



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Nom :

Code : FRA

Instructions

- Écrivez votre nom et votre code sur chaque page.
- Cette épreuve comporte 8 problèmes et une classification périodique, le tout sur 50 pages.
- Vous disposez de 5 heures pour réaliser cette épreuve. **Démarrez** seulement lorsque l'instruction **START** vous sera donnée.
- Utilisez uniquement le stylo-bille et la calculatrice fournie.
- Tous les résultats doivent être écrits dans les cases appropriées. Toute réponse écrite à l'extérieur ne sera pas notée. Utilisez le verso des feuilles si vous avez besoin de feuilles de brouillon.
- Quand cela est nécessaire, écrivez les étapes importantes des calculs dans les cadres appropriés. La note maximale ne sera donnée que pour une bonne réponse incluant le raisonnement.
- Lorsque vous aurez terminé l'épreuve, rassemblez les feuilles dans l'enveloppe fournie. Ne fermez pas l'enveloppe.
- Vous devez **arrêter** votre travail lorsque l'instruction **STOP** vous est donnée.
- Ne quittez votre emplacement qu'avec l'autorisation d'un surveillant.
- Si un point ne vous semble pas clair, vous pouvez demander la version officielle de l'épreuve en anglais.

Nom :

Code : FRA

Constantes physiques, formules et équations

Constante d'Avogadro, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante des gaz parfaits, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Vitesse de la lumière, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante de Planck, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Masse de l'électron, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Pression standard, $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Pression atmosphérique, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

1 nanomètre (nm) = 10^{-9} m

1 picomètre (pm) = 10^{-12} m

Équation d'un cercle : $x^2 + y^2 = r^2$

Aire d'un disque : πr^2

Périmètre d'un cercle : $2\pi r$

Volume d'une sphère : $4\pi r^3/3$

Aire d'une sphère : $4\pi r^2$

Loi de Bragg pour la diffraction : $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$

Nom :

Code : FRA-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 1.00794 H 0.28	2 4.00260 He 1.40	3 6.941 Li 0.28	4 9.01218 Be 0.28	5 10.811 B 0.89	6 12.011 C 0.77	7 14.0067 N 0.70	8 15.9994 O 0.66	9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50	11 22.9898 Na 24.3050 Mg	12 26.9815 Al 1.17	13 28.0855 Si 1.10	14 30.9738 P 1.04	15 32.066 S 1.04	16 35.4527 Cl 0.99	17 39.948 Ar 1.80	18 43.9596 K 2.25
19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti 1.46	23 50.9415 V 1.33	24 51.9961 Cr 1.25	25 54.9381 Mn 1.37	26 55.845 Fe 1.24	27 58.9332 Co 1.25	28 58.9334 Ni 1.24	29 63.546 Cu 1.28	30 65.39 Zn 1.33	31 69.723 Ga 1.35	32 72.61 Ge 1.22	33 74.9216 As 1.20	34 78.96 Se 1.18	35 79.904 Br 1.14	36 83.80 Kr 1.90
37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr 1.60	41 92.9064 Nb 1.43	42 95.94 Mo 1.37	43 97.905 Tc 1.36	44 101.07 Ru 1.34	45 102.906 Rh 1.34	46 106.42 Pd 1.37	47 107.868 Ag 1.44	48 112.41 Cd 1.49	49 114.818 In 1.67	50 118.710 Sn 1.40	51 121.760 Sb 1.45	52 127.60 Te 1.37	53 126.904 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10
55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 72 178.49 Hf 1.59	73 180.948 Ta 1.43	74 183.84 W 1.37	75 186.207 Re 1.37	76 190.23 Os 1.35	77 192.217 Ir 1.36	78 195.08 Pt 1.38	79 196.967 Au 1.44	80 200.59 Hg 1.50	81 204.383 Tl 1.70	82 207.2 Pb 1.76	83 208.980 Bi 1.55	84 208.98 Po 1.67	85 209.99 At 1.67	86 222.02 Rn 2.20	87 223.02 Fr (223.02)
87 226.03 Ra	88 226.03 Ac-Lr	89-103 104 261.11 Rf (261.11)	105 262.11 Db (262.11)	106 263.12 Sg (263.12)	107 262.12 Bh (262.12)	108 265 Hs (265)	109 266 Mt (266)	110 271 Ds (271)	111 272 Rg (272)	112 285 Cn (285)	113 284 Uut (284)	114 289 Fl (289)	115 288 Uup (288)	116 292 Lv (292)	117 294 Uus (294)	118 294 Uuo (294)	

Numéro atomique

Masse atomique molaire

Symbole chimique

Rayon covalent (Å)

1

2

3

4

5

6

7

Numéro atomique

Masse atomique molaire

Symbole chimique

Rayon covalent (Å)

1

1.00794

H

0.28

57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 144.91 Pm (144.91)	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72
89 227.03 Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 237.05 Np 1.55	94 244.06 Pu 1.59	95 243.06 Am 1.73	96 247.07 Cm 1.74	97 247.07 Bk 1.72	98 251.08 Cf 1.99	99 252.08 Es 2.03	100 257.10 Fm 2.03	101 258.10 Md (258.10)	102 259.1 No (259.1)	103 260.1 Lr (260.1)

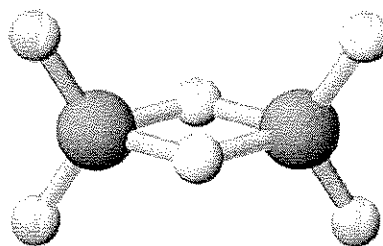
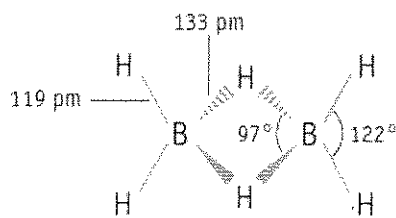
PROBLÈME 1

7,5% du total

a-i	a-ii	a-iii	b	c	problème 1	
4	2	2	2	10	20	7,5%

a. Boranes et autres composés du bore

Alfred Stock (1876-1946) a été le premier à étendre le champ de la chimie des boranes. Plus de 20 boranes moléculaires neutres de formule générale B_xH_y ont été caractérisés. Le diborane B_2H_6 est le plus simple des boranes.



i. À partir des données ci-dessous, donner la formule **moléculaire** de deux autres composés **A** et **B** appartenant à la famille des boranes.

Substance	État (25 °C, 1 bar)	Pourcentage massique de bore	Masse moléculaire molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
A	Liquide	83,1	65,1
B	Solide	88,5	122,2

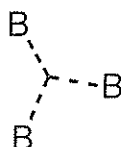
A = _____

B = _____

ii. William Lipscomb a reçu le Prix Nobel de Chimie en 1976 pour « ses travaux sur la structure des boranes, qui ont apporté une nouvelle vision de la liaison chimique ». Lipscomb a constaté que, *dans tous les boranes, chaque atome de bore est lié, par une liaison classique à 2 électrons, à au moins un atome d'hydrogène (B-H)*. Cependant, la molécule comporte également d'autres liaisons qui peuvent être de différents types, c'est pourquoi Lipscomb a mis au point un schéma décrivant la structure d'un borane en lui attribuant un nombre *styx* pour lequel :

s = nombre de ponts B-H-B dans la molécule

t = nombre de liaisons BBB à 3 centres dans la molécule

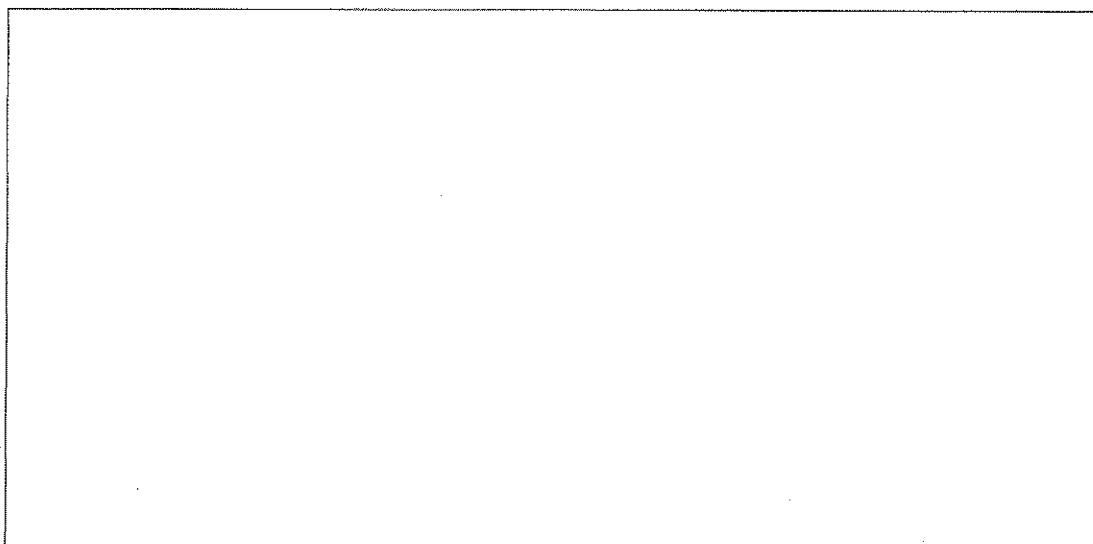


y = nombre de liaisons BB à 2 centres dans la molécule

x = nombre de groupes BH₂ dans la molécule

Le nombre *styx* de B₂H₆ est 2002.

Proposer une structure pour le tétraborane B₄H₁₀, dont le nombre *styx* est 4012.



iii. Considérons un composé à base de bore contenant du bore, du carbone, du chlore et de l'oxygène (B_4CCl_6O). Des mesures spectrales indiquent qu'il possède deux types d'atomes de bore dans un rapport 1:3. Ceux-ci sont de géométries tétraédrique et trigonale plane respectivement. Les spectres indiquent également la présence d'une triple liaison CO. Suggérer une structure pour cette molécule, dont la formule brute est B_4CCl_6O .

Structure :

b. Thermochimie des composés du bore

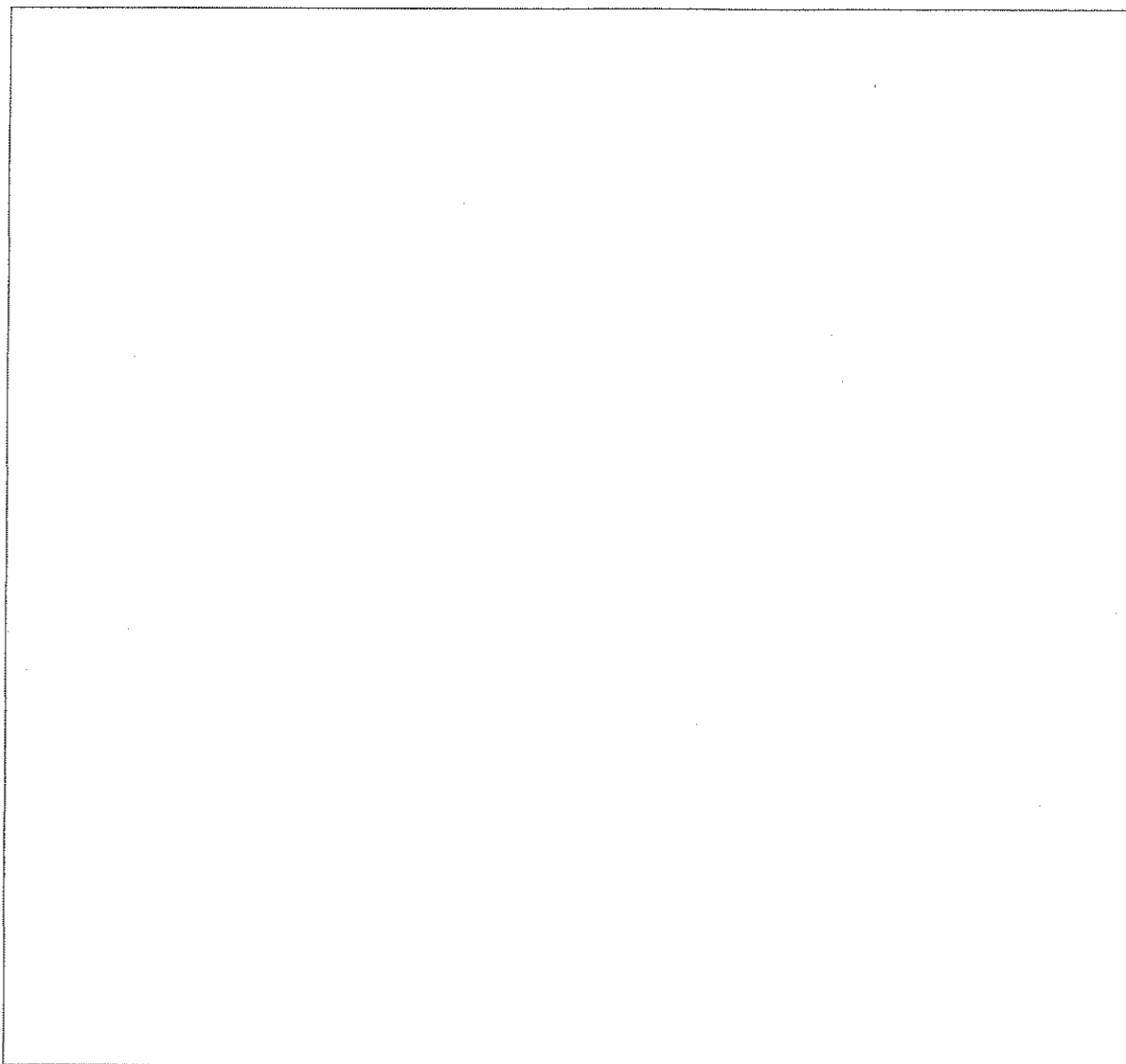
Estimer l'enthalpie de dissociation de la liaison simple B-B dans $B_2Cl_4(g)$ à l'aide des informations suivantes :

Liaison	Enthalpie de dissociation de liaison ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Composé	$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

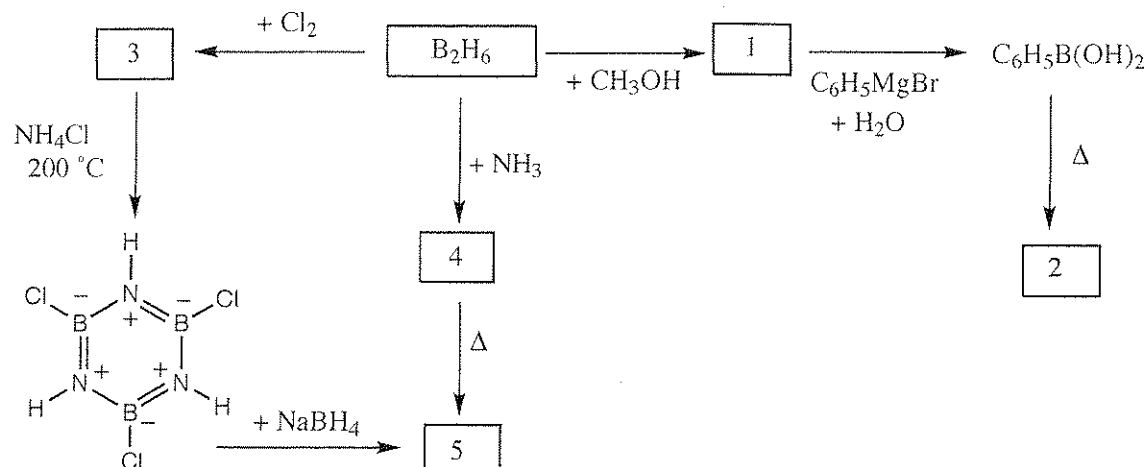
Nom :

Code : FRA.



c. Chimie du diborane

Donner la structure de tous les composés numérotés dans le schéma ci-dessous. Tous contiennent du bore.



Remarques :

- Le point d'ébullition du composé 5 est de $55\text{ }^\circ C$.
- Les réactifs ajoutés sont utilisés en excès dans toutes les réactions.
- L'abaissement cryoscopique pour $0,312\text{ g}$ du composé 2 dans $25,0\text{ g}$ de benzène est de $0,205\text{ }^\circ C$. La constante cryoscopique pour le benzène est de $5,12\text{ }^\circ C \cdot molal^{-1}$.

Nom :

Code : FRA

Numéro	Structure moléculaire du composé
1	
2	
3	
4	
5	

PROBLÈME 2

7,8% du total

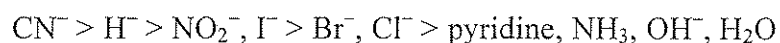
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	problème 2	
4	4	6	1	5	20	7,8%

Complexes du platine (II), isomères et effet *trans*

Le platine et les autres métaux du groupe 10 forment des complexes de géométrie plan carré. Les mécanismes des réactions dans lesquelles ils sont impliqués ont été étudiés en détail. Par exemple, il est maintenant admis que les réactions de substitution de ces complexes s'effectuent avec rétention de la stéréochimie du complexe.

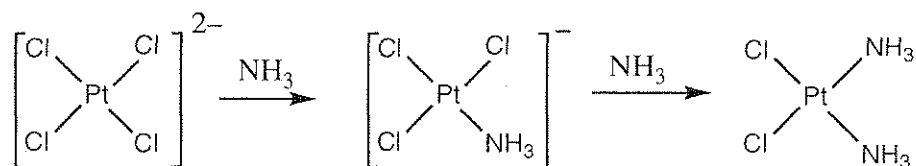


Il est également admis que la vitesse de substitution du ligand X par le ligand Y dépend de la nature du ligand en position *trans* par rapport à X, c'est-à-dire du ligand T : il s'agit de l'effet *trans*. Lorsque T est l'une des molécules ou l'un des ions de la liste suivante, la vitesse de substitution en position *trans* décroît de la gauche vers la droite.

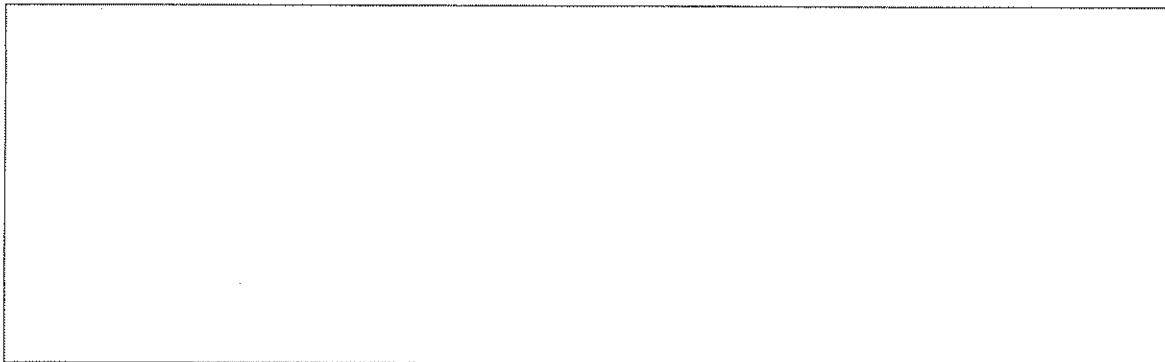


La préparation de composés *cis*- et *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ s'appuie sur cet effet *trans*.

L'isomère *cis*, un composé thérapeutique anti-tumoral généralement appelé *cis*-platine, se prépare par réaction entre K₂PtCl₄ et l'ammoniac.

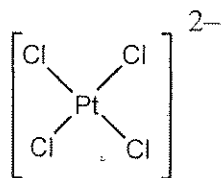


i. Représenter tous les stéréoisomères possibles des complexes plan carré du platine (II) possédant la formule $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (dans lesquels py = pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

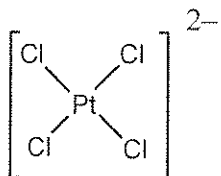


ii. Écrire les schémas réactionnels incluant le(s) éventuel(s) intermédiaire(s) menant à la préparation des solutions aqueuses de chaque stéréoisomère de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ en utilisant les réactifs PtCl_4^{2-} , NH_3 et NO_2^- . En raison de l'effet *trans*, la réaction s'effectue sous contrôle cinétique.

Isomère *cis* :

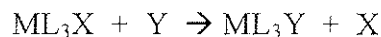


Isomère *trans* :



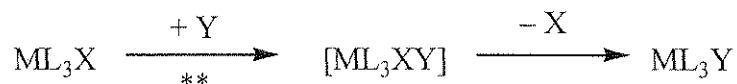
b. Étude cinétique des réactions de substitution des complexes de géométrie plan carré

La substitution du ligand X par le ligand Y dans les complexes plan carré



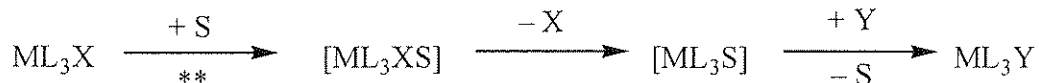
peut se dérouler, soit selon l'un des deux, soit selon les deux mécanismes suivant à la fois :

- *Substitution directe* : le ligand Y vient s'ajouter sur le métal central, menant ainsi à un complexe intermédiaire pentacoordonné, qui va ensuite éliminer rapidement un ligand X pour donner le produit ML_3Y .



** = étape cinétiquement déterminante de constante de vitesse k_Y

- *Substitution avec intervention du solvant* : une molécule de solvant S vient se lier au métal central pour former l'intermédiaire ML_3XS . Celui-ci élimine alors le ligand X pour donner ML_3S . Le ligand Y prend ensuite rapidement la place du solvant S pour mener à ML_3Y .



** = étape cinétiquement déterminante de constante de réaction k_S

La loi de vitesse prenant en compte ces deux mécanismes est :

$$\text{vitesse} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

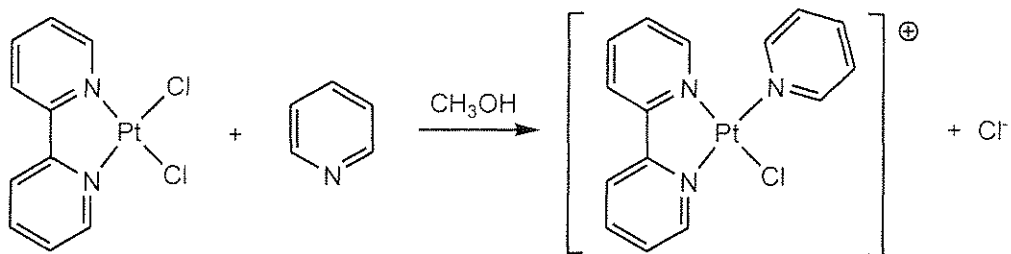
Si $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, alors $\text{vitesse} = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Les valeurs de k_S et k_Y dépendent des réactifs et du solvant utilisés. La substitution par la pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) du ligand Cl^- d'un complexe plan carré du platine (II) ML_2X_2 en est un exemple.

(Les mécanismes proposés ci-dessus pour les complexes de type ML_3X seront appliqués au complexe de type ML_2X_2 étudié ci-dessous).

Nom :

Code : FRA-

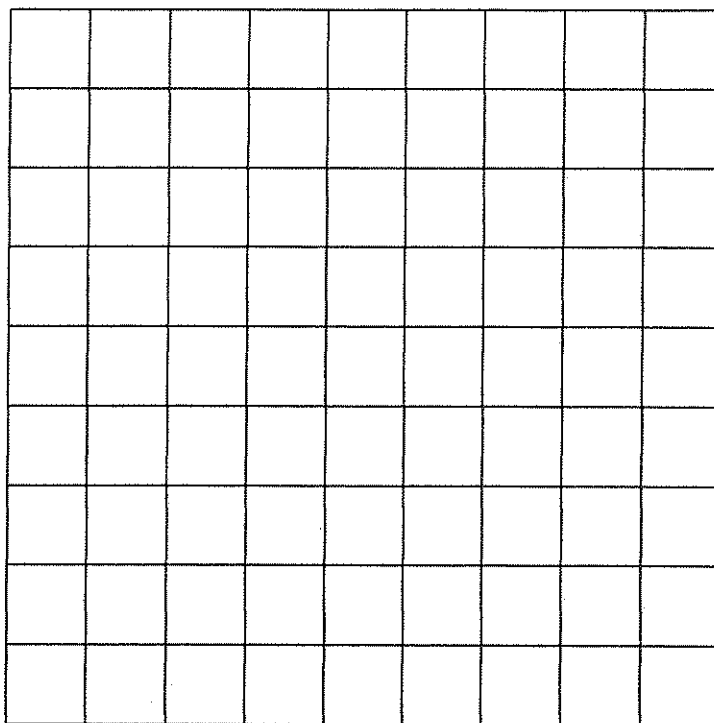


Les données de la réaction à 25 °C dans le méthanol lorsque $[\text{pyridine}] \gg [\text{complexe de platine}]$ sont présentées ci-dessous.

Concentration en pyridine (mol.L^{-1})	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Calculer les valeurs des constantes de vitesse k_s et k_y en précisant leurs unités respectives.

Si besoin, utiliser le quadrillage ci-dessous.

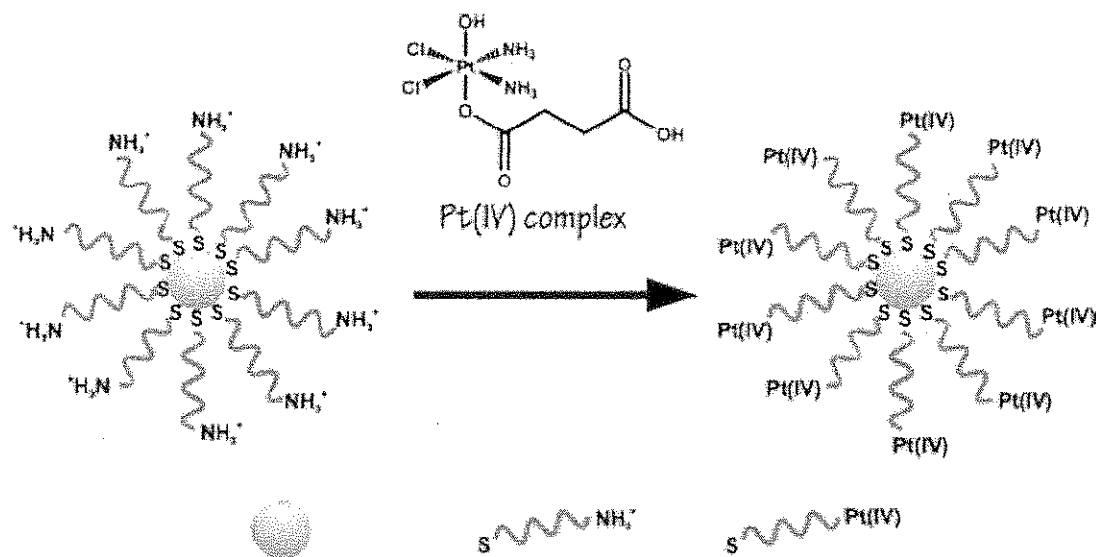


ii. Lorsque $[\text{pyridine}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, laquelle, parmi les affirmations ci-dessous, est exacte ? (Cocher (✓) la bonne réponse).

☐	La majorité du complexe issu de la réaction est formé par le mécanisme de substitution avec intervention du solvant (k_s).
☐	La majorité du complexe issu de la réaction est formé par le mécanisme de substitution directe (k_Y).
☐	Des quantités équivalentes en complexe issu de la réaction sont formées par l'un et l'autre des mécanismes proposés.
☐	Aucune conclusion ne peut être tirée concernant les quantités relatives en complexe issu de la réaction par l'un ou l'autre des mécanismes.

c. Un composé chimique thérapeutique

Afin d'améliorer l'acheminement du *cis*-platine vers les cellules cancéreuses, l'équipe du Professeur Lippard du MIT a greffé un complexe analogue du platine (IV) sur des oligonucléotides liés eux-mêmes à des nanoparticules d'or.



Nanoparticule d'or Oligonucléotide Complexe du Pt^{IV} « greffé »

Les expériences font intervenir des nanoparticules d'or d'un diamètre de 13 nm.

Autour de chaque nanoparticule sont attachés 90 oligonucléotides, dont 98% sont greffés à un complexe de Pt^{IV} . En considérant la préparation d'un volume de 1,0 mL de milieu réactionnel contenant les nanoparticules de Pt^{IV} à la concentration de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en Pt^{IV} , **calculer les masses d'or et de platine utilisées pendant l'expérience** (la masse volumique de l'or vaut $19,3 \text{ g.cm}^{-3}$).

Nom :

Code : FRA

Masse de platine

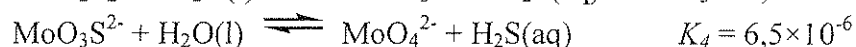
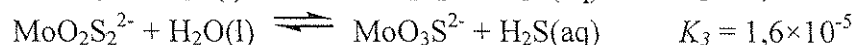
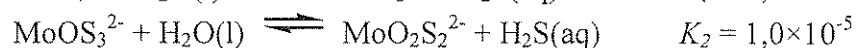
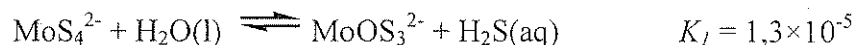
Masse d'or

PROBLÈME 3**7,5% du total**

a	b	c-i	c-ii	problème 3	
4	12	6	12	34	7,5%

Les ions thiomolybdate sont obtenus à partir des ions molybdate, MoO_4^{2-} , par remplacement d'atomes d'oxygène par des atomes de soufre. Dans la nature, les ions thiomolybdate se trouvent dans des endroits tels que les eaux profondes de la mer Noire où la réduction biologique des ions sulfate produit du H_2S . La transformation du molybdate en thiomolybdate conduit à la perte rapide du Mo dissous dans les eaux de mer au profit des sédiments, appauvrissant l'océan en Mo, un oligoélément essentiel à la vie.

Les équilibres suivants contrôlent les concentrations relatives en ions molybdate et thiomolybdate dans les solutions aqueuses diluées.



a. Si, à l'équilibre, une solution contient $1 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ de MoO_4^{2-} et $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, quelle est la concentration en MoS_4^{2-} ?

Nom :

Code : FRA-

Les solutions contenant $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} et MoS_4^{2-} présentent des bandes d'absorption dans le domaine du visible pour les longueurs d'onde de 395 nm et 468 nm. Les autres ions, tout comme H_2S , absorbent de manière négligeable dans ce domaine. Les coefficients d'extinction molaires (ϵ) à ces longueurs d'onde sont donnés dans le tableau ci-dessous :

	ϵ à 468 nm $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	ϵ à 395 nm $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11 870	120
MoOS_3^{2-}	0	9 030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3 230

b. Une solution, hors équilibre, contient un mélange de MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} , $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ mais aucune autre espèce contenant du Mo. La concentration totale en toutes les espèces contenant du Mo est de $6,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. L'absorbance de la solution contenue dans une cuve spectrophotométrique de 10,0 cm de trajet optique vaut 0,365 à 468 nm et 0,213 à 395 nm. Calculer la concentration de chacun des trois ions contenant du Mo dans ce mélange.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

Nom :

Code : FRA.

c. Une solution de concentration initiale $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ en MoS_4^{2-} s'hydrolyse en système fermé. Le H_2S produit s'accumule jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Calculer les concentrations, à l'équilibre final, pour $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ et pour les cinq anions contenant du Mo (c'est-à-dire MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} , MoS_4^{2-}). Ne pas tenir compte de l'ionisation de H_2S en HS^- qui pourrait se produire dans certaines conditions de pH. *(Un tiers des points sera octroyé pour l'écriture des six équations indépendantes déterminant le problème et deux tiers seront attribués pour les concentrations correctes.)*

i. Écrire les six équations indépendantes qui déterminent le système.

Nom :

Code : FRA

ii. Calculer les six concentrations en effectuant des approximations raisonnables. Donner les réponses avec deux chiffres significatifs.

H_2S _____	MoO_4^{2-} _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	MoOS_3^{2-} _____	MoS_4^{2-} _____

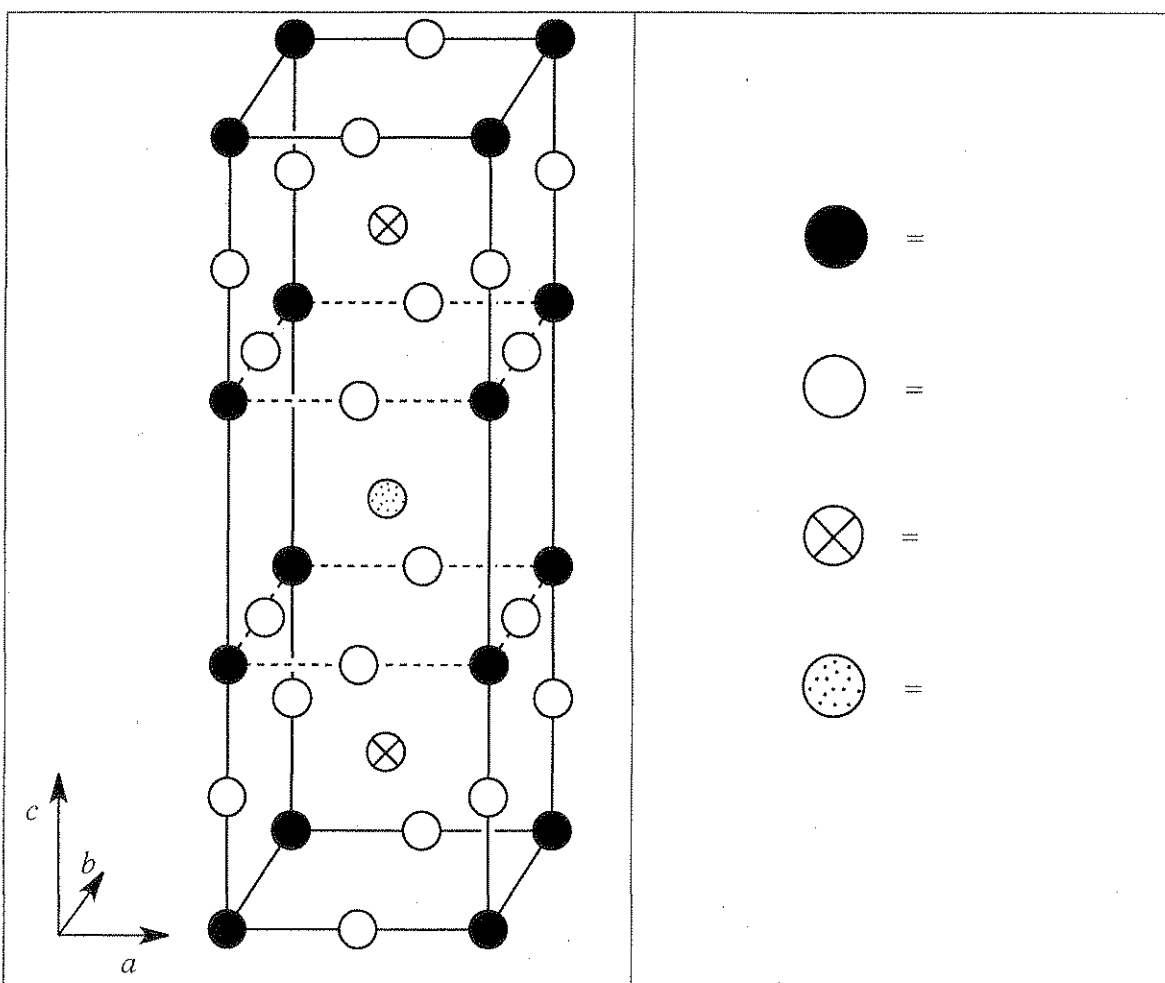
PROBLÈME 4

7,8% du total

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	problème 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8%

Dans les années 1980, un nouveau type de céramiques aux propriétés supraconductrices à des températures inhabituellement élevées de l'ordre de 90 K fut découvert. Ces céramiques contenant les éléments yttrium, baryum, cuivre et oxygène sont appelées « YBCO ». $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ correspond à la formule brute généralement acceptée mais leur composition réelle est variable et répond à la formule brute $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

a. Une maille de la structure cristalline idéale de YBCO est représentée ci-dessous. Identifier tous les éléments symbolisés par des sphères dans la structure.



Nom :

Code : FRA-

La véritable structure est en réalité orthorombique ($a \neq b \neq c$) mais peut être approximativement représentée par une structure quadratique avec $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Un échantillon de YBCO possédant un δ de 0,25 a été soumis à la diffraction des rayons X en utilisant la radiation Cu $K\alpha$ ($\lambda = 154,2$ pm). Le pic associé à l'angle minimum de diffraction est observé à $2\theta = 7,450^\circ$. En considérant que $a = b = (c/3)$, calculer les valeurs de a et c .

$a =$

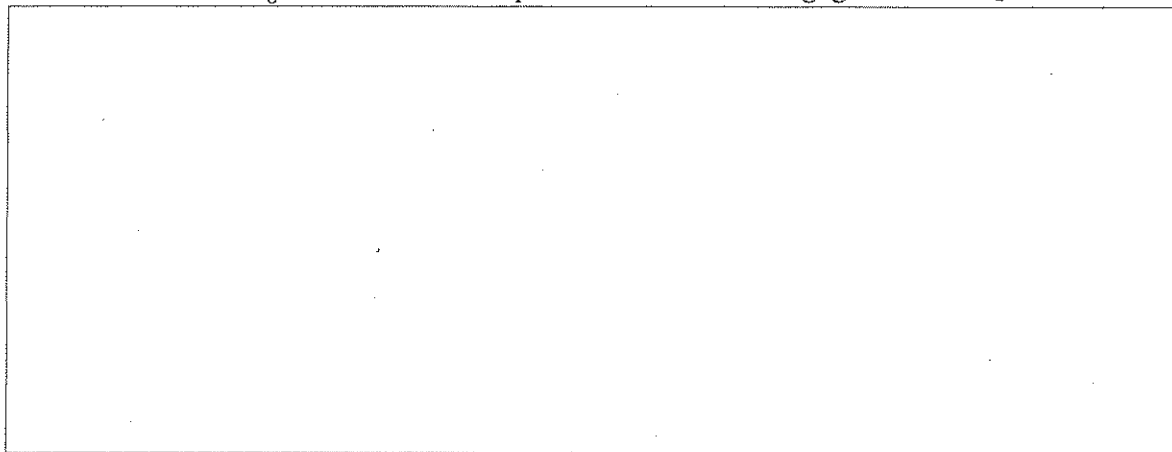
 $c =$

c. Estimer la masse volumique en g.cm^{-3} de l'échantillon de YBCO (possédant un δ de 0,25). Si vous n'avez pas obtenu de valeurs pour a et c à la question (**b.**), utilisez alors les valeurs suivantes : $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

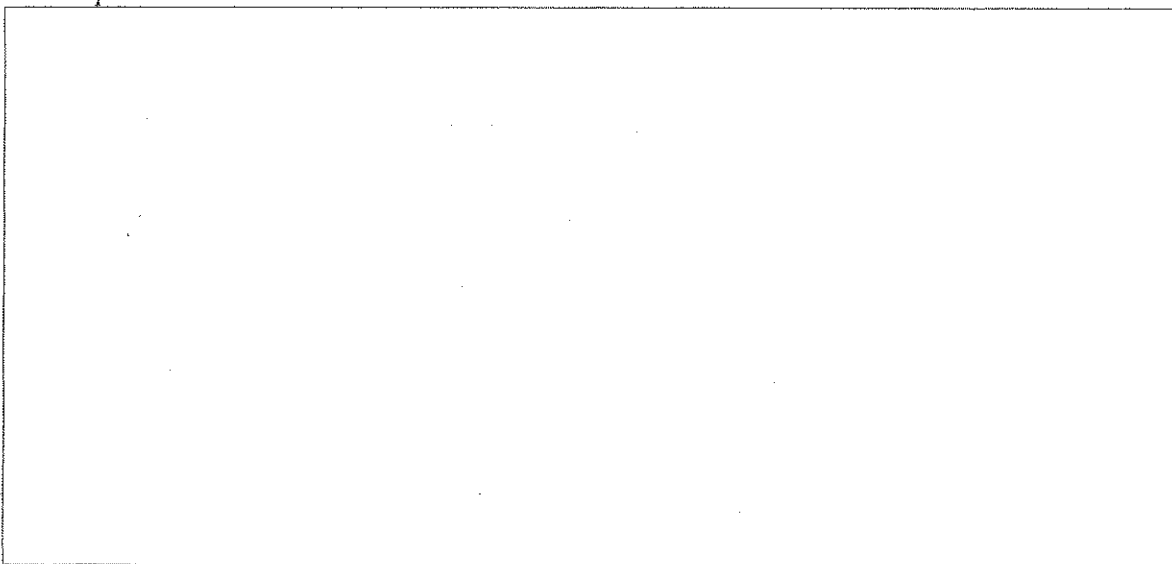
$\text{Masse volumique} =$

d. Lorsque YBCO est dissous dans une solution aqueuse de HCl à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, des bulles de gaz sont observées (identifiées comme étant des bulles de O_2 par chromatographie gazeuse). Après avoir dégazé le mélange réactionnel en le portant à ébullition pendant 10 min, celui-ci est mis en présence d'un excès de solution de KI, faisant évoluer la solution vers une couleur jaune-brun. La solution obtenue est alors dosée par une solution de thiosulfate jusqu'au changement de couleur de l'empois d'amidon. Lorsque YBCO est ajouté directement à une solution à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ en KI et en HCl sous argon, la couleur de la solution vire au jaune-marron mais aucun dégagement gazeux n'est observé.

i. Écrire une équation équilibrée en charge rendant compte de la dissolution du solide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans la solution aqueuse de HCl et du dégagement de O_2 .



ii. Écrire une équation équilibrée en charge rendant compte de la réaction entre la solution obtenue en (i.) et l'excès de KI en milieu acide après que le dioxygène dissous a été expulsé.



Nom :

Code : FRA-

iii. Écrire l'équation équilibrée en charge rendant compte de la réaction entre la solution obtenue en (ii.) et le thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) lors du titrage.

iv. Écrire l'équation équilibrée en charge rendant compte de la réaction de dissolution du solide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans la solution aqueuse de HCl contenant un excès de KI et sous atmosphère d'argon.

Nom :

Code : FRA-

e. Deux échantillons identiques de YBCO, dont la valeur δ est inconnue, sont préparés. Le premier échantillon est dissous dans un volume de 5 mL d'une solution aqueuse de HCl à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ avec libération de O_2 . Le mélange réactionnel est ensuite porté à ébullition pour être dégazé. Après refroidissement du mélange réactionnel et addition d'un volume de 10 mL d'une solution de KI à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ sous argon, le titrage de cette solution a nécessité $1,542 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de thiosulfate pour atteindre le changement de couleur de l'empois d'amidon. Le second échantillon de YBCO est directement additionné sous argon à 7 mL d'une solution à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ en KI et $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ en HCl. Le titrage de cette solution a nécessité $1,696 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de thiosulfate pour atteindre le changement de couleur de l'empois d'amidon.

i. Calculer le nombre de moles de Cu dans chacun de ces échantillons de YBCO.

ii. Calculer les valeurs de δ pour ces échantillons de YBCO.

$\delta =$

PROBLÈME 5

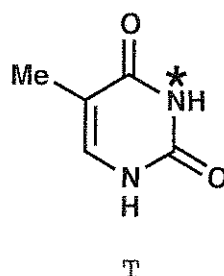
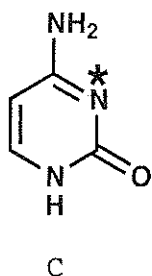
7,0% du total

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	problème 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7,0%

L'acide désoxyribonucléique (ADN) est l'une des molécules nécessaire à la vie. Ce problème explore les manières, naturelles ou non, dont la structure moléculaire de l'ADN peut être modifiée.

a. On considère les bases pyrimidinique que sont la cytosine (C) et la thymine (T). L'atome N-3 (indiqué par *) de l'une de ces bases est un site nucléophile couramment utilisé pour alkyler un monobrin d'ADN alors que l'autre ne l'est pas.

i. **Choisir** (en l'entourant) la base, C ou T, possédant l'atome N-3 le plus nucléophile.



(i)

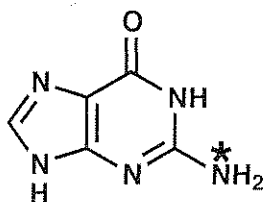
C

T

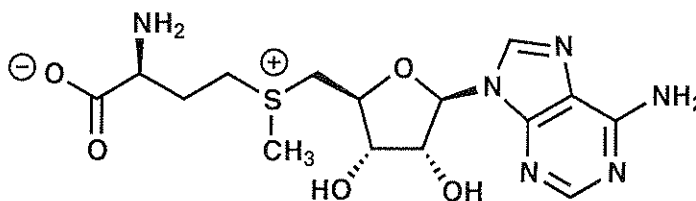
ii. **Dessiner** deux formes mésomères complémentaires de la molécule sélectionnée permettant de justifier la réponse précédente. Indiquer toutes les charges formelles non nulles sur les atomes des formes mésomères dessinées.

(ii)

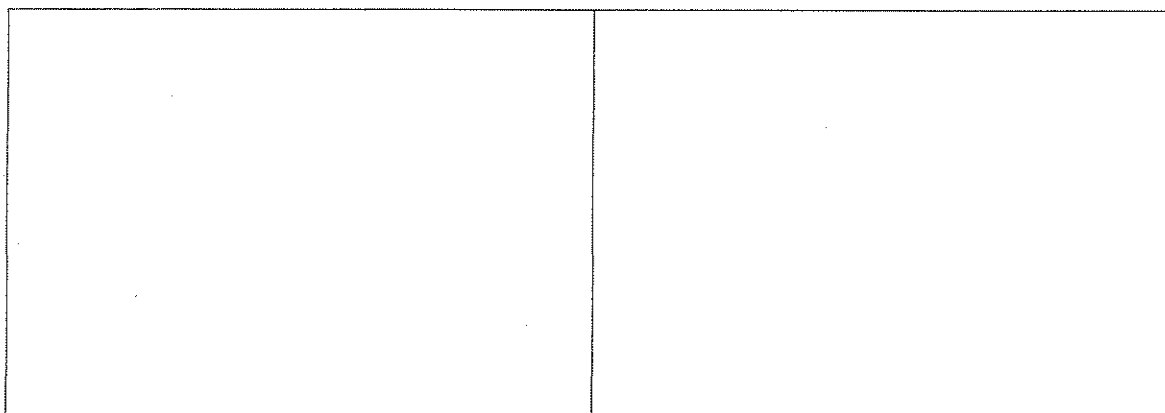
b. Une modification courante de l'ADN dans la nature consiste en la méthylation par la S-adénosyle méthionine (SAM) de la position repérée par une * dans la guanine (G) ci-dessous. **Représenter** la structure des deux produits de la réaction entre la guanine et la SAM.



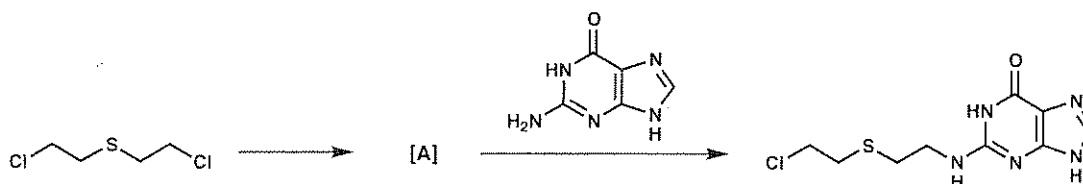
G



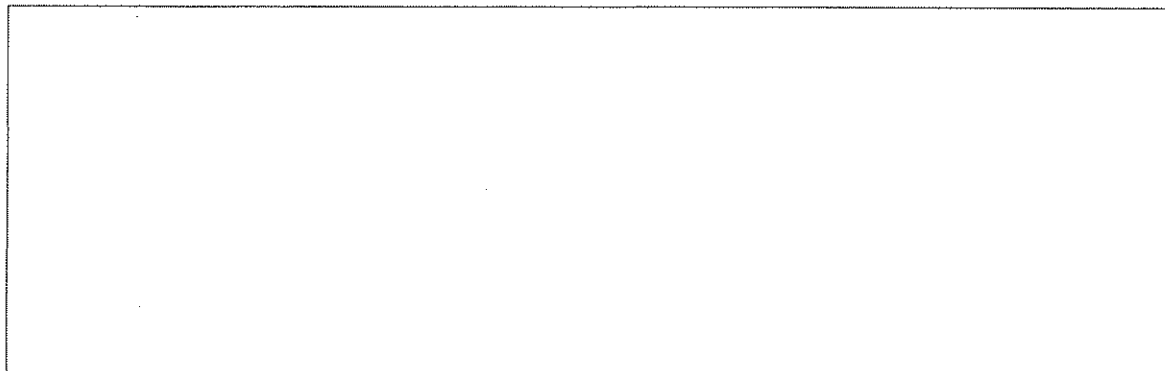
SAM



c. Le gaz moutarde est l'un des premiers agents alkylants de l'ADN élaboré par l'Homme.

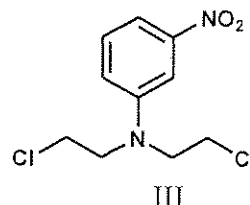
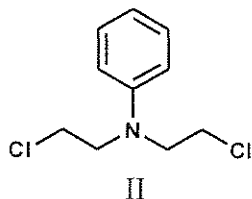
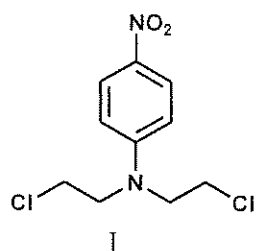


Le gaz moutarde agit en formant en premier, par une réaction intramoléculaire, un intermédiaire A qui alkyle directement l'ADN pour donner un acide nucléique comme indiqué dans l'équation ci-dessus. **Représenter** la structure de l'intermédiaire réactionnel A.



d. Les dérivés azotés du gaz moutarde réagissent de manière similaire aux dérivés sulfurés de la partie c. La réactivité de ces composés peut être modulée par la nature du troisième substituant de l'atome d'azote. La réactivité des dérivés azotés du gaz moutarde augmente conjointement avec la nucléophilie de l'atome d'azote central. **Déterminer** le composé le plus réactif et le composé le moins réactif pour chacun de ces groupes de dérivés azotés.

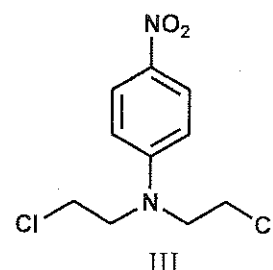
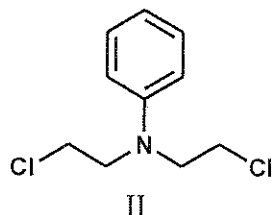
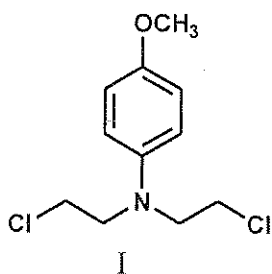
i.



PLUS RÉACTIF :

MOINS RÉACTIF :

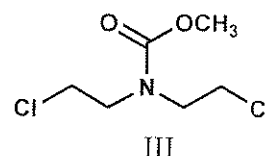
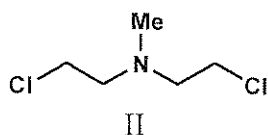
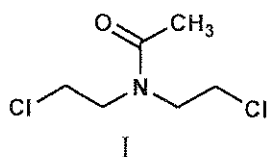
ii.



PLUS RÉACTIF :

MOINS RÉACTIF :

iii.



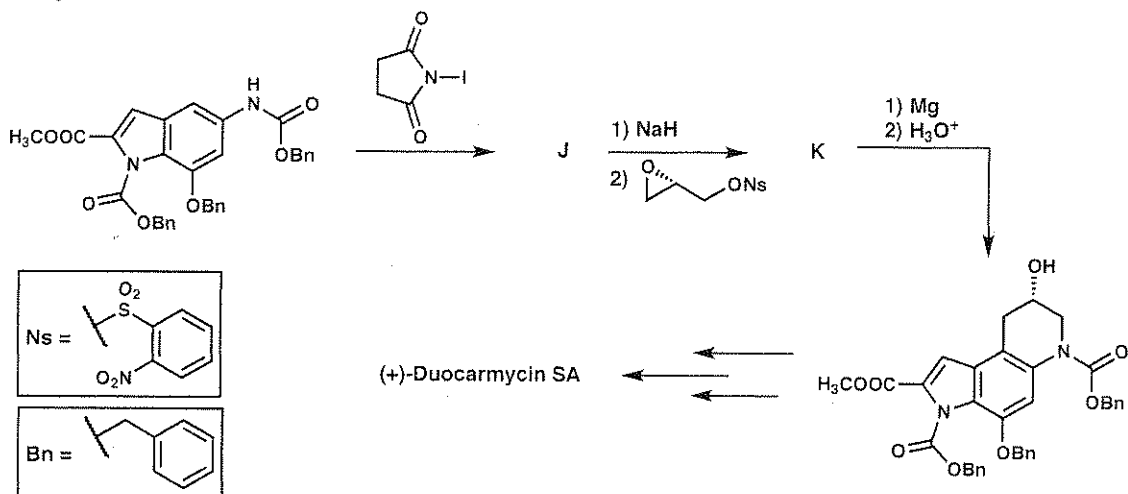
PLUS RÉACTIF :

MOINS RÉACTIF :

Nom :

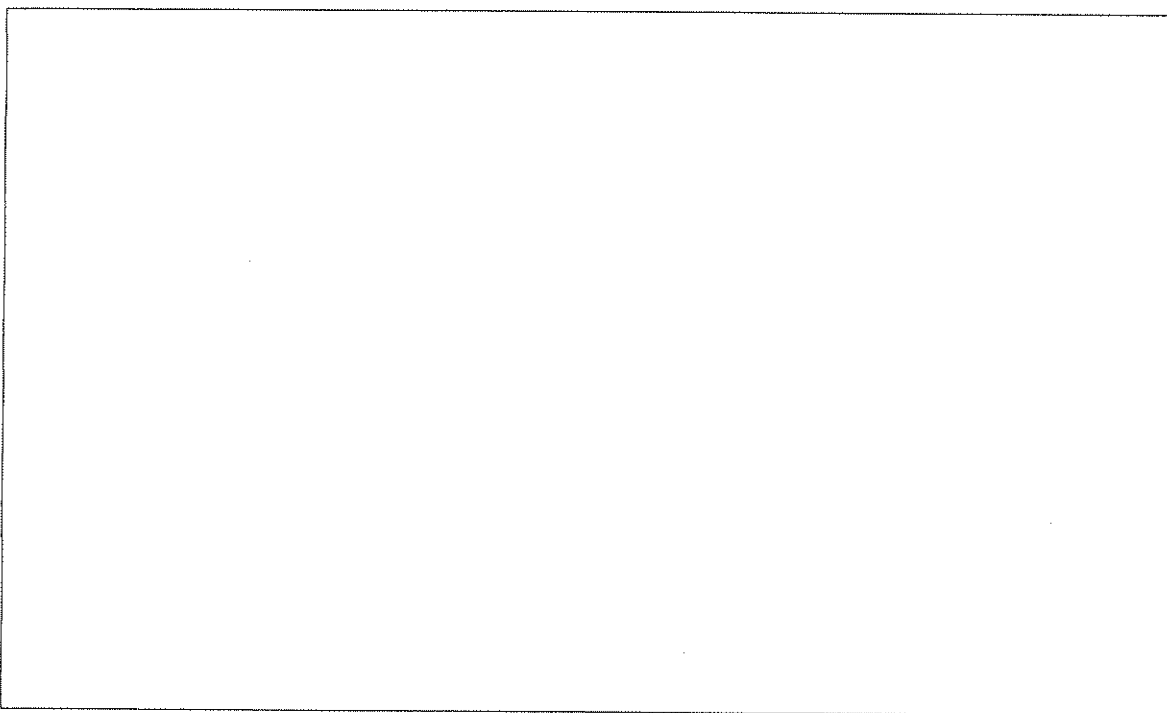
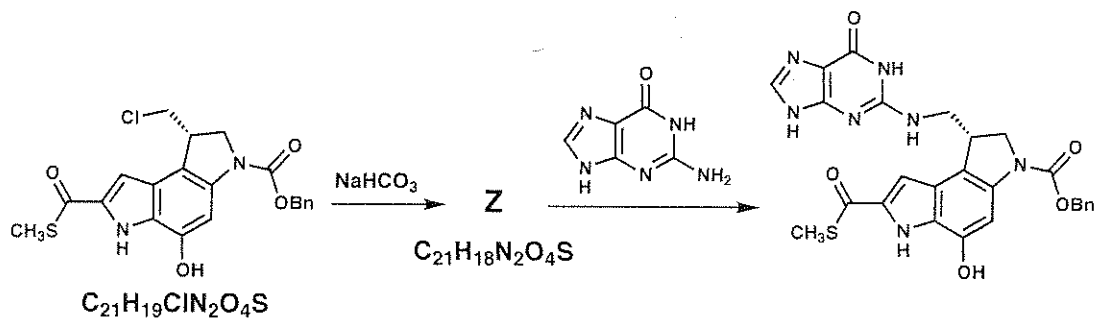
Code : FRA.

e. Certaines familles de produits naturels agissent comme des agents alkylants de l'ADN. Cela leur confère une activité anti-tumorale faisant d'eux de potentiels agents thérapeutiques. Les duocarmycines sont une de ces familles. Quelques étapes d'une synthèse totale asymétrique sont reproduites ci-dessous. **Représenter** les structures des composés isolables **J** et **K**.



J	K

f. De petites molécules de structures proches ont été synthétisées pour étudier le principe de fonctionnement des duocarmycines. Un exemple en est le thioester mentionné ci-dessous. **Représenter** la structure de l'intermédiaire **Z**.

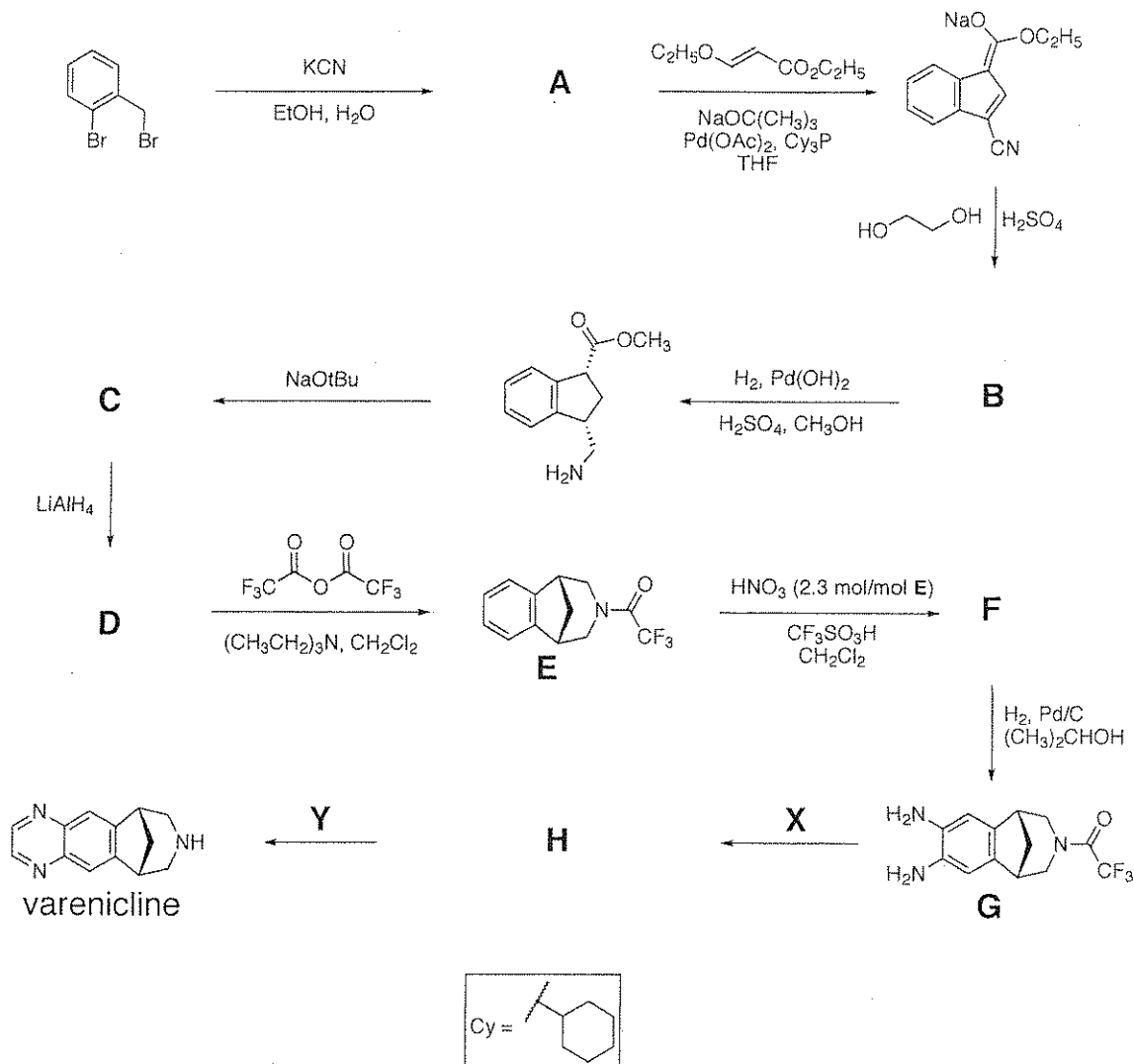


PROBLÈME 6

6,6% du total

a	b	c	d	problème 6	
2	4	6	8	20	6,6%

La varénicline a été conçue pour le traitement oral de la dépendance au tabac et peut être synthétisée par la voie présentée ci-dessous. Tous les composés indiqués par une lettre (A à H) sont des espèces neutres et isolables.



a. Proposer une structure pour le composé **A**.

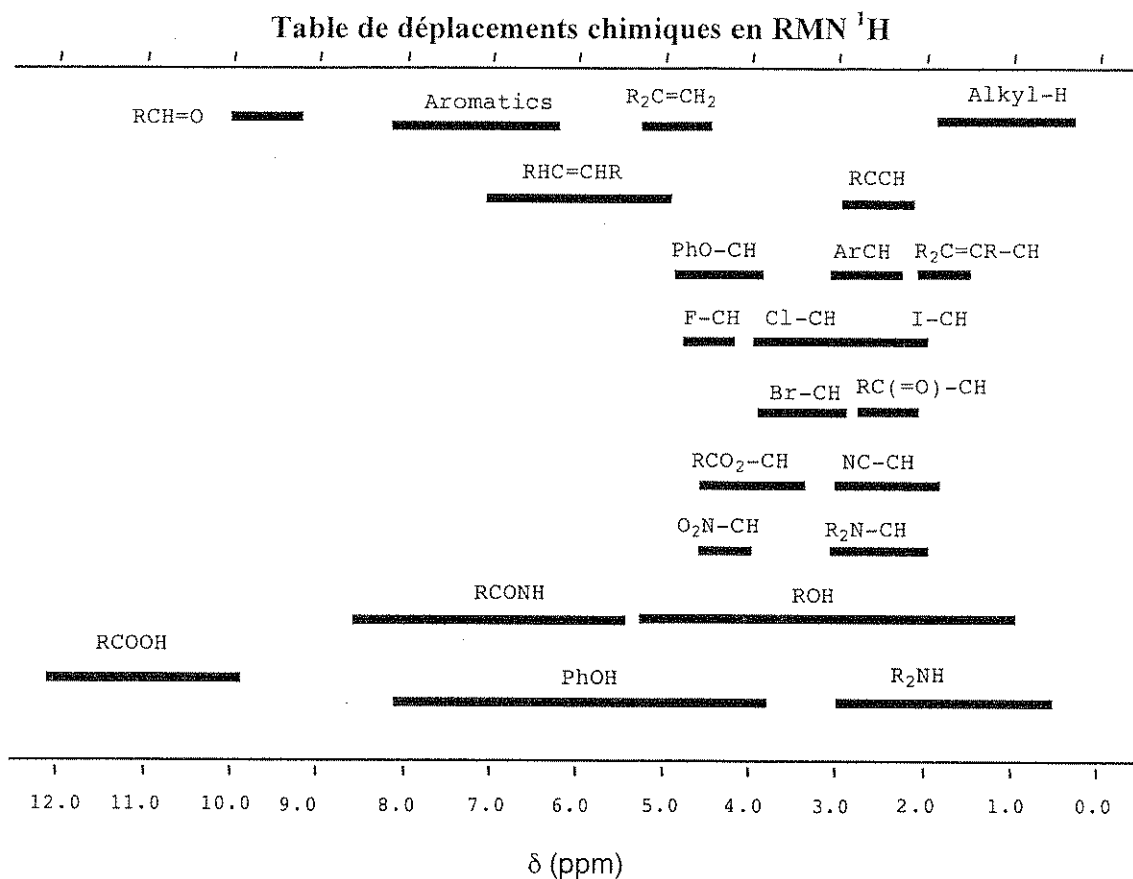
A

b. Proposer une structure pour le composé **B** cohérente avec les données de RMN ^1H suivantes : δ 7,75 (singulet ; 1H), 7,74 (doublet ; 1H ; $J = 7,9$ Hz), 7,50 (doublet ; 1H ; $J = 7,1$ Hz), 7,22 (multiplet ; 2H non équivalents), 4,97 (triplet ; 2H ; $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplet ; 2H ; $J = 7,8$ Hz).

B

Nom :

Code : FRA-



c. Proposer une structure pour les composés **C**, **D** et **F**.

C	D
F	

Nom :

Code : FRA-

d. Proposer des réactifs **X** et **Y** permettant la conversion du composé **G** en varénicicline et expliciter l'intermédiaire isolable **H** intervenant dans cette transformation.

X	Y
H	

PROBLÈME 7

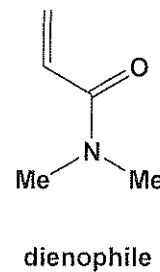
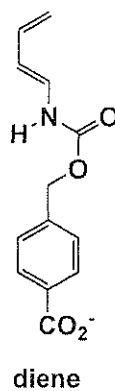
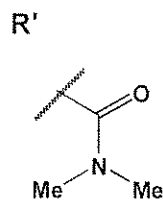
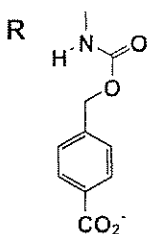
7,5% du total

a	b	c	d	e	f	problème 7	
9	15	8	6	8	6	52	7,5%

Une enzyme artificielle a été conçue pour fixer les deux substrats montrés ci-dessous (diène et diénophile) et pour catalyser la réaction de Diels-Alder les impliquant.

a. Sans l'intervention d'une enzyme, il existe potentiellement huit produits pour une réaction de Diels-Alder impliquant ces deux réactifs.

i. Représenter dans les cases ci-dessous les deux structures d'une des paires possibles de **régioisomères** produits. Utiliser la représentation de Cram (— et) pour expliciter la stéréochimie des substituants par rapport au cycle. Utiliser les notations **R** et **R'** (ci-dessous) pour représenter les substituants de la molécule qui ne participent pas directement à la réaction.



--	--

ii. Représenter dans les cases ci-dessous les deux structures d'une des paires possibles d'**énantiomères** produits. Utiliser la représentation de Cram (— et) pour expliciter la stéréochimie des substituants par rapport au cycle. Utiliser **R** et **R'** (comme pour la partie (i.)).

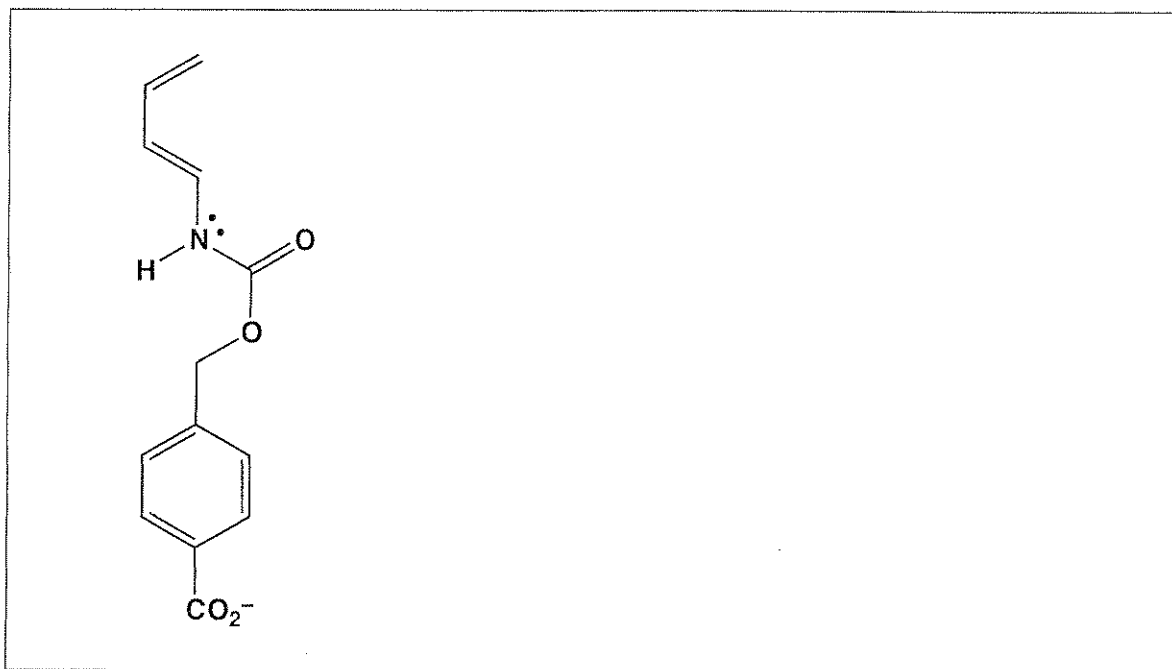
--	--

iii. Représenter dans les cases ci-dessous les deux structures d'une des paires possibles de **diastéréoisomères** produits. Utiliser la représentation de Cram (— et) pour expliciter la stéréochimie des substituants par rapport au cycle. Utiliser **R** et **R'** (comme pour la partie (i.)).

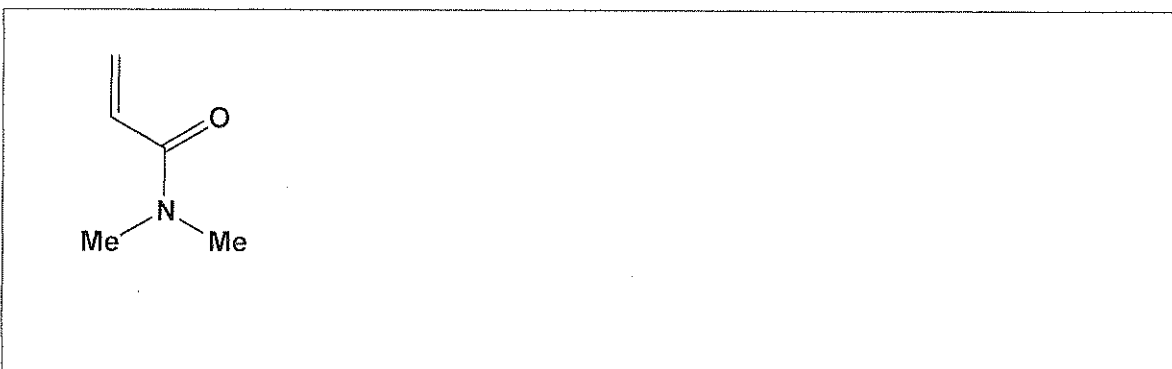
--	--

b. La vitesse et la régiosélectivité d'une réaction de Diels-Alder dépendent du degré de complémentarité électronique entre les deux réactifs. Les structures du diène et du diénophile de la partie a. sont données ci-dessous.

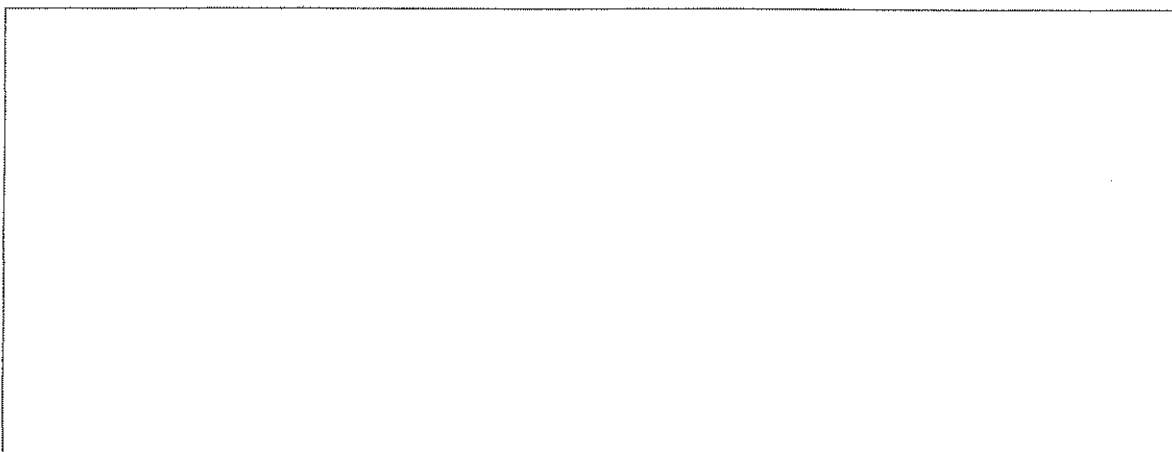
i. Entourer l'atome de carbone du diène qui possède une densité électronique accrue et qui peut donc jouer le rôle de donneur d'électrons au cours de la réaction. Justifier votre réponse en représentant une forme mésomère du diène dans la case ci-dessous. Ne pas oublier d'indiquer toutes les charges formelles non nulles sur la forme mésomère.



ii. Entourer l'atome de carbone dans le diénophile qui possède une densité électronique plus faible et qui peut donc jouer le rôle d'accepteur d'électrons au cours de la réaction. Justifier votre réponse en représentant une forme mésomère du diénophile dans la case ci-dessous. Ne pas oublier d'indiquer toutes les charges formelles non nulles sur la forme mésomère.

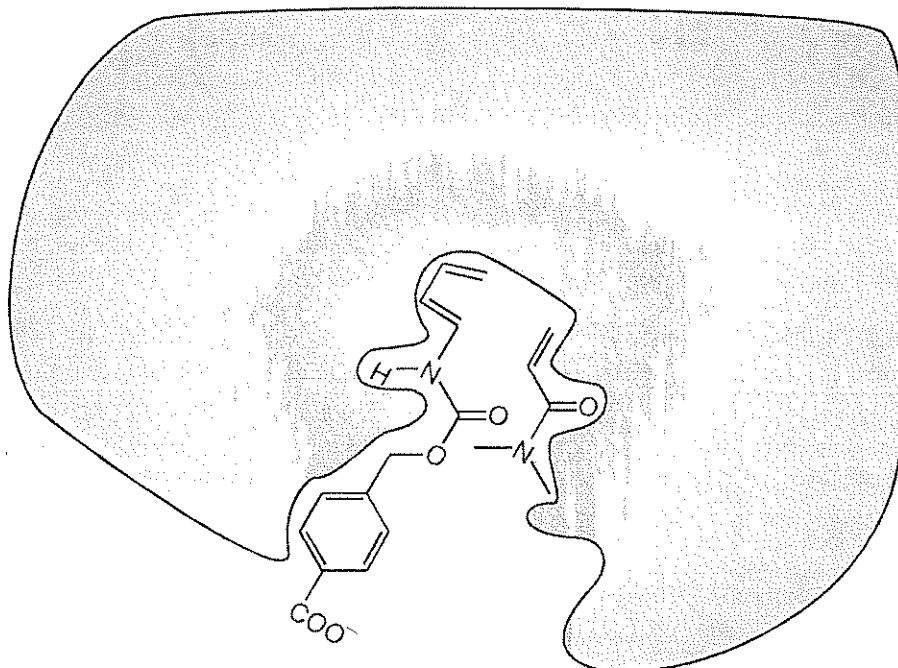


iii. En se basant sur les réponses de (i.) et (ii.), représenter le régioisomère majoritairement formé au cours de la réaction de Diels-Alder non catalysée entre le diène et le diénophile. Il n'est pas nécessaire de spécifier la stéréochimie du produit.



c. Le schéma ci-dessous représente les réactifs de la réaction de Diels-Alder tels qu'ils sont dans le site actif de l'enzyme artificielle et avant qu'ils n'atteignent la structure de l'état de transition aboutissant au produit. La partie grise du schéma représente une section en coupe de l'enzyme. Lorsque les deux molécules sont disposées dans le site actif comme montré ci-dessous, le diénophile se trouve **en dessous** du plan de coupe et le diène se trouve **au dessus** du plan.

Représenter dans la case ci-dessous la structure du produit de la réaction lorsque celle-ci est catalysée par l'enzyme comme représenté ici. Indiquer, sur le schéma, la stéréochimie du produit et utiliser **R** et **R'** comme en a.



d. Pour chaque affirmation suivante concernant les enzymes (artificielles ou naturelles), indiquer si elle est vraie ou fausse (entourer la réponse).

i. Les enzymes se lient plus fortement à l'état de transition de la réaction qu'aux réactifs ou qu'aux produits.

Vrai

Faux

ii. Les enzymes modifient la constante d'équilibre d'une réaction en favorisant la formation du produit.

Vrai

Faux

iii. La catalyse enzymatique augmente toujours l'entropie d'activation d'une réaction par rapport à la réaction non catalysée.

Vrai

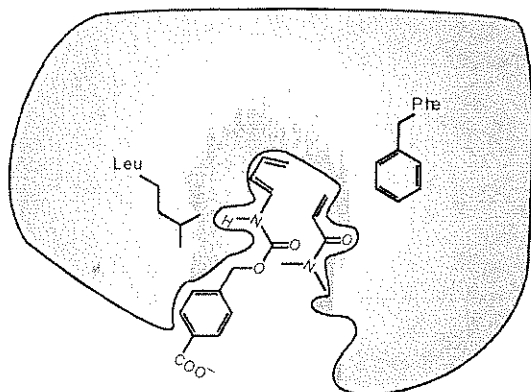
Faux

e. Des versions modifiées de l'enzyme artificielle ont été préparées (enzymes I, II, III et IV, représentées ci-dessous). Deux acides aminés diffèrent entre ces enzymes et sont indiqués explicitement. On suppose que les groupes fonctionnels des enzymes indiquées sont situés à proximité immédiate des fragments impliqués des réactifs lorsqu'ils forment l'état de transition dans le site actif de l'enzyme.

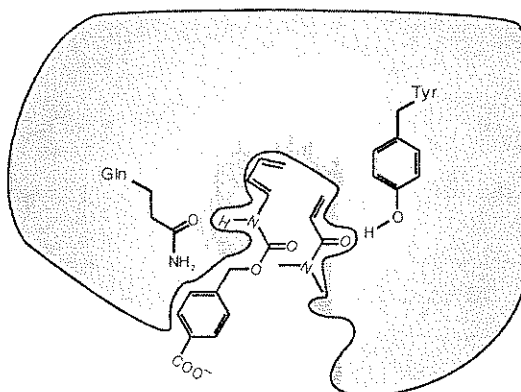
Laquelle de ces quatre enzymes accélère le plus cette réaction de Diels-Alder par rapport à la même réaction non catalysée ?

Enzyme n°

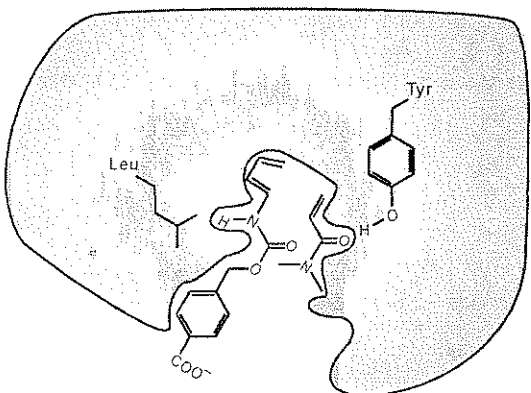
Enzyme I



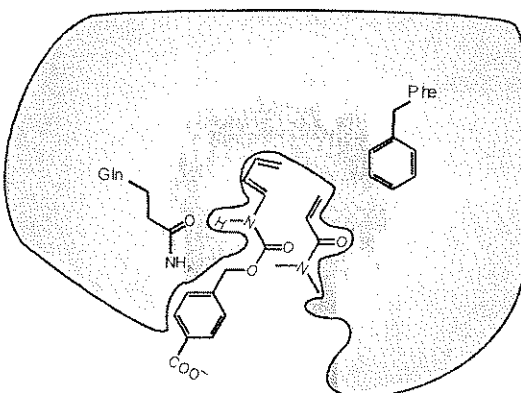
Enzyme II



Enzyme III



Enzyme IV

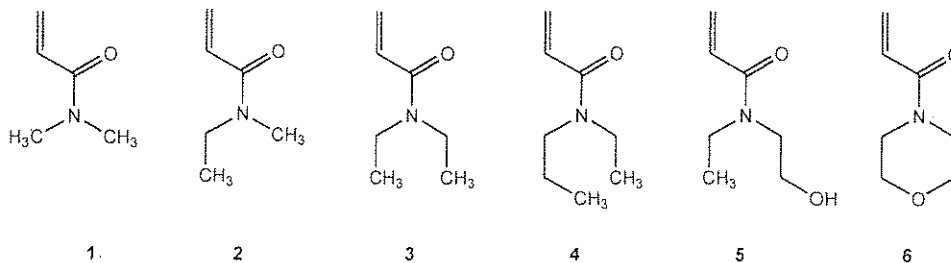


Nom :

Code : FRA-

ERROR: limitcheck

OFFENDING COMMAND: image
Le substrat donné des enzymes artificielles **V** et **VI** (ci-dessous) a été testé en utilisant les réactifs diénophiles **1** à **6** suivants :



L'activité de l'enzyme **V** est maximale pour le diénophile **1**. Cependant, l'enzyme **VI** est la plus efficace en présence d'un autre diénophile. Pour lequel des six diénophiles ci-dessus l'activité de l'enzyme **VI** est-elle maximale ?

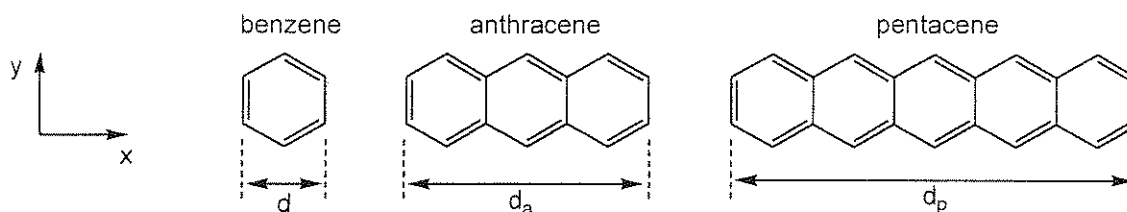
Diénophile n°

PROBLÈME 8

8,3% du total

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	problème 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8,3%

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAHs) sont des polluants atmosphériques et des composants du milieu interstellaire. Ils sont également utilisés dans des diodes organiques pour l'émission de lumière. Ce problème porte sur l'étude de PAHs dits linéaires, d'une largeur d'un cycle benzénique uniquement, mais d'une longueur variable. Le benzène, l'anthracène et le pentacène en sont des exemples ; leurs structures sont représentées ci-dessous. Les propriétés physiques et chimiques de ces composés dépendent de l'extension de la délocalisation du nuage électronique des électrons π sur l'ensemble de la molécule.



a. La longueur typique du noyau benzénique est $d = 240$ pm. Utiliser cette information pour estimer les longueurs selon l'axe horizontal Ox pour l'anthracène et le pentacène, notées respectivement d_a et d_p .

Pour l'anthracène, $d_a =$

Pour le pentacène, $d_p =$

b. On suppose, pour simplifier, que les électrons π du benzène peuvent être modélisés par des particules contenues dans une boîte carrée. Dans le cadre de ce modèle, les électrons conjugués des PAHs peuvent être considérés comme des particules libres, contenues dans une boîte rectangulaire à deux dimensions dans le plan (xOy) .

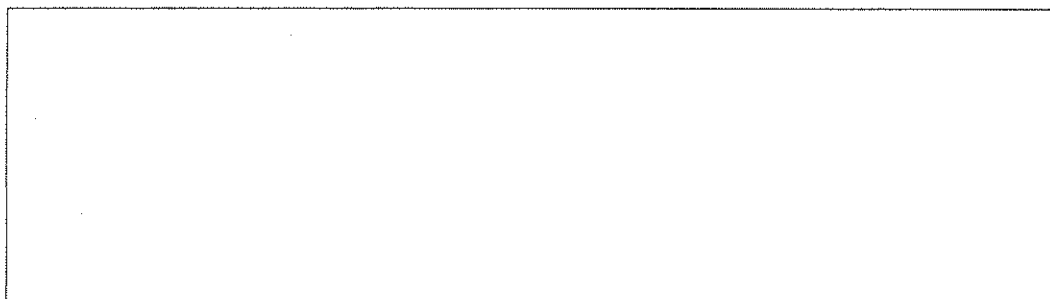
Pour des électrons dans une boîte à deux dimensions disposée selon les axes Ox et Oy , les énergies des différents états quantiques des électrons sont données par l'expression :

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

Dans cette expression, n_x et n_y sont les nombres quantiques décrivant les niveaux énergétiques et prennent des valeurs entières comprises entre 1 et $+\infty$, h est la constante de Planck, m_e est la masse de l'électron et L_x et L_y sont les dimensions de la boîte.

Dans ce problème, les électrons π des PAHs seront considérés comme des particules dans une boîte à deux dimensions. Les nombres quantiques n_x et n_y sont alors **indépendants**.

- i. En supposant que l'unité benzénique a des dimensions selon x et y toutes deux égales à d , donner une formule générale exprimant la valeur des niveaux énergétiques d'un PAH linéaire en fonction des nombres quantiques n_x et n_y , de la longueur d , du nombre de noyaux aromatiques fusionnés w et des constantes fondamentales h et m_e .



- ii. Le diagramme représenté ci-dessous montre qualitativement les positions des niveaux énergétiques électroniques pour le pentacène. Y sont également indiqués les nombres quantiques n_x et n_y associés pour tous les niveaux occupés ainsi que pour la plus basse orbitale vacante. Les électrons de spins opposés sont représentés par des flèches pointant vers le haut ou vers le bas. Les niveaux énergétiques sont étiquetés par le couple de nombre quantiques $(n_x ; n_y)$.

Pentacène :

— (3 ; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2 ; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1 ; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2 ; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1 ; 1)

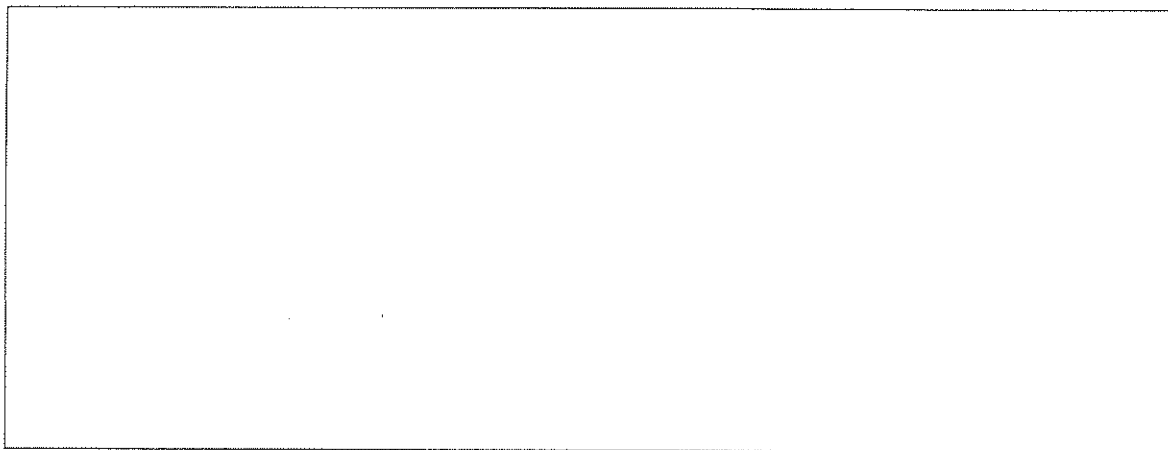
Le diagramme des niveaux énergétiques de l'anthracène est représenté ci-dessous. On remarquera que des niveaux différents peuvent avoir la même énergie. Compléter le diagramme avec le bon nombre d'électrons π (représentés par des flèches pointant vers le haut ou vers le bas) pour l'anthracène. Déterminer également les nombres quantiques n_x et n_y correspondant aux niveaux énergétiques peuplés et au plus bas niveau vacant, puis reporter ces valeurs dans les espaces vides entre parenthèses à côté de chaque niveau.

Anthracène :

— (;)
 — (;) — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)
 — (;)

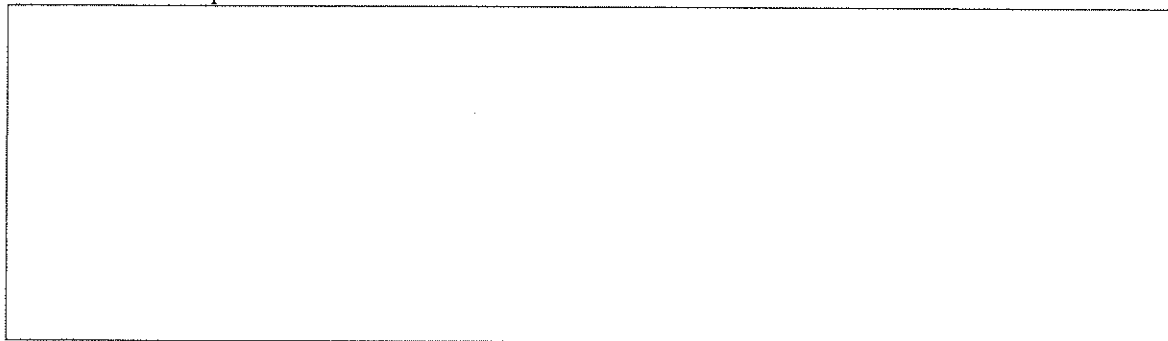
iii. Utiliser ce modèle pour représenter un diagramme des niveaux énergétiques du benzène et en remplir les niveaux pertinents d'électrons. Donner les niveaux énergétiques jusqu'au plus bas vacant inclus. Étiqueter chaque niveau énergétique par les nombres quantiques n_x et n_y correspondants.

Ne pas supposer que le modèle étudié ici (particule dans une boîte carrée) donne des niveaux énergétiques identiques à ceux obtenus par d'autres modèles.



iv. La réactivité des PAHs est en général inversement corrélée à l'écart énergétique ΔE entre le plus haut niveau occupé par des électrons π et le plus bas vacant. Calculer l'écart énergétique ΔE (en J) entre le plus haut niveau occupé et le plus bas vacant pour le benzène, l'anthracène et le pentacène. Utiliser les résultats des parties ii. et iii. pour l'anthracène et le benzène respectivement. À défaut, utiliser (2 ; 2) comme plus haut niveau occupé et (3 ; 2) comme plus bas niveau vacant pour ces deux molécules (ces valeurs ne sont pas nécessairement les bonnes).

ΔE pour le benzène :



Nom :

Code : FRA

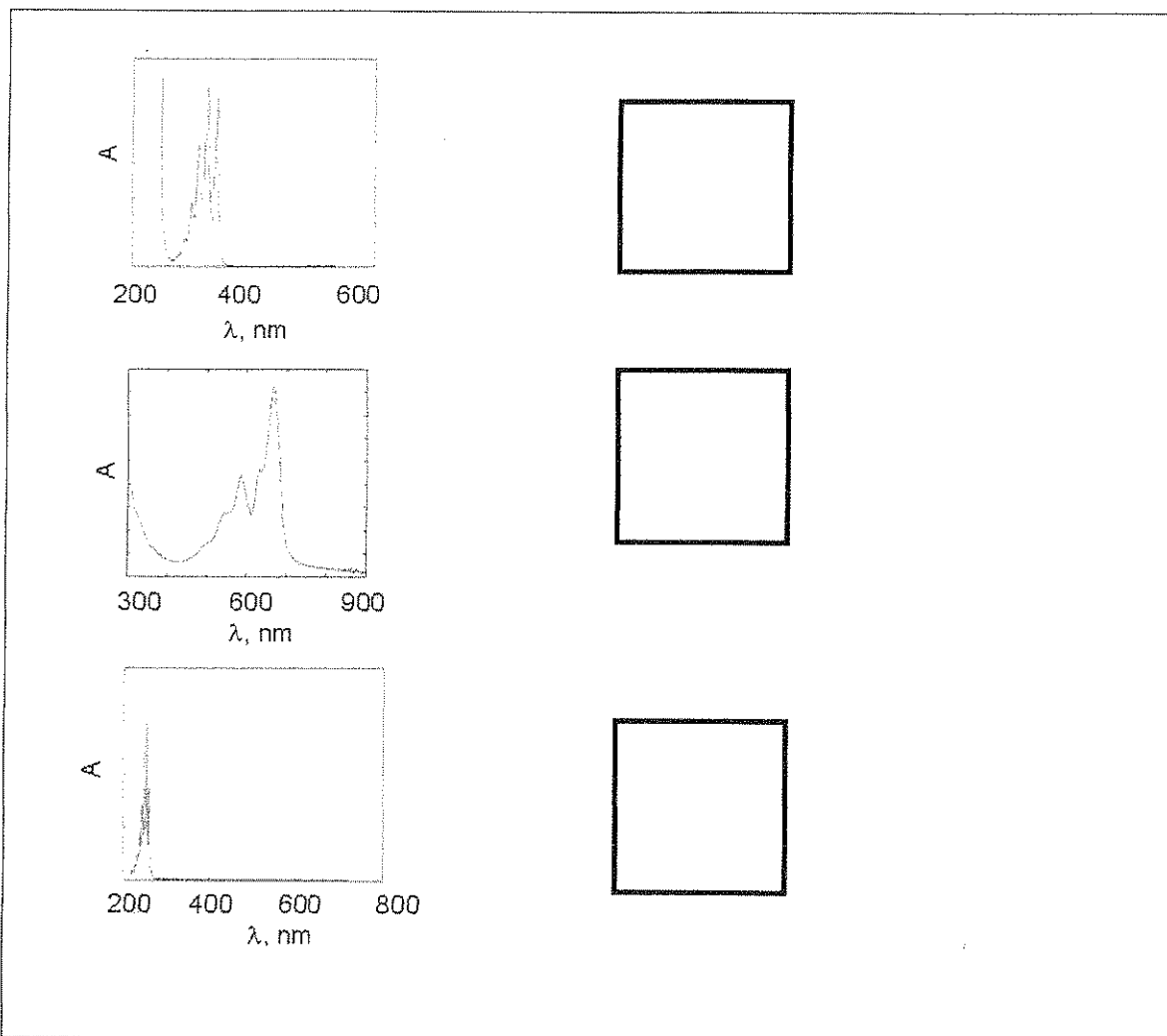
ΔE pour l'anthracène :

ΔE pour le pentacène :

Classer le benzène (**B**), l'anthracène (**A**) et le pentacène (**P**) par ordre de réactivité croissante en plaçant les lettres correspondantes de gauche à droite dans le cadre ci-dessous.

Moins réactif -----> Plus réactif

v. Les spectres d'absorption électronique (absorbance en fonction de la longueur d'onde) pour le benzène (**B**), l'anthracène (**A**) et le pentacène (**P**) sont représentés ci-dessous. En se fondant qualitativement sur le modèle de la particule dans une boîte, indiquer la molécule correspondant à chaque spectre en écrivant la lettre appropriée dans la case à sa droite.

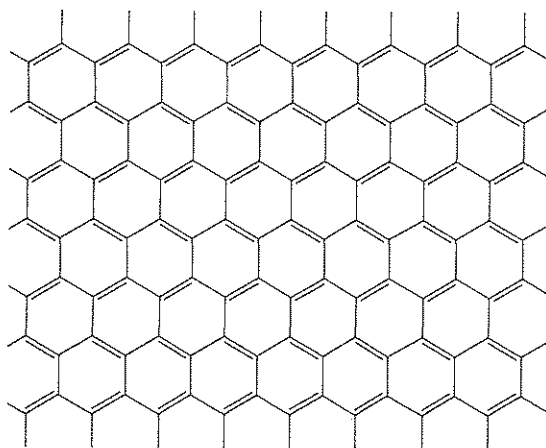


c. Le graphène est une couche d'atomes de carbone organisée selon un pavage à deux dimensions analogue aux rayons d'une ruche. Il peut être assimilé dans le cas limite à un hydrocarbure polyaromatique infini selon deux dimensions. Le prix Nobel de physique a été attribué en 2010 à Andrei Geim and Konstantin Novoselov pour leurs expériences innovantes sur le graphène.

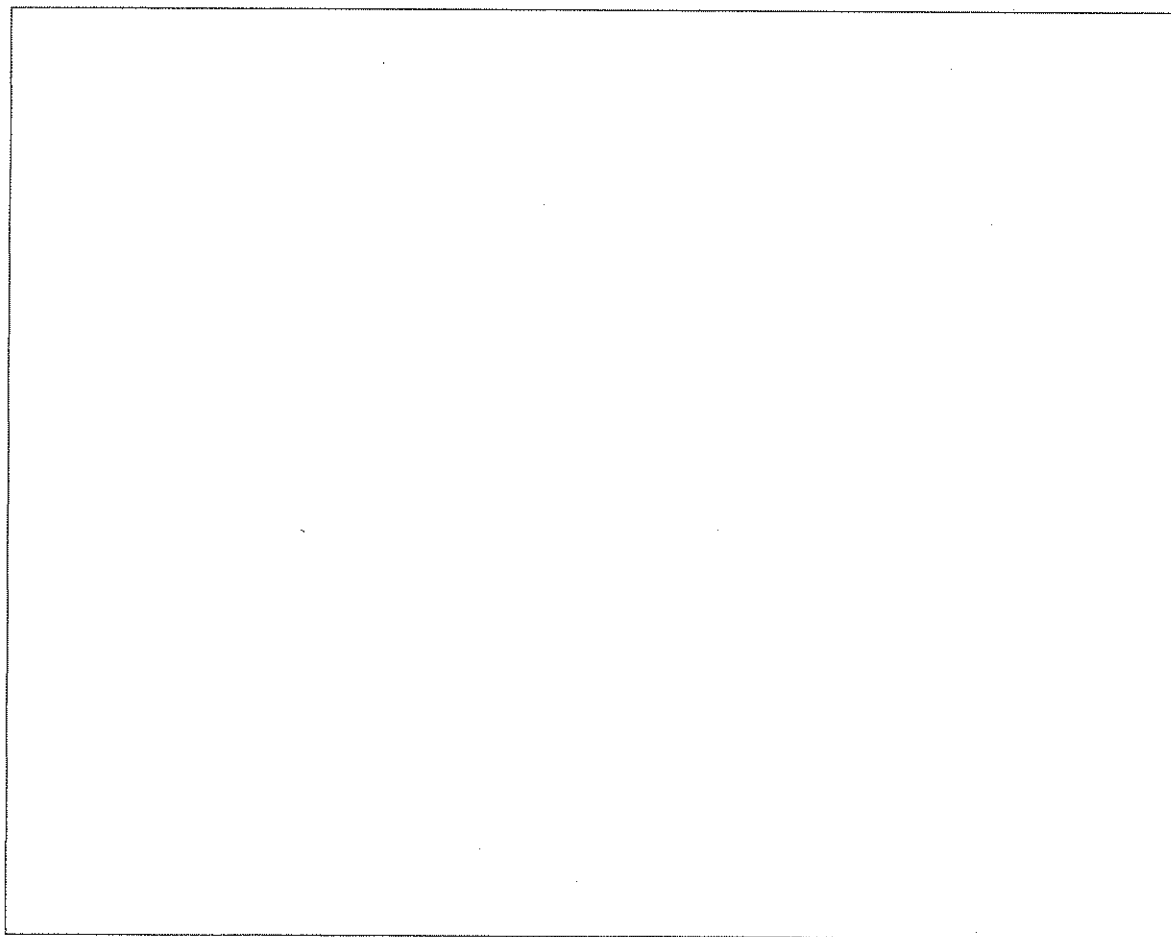
On considère une couche de graphène de dimensions dans le plan $L_x = 25$ nm et $L_y = 25$ nm. Une partie de cette couche est représentée ci-dessous.

Nom :

Code : FRA-

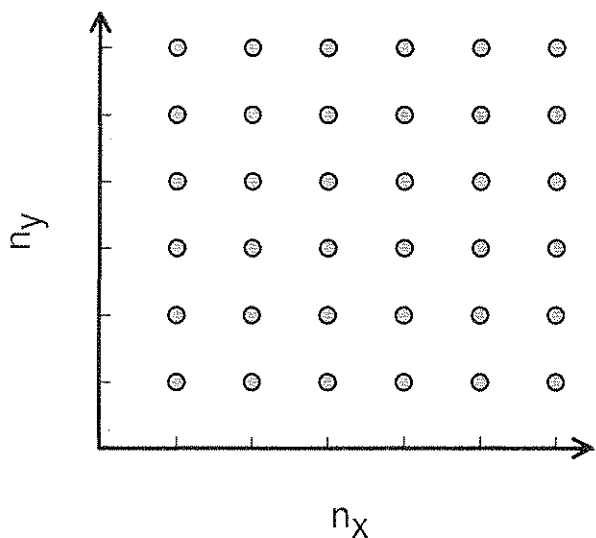


i. L'aire d'une unité hexagonale à six atomes de carbone est de $\sim 52\,400\text{ pm}^2$. Calculer le nombre d'électrons π dans une couche de graphène de dimensions 25 nm par 25 nm. Pour ce problème, vous pouvez négliger les électrons du bord, c'est-à-dire ceux à l'extérieur des hexagones entiers représentés sur l'image.



ii. Les électrons π du graphène peuvent être considérés comme des électrons libres dans une boîte à deux dimensions.

Dans les systèmes contenant un grand nombre d'électrons, on ne peut pas déterminer un niveau énergétique unique correspondant au plus haut niveau occupé. En revanche, un grand nombre d'états électroniques sont très proches entre eux parmi lesquels certains restent vacants. Ce sont les niveaux occupés de plus haute énergie qui constituent alors ce que l'on appelle le niveau de Fermi. Le niveau de Fermi du graphène est ainsi défini par un grand nombre de combinaisons de valeurs des nombres quantiques n_x et n_y . Déterminer l'énergie du niveau de Fermi pour un carré de graphène de $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ en prenant comme référence le plus bas niveau occupé. Le plus bas niveau occupé a une énergie non nulle mais négligeable : on la supposera donc nulle dans ce problème. Pour répondre à cette question, on pourra représenter les états quantiques (n_x, n_y) comme des points sur une grille à deux dimensions (voir le schéma ci-dessous) et examiner le remplissage des niveaux énergétiques par des paires d'électrons. Pour le nombre d'électrons du système, on prendra la valeur déterminée dans la partie (i.) ou, à défaut, la valeur 1000 (cette valeur n'est pas nécessairement la bonne).



iii. La conductivité de matériaux ressemblant au graphène est inversement corrélée à l'écart énergétique entre le plus bas niveau énergétique vacant et le plus haut niveau énergétique occupé. D'après votre analyse et votre compréhension du comportement des électrons π dans les PAHs et dans le graphène, prédire si, à une température donnée, la conductivité d'un carré de graphène de 25 nm par 25 nm est inférieure, égale ou supérieure à celle d'un carré de graphène de 1 m par 1 m (le plus grand obtenu à ce jour). Entourer la réponse correcte.

inférieure	égale	supérieure
------------	-------	------------