueur d'onde de la lumière. Il s'exprime en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{m}^{-1}$.
- Le parcours de la lumière qui traverse la solution s'exprime en mètre (m).
- Le facteur τ ci-dessus est appelé transparence.

L'image suivant indique la relation entre la couleur et la longueur d'onde λ de la lumière :



7.1 Les solutions aqueuses de sulfate de cuivre ont une couleur bleu turquoise. Les solutions aqueuses de nitrate de cuivre ont la même couleur. Quelle espèce chimique est responsable de cette couleur ? Quelle est la couleur absorbée par ces solutions ?

7.2 La mesure de l'absorbance de différentes solutions de CuSO_4 à $\lambda = 635 \text{ nm}$, avec une cellule de 4 cm d'épaisseur donne les résultats suivants :

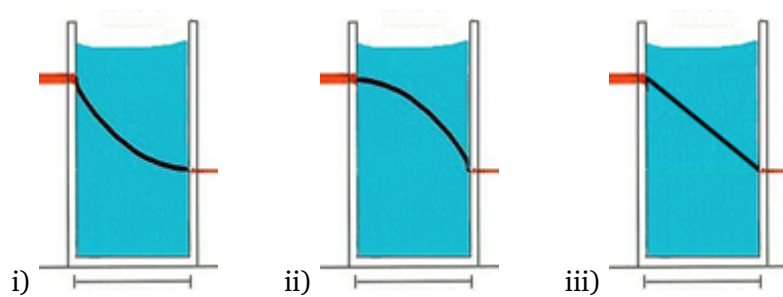
Concentration	Absorbance
0.1 mol L^{-1}	0.236
0.2 mol L^{-1}	0.473
0.4 mol L^{-1}	0.936

Déterminez le coefficient d'extinction ϵ du CuSO_4 . Comment faire pour obtenir un résultat plus précis ?

7.3 Au mois de juillet, on lave 100 g de raisin avec 200 mL eau distillée, et on trouve que l'absorbance de cette eau vaut 0.0017. Quelle est la concentration du cuivre dans cette solution, et que valait la masse de cuivre déposé sur les raisins ?

7.4 Pour déterminer la teneur du vin en cuivre, on ajoute au jus de raisin de la phénanthroline, qui fait un complexe avec le cuivre. L'absorption est maximum à 554 nm. Quelle est la couleur du complexe ? Pourquoi fait-on un complexe de cuivre avec la phénanthroline, au lieu de mesurer sa concentration directement, sans complexe ?

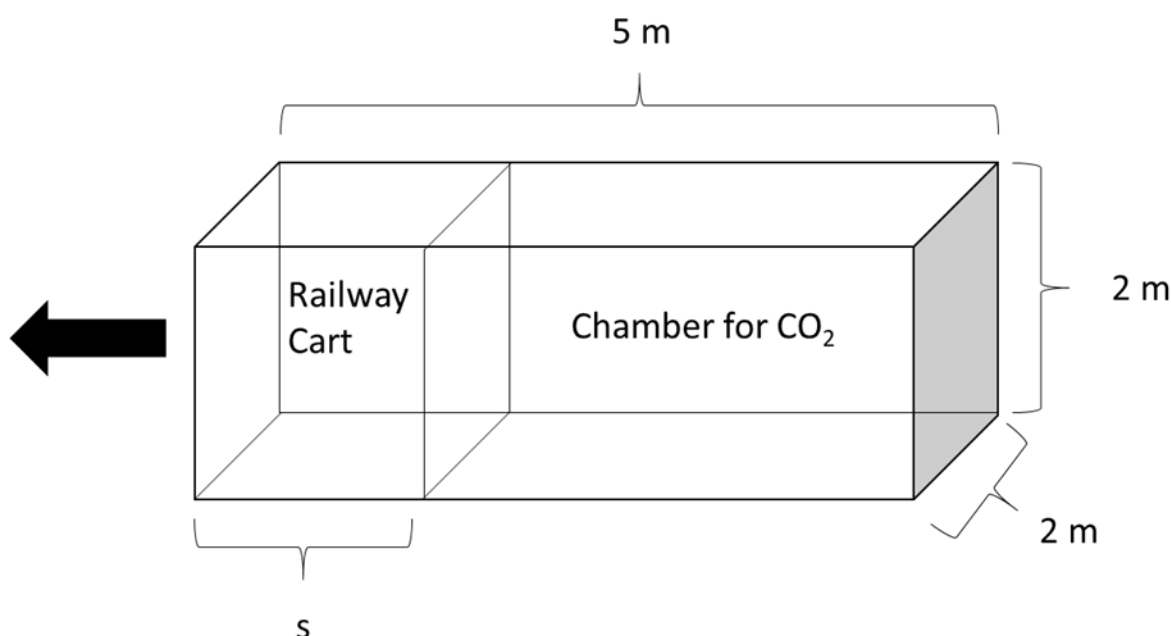
7.5 Lequel des graphiques suivants décrit le mieux la diminution de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur du trajet optique (épaisseur de solution traversée) ? Et pourquoi ?



EXERCICE 8 - LOI DES GAZ PARFAITS : DÉPART D'UN TOUR DES MONTAGNES RUSSES 12.0 POINTS

Les chimistes de l'Université de la Curiosité ont lancé un nouveau projet. Ils veulent s'amuser un peu plus sur leur campus, ils ont donc décidé de construire des montagnes russes avec ce qu'ils ont dans le laboratoire. Notre laboratoire est responsable de la boîte de départ. La pression initiale sur l'ensemble du campus est de $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$. On peut supposer que la température est constante à 25°C .

Le caisson dans lequel le wagon sera accéléré mesure $L = 5 \text{ m}$ de long, $H = 2 \text{ m}$ de haut et $L = 2 \text{ m}$ de large et fonctionne comme un cylindre pneumatique. Les montagnes russes seront accélérées à l'aide de CO_2 solide (glace sèche). (glace carbonique) qui est placé dans la chambre à gaz derrière le piston et sera ensuite supposé s'évaporer complètement. Une fois que tout s'est évaporé, les freins sont desserrés et le wagon sera accéléré par la pression accumulée jusqu'à ce qu'il soit poussé hors de la boîte, ce qui constitue une longueur de trajet de $0,1 \text{ m}$, de sorte que la chambre à gaz derrière sera $L' = 4,9 \text{ m}$ de long. Après cette accélération, il devrait avoir atteint une vitesse de $v = 100 \text{ km h}^{-1}$.



Railway Cart : wagon ; Chamber for CO_2 : chambre de gaz pour le CO_2

8.1 Lors d'un essai, personne ne s'assied dans le wagon pour des raisons de sécurité, son poids n'est donc que de $1\,200 \text{ kg}$. Trouvez la masse de CO_2 solide qui serait nécessaire pour atteindre la vitesse souhaitée de 100 km h^{-1} . Vous pouvez partir de l'hypothèse que la pression sera constante entre le moment où l'accélération commencera et celui où le wagon quittera la boîte.

Indice : la distance parcourue par un objet accéléré avec une accélération a pendant un temps t est donnée par $s = \frac{1}{2} \cdot a \cdot t^2$.

8.2 Constatant la quantité de glace carbonique nécessaire et le fait que le wagon sera également plus lourd s'il est rempli de personnes, les chimistes ont décidé d'essayer de rendre leur système plus efficace. Ils ont donc comprimé davantage la glace sèche (CO_2) en poussant le piston plus loin dans la boîte de départ. Maintenant, la trajectoire d'accélération est $s = 4 \text{ m}$ et la longueur de la chambre à gaz est $L' = 1 \text{ m}$. Calculez la vitesse du wagon lorsqu'il sort comme dans la tâche 8.1. (Si vous n'avez pas pu résoudre la tâche 8.1, supposez une masse de 400 kg de glace sèche chargée dans la chambre).

8.3 Calculez l'énergie cinétique que le wagon de 8.2 aura obtenue.

8.4 Cette énergie semble un peu trop importante. Trouve la quantité d'énergie qui pourrait être extraite du gaz sous pression dans la pièce comme en 8.2.

8.5 Il est impossible que le wagon ait gagné plus d'énergie cinétique que l'énergie du gaz sous pression. Où est l'erreur conceptuelle dans les calculs des points 8.2 et 8.3 ?

8.6 Que pourriez-vous faire pour vous débarrasser de cette erreur/la réduire afin que l'approximation ait à nouveau un bon ajustement ?

EXERCICE 9 - RÉACTIONS ORGANIQUES : RÉACTIONS STANDARD**9.0 POINTS**

Dans le problème 3, il a été mentionné comment l'acide malique est capable de former de l'acide maléique, s'il a été chauffé à environ 250°C. Dans une formule structurale simple, les acides mentionnés sont :

Acide malique : $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

Acide maléique : $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

9.1 Ecrivez l'équation de la réaction avec les formules du squelette et nommez le sous-produit de la réaction décrite ci-dessus.

Comment appelle-t-on ce type de réaction ? Et comment est-elle généralement catalysée - et surtout dans ce cas précis ?

9.2 Donnez les noms corrects des deux acides selon les règles de l'IUPAC.

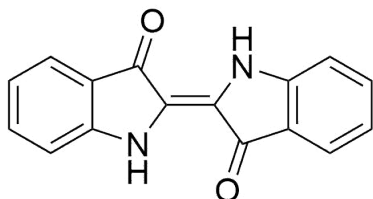
9.3 Une réaction souvent appelée seconde fermentation dans le vin jeune est la réaction de l'acide malique en acide lactique. Au cours de ce processus, le groupe acide le plus faible est perdu sous forme de dioxyde de carbone. Esquissez la réaction à l'aide des formules du squelette et nommez ce type de réaction.

9.4 Quelle est la particularité d'une éventuelle stéréochimie lors de cette réaction ?

9.5 L'acide maléique mentionné au début réagit à température élevée en une forme cyclique avec une isomérisation trans/cis suivie d'une élimination d'eau. Dessinez la formule squelettique du produit et donnez un nom pour ce type de réaction ! Comment appelez-vous le type de réaction inverse ?

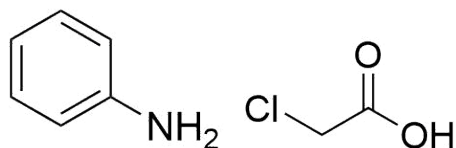
EXERCICE 10 - SYNTHÈSE ORGANIQUE : SYNTHÈSE DE L'INDIGO**6.0 POINTS**

Le chimiste industriel Heumann a décrit deux réactions permettant de synthétiser le colorant bleu dit indigo, dont voici la formule squelettique :



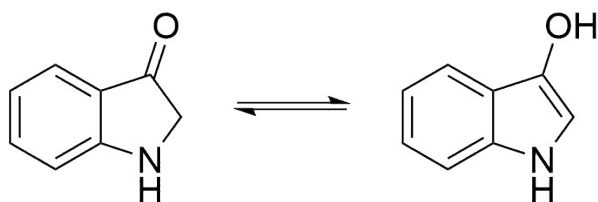
La différence réside dans la création de l'un des réactifs pour la réaction finale.

Pour la première voie, nous commençons avec les deux réactants suivants :

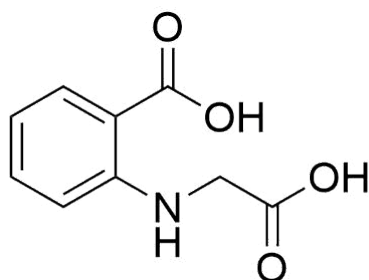


10.1 Quels seront les produits, lorsque les deux molécules ci-dessus réagiront ?

10.2 De quoi avez-vous besoin pour obtenir le produit (indoxyle) de cette première séquence de réaction ? Comment appelle-t-on une telle espèce ?



10.3 L'autre réactif possible est représenté ci-dessous. Quels seront les sous-produits lorsqu'il réagira au même produit (indoxyle) de la première séquence de réaction ? Faut-il chauffer ou refroidir pour effectuer cette transformation ?



10.4 Quelle substance faut-il utiliser pour transformer l'indoxyle en indigo ? Et quelle autre substance obtient-on lors de cette réaction ?

10.5 Quelles sont les caractéristiques moléculaires de l'indigo ? Comment cela fait-il qu'il apparaisse bleu à l'œil humain ?