

FRA-1 P-0 C-1

**FRA-1  
Practical  
HCI E376-2**


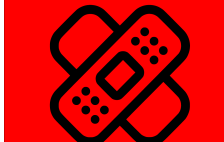

# **Practical Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Instructions générales

- Cette épreuve comporte **3 problèmes**.
- Avant le début de l'épreuve pratique, l'instruction de **LIRE** (READ) sera donnée. Vous aurez 15 minutes pour prendre connaissance du document. Pendant ce temps, vous pouvez **seulement lire**. **Vous n'avez pas le droit d'écrire ni d'utiliser votre calculatrice. Vous n'avez pas le droit de travailler sur un problème ni de manipuler le matériel.**
- Vous pouvez commencer à travailler dès que l'instruction **START** est donnée. Vous disposerez alors de **5 heures** pour terminer l'épreuve.
- Chaque signal est donné à l'aide d'une cloche de vache.
- Vous travaillerez **d'abord** sur le problème **P3 pendant 60 minutes au maximum**. Durant le temps que vous choisirez d'y consacrer, vous aurez seulement accès aux produits et au matériel de P3 qui est sur votre paillasse. Une annonce sera faite après 50 et 60 minutes.
- Dès que vous voudrez arrêter les manipulations du problème P3, levez votre carte pour réclamer l'aide technique. Un surveillant viendra **recupérer vos produits chimiques et votre matériel utile uniquement au problème P3**. Vous conserverez l'énoncé et le document réponse du problème P3. Après cela, vous pourrez commencer à travailler sur P1 et P2. Les réactifs et le matériel de ces problèmes sont dans le placard sous la paillasse.
- Tous les résultats et toutes les réponses doivent être clairement écrits au stylo **dans les zones prévues à cet effet dans le document réponse**. Les réponses écrites en-dehors des cases de réponse ne seront pas notées. Certaines figures et certains tableaux sont reproduits dans l'énoncé en guise de brouillon. Ils ne seront pas notés. **Assurez-vous de copier votre réponse finale à l'emplacement approprié dans le document réponse.**
- Pour les questions à choix multiple, **si vous souhaitez modifier votre réponse**, noircissez complètement la case à cocher, puis dessinez une nouvelle case vide à côté. Cocher à nouveau votre réponse finale.
- Utilisez uniquement le stylo (dans la boîte "P3") et la calculatrice fournis.
- La version anglaise de référence de cet examen est disponible sur demande à des fins de clarification uniquement.
- Les étagères situées au-dessus des paillasses **ne doivent pas** être utilisées pendant l'épreuve, par souci d'équité.

- Vous pouvez utiliser le **placard** en-dessous de votre paillasse pour ranger n'importe quel matériel. Vous pourrez accéder au placard dès que vous aurez rendu le matériel spécifique au problème P3.
- Vous devez **respecter les règles de sécurité** énoncées dans le règlement des IChO. Toute violation des règles de sécurité peut entraîner votre renvoi du laboratoire et l'attribution de la note zéro à votre examen pratique.
- Les produits chimiques et le matériel de laboratoire, sauf indication contraire, seront remplacés sans pénalité pour le premier incident seulement (un item uniquement). Chaque nouvel incident entraînera la déduction d'un point sur les 40 points de l'examen pratique.
- **Seuls les produits chimiques** énumérés dans un problème peuvent être utilisés pour résoudre ce problème. Le non-respect de cette règle entraînera l'attribution de la note zéro à l'épreuve pratique.
- Lorsque c'est nécessaire, **nettoyez votre verrerie à votre paillasse**. Vous n'avez pas le droit de nettoyer votre verrerie dans les éviers.
- Les surveillants feront une annonce quand il restera 30 minutes avant la fin de l'épreuve.
- Lorsque l'instruction **STOP** sera donnée, cessez immédiatement de travailler. Le fait de ne pas arrêter d'écrire peut entraîner l'attribution de la note zéro à votre épreuve.
- Après que l'instruction **STOP** a été donnée, un surveillant viendra signer votre document réponse.
- Après que le surveillant et vous avez signé le document réponse, replacez **toutes les feuilles de l'épreuve dans l'enveloppe avec la page de garde au dessus. Ne pas fermer** l'enveloppe et remettez-la pour évaluation avec vos produits et vos plaques de CCM.
- Vous n'êtes pas autorisé à quitter votre poste de travail sans permission. Si vous avez besoin d'aide, levez la carte de communication non verbale correspondante (significations indiquées dans le tableau ci-dessous).
- **Ne dessinez rien** à l'intérieur ou à proximité des QR-codes.

			
<p>J'ai besoin d'aller aux toilettes, de prendre un en-cas ou de faire une pause.</p>	<p>J'ai besoin d'aide technique.</p>	<p>J'ai une urgence médicale.</p>	<p>J'ai besoin de voir la version anglaise de référence pour éclaircissement.</p>

Signification des cartes de communication non verbale.

**BONNE CHANCE!**

**Problèmes et informations relatives à la notation**

	<b>Titre</b>	<b>Pages de questions</b>	<b>Pages de réponses</b>	<b>Total</b>	<b>Pourcentage</b>
1	L'eau de Javel, un réactif caméléon	8	3	<b>70</b>	16
2	Titrages en tandem	5	4	<b>90</b>	13
3	Si "simple" et pourtant si beau	2	4	<b>59</b>	11
				<b>Total</b>	<b>40</b>

## Constantes physiques et équations

### Constantes

Constante de Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
Vitesse de la lumière	$c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Pression standard	$P^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Charge électrique et courant	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$
Zéro absolu	$0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$
Ångstrom	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
pico	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
nano	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
micro	$1 \text{ }\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$
milli	$1 \text{ mm} = 10^{-3} \text{ m}$
centi	$1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$
déci	$1 \text{ dm} = 10^{-1} \text{ m}$
kilo	$1 \text{ km} = 10^3 \text{ m}$
méga	$1 \text{ Mm} = 10^6 \text{ m}$
giga	$1 \text{ Gm} = 10^9 \text{ m}$
téra	$1 \text{ Tm} = 10^{12} \text{ m}$
Pi ( $\pi$ )	$\pi = 3,141592 \dots$
Nombre d'Euler	$e = 2,718281 \dots$

## Equations

Loi des gaz parfaits	$pV = nRT = Nk_B T$
Variation d'enthalpie libre	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ $\Delta_r G^\circ = -nFE_{cell}^\circ$ où $n$ est le nombre d'électrons $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Quotient réactionnel $Q$ pour la réaction : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Equation de Nernst	$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$
Courant électrique	$I = Q/t$
Faraday equation	$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$
Loi d'Arrhenius	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$
Loi de Beer-Lambert	$A = \epsilon lc$
Equation de Henderson-Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energie d'un photon	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Lois de vitesse intégrées pour...	
... l'ordre zéro	$[A] = [A]_0 - kt$
... l'ordre un	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
... l'ordre deux	$\frac{1}{A} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Temps de demi-réaction pour l'ordre un	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Temps de demi-réaction pour ordre deux	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$
Activité d'une source radioactive	$A = k \cdot N$
Surface d'une sphère de rayon $R$	$A = 4\pi R^2$
Volume d'une sphère de rayon $R$	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

## Tableau périodique des éléments

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94																	9 F 19.00
4 Be 9.01																	10 Ne 20.18
11 Na 22.99																	17 Cl 35.45
12 Mg 24.31																	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	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	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]			



## Sécurité

Dans le laboratoire, les règles suivantes doivent être respectées :

- Ne pas manger ni boire dans le laboratoire. Les chewing-gum ne sont pas autorisés.
- Travailler uniquement dans les zones autorisées. Maintenir son espace de travail et les espaces commun en ordre.
- Les expériences qui ne sont pas clairement autorisées sont interdites. Aucune modification aux expérience n'est autorisée.
- Les flacons et les bouteilles à bouchon vissés doivent être gardés fermés dans la mesure du possible.
- Ne pas pipeter à la bouche. Toujours utiliser une poire aspirante.
- En cas de renversement ou de bris de verrerie, informez immédiatement votre assistant de laboratoire. Informer les assistants en cas d'accident quelconque.
- Tous les déchets doivent être éliminés correctement afin d'éviter toute contamination ou blessure. Jetez les solutions dans les récipients munis des étiquettes appropriées. Si un conteneur est plein, informez votre assistant de laboratoire.
- Les lentilles de contact sont interdites dans le laboratoire.

Pendant l'épreuve, les étudiants doivent porter :

- un pantalon long couvrant entièrement les jambes
- chaussures plates et fermées
- une blouse à manches longues
- des lunettes de sécurité adaptées au contour de leur visage
- le cas échéant les cheveux longs et la barbe attachés

**Tout étudiant qui ne suivrait pas ces règles ne sera pas accepté dans le laboratoire et cela entraînera l'attribution de la note zéro et l'exclusion de l'épreuve pratique.**

**Practical**



55<sup>TH</sup> INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
SWITZERLAND 2023

FRA-1 P-0 G-9

**G0-9**  
Français (France)

---

## Mentions de danger GHS

Les mentions de danger GHS associées aux produits chimiques utilisés sont indiquées dans les problèmes. Leurs significations sont les suivantes :

### Phrases H de dangers physiques

H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.

H225 : Liquides et vapeurs très inflammables.

H226 : Liquides et vapeurs inflammables.

H260 : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément.

H272 : Peut aggraver un incendie; comburant.

H290 : Peut être corrosif pour les métaux.

### Phrases H de dangers de santé

H301 : Toxique en cas d'ingestion.

H301 + H331 : Toxique en cas d'ingestion ou d'inhalation.

H302 : Nocif en cas d'ingestion.

H302 + H312 : Nocif en cas d'ingestion ou par contact cutané.

H302 + H312 + H332 : Nocif en cas d'ingestion ou par contact cutané ou en cas d'inhalation.

H302 + H332 : Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation.

H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.

H311 : Toxique par contact cutané.

H311 + H331 : Toxique par contact cutané ou en cas d'inhalation.

H312 : Nocif par contact cutané.

H312 + H332 : Nocif par contact cutané ou en cas d'inhalation.

H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires.

H315 : Provoque une irritation cutanée.

H317 : Peut provoquer une allergie cutanée.

H318 : Provoque des lésions oculaires graves.

H319 : Provoque une sévère irritation des yeux.

H331 : Toxique par inhalation.

H332 : Nocif par inhalation.

H335 : Peut irriter les voies respiratoires.

H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges.

H351 : Susceptible de provoquer le cancer.

H361 : Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus.

H361d : Susceptible de nuire au fœtus.

H361f : Susceptible de nuire à la fertilité.

H371 : Risque présumé d'effets graves pour les organes.

H372 : Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.

H373 : Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.

### **Phrases H de dangers environnementaux**

H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques.

H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

H411 : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

H412 : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

H441 : Très toxique pour les organismes terrestres invertébrés.

### Phrases P de prévention

P202 : Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les dispositions de sécurité.

P210 : Tenir à l'écart de la chaleur, des surfaces chaudes, des étincelles, des flammes nues et de toute autre source d'inflammation. Ne pas fumer.

P220 : Tenir à l'écart des vêtements et d'autres matières combustibles.

P223 : Éviter tout contact avec l'eau.

P231 : Manipuler et stocker le contenu sous gaz inerte/...

P232 : Protéger de l'humidité.

P233 : Maintenir le récipient fermé de manière étanche.

P234 : Conserver uniquement dans l'emballage d'origine.

P235 : Tenir au frais.

P240 : Mise à la terre et liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception.

P241 : Utiliser du matériel [électrique/de ventilation/d'éclairage/...] antidéflagrant.

P242 : Utiliser des outils ne produisant pas d'étincelles.

P243 : Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques.

P260 : Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.

P261 : Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.

P264 : Laver ... soigneusement après manipulation.

P270 : Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant ce produit.

P271 : Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé.

P273 : Éviter le rejet dans l'environnement.

P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

### Phrases P de conduite à tenir

P301 : EN CAS D'INGESTION :

P301 + P310 : EN CAS D'INGESTION : Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON/un médecin.

P301 + P312 : EN CAS D'INGESTION : Appeler un CENTRE ANTIPOISON/un médecin/.../ en cas de malaise.

P301 + P330 + P331 : EN CAS D'INGESTION : Rincer la bouche. NE PAS faire vomir.

P302 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU :

P302 + P352 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : Laver abondamment à l'eau.

P303 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) :

P303 + P361 + P353 : EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau [ou se doucher].

P304 : EN CAS D'INHALATION :

P304 + P340 : EN CAS D'INHALATION : Transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer.

P305 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX :

P305 + P351 + P338 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la personne en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

P308 : EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée :

P308 + P311 : EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée : Appeler un CENTRE ANTIPOISON/un médecin.

P310 : Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON/un médecin.

P311 : Appeler un CENTRE ANTIPOISON/un médecin.

P312 : Appeler un CENTRE ANTIPOISON/un médecin/.../ en cas de malaise.

P313 : Consulter un médecin.

P314 : Consulter un médecin en cas de malaise.

P315 : Consulter immédiatement un médecin.

P320 : Un traitement spécifique est urgent (voir ... sur cette étiquette).

P330 : Rincer la bouche.

P331 : NE PAS faire vomir.

P332 : En cas d'irritation cutanée :

P332 + P313 : En cas d'irritation cutanée : Consulter un médecin.

P337 : Si l'irritation oculaire persiste :

P337 + P313 : Si l'irritation oculaire persiste : Consulter un médecin.

P338 : Enlever les lentilles de contact si la personne en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

P340 : Transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer.

P351 : Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes.

P352 : Laver abondamment à l'eau.

P353 : Rincer la peau à l'eau [ou se doucher].

P361 : Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés.

P363 : Laver les vêtements contaminés avant réutilisation.

P370 : En cas d'incendie :

P370 + P378 : En cas d'incendie : Utiliser... pour l'extinction.

P378 : Utiliser... pour l'extinction.

P391 : Recueillir le produit répandu.

### **Phrases P de stockage**

P403 : Stocker dans un endroit bien ventilé.

P403 + P233 : Stocker dans un endroit bien ventilé. Maintenir le récipient fermé de manière étanche.

P403 + P235 : Stocker dans un endroit bien ventilé. Tenir au frais.

P405 : Garder sous clef.

P422 : Stocker le contenu sous...

### **Phrases P de traitement des déchets**

P501 : Éliminer le contenu/récipient dans ...



## Liste des produits et matériel

### Problème 1 : Synthèse organique : L'eau de Javel, un réactif caméléon

Produit chimique	Etiquette	Commentaire	Phrases H et P
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b> , 4 mL	"AcOH"	Corrosif	H226, H314; P280, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P264, P280, P301+P330+P331, P302+P361+P354, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P354+P338, P316, P321, P363, P370+P378, P403+P235, P405, P501
<b>Eluant</b> (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> /EtOAc, 80 :20, v/v), 15 mL	"Eluent"	Inflammable	Acétate d'éthyle : H225, H319, H336; P210, P233, P240, P241, P242, P243, P261, P264+P265, P271, P280, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P319, P337+P317, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501. Hexane : H225, H304, H361f, H373, H315, H336, H411; P203, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P261, P264, P271, P273, P280, P301+P316, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P318, P319, P321, P331, P332+P317, P362+P364, P370+P378, P391, P403+P233, P403+P235, P405, P501
<b>HCl</b> , 2 M ( <i>mol · L<sup>-1</sup></i> ) dans H <sub>2</sub> O, 25 mL	"2 M HCl"	Corrosif	H290, H314, H318, H335; P260, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338

<b>p-Methoxyacetophenone</b> , 2 x 500 mg	"SM-A" "SM-B"		H302, H315; P264, P270, P280, P301+P317, P302+P352, P321, P330, P332+P317, P362+P364, P501
<b>NaHSO<sub>3</sub></b> (environ 40 % dans H <sub>2</sub> O), 8 mL	"NaHSO <sub>3</sub> (aq)"		H302; P264, P270, P301+P317, P330, P501
<b>NaOCl</b> (environ 14 % dans H <sub>2</sub> O), 7,5 mL pour la prépara- tion du produit A, 4,0 mL pour la prépara- tion du produit B	"Bleach-A" "Bleach-B"	Corrosif	H314, H318, H400, H410; P260, P264, P264+P265, P273, P280, P301+P330+P331, P302+P361+P354, P304+P340, P305+P354+P338, P316, P317, P321, P363, P391, P405, P501
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> , environ 5 g	"Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> "		H315, H318; P264, P264+P265, P280, P302+P352, P305+P354+P338, P317, P321, P332+P317, P362+P364
<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub></b> , 40 mL	"Toluene"	Inflammable	H225, H304, H315, H336, H361d, H373, H412; P203, P210, P233, P240, P241, P242, P243, P260, P261, P264, P271, P280, P301+P316, P302+P352, P303+P361+P353, P304+P340, P318, P319, P321, P331, P332+P317, P362+P364, P370+P378, P403+P233, P403+P235, P405, P501
<b>Eau Distillée</b>	dans une pissette		Pas de danger
<b>NaOH</b> (1 M (mol·L <sup>-1</sup> ) dans H <sub>2</sub> O), 6, 7 mL	"NaOH (aq)"	Corrosif	H290, H314; P260, P264, P280, P301+P330+P331, P302+P361+P354, P304+P340, P305+P354+P338, P316, P321, P363, P405, P501
<b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b>	"Aceton" (pissette)	Inflammable	H225, H319, H336; P210, P233, P240, P241, P242, P305 + P351 + P338

## Practical



55<sup>TH</sup> INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
SWITZERLAND 2023

FRA-1 P-0 E-3

# E0-3

Français (France)

Matériel	Quantités
Support	1
Pince et noix	4
Agitateur magnétique chauffant	1
Barreau aimanté de 2,5 cm	1
Olive aimantée de 2 cm x 1 cm	2
Bain marie dans un cristalliseur rempli au tiers par de l'eau, avec un barreau aimanté	1
Thermomètre (0 – 100 °C)	1
Ballon fond rond de 50 mL	2
Colonne de Vigreux	1
Adaptateur de tuyau coudé en verre relié à un barboteur de gaz	1
Barboteur de gaz avec tuyau en PVC, contenant une solution piège (EtOH/aq, NaOH 1M, 10 :90, v/v)	1
Eprouvette graduée de 10 mL	1
Eprouvette graduée de 50 mL	1
Erlenmeyer de 50 mL	1
Fiole à vide (500 mL), avec joint conique en caoutchouc et manchon de protection, relié à une fiole de garde	1
Fiole de garde reliée à une source de vide	1
Filtre en verre fritté de contenance 8 mL	1
Ampoule de coulée de 50 mL avec un bouchon en plastique	1
Entonnoir en verre	1
Cuve pour chromatographie sur couche mince munie de son couvercle	1
plaque de CCM, dans un sachet en plastique, étiqueté "TLC + FRA..."	3

Capillaires pour CCM	6
Flacons (4 mL), étiqueté " <b>TLC-SM</b> ", " <b>TLC-A</b> ", et " <b>TLC-B</b> "	3
Flaconl (20 mL), labeled " <b>Product A + FRA...</b> "	1
Flacons (20 mL), étiquetés " <b>SM-A</b> ", " <b>SM-B</b> ", " <b>Bleach-A</b> ", " <b>Bleach-B</b> ", " <b>AcOH</b> ", " <b>NaOH (aq)</b> ", " <b>NaHSO<sub>3</sub> (aq)</b> ", " <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> "	8
Bouteilles (50 mL), l'étiquetées " <b>Eluent</b> ", " <b>Toluene</b> ", et " <b>2 M HCl</b> "	3
Fiole jaugée (50 mL), l'étiquetée " <b>Product B + FRA...</b> "	1
Pipettes Pasteur	12
Bécher (100 mL)	1
Grande spatule	1
Petite spatule	1
Pince	1
Clip jaune	1
Valet en liège	1
Bande indicatrices de pH, dans le sachet en plastique étiqueté " <b>TLC + FRA...</b> "	10
Filtre en papier	1
Crayon	1
Règle	1
Pissette d'acétone (500 mL)	1
Bouteille pour déchets aqueux (250 mL), étiquetée " <b>Waste (aq)</b> ", et contenant une solution de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	1
Bouteille pour déchets organiques (100 mL), étiquetée " <b>Waste (org)</b> "	1
Papier de pesée	3

Matériel partagé	Quantité pour une salle
Lampe UV	1
Canne magnétique	2
Seau de glace pilée	2

## Problème 2 : Titrages en tandem

Produits	Etat physique	Commentaire	Phrases H et P
<b>CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	Solide	dans un flacon étiqueté " <b>CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b> + <b>FRA...</b> + <b>[mass]</b> "	H319; P264, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313
Eau distillée	liquide	Dans une pissette	Aucun
Solution étalonée d' <b>EDTA</b> (10,0 mM ( <i>mmol · L<sup>-1</sup></i> ))	Liquide	500 mL, dans une bouteille en plastique étiquetée " <b>EDTA</b> "	H290, H314, H335; P234, P261, P271, P280, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338
<b>HCl à 0,1 mol·L<sup>-1</sup></b>	Liquide	10 mL, corrosif, dans un flacon étiqueté " <b>0.1 M HCl</b> "	H29; P234, P390
<b>Echantillon</b> (mélange), dissous dans HCl, pH = 1	Liquide	dans un flacon étiqueté " <b>Sample + FRA... + [mass]</b> ", corrosif	H290, H319; P234, P264, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313, P390
<b>Noir Eriochrome® T</b> (1 % <i>en masse</i> dans NaCl)	Solide	1 g, indicateur, dans un flacon étiqueté " <b>Erio T</b> "	H319, H411; P264, P273, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313, P391
<b>Bleu variamine</b> (1 % <i>en masse</i> dans NaCl)	Solide	1 g, indicateur, dans un flacon étiqueté " <b>Variamine</b> "	H302, H312, H332; P264, P270, P301 + P312, P330, P501, P280, P302 + P352, P312, P322, P363, P261, P271, P304 + P340
<b>Tampon ammoniacal</b> (pH = 10, <i>c</i> <sub>HB<sup>+</sup></sub> + <i>c</i> <sub>B</sub> = 8.8 M)	Liquide	10 mL, contenant NH <sub>4</sub> Cl est NH <sub>3</sub> , dans un flacon étiqueté " <b>Buffer</b> "	H302, H314, H319, H335, H410; P261, P264, P270, P271, P273, P280, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338, P310 + P312, P337 + P313
<b>Ethanol</b>	Liquide	200 mL, inflammable, dans une bouteille de 250 mL étiquetée " <b>EtOH</b> "	H225, H319; P210, P233, P240, P241, P242, P305 + P351 + P338

Articles	Nombre
Flacon de 20 mL	6 : "CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O + FRA... + [mass]", "0.1 M HCl", "Erio T", "Sample + FRA... + [mass]", "Variamine", "Buffer"
Fiole jaugée de 100 mL	1
Fiole jaugée de 250 mL	1
Petit entonnoir pour la burette	1
Spatule	1
Erlenmeyer de 300 mL	3
Pipette jaugée de 5 mL	1
Poire aspirante	1
Eprouvette graduée de 50 mL	1
Pipettes pasteur	4
Burette (50 mL)	1
Support de burette	1
Bouteille en plastique (500 mL) étiquetée "EDTA"	1
Bouteille (250 mL) étiquetée "EtOH"	1
Bécher de 50 mL	1
Pipette jaugée de 20 mL	1
Bécher poubelle de 1000 mL étiqueté "Waste (P2)"	1

### Problème 3 : Si

Produits	Etat physique	Commentaire	Phrases H et P
Solutions <b>S1-S6</b>	Liquide	Corrosives, dans flacons étiquetés " <b>S1</b> " / " <b>S2</b> " / " <b>S3</b> " / " <b>S4</b> " / " <b>S5</b> " / " <b>S6</b> " + " <b>FRA...</b> "	H272, H290, H301, H302, H314, H315, H318, H319, H332, H335, H373, H400, H410, H411

Article	Nombre
Bouteille (100 mL), étiqueté " <b>Waste (P3)</b> "	1
Flacons pour les échantillons (20 mL), étiquetés " <b>S1</b> " / " <b>S2</b> " / " <b>S3</b> " / " <b>S4</b> " / " <b>S5</b> " / " <b>S6</b> " + " <b>FRA...</b> "	6
Tubes à essai	18
Pipettes Pasteur	10
Support pour tubes	1

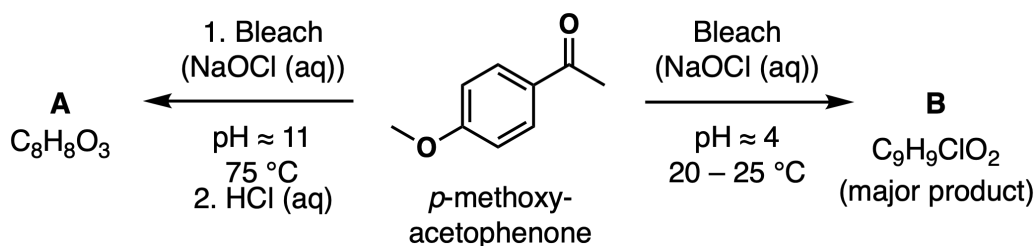
### Matériel partagé pour l'ensemble des problèmes

Matériel	Quantité
Stylo (dans la boîte "P3")	1
Feutre (dans la boîte "P3")	1
Poire aspirante pour pipette Pasteur (dans la boîte "P3")	3
Gants de protection	(S, M, L, XL) disponible sur demande à un assistant de laboratoire
Rouleau de papier absorbant	1
Pissette d'eau distillée pouvant être remplie à volonté sans pénalité.	1

## L'eau de Javel, un réactif caméléon

16 % du total													
Question	Rdt A	CCM A	Malus A	Rdt B	CCM B	Malus B	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Total
Barème	25	3	-6	25	3	-25	4	2	2	2	2	2	<b>70</b>
Points													

### Protocole



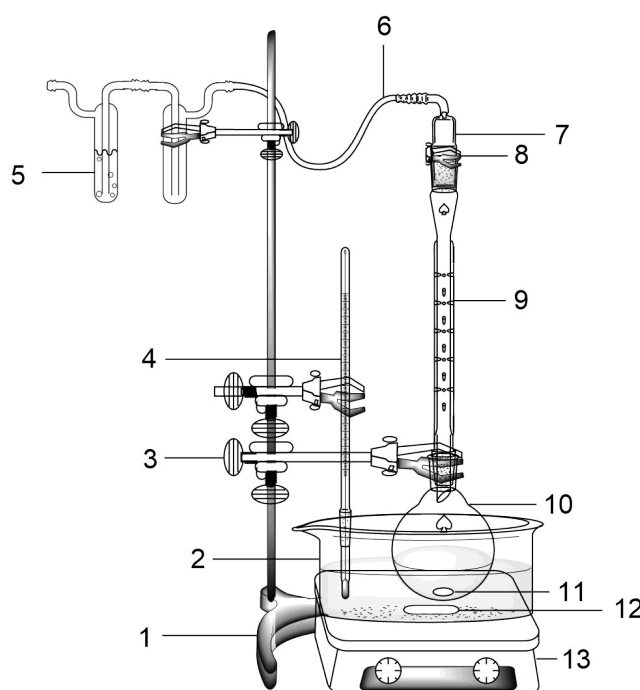
Bleach = Eau de Javel, major product = produit majoritaire

### Préparation du produit A

- Allumer** l'agitateur magnétique chauffant et **régler** le bouton entre 100°C et 150°C afin d'atteindre la température souhaitée pour le bain-marie, à savoir 70 – 80°C. Tout en agitant, **contrôler** sa température à l'aide d'un thermomètre fixé avec une pince.
- Pendant que le bain-marie chauffe, **prélever** un petit échantillon (une pointe de la petite spatule) de *p*-méthoxyacétophénone du flacon étiqueté "**SM-A**", le **transférer** dans le flacon étiqueté "**TLC-SM**" et le **mettre de côté** pour l'analyse par chromatographie sur couche mince (CCM) (à effectuer après la préparation du produit B).
- Dans un ballon de 50 mL, **introduire** une olive aimantée, la *p*-méthoxyacétophénone (500 mg, tout le contenu du flacon étiqueté "**SM-A**", utiliser un papier de pesée pour le transfert), NaOH (aq) (6,7 mL, tout le contenu du flacon étiqueté "**NaOH (aq)**") et l'eau de Javel (7,5 mL, tout le contenu du flacon étiqueté "**Bleach-A**").
- Fixer** le ballon au support et **abaisser** dans le bain-marie en ajustant la position de la pince. **S'assurer** que le mélange réactionnel est agité vigoureusement (environ 750 rpm).

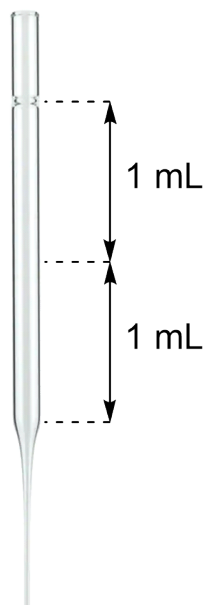


5. **Adapter** la colonne de Vigreux au ballon (Figure 1). Au sommet de la colonne, **fixer** l'adaptateur de tuyau coudé relié à un barboteur de gaz (contenant d'une solution piège de NaOH dans EtOH/H<sub>2</sub>O). **Sécuriser** le rodage à l'aide d'un clip.
6. **Laisser** la réaction **se dérouler** à 70 – 80°C pendant 60 minutes.



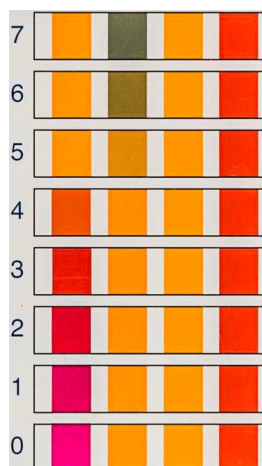
**Figure 1** : 1 = support, 2 = bain-marie, 3 = pince et noix, 4 = thermomètre, 5 = barboteur de gaz, 6 = tuyau, 7 = adaptateur de tuyau rodé, 8 = clip, 9 = colonne de Vigreux, 10 = ballon, 11 = olive aimantée, 12 = barreau aimanté, 13 = agitateur magnétique chauffant

7. **Arrêter** le chauffage, **remonter** le ballon au-dessus du bain-marie en ajustant la position des pinces, **utiliser** la carte d'assistance technique pour demander à l'assistant d'enlever le bain-marie et **laisser** le mélange refroidir tout en l'agitant et en procédant aux étapes suivantes.
8. **Déconnecter** le barboteur de gaz de la colonne de Vigreux en retirant l'adaptateur de tuyau coudé. **Retirer** la colonne de Vigreux (elle sera réutilisée pour la préparation du produit B).
9. **Demander** de la glace pilée à un assistant de laboratoire et **refroidir** le ballon dans un bain d'eau glacée tout en l'agitant (environ 5 minutes).
10. Le ballon étant toujours dans le bain d'eau glacée, **ajouter** lentement, à l'aide d'une pipette Pasteur, environ 5 mL de la solution de NaHSO<sub>3</sub> (aq, 40%) (1 mL correspond à ½ pipette Pasteur, voir Figure 2). **Continuer** à agiter. Un précipité blanc se forme (produit A).



**Figure 2** : Pipette Pasteur avec indication du volume approximatif (échelle 1 :2)

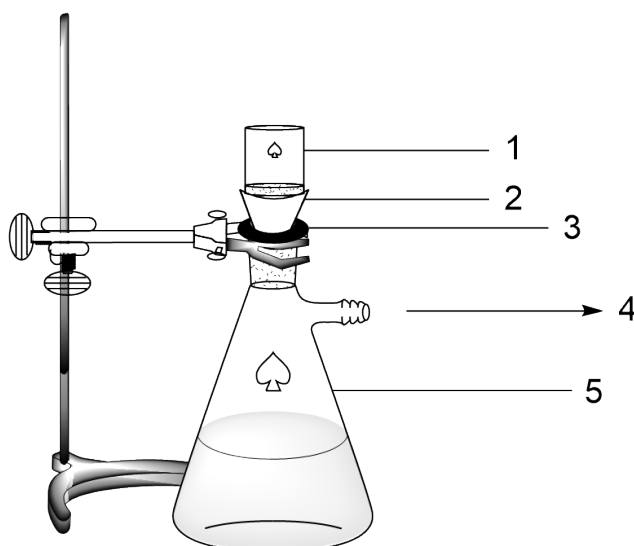
11. **Ajuster** le pH à 1-2 en ajoutant à l'aide d'une pipette Pasteur (environ 6 – 8 mL ), la solution de HCl(aq) à  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (flacon étiqueté "HCl 2 M (aq)"). **Vérifier** le pH du mélange réactionnel à l'aide de bandelettes indicatrices de pH (les couleurs de référence sont indiquées en Figure 3). Pour ce faire, **prélever** une goutte du mélange réactionnel à l'aide d'une nouvelle pipette Pasteur et la **déposer** sur une bandelette, **sans plonger** les bandes dans le mélange réactionnel. **Continuer** à ajouter HCl jusqu'à pH  $\approx$  1-2, puis **arrêter**.



**Figure 3** : Échelle de couleurs pour la détermination du pH par comparaison avec les bandes indicatrices. Les quatre zones de réaction de la bande de papier pH doivent correspondre à l'échelle de couleurs pour une valeur de pH donnée, indiquée à gauche.

Pour consulter l'échelle avec les couleurs de référence, vous pouvez la demander à votre assistant de laboratoire.

- Demander** à un assistant de laboratoire une canne magnétique pour récupérer le barreau aimanté et **éteindre** l'agitateur. **Nettoyer** le barreau en le rinçant d'abord avec de l'eau (→ déchets aqueux "**Waste (aq)**"), puis avec de l'acétone (→ déchets organiques "**Waste (org)**"), et le **sécher** avec un papier absorbant. Il sera réutilisé ultérieurement.
- Installer** un système de filtration sous vide : **fixer** la fiole à vide au support et **s'assurer** que le joint conique repose sur le manchon de protection en caoutchouc (Figure 4).



**Figure 4 :** 1 = filtre en verre fritté, 2 = joint conique en caoutchouc, 3 = manchon de protection en caoutchouc, 4 = vers le vide, 5 = fiole à vide

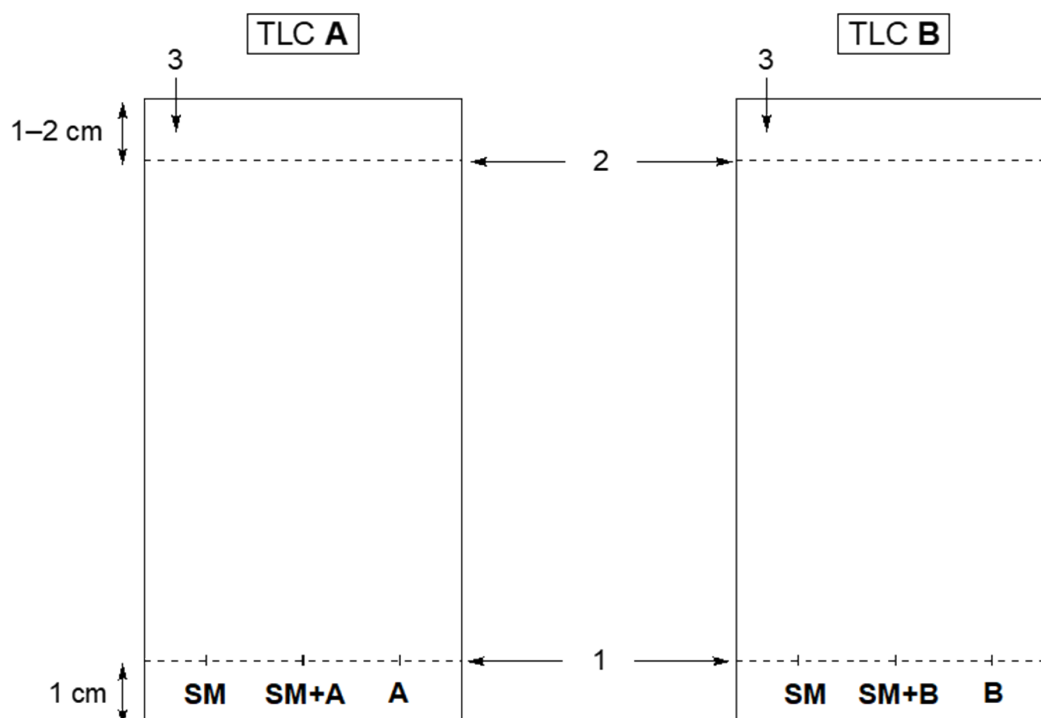
14. **Placer** le filtre en verre fritté sur le joint conique en caoutchouc. **Veiller** à ce qu'il soit bien ajusté.
15. **Appliquer** le vide et **verser** la suspension dans le filtre en verre fritté. Selon la quantité de liquide, cette opération peut nécessiter d'être effectuée par portions.
16. **Rincer** le solide soigneusement avec de l'eau (2 x 10 mL, à l'éprouvette graduée).
17. **Laisser** le précipité sous aspiration (jusqu'à 10 minutes) pour en retirer le plus d'eau, puis **arrêter** le vide et **déconnecter** la source de vide.
18. **Mettre de côté** une petite quantité (une pointe de petite spatule) du produit A dans le flacon étiqueté "TLC-A" pour l'analyse par CCM (=TLC) (à effectuer ultérieurement).
19. **Transférer** le produit contenu dans le filtre en verre fritté dans le flacon étiqueté "Product A + FRA..." avec une spatule.
20. **Fermer** le flacon étiqueté "Product A + FRA...". A la fin de l'épreuve, il sera récupéré par l'assistant de laboratoire.
21. **Jeter** le filtrat (fiole à vide) dans le flacon "Waste (aq)".

## Préparation du produit B

1. **Prendre** un ballon propre de 50 mL, **ajouter** une olive aimantée et **fixer** le ballon sur le support.
2. **Ajouter** la *p*-méthoxyacétophénone (500 mg, tout le contenu du flacon "SM-B", utiliser un papier de pesée pour aider au transfert) et l'acide acétique glacial (4 mL, tout le contenu du flacon "AcOH") dans le ballon.
3. Tout en agitant, **ajouter** l'eau de Javel (40 mL, tout le contenu du flacon "Bleach-B") goutte à goutte en 1 à 2 minutes, à l'aide d'une pipette Pasteur.
4. **Adapter** la colonne de Vigreux au ballon.
5. **Agiter** vigoureusement (750 rpm) à température ambiante pendant 45 minutes.
6. **Retirer** la colonne de Vigreux et **ajouter** goutte à goutte une solution aqueuse de bisulfite de sodium (40 %) (environ 3 mL, le restant du contenu du flacon "NaHSO<sub>3</sub> (aq)") au mélange en environ 1 minute, à l'aide d'une pipette Pasteur. On note que le mélange s'échauffe pendant l'ajout.
7. **Demander** une canne magnétique à un assistant de laboratoire, **éteindre** l'agitateur et **retirer** le barreau aimanté du ballon.
8. **Fixer** l'ampoule à décanter de 50 mL sur le support et y **ajouter** 10 mL d'eau (à l'éprouvette graduée).
9. **Verser** le contenu du ballon dans l'ampoule à décanter à l'aide d'un entonnoir en verre.
10. **Ajouter** le toluène (depuis le flacon "Toluene", environ 10 mL, à l'éprouvette graduée), puis **retirer** l'entonnoir.
11. **Fermer** l'ampoule à décanter avec un bouchon et l'**agiter** vigoureusement. **Interrompre** l'agitation et **dégazer** de temps en temps, sans diriger la sortie de l'ampoule ni vers vous ni vers les autres.
12. **Arrêter** d'agiter, **dégazer** l'ampoule une dernière fois, puis la **fixer** sur le support. **Retirer** le bouchon et **laisser** les phases décanter.
13. **Vider** la phase inférieure (phase aqueuse) dans le ballon utilisé pour la réaction. **Verser** la phase supérieure (phase organique) contenant le produit B dans l'erenmeyer de 50 mL.
14. **Extraire** la phase aqueuse à nouveau deux fois avec du toluène en répétant les étapes 9 à 13 à deux reprises. **Recueillir** toutes les phases organiques dans le même erlenmeyer.
15. **Rincer** l'ampoule à décanter à l'acétone (→ déchets organiques "Waste (org)") et la **laisser** sécher.

16. **Ajouter** du sulfate de sodium (tout le contenu du flacon "**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**") dans l'erlenmeyer contenant la phase organique. **Ajouter** un barreau aimanté et **agiter** la suspension pendant 3 minutes, puis **arrêter** l'agitateur.
17. **Poser** l'entonnoir en verre sur une pince et introduire sa tige dans la fiole jaugée étiquetée "**Product B + FRA...**". **Placer** un papier filtre dans l'entonnoir en verre et le mouiller avec une petite quantité de toluène à l'aide d'une pipette Pasteur.
18. **Filtrer** le contenu de l'erlenmeyer dans la fiole jaugée "**Product B + FRA...**" (la solution n'atteint pas le trait de jauge). **Rincer** l'erlenmeyer avec du toluène (environ 5m L), en utilisant la même pipette Pasteur, et **verser** le solvant dans le filtre.
19. A l'aide d'une pipette Pasteur, **transférer** 4 gouttes de votre solution "**Product B**" dans le flacon "**TLC-B**".
20. **Boucher** la fiole jaugée. A la fin de l'examen, elle sera récupérée par votre assistant de laboratoire.
21. **Éliminer** la phase aqueuse recueillie dans le ballon de réaction (→ déchets aqueux "**Waste (aq)**").

## Analyse par chromatographie sur couche mince (CCM = TLC)

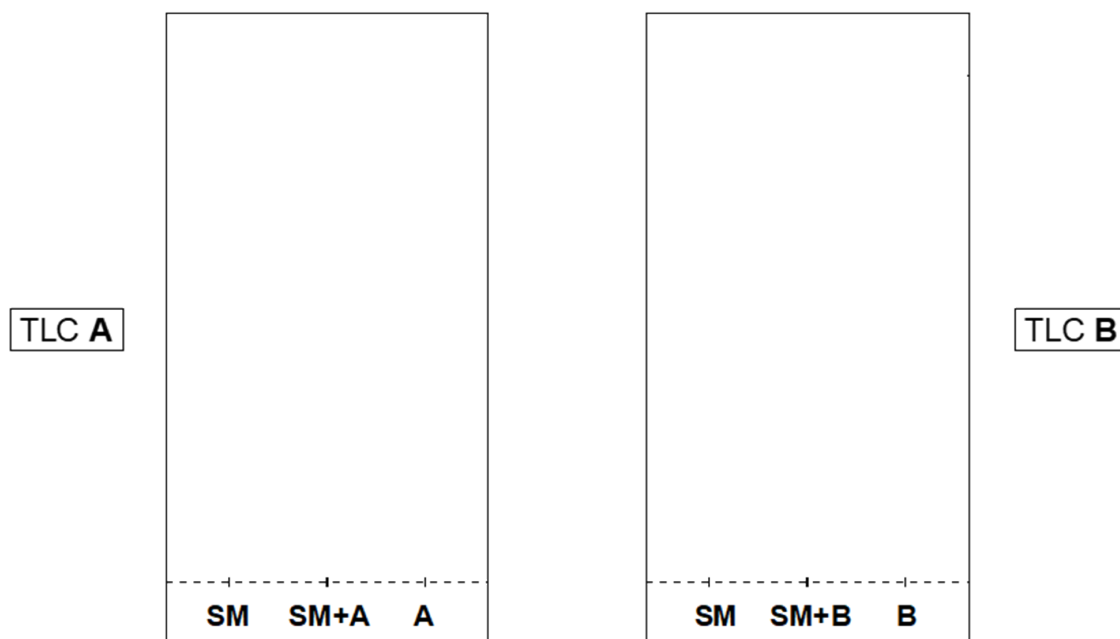


**Figure 5 :** **SM** = composé de départ = *p*-méthoxyacétophénone, **A** = produit A, **SM+A** = co-dépôt du composé de départ et du produit A, **B** = produit B, **SM+B** = co-dépôt du composé de départ et du produit B.

1 = ligne de dépôt, 2 = ligne du front de solvant, 3 = écrire votre code d'étudiant FRA... à cet endroit.

1. **Préparer** la cuve à élution : la **remplir** jusqu'à un niveau d'environ 0,5 cm avec l'éluant (mélange hexane/EtOAc dans un rapport 80 :20, flacon étiqueté "**Eluant**") et la **refermer**. En cas de besoin, vous pouvez obtenir davantage d'éluant auprès de votre assistant de laboratoire sans pénalité.
2. **Préparer** les échantillons : à l'aide d'une pipette Pasteur, **ajouter** une quantité approximative de 0,5 mL d'éluant dans chacun des flacons "**TLC-SM**", "**TLC-A**" et "**TLC-B**" pour dissoudre/diluer les échantillons. **Boucher** le flacon "**TLC-A**" et l'**agiter** (environ 30 secondes) pour une dissolution plus rapide.
3. **Préparer** une plaque CCM (phase stationnaire : SiO<sub>2</sub> sur aluminium) pour l'analyse du produit A (Figure 5, à gauche) : à l'aide d'un crayon et d'une règle, **tracer** délicatement la ligne de dépôt à environ 1 cm du bas de la plaque et **marquer** les positions des dépôts des 3 échantillons. **Indiquer** "**SM**" = composé de départ = *p*-méthoxyacétophénone, "**A**" = produit A, et "**SM+A**" = co-dépôt du SM et du produit A (les deux composés sont déposés au même endroit de la plaque CCM). En haut à gauche de la plaque, **inscrire** votre **code-étudiant FRA...**

4. **Préparer** de la même façon une autre plaque CCM pour l'analyse du produit B (Figure 5, à droite).
5. À l'aide de capillaires, **déposer** les échantillons aux endroits appropriés sur les deux plaques de CCM (Figure 5). **Utiliser** un capillaire différent pour chaque échantillon. **Attendre** que les solvants se soient évaporés et que les dépôts soient secs.
6. **Faire éluer** les plaques CCM (simultanément ou l'une après l'autre) : à l'aide de la pince, **insérer** la (les) plaque(s) CCM dans la cuve à élution et la **refermer**. **Laisser** l'éluant **migrer** jusqu'à 1 à 2 cm du haut de chaque plaque. **Retirer** la/les plaque(s) de la cuve. **Marquer** délicatement le front de l'éluant à l'aide d'un crayon et **laisser** la/les plaque(s) sécher à l'air.
7. **Révéler** les plaques CCM sèches sous la lampe UV disponible sur une paillasse commune. À l'aide d'un crayon, **entourer** délicatement **toutes** les taches visibles.
8. **Compléter** les schémas du **document-réponse** en dessinant les taches observées sous la lumière UV. **Utiliser** ces schémas pour répondre aux questions relatives à la CCM sur le document-réponse.



9. **Placer** soigneusement vos plaques CCM sèches dans le sachet comportant votre code-étudiant FRA.... **Éviter** que les plaques ne se rayent l'une l'autre.
10. **Préparer** les éléments suivants pour qu'ils soient récupérés par votre surveillant :



## Practical



55<sup>TH</sup> INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
SWITZERLAND 2023

FRA-1 P-1 Q-10

# Q1-10

Français (France)

---

- **Le flacon et la fiole jaugée contenant vos produits.** Ils sont étiquetés avec votre code-étudiant et la description du produit ("**Produit A + FRA...**" et "**Produit B + FRA...**").
- Un **sachet** avec votre **code-étudiant** contenant **les deux plaques CCM** (analyse CCM des produits **A** et **B**).

## Analyses - Partie réservée à l'administration (ne doit pas être remplie par le participant)

<b>Yield.A</b>	25pt
----------------	------

<b>TLC.A</b>	3pt
--------------	-----

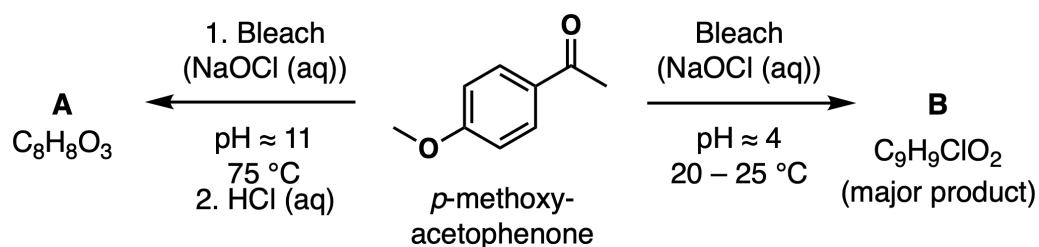
<b>Ded.A</b>	-6pt
--------------	------

<b>Yield.B</b>	25pt
----------------	------

<b>TLC.B</b>	3pt
--------------	-----

<b>Ded.B</b>	-25pt
--------------	-------

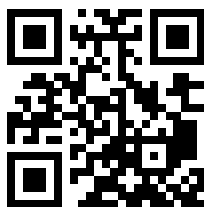
## Questions



Bleach = Eau de Javel, major product = produit majoritaire

Répondre à chacune des questions suivantes en cochant la case appropriée (1 réponse correcte par question; les réponses ambiguës seront considérées comme fausses)

- 1.1** Répondre aux questions a à d sur la base des **schémas** de vos plaques de CCM représentés plus haut (phase stationnaire :  $\text{SiO}_2$  sur aluminium; éluant : hexane/EtOAc 80 :20). Aucun point ne sera attribué si les schémas ne sont pas fournis. 4pt
- a. Quel est le produit le plus polaire entre **A** et **B**? **Choisir** la bonne réponse (document réponse).
- b. Quel est le composé le plus polaire entre le produit **A** et le composé de départ (starting material **SM**)? **Choisir** la bonne réponse.
- c. Votre produit **A** contient-il encore du composé de départ (SM)? **Choisir** la bonne réponse.
- d. Votre produit **B** contient-il encore du composé de départ (SM)? **Choisir** la bonne réponse.
- 1.2** **Identifier** la structure du produit A (formule brute =  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ). Les réponses possibles sont disponibles dans le **document-réponse**. 2pt
- 1.3** D'après la formule brute du produit **A** ( $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ), la molécule de départ ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) a perdu un atome de carbone au cours de la réaction. Ce fragment à un carbone conduit à un produit contenant du chlore. **Identifier** sa structure. Les réponses possibles sont disponibles dans le **document-réponse**. 2pt
- 1.4** La formation du produit **A** est une réaction d'oxydoréduction. 2pt
- a. Au cours de cette réaction, quel élément voit son nombre d'oxydation augmenter? **Choisir** la bonne réponse dans le **document-réponse**.
- b. Au cours de cette réaction, quel élément voit son nombre d'oxydation diminuer? **Choisir** la bonne réponse dans le **document-réponse**.
- 1.5** **Identifier** la structure du produit **B** (formule brute =  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2$ ). Les réponses possibles sont disponibles dans le **document-réponse**. 2pt
- 1.6** Au cours de la synthèse du produit **B**, on introduit une solution de  $\text{NaHSO}_3$  (aq) dans le mélange réactionnel. C'est l'ion hydrogénosulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ) qui réagit. **Identifier** l'espèce finale qui contient le soufre. **Remarque** : cette question **ne porte pas** sur l'état de protonation de l'espèce finale contenant du soufre (les équilibres acido-basiques ne sont pas pris en compte). Les réponses possibles sont disponibles dans le **document-réponse**. 2pt



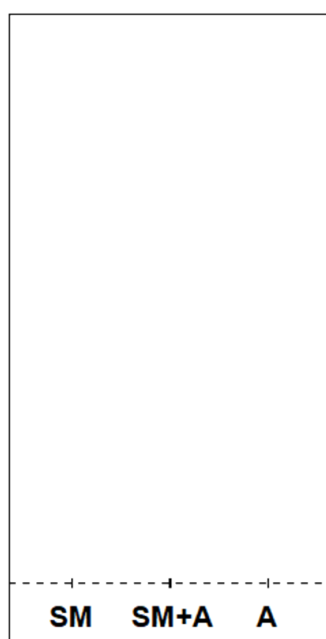
## L'eau de Javel, un réactif caméléon - Document réponse

16 % du total													
Question	Rdt <b>A</b>	CCM <b>A</b>	Malus <b>A</b>	Rdt <b>B</b>	CCM <b>B</b>	Malus <b>B</b>	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Total
Barème	25	3	-6	25	3	-25	4	2	2	2	2	2	<b>70</b>
Points													

### Analyses des CCM

Schéma pour l'analyse de la CCM de l'étape 8 :

TLC A



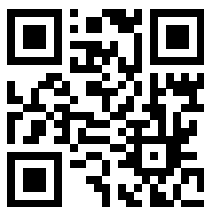
TLC B



Practical



55<sup>TH</sup> INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
SWITZERLAND 2023



FRA-1 P-1 A-2

**A1-2**  
Français (France)

## Rendus et signatures

Produit <b>A</b>	<input type="checkbox"/>		
Produit <b>B</b>	<input type="checkbox"/>		
CCM <b>A</b>	<input type="checkbox"/>		
CCM <b>B</b>	<input type="checkbox"/>		
Signatures			
		Etudiant	Surveillant

## Analyses - Partie réservée à l'administration (ne doit pas être remplie par le participant)

**Yield.A** (25 pt)

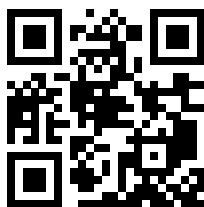
**TLC.A** (3 pt)

**Ded.A** (-6 pt)

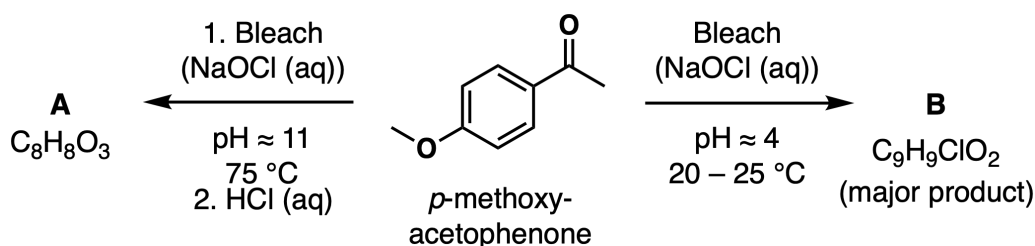
**Yield.B** (25 pt)

**TLC.B** (3 pt)

**Ded.B** (-25 pt)



## Questions



Bleach = Eau de Javel, major product = produit majoritaire

Répondre à chacune des questions suivantes en cochant la case appropriée (1 réponse correcte par question; les réponses ambiguës seront considérées comme fausses)

### 1.1 (4 pt)

Répondre aux questions a à d sur la base des schémas de vos plaques de CCM représentées plus haut (phase stationnaire : SiO<sub>2</sub> sur aluminium; éluant : hexane/EtOAc 80 :20). Aucun point ne sera attribué si les schémas ne sont pas fournis.

a. Quel est le produit le plus polaire entre **A** et **B**? **Choisir** la bonne réponse.

- Produit **A**  
 Produit **B**

b. Quel est le composé le plus polaire entre le produit **A** et le composé de départ (starting material **SM**)? **Choisir** la bonne réponse.

- Produit **A**  
 Composé de départ (SM)

c. Votre produit **A** contient-il encore du composé de départ (SM)? **Choisir** la bonne réponse.

- Oui  
 Non

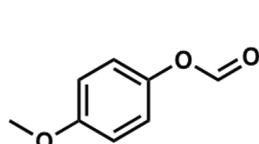
d. Votre produit **B** contient-il encore du composé de départ (SM)? **Choisir** la bonne réponse.

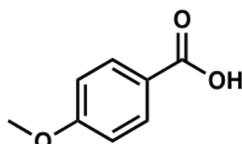
- Oui  
 Non

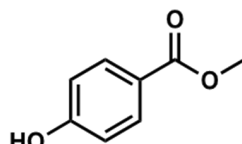


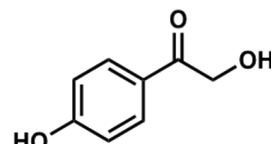
1.2 (2 pt)

**Identifier** la structure du produit **A** (formule brute =  $C_8H_8O_3$ ) :







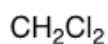



1.3 (2 pt)

D'après la formule brute du produit **A** ( $C_8H_8O_3$ ), la molécule de départ ( $C_9H_{10}O_2$ ) a perdu un atome de carbone au cours de la réaction. Ce fragment à un carbone conduit à un produit contenant du chlore.

**Identifier** sa structure :










1.4 (2 pt)

La formation du produit **A** est une réaction d'oxydoréduction.

a. Au cours de cette réaction, quel élément voit son nombre d'oxydation augmenter? **Choisir** la bonne réponse :

C

H

O

Cl

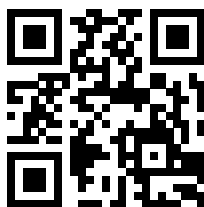
b. Au cours de cette réaction, quel élément voit son nombre d'oxydation diminuer? **Choisir** la bonne réponse :

C

H

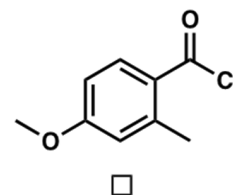
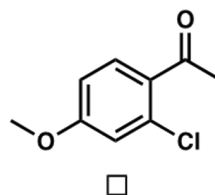
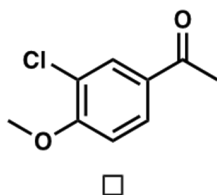
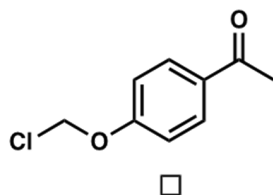
O

Cl



1.5 (2 pt)

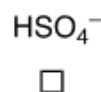
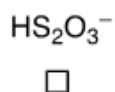
**Identifier** la structure du produit **B** (formule brute =  $C_9H_9ClO_2$ ) :



1.6 (2 pt)

Au cours de la synthèse du produit **B**, on introduit une solution de  $NaHSO_3$  (aq) dans le mélange réactionnel. C'est l'ion hydrogénosulfite ( $HSO_3^-$ ) qui réagit.

**Identifier** l'espèce finale qui contient le soufre. **Remarque** : cette question **ne porte pas** sur l'état de protonation de l'espèce finale contenant du soufre (les équilibres acido-basiques sont ignorés).





## Titrages en tandem

13 % du total										
Question	Titrage 1	Titrage 2	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Total
Barème	30	40	5	4	4	2	1	2	2	<b>90</b>
Points										

### Introduction

Historiquement, le fer a été extrait et transformé dans 19 cantons suisses, pour répondre à la demande locale et régionale. Des traces de cette activité subsistent, notamment dans le Jura suisse. Pour produire efficacement du fer et de l'acier, il est essentiel de connaître la composition du minerai de fer. Une méthode polyvalente pour analyser n'importe quel métal en solution est le titrage complexométrique, mis au point par le professeur Gerold Schwarzenbach à l'ETH dans les années 1940.

Vous avez à votre disposition un échantillon contenant uniquement du  $\text{FeCl}_3$  hydraté et du  $\text{CaCl}_2$  hydraté, dissous dans une solution aqueuse d' $\text{HCl}$ . Ceci modélise un échantillon de minerai de fer qui aurait été lixivié (dissous) par l'acide chlorhydrique. **L'objectif de cette expérience est de déterminer la concentration en fer et la composition exacte de cet échantillon grâce à des titrages complexométriques.**

Toutes les solutions aqueuses de cette manipulation sont susceptibles de contenir des métaux lourds et doivent être collectées dans le grand béccher poubelle étiqueté "**Waste P2**".

### Protocole

#### Partie I. Dissolution d'un échantillon de minerai inconnu

1. Vous disposez d'un échantillon d'environ 1200 mg du minerai reconstitué dont la masse exacte est inscrite sur l'étiquette du flacon. **Recopier** cette masse sur le **document réponse**. Cet échantillon a déjà été dissous dans une solution de  $\text{HCl}$  à  $\text{pH} = 1$ .
2. **Préparer** 100 mL d'une solution de l'échantillon dans la fiole jaugée de 100 mL, en utilisant la totalité du contenu du flacon intitulé "**Sample + FRA...**" et de l'eau distillée. Utiliser un entonnoir. Cette solution est appelée **A** et sera utilisée dans les parties II et IV.

## Partie II. Titrage direct de la solution de minerai de fer

3. **Remplir** la burette avec la solution d'EDTA à 10,0 mM ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à l'aide d'un entonnoir.
4. Dans un erlenmeyer de 300 mL :
  - **Introduire** 5,00 mL de solution **A** à l'aide d'une pipette jaugée.
  - **Ajouter** 10 gouttes de la solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à l'aide d'une pipette Pasteur.
  - **Compléter** l'erlenmeyer avec de l'eau distillée jusqu'à la graduation 100 mL .
  - **Ajouter** une petite quantité de bleu variamine (variamine blue) à l'aide d'une spatule.
5. **Titrer** le contenu de l'erlenmeyer jusqu'à ce que la solution vire au jaune. **Reporter** le volume équivalent  $V_1$  sur le **document réponse**.
6. **Éliminer** le contenu de l'erlenmeyer dans le bécher poubelle "**Waste P2**".
7. **Répéter** la procédure (étapes 3 à 6) autant de fois que nécessaire.
8. **Reporter** les résultats finaux dans la dernière ligne du **document réponse**.

## Partie III. Préparation d'une solution étalon

9. Vous disposez d'un échantillon d'environ 550 mg de chlorure de calcium dihydraté pur ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dont la masse exacte est inscrite sur l'étiquette du flacon. **Reporter** cette masse sur le **document réponse**.
10. **Préparer** 250 mL d'une solution de chlorure de calcium dans la fiole jaugée de 250 mL, en utilisant la totalité de l'échantillon de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 147,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et de l'eau distillée. On peut utiliser un entonnoir pour transvaser le solide. Cette solution est appelée **B** et sera utilisée dans la partie IV.

## Partie IV. Titrage indirect de la solution de minerai de fer

11. **Vider** la burette et la **rincer** soigneusement avec de l'eau distillée puis avec la solution **B**. Utiliser un bécher. **Éliminer** les solutions de rinçage dans le bécher poubelle "**Waste P2**".
12. **Remplir** la burette avec la solution **B** à l'aide d'un entonnoir.

13. Dans un erlenmeyer de 300 mL, **introduire** :

- 5,00 mL de la solution **A** à l'aide d'une pipette jaugée,
- 40,0 mL de la solution d'EDTA à 10,0 mM à l'aide d'une pipette jaugée,
- 10 gouttes de la solution tampon (étiquetée "**Buffer**") à l'aide d'une pipette Pasteur (**Attention** aux vapeurs d'ammoniac lors de l'ouverture du flacon),
- 25 mL d'eau distillée (à l'éprouvette graduée),
- 30 mL d'éthanol (à l'éprouvette graduée).

La solution obtenue est trouble.

14. **Ajouter**, dans cet erlenmeyer, une petite quantité de Noir Eriochrome® T (flacon étiqueté "**Erio T**"). La solution devient bleu intense. **Réaliser** le dosage **immédiatement** après l'ajout de l'indicateur.

**Remarque** : Après quelques minutes, la solution devient rouge, quelle que soit l'avancée du titrage en cours. Dès lors, il n'est plus possible de repérer l'équivalence.

15. **Titrer** le contenu de l'erlenmeyer jusqu'à ce que la solution vire au gris. **Reporter** le volume équivalent  $V_2$ . Le volume équivalent attendu est inférieur à 15 mL.

16. **Éliminer** le contenu de l'erlenmeyer dans le béccher poubelle "**Waste P2**".

17. **Répéter** la procédure (étapes 12 à 16) autant de fois que nécessaire.

18. **Reporter** les résultats finaux dans la dernière ligne du **document réponse**.

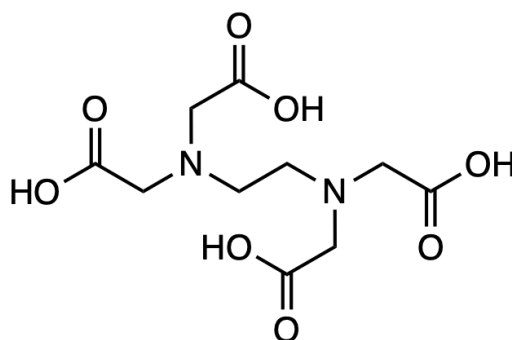
Ci-dessous le barème.

<b>Titr.1</b>	30pt
---------------	------

<b>Titr.2</b>	40pt
---------------	------

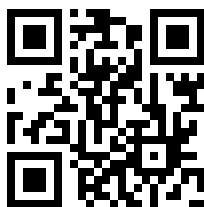
## Questions

- 2.1** **Donner** la formule chimique du complexe d'EDTA formé lors du titrage direct jusqu'à l'équivalence. La structure de l'EDTA est donnée ci-dessous. Dans la formule chimique, l'EDTA sera noté de manière abrégée "**H<sub>4</sub>Y**", et ses bases conjuguées "**H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup>**", "**H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>**" etc.  
Indication : Dans ces conditions, l'EDTA complexe préférentiellement un des ions métalliques présents dans solution. 5pt

Structure de l'EDTA (forme **H<sub>4</sub>Y**).

- 2.2** **Calculer** la fraction massique de chlorure de fer (III) (sans eau de cristallisation), exprimée en % mas., dans l'échantillon fourni. La masse molaire de FeCl<sub>3</sub> est 162,2 g · mol<sup>-1</sup>. 4pt
- 2.3** **Calculer** la fraction massique de chlorure de calcium (sans eau de cristallisation), exprimée en % mas., dans l'échantillon fourni. La masse molaire de CaCl<sub>2</sub> est 111,0 g · mol<sup>-1</sup>. 4pt
- 2.4** **Calculer** la fraction massique d'eau de cristallisation, exprimée en % mas., dans l'échantillon fourni. 2pt
- 2.5** Pourquoi est-il nécessaire de conserver la solution **A** à pH < 2? **Identifier** la réponse correcte parmi les quatre choix et **cocher** la case correspondante sur le **document réponse**. 1pt
- 2.6** La solution dont vous disposiez modélise le produit de la lixiviation d'un minerai de fer par HCl concentré. Parmi les mélanges suivants, lequel pourrait être analysé par le même protocole? **Identifier** la bonne réponse parmi les quatre propositions et **cocher** la case correspondante sur le **document réponse**. 2pt

- 2.7 Pourquoi l'échantillon du titrage indirect présente-t-il un changement de couleur de bleu à rouge, indépendamment du titrage? 2pt
- Identifier** la bonne réponse parmi les quatre propositions et **cocher** la case correspondante sur le **document réponse**.



## Titrages en tandem - Document réponse

13 % du total										
Question	Titration 1	Titration 2	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Total
Barème	30	40	5	4	4	2	1	2	2	<b>90</b>
Points										

### Protocole :

#### Partie I. Dissolution d'un échantillon de minerai inconnu

Masse de l'échantillon de minerai reconstitué [mg] (Recopier la valeur présente sur l'étiquette)	
--	--

#### Partie II. Titrage direct de la solution de minerai de fer

Expérience n°	V <sub>1</sub> [mL]
1	
2	
3	
<b>Valeur retenue V<sub>1</sub> [mL]</b>	

<b>Titration 1</b> (30 pt)
----------------------------

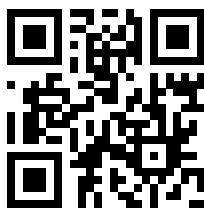
#### Partie III. Préparation d'une solution étalon

Masse de l'échantillon de chlorure de calcium dihydraté [mg] ( $147,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (Recopier la valeur présente sur l'étiquette)	
--	--

Practical



55<sup>TH</sup> INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
SWITZERLAND 2023



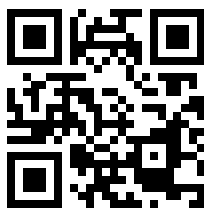
FRA-1 P-2 A-2

**A2-2**  
Français (France)

**Partie IV. Titrage indirect de la solution de minerai de fer**

Expérience n°	V <sub>2</sub> [mL]
1	
2	
3	
<b>Valeur retenue V<sub>2</sub> [mL]</b>	

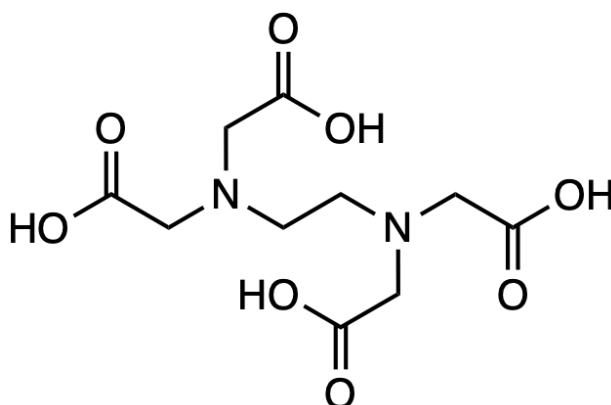
**Titr.2** (40 pt)



## Questions

2.1 (5 pt)

**Donner** la formule chimique du complexe d'EDTA formé lors du titrage direct jusqu'à l'équivalence. La structure de l'EDTA est donnée ci-dessous. Dans la formule chimique, l'EDTA sera noté de manière abrégée " $H_4Y$ ", et ses bases conjuguées " $H_3Y^-$ ", " $H_2Y^{2-}$ " etc.



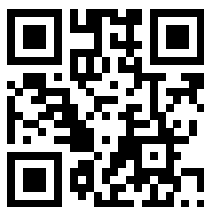
Structure de l' EDTA (forme  $H_4Y$ ).

2.2 (4 pt)

**Calculer** la fraction massique de chlorure de fer (III) (sans eau de cristallisation), exprimée en % mas., dans l'échantillon fourni. La masse molaire de  $FeCl_3$  est  $162,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

% mas. ( $FeCl_3$ ) =



**2.3** (4 pt)

**Calculer** la fraction massique de chlorure de calcium (sans eau de cristallisation), exprimée en % mas., dans l'échantillon fourni. La masse molaire de  $\text{CaCl}_2$  est  $111,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

% mas. ( $\text{CaCl}_2$ ) =

**2.4** (2 pt)

**Calculer** la fraction massique d'eau de cristallisation, exprimée en % mas., dans l'échantillon fourni.

% mas. ( $\text{H}_2\text{O}$ ) =

**2.5** (1 pt)

Pourquoi est-il nécessaire de conserver la solution **A** à  $\text{pH} < 2$  ?

**Identifier** la réponse correcte parmi les quatre choix suivants :

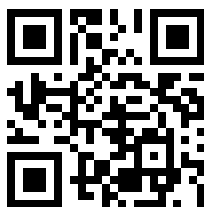
- Pour stabiliser une forme de  $\text{Ca}^{2+}$  en solution
- Pour stabiliser une forme de  $\text{Fe}^{3+}$  en solution
- Pour réduire  $\text{Ca}^{2+}$  en solution
- Pour réduire  $\text{Fe}^{3+}$  en solution

**2.6** (2 pt)

La solution dont vous disposiez modélise le produit de la lixiviation d'un minerai de fer par  $\text{HCl}$  concentré. Parmi les mélanges suivants, lequel pourrait être analysé par le même protocole ?

**Identifier** la bonne réponse parmi les quatre propositions suivantes :

- Hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) + Limestone ( $\text{CaCO}_3$ )
- Magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) + Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ )
- Ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) + Goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ )
- Sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) + Dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )



**2.7** (2 pt)

Pourquoi l'échantillon du titrage indirect présente-t-il un changement de couleur de bleu à rouge, indépendamment du titrage ?

**Identifier** la bonne réponse parmi les quatre propositions suivantes :

- Réduction du complexe  $\text{Fe}^{3+}$  EDTA par l'éthanol
- Hydrolyse du noir Eriochrome® T en milieu basique
- Echange de ligand irréversible entre le complexe  $\text{Fe}^{3+}$  EDTA et le noir Eriochrome® T
- Adsorption du noir Eriochrome® T sur du  $\text{CaCO}_3$  précipité

## Si "simple" et pourtant si beau

11 % du total				
Question	3.1	3.2	3.3	Total
Barème	30	14	15	<b>59</b>
Points				

### Introduction

Vous disposez de 6 solutions **S1 à S6** de composition inconnue (environ 10 mL de chaque). Chaque solution **Sx** est étiquetée "**Sx + FRA...**", avec **x** compris entre 1 et 6. **Le but de ce problème est de déterminer quels sont tous les cations et les anions dans ces solutions.**

Indications :

- Les 7 cations et 7 anions suivants ont été dissous dans les solutions aqueuses **S1 à S6** :
  - cations :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,
  - anions :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- Il n'y a que 2 ou 3 ions introduits au total dans chacune des solutions ;
- Chacun des ions n'a été introduit que dans une seule solution ;
- $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  sont présents dans la même solution ;
- Dans certains cas, il peut être nécessaire d'attendre jusqu'à 15 minutes avant d'observer un changement ; noter alors dans le tableau 3.1 l'état final ;
- Certaines solutions peuvent devenir colorées ou précipiter par oxydation à l'air.

## Questions

- 3.1** **Effectuer** les différents mélanges de deux solutions parmi les solutions **S1 à S6**. **Remplir** le premier tableau du **document réponse** avec vos observations en utilisant la notation suivante :
- "↓" pour la précipitation,
  - "↑" pour la libération de gaz,
  - "S" pour le changement de couleur de la solution,
  - "-" si aucun phénomène n'est observé.
- Identifier** les couleurs des précipités en utilisant les notations suivantes :
- "W" pour blanc/incolore,
  - "B" pour noir,
  - "C" pour coloré.

- 3.2** En vous appuyant sur ces observations et les indications précisées auparavant, **identifier** les ions dans les solutions **S1 à S6**. **Remplir** le second tableau du **document réponse**. 14pt

- 3.3** **Écrire** les réactions impliquant des ions qui permettent d'expliquer les observations expérimentales dans le troisième tableau du **document réponse**. Utiliser "↓" pour les précipités et "↑" pour les gaz. 15pt

Practical



55<sup>TH</sup> INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
SWITZERLAND 2023



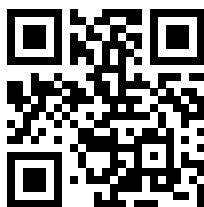
FRA-1 P-3 A-1

# A3-1

Français (France)

## Si "simple" et pourtant si beau - Document réponse

11 % du total				
Question	3.1	3.2	3.3	<b>Total</b>
Barème	30	14	15	<b>59</b>
Points				

**3.1** (30 pt)

**Effectuer** les différents mélanges de deux solutions parmi les solutions **S1** à **S6**. **Remplir** le premier tableau du **document réponse** avec vos observations en utilisant la notation suivante :

- "↓" pour la précipitation,
- "↑" pour la libération de gaz,
- "S" pour le changement de couleur de la solution,
- "-" si aucun phénomène n'est observé.

**Identifier** les couleurs des précipités en utilisant les notations suivantes :

- "W" pour blanc/incolore,
- "B" pour noir,
- "C" pour coloré.

Solutions	S2	S3	S4	S5	S6
S1					
S2	X				
S3	X	X			
S4	X	X	X		
S5	X	X	X	X	

**3.2** (14 pt)

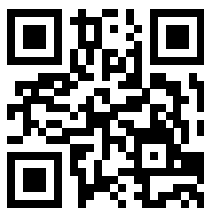
En vous appuyant sur ces observations et les indications précisées dans l'énoncé, **identifier** les ions dans les solutions **S1** à **S6** et **remplir** le tableau ci-dessous.

Solution	Cation(s)	Anion(s)
<b>S1</b>		
<b>S2</b>		
<b>S3</b>		
<b>S4</b>		
<b>S5</b>		
<b>S6</b>		

**3.3** (15 pt)

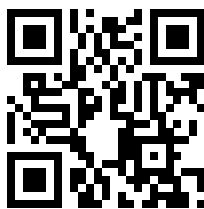
**Écrire** dans le tableau ci-dessous les réactions impliquant des ions qui permettent d'expliquer les observations expérimentales. Utiliser "↓" pour les précipités et "↑" pour les gaz.

Mélange	Équations de réaction(s) ionique(s)
<b>S1 + S2</b>	

**3.3 (cont.)**

Mélange	Équations de réaction(s) ionique(s)
<b>S1 + S3</b>	
<b>S1 + S4</b>	
<b>S1 + S5</b>	
<b>S1 + S6</b>	
<b>S2 + S3</b>	
<b>S2 + S4</b>	
<b>S2 + S5</b>	



**3.3 (cont.)**

Mélange	Équations de réaction(s) ionique(s)
<b>S2 + S6</b>	
<b>S3 + S4</b>	
<b>S3 + S5</b>	
<b>S3 + S6</b>	
<b>S4 + S5</b>	
<b>S4 + S6</b>	
<b>S5 + S6</b>	

Practical



55<sup>TH</sup> INTERNATIONAL  
CHEMISTRY OLYMPIAD  
SWITZERLAND 2023



FRA-1 P-4 P-1

# P4-1

Français (France)

## Points de pénalité

Incident n°	Remplacement	Signature de l'étudiant	Signature du surveillant
<b>1 (pas de pénalité)</b>			
<b>2</b>			
<b>3</b>			
<b>4</b>			
<b>5</b>			

**4.1** (−40 pt)