



ACS
Chemistry for Life®
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY



Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad

July 26, 2012

United States
of America

Instructions

- Écrivez votre nom et votre code sur chaque page.
- Cet examen comporte 8 problèmes et un tableau périodique, le tout sur 51 pages.
- Vous disposez de 5 heures pour terminer cet examen. **Démarrez** seulement lorsque l'instruction **START** vous sera donnée.
- Utilisez uniquement le stylo et la calculatrice fournie. Ne pas utiliser de crayon.
- Tous les résultats doivent être écrits dans les cases appropriées. Toute réponse écrite à l'extérieur ne sera pas prise en compte. Utilisez le verso des feuilles si vous avez besoin de feuilles de brouillon.
- Pour vos calculs, écrivez les étapes intermédiaires importantes dans les cases appropriées. La note maximale ne sera donnée que pour une bonne réponse incluant le raisonnement.
- Lorsque vous aurez terminé l'examen, 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 place qu'avec l'autorisation d'un surveillant.
- Si un point ne vous semble pas clair, vous pouvez demander la version officielle de l'examen en anglais.

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 : $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$

1	1.00794 H 0.28	2	18	2	4.00260 He 1.40
3	6.941 Li	4	9.01218 Be		
2		1	1.00794 H 0.28	Masses atomiques molaires	
11	12 Na	12		Symboles chimiques	
3	22.9898 Mg	20	21 Ca	Rayon covalent, Å	
19	39.0983 K	21	22 Sc		
4	40.078 Ca	23	23 Ti		
37	38 Rb	24	24 Cr		
5	85.4678 Sr	25	25 Mn		
56	56 Cs	26	26 Fe		
6	132.905 Ba	27	27 Co		
87	88 (223.02)	28	28 Ni		
7	Fr 2.25	29	29 Cu		
5	10.811 B	30	30 Zn		
13	26.9815 Al	31	31 Ga		
6	12.011 C	32	32 Ge		
14	28.0855 Si	33	33 As		
7	14.0067 N	34	34 Se		
15	30.9738 P	35	35 Br		
16	32.066 S	36	36 Kr		
17	35.4527 Cl	10	10 Ne		
18	39.948 Ar	17	17 F		

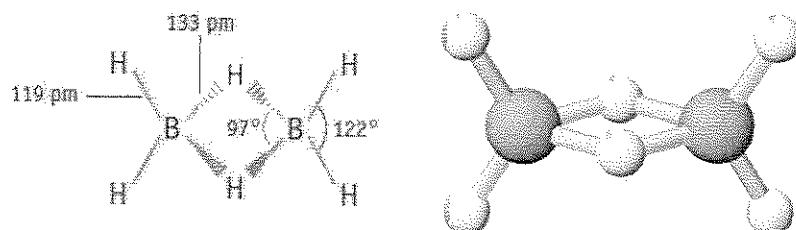
1	1.37	2	1.37	3	1.37	4	1.37	5	1.37	6	1.37	7	1.37	8	1.37	9	1.37	10	1.37	11	1.37	12	1.37	13	1.37	14	1.37	15	1.37	16	1.37	17	1.37	18	1.37	19	1.37	20	1.37	21	1.37	22	1.37	23	1.37	24	1.37	25	1.37	26	1.37	27	1.37	28	1.37	29	1.37	30	1.37	31	1.37	32	1.37	33	1.37	34	1.37	35	1.37	36	1.37	37	1.37	38	1.37	39	1.37	40	1.37	41	1.37	42	1.37	43	1.37	44	1.37	45	1.37	46	1.37	47	1.37	48	1.37	49	1.37	50	1.37	51	1.37	52	1.37	53	1.37	54	1.37	55	1.37	56	1.37	57	1.37	58	1.37	59	1.37	60	1.37	61	1.37	62	1.37	63	1.37	64	1.37	65	1.37	66	1.37	67	1.37	68	1.37	69	1.37	70	1.37	71	1.37	72	1.37	73	1.37	74	1.37	75	1.37	76	1.37	77	1.37	78	1.37	79	1.37	80	1.37	81	1.37	82	1.37	83	1.37	84	1.37	85	1.37	86	1.37	87	1.37	88	1.37	89	1.37	90	1.37	91	1.37	92	1.37	93	1.37	94	1.37	95	1.37	96	1.37	97	1.37	98	1.37	99	1.37	100	1.37	101	1.37	102	1.37	103	1.37	104	1.37	105	1.37	106	1.37	107	1.37	108	1.37	109	1.37	110	1.37	111	1.37	112	1.37	113	1.37	114	1.37	115	1.37	116	1.37	117	1.37	118	1.37	119	1.37	120	1.37	121	1.37	122	1.37	123	1.37	124	1.37	125	1.37	126	1.37	127	1.37	128	1.37	129	1.37	130	1.37	131	1.37	132	1.37	133	1.37	134	1.37	135	1.37	136	1.37	137	1.37	138	1.37	139	1.37	140	1.37	141	1.37	142	1.37	143	1.37	144	1.37	145	1.37	146	1.37	147	1.37	148	1.37	149	1.37	150	1.37	151	1.37	152	1.37	153	1.37	154	1.37	155	1.37	156	1.37	157	1.37	158	1.37	159	1.37	160	1.37	161	1.37	162	1.37	163	1.37	164	1.37	165	1.37	166	1.37	167	1.37	168	1.37	169	1.37	170	1.37	171	1.37	172	1.37	173	1.37	174	1.37	175	1.37	176	1.37	177	1.37	178	1.37	179	1.37	180	1.37	181	1.37	182	1.37	183	1.37	184	1.37	185	1.37	186	1.37	187	1.37	188	1.37	189	1.37	190	1.37	191	1.37	192	1.37	193	1.37	194	1.37	195	1.37	196	1.37	197	1.37	198	1.37	199	1.37	200	1.37	201	1.37	202	1.37	203	1.37	204	1.37	205	1.37	206	1.37	207	1.37	208	1.37	209	1.37	210	1.37	211	1.37	212	1.37	213	1.37	214	1.37	215	1.37	216	1.37	217	1.37	218	1.37	219	1.37	220	1.37	221	1.37	222	1.37	223	1.37	224	1.37	225	1.37	226	1.37	227	1.37	228	1.37	229	1.37	230	1.37	231	1.37	232	1.37	233	1.37	234	1.37	235	1.37	236	1.37	237	1.37	238	1.37	239	1.37	240	1.37	241	1.37	242	1.37	243	1.37	244	1.37	245	1.37	246	1.37	247	1.37	248	1.37	249	1.37	250	1.37	251	1.37	252	1.37	253	1.37	254	1.37	255	1.37	256	1.37	257	1.37	258	1.37	259	1.37	260	1.37	261	1.37	262	1.37	263	1.37	264	1.37	265	1.37	266	1.37	267	1.37	268	1.37	269	1.37	270	1.37	271	1.37	272	1.37	273	1.37	274	1.37	275	1.37	276	1.37	277	1.37	278	1.37	279	1.37	280	1.37	281	1.37	282	1.37	283	1.37	284	1.37	285	1.37	286	1.37	287	1.37	288	1.37	289	1.37	290	1.37	291	1.37	292	1.37	293	1.37	294	1.37	295	1.37	296	1.37	297	1.37	298	1.37	299	1.37	300	1.37	301	1.37	302	1.37	303	1.37	304	1.37	305	1.37	306	1.37	307	1.37	308	1.37	309	1.37	310	1.37	311	1.37	312	1.37	313	1.37	314	1.37	315	1.37	316	1.37	317	1.37	318	1.37	319	1.37	320	1.37	321	1.37	322	1.37	323	1.37	324	1.37	325	1.37	326	1.37	327	1.37	328	1.37	329	1.37	330	1.37	331	1.37	332	1.37	333	1.37	334	1.37	335	1.37	336	1.37	337	1.37	338	1.37	339	1.37	340	1.37	341	1.37	342	1.37	343	1.37	344	1.37	345	1.37	346	1.37	347	1.37	348	1.37	349	1.37	350	1.37	351	1.37	352	1.37	353	1.37	354	1.37	355	1.37	356	1.37	357	1.37	358	1.37	359	1.37	360	1.37	361	1.37	362	1.37	363	1.37	364	1.37	365	1.37	366	1.37	367	1.37	368	1.37	369	1.37	370	1.37	371	1.37	372	1.37	373	1.37	374	1.37	375	1.37	376	1.37	377	1.37	378	1.37	379	1.37	380	1.37	381	1.37	382	1.37	383	1.37	384	1.37	385	1.37	386	1.37	387	1.37	388	1.37	389	1.37	390	1.37	391	1.37	392	1.37	393	1.37	394	1.37	395	1.37	396	1.37	397	1.37	398	1.37	399	1.37	400	1.37	401	1.37	402	1.37	403	1.37	404	1.37	405	1.37	406	1.37	407	1.37	408	1.37	409	1.37	410	1.37	411	1.37	412	1.37	413	1.37	414	1.37	415	1.37	416	1.37	417	1.37	418	1.37	419	1.37	420	1.37	421	1.37	422	1.37	423	1.37	424	1.37	425	1.37	426	1.37	427	1.37	428	1.37	429	1.37	430	1.37	431	1.37	432	1.37	433	1.37	434	1.37	435	1.37	436	1.37	437	1.37	438	1.37	439	1.37	440	1.37	441	1.37	442	1.37	443	1.37	444	1.37	445	1.37	446	1.37	447	1.37	448	1.37	449	1.37	450	1.37	451	1.37	452	1.37	453	1.37	454	1.37	455	1.37	456	1.37	457	1.37	458	1.37	459	1.37	460	1.37	461	1.37	462	1.37	463	1.37	464	1.37	465	1.37	466	1.37	467	1.37	468	1.37	469	1.37	470	1.37	471	1.37	472	1.37	473	1.37	474	1.37	475	1.37	476	1.37	477	1.37	478	1.37	479	1.37	480	1.37	481	1.37	482	1.37	483	1.37	484	1.37	485	1.37	486	1.37	487	1.37	488	1.37	489	1.37	490	1.37	491	1.37	492	1.37	493	1.37	494	1.37	495	1.37	496	1.37	497	1.37	498	1.37	499	1.37	500	1.37	501	1.37	502	1.37	503	1.37	504	1.37	505	1.37	506	1.37	507	1.37	508	1.37	509	1.37	510	1.37	511	1.37	512	1.37	513	1.37	514	1.37	515	1.37	516	1.37	517	1.37	518	1.37	519	1.37	520	1.37	521	1.37	522	1.37	523	1.37	524	1.37	525	1.37	526	1.37	527	1.37	528	1.37	529	1.37	530	1.37	531	1.37	532	1.37	533	1.37	534	1.37	535	1.37	536	1.37	537	1.37	538	1.37	539	1.37	540	1.37	541	1.37	542	1.37	543	1.37	544	1.37	545	1.37	546	1.37	547	1.37	548	1.37	549	1.37	550	1.37	551	1.37	552	1.37	553	1.37	554	1.37	555	1.37	556	1.37	557	1.37	558	1.37	559	1.37	560	1.37	561	1.37	562	1.37	563	1.37	564	1.37	565	1.37	566	1.37	567	1.37	568	1.37	569	1.37	570	1.37	571	1.37	572	1.37	573	1.37	574	1.37	575	1.37	576	1.37	577	1.37	578	1.37	579	1.37	580	1.37	581	1.37	582	1.37	583	1.37	584	1.37	585	1.37	586	1.37	587	1.37

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 développer la chimie des boranes. Plus de 20 boranes moléculaires neutres ayant la formule générale B_xH_y ont été caractérisés. Le diborane B_2H_6 est le borane le plus simple.



- i. À l'aide des données ci-dessous, déduire la formule moléculaire de deux autres membres, A et B, de la classe des boranes.

Substance	État (25 °C, 1 bar)	Pourcentage massique de bore	Masse molaire (g/mol)
A	Liquide	83.1	65.1
B	Solide	88.5	122.2

A = _____

B = _____

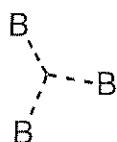
Nom :

Code: CHE

ii. William Lipscomb a reçu le Prix Nobel de Chimie en 1976 « pour ses travaux sur la structure des boranes, qui ont apporté un nouvel éclairage sur 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. Pour cette raison, Lipscomb a développé un système pour décrire la structure d'un borane en lui attribuant un nombre *styx* où :

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* pour B₂H₆ est 2002. Proposer une structure pour le tétraborane B₄H₁₀, dont le nombre *styx* est 4012.

Nom :

Code: CHE

iii. Cette question traite d'un composé à base de bore contenant du bore, du carbone, du chlore et de l'oxygène (B_4CCl_6O). Des mesures spectrales indiquent que cette molécule possède deux types d'atomes de bore ayant des géométries tétraédrique et trigonale planaire dans un rapport 1:3, respectivement. Ces spectres suggèrent la présence d'une triple liaison CO. Proposer une structure pour cette molécule, dont la formule brute est B_4CCl_6O .

Structure :

Nom :

Code: CHE

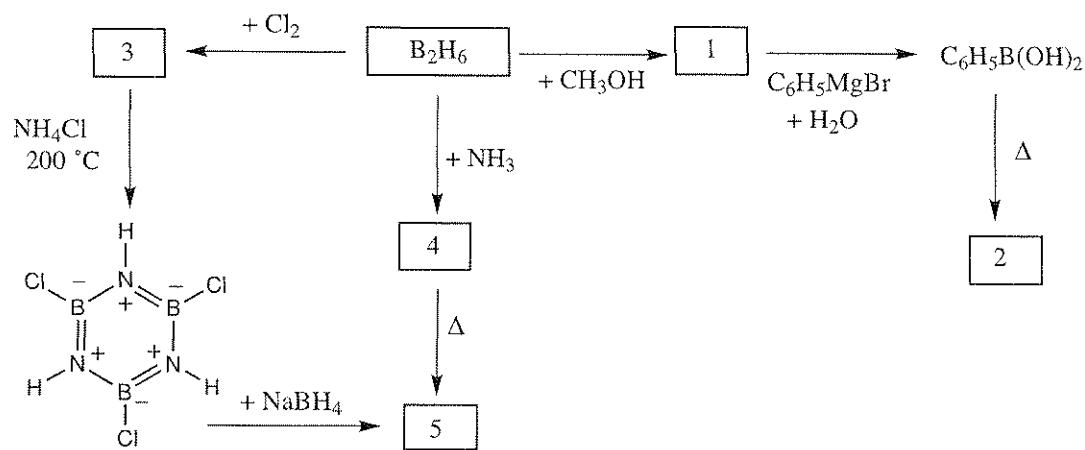
b. Thermochimie des composés de bore

Estimer l'enthalpie de dissociation de la liaison simple B-B dans $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ à l'aide des informations suivantes :

Liaison	Enthalpie de dissociation de liaison (kJ/mol)
B–Cl	443
Cl–Cl	242
Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$\text{BCl}_3(\text{g})$	-403
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$	-489

c. Chimie du diborane

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

**REMARQUES :**

- a. Le point d'ébullition du composé 5 est de 55 °C.
- b. Les réactifs sont en excès dans toutes les réactions.
- c. L'abaissement cryoscopique (abaissement du point de fusion) pour 0.312 g du composé 2 dans 25.0 g de benzène est de 0.205 °C. La constante cryoscopique pour le benzène est de 5.12 °C/molal.

Nom :

Code: CHE

Numéro	Structure moléculaire du composé
1	
2	
3	
4	
5	

PROBLÈME 2**7.8% du total**

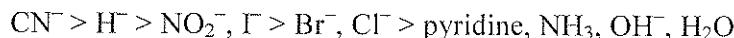
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problème 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

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. Il est maintenant admis que les réactions de substitution de ces complexes s'effectuent avec rétention de la stéréochimie du complexe.

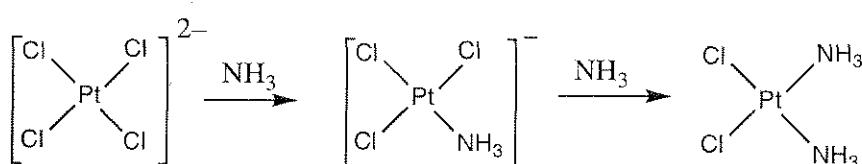


Il est également admis que la vitesse de substitution du ligand X par le ligand Y dépend de la nature du ligand en position *trans* par rapport à X, c'est-à-dire du ligand T : ceci est connu sous le nom de l'*effet trans*. Lorsque T est l'une des molécules ou l'un des ions de la liste suivante, la vitesse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



La préparation de composés *cis*- et *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ dépend de l'utilisation adéquate de l'*effet trans*.

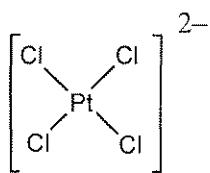
L'isomère *cis*, un composé thérapeutique anti-cancéreux généralement appelé cisplatine, se prépare par réaction entre K₂PtCl₄ et l'ammoniac.



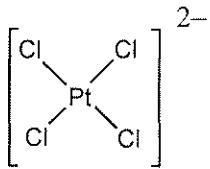
- i. Représenter tous les stéréoisomères possibles des complexes plan carré du platine (II) possédant la formule $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (où py = pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

- ii. Écrire les schémas réactionnels incluant le(s) éventuel(s) intermédiaire(s) menant à la préparation, en solutions aqueuses, de chaque stéréoisomère de $\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^{2-}$ en utilisant les réactifs PtCl_4^{2-} , NH_3 et NO_2^- . La réaction est contrôlée cinétiquement par l'effet *trans*.

Isomère *cis* :

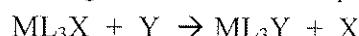


Isomère *trans* :



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

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



peut se dérouler selon l'un des deux mécanismes ci-dessous, ou les deux à la fois :

- *Substitution directe* : le ligand Y vient s'additionner 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 .



$\ast\ast$ = étape cinétiquement déterminante ; 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 . Y prend ensuite rapidement la place du solvant S pour aboutir à ML_3Y .



$\ast\ast$ = étape cinétiquement déterminante ; constante de réaction : k_S

La loi de vitesse globale pour ces deux mécanismes est :

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

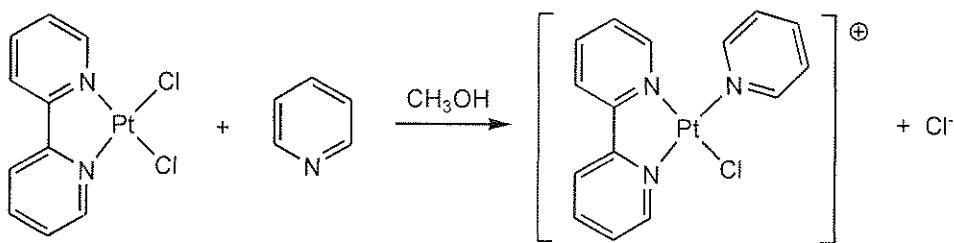
Quand $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, alors vitesse = $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$.

Les valeurs de k_s et k_Y dépendent des réactifs et du solvant impliqués. La substitution par la pyridine (C_5H_5N) du ligand Cl^- d'un complexe plan carré du platine(II) ML_2X_2 en est un exemple.

(Les mécanismes décrits ci-dessus pour ML_3X sont également applicables pour ML_2X_2 , comme dans la réaction ci-dessous).

Nom :

Code: CHE

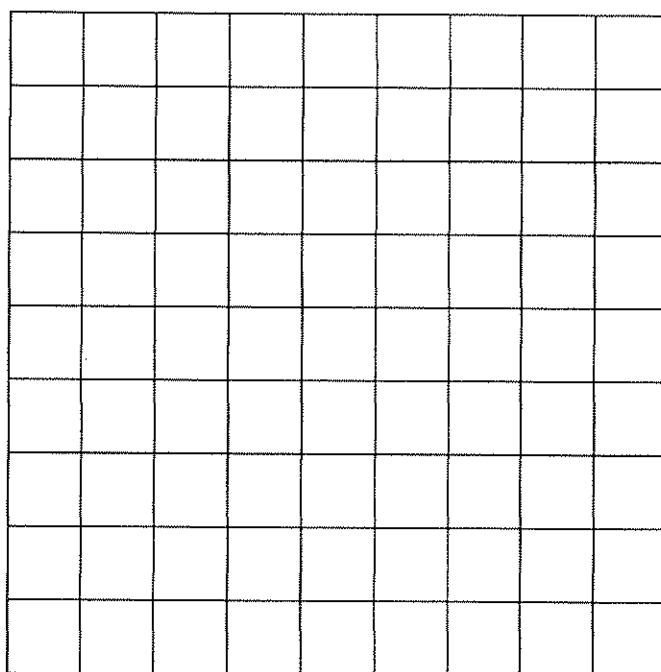


Les données de la réaction à 25°C dans le méthanol avec [pyridine] >> [complexe de platine] sont présentées ci-dessous.

Concentration en pyridine (mol/L)	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

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

Si souhaité, vous pouvez faire usage du quadrillage ci-dessous.

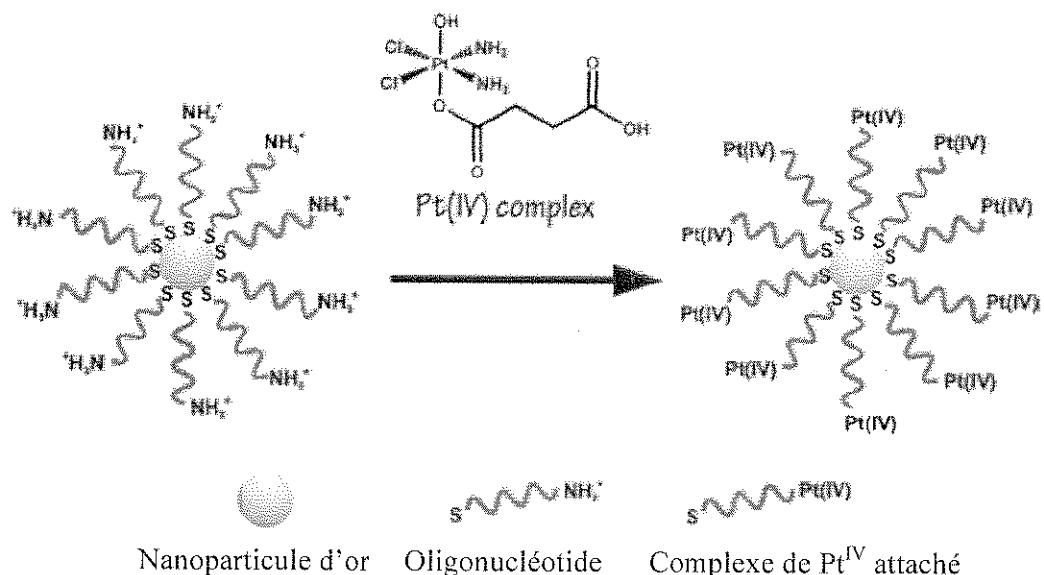


ii. Lorsque $[pyridine] = 0.10 \text{ mol/L}$, laquelle parmi les affirmations suivantes est correcte ? (Cocher (✓) la bonne réponse).

	La majorité du complexe issu de la réaction est formé suivant le mécanisme de substitution avec intervention du solvant (k_s)
	La majorité du complexe issu de la réaction est formé suivant le mécanisme de substitution directe (k_Y)
	Des quantités comparables du produit sont formées par les deux mécanismes à la fois
	Aucune conclusion ne peut être tirée concernant les quantités relatives de produit de la réaction par l'un ou l'autre des mécanismes.

c. Un composé de chimiothérapie

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



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 attachés à un complexe de Pt^{IV} . Considérer la préparation d'un volume de 1.0 mL de milieu réactionnel contenant les nanoparticules de Pt^{IV} à la concentration de 1.0×10^{-6} mol/L en Pt^{IV} . **Calculer les masses d'or et de platine utilisées lors de l'expérience** (la densité de l'or est de 19.3 g/cm³).

Nom :

Code: CHE

Masse de platine

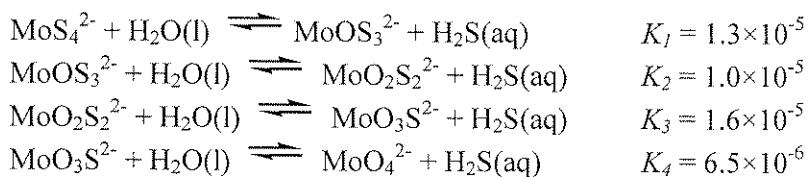
Masse d'or

PROBLÈME 3**7.5 % du Total**

a	b	c-i	c-ii	Problème 3	
4	12	6	12	34	
					7.5%

Les ions thiomolybdates sont dérivés des ions molybdates, MoO_4^{2-} , par remplacement d'atomes d'oxygène par des atomes de soufre. Dans la nature, les ions thiomolybdates peuvent être trouvés dans des endroits tels que les eaux profondes de la mer Noire où la réduction biologique des sulfates génère du H_2S . La transformation du molybdate en thiomolybdate conduit à la perte rapide du Mo dissous dans les eaux de mer par précipitation et formation de sédiments, appauvrissant l'océan en Mo, un oligoélément essentiel à la vie.

Les équilibres suivants contrôlent les concentrations relatives en ions molybdates et thiomolybdates dans les solutions aqueuses diluées.



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

Nom :

Code: CHE

Les solutions contenant $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} et MoS_4^{2-} présentent des pics d'absorption dans le visible aux longueurs d'onde 395 et 468 nm. Les autres ions, tout comme H_2S , absorbent de manière négligeable dans le domaine du visible. Les coefficients d'extinction molaires (ϵ) à ces deux longueurs d'ondes sont donnés dans la table 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-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

- b. Une solution, hors équilibre, contient un mélange de MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} et $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ et aucune autre espèce contenant du Mo. La concentration totale en Mo est de 6.0×10^{-6} M. Dans une cuvette photospectroscopique de 10.0 cm de trajet optique, la valeur de l'absorbance de la solution est 0.365 à 468 nm et 0.213 à 395 nm. Calculer la concentration de chacun des trois ions contenant du Mo dans cette solution.

MoO₂S₂²⁻: _____MoOS₃²⁻: _____MoS₄²⁻: _____

Nom :

Code: CHE

c. Une solution contenant initialement 2.0×10^{-7} M en MoS_4^{2-} s'hydrolyse dans un 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-}). Ignorer 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 constituant le problème et deux tiers seront attribués pour les concentrations correctes.*)

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

Nom :

Code: CHE

ii. Calculer les six concentrations à l'aide d'approximations raisonnables. Donner vos réponses avec deux chiffres significatifs.

H₂S _____

MoO₄²⁻ _____

MoO₃S²⁻ _____

MoO₂S₂²⁻ _____

MoOS₃²⁻ _____

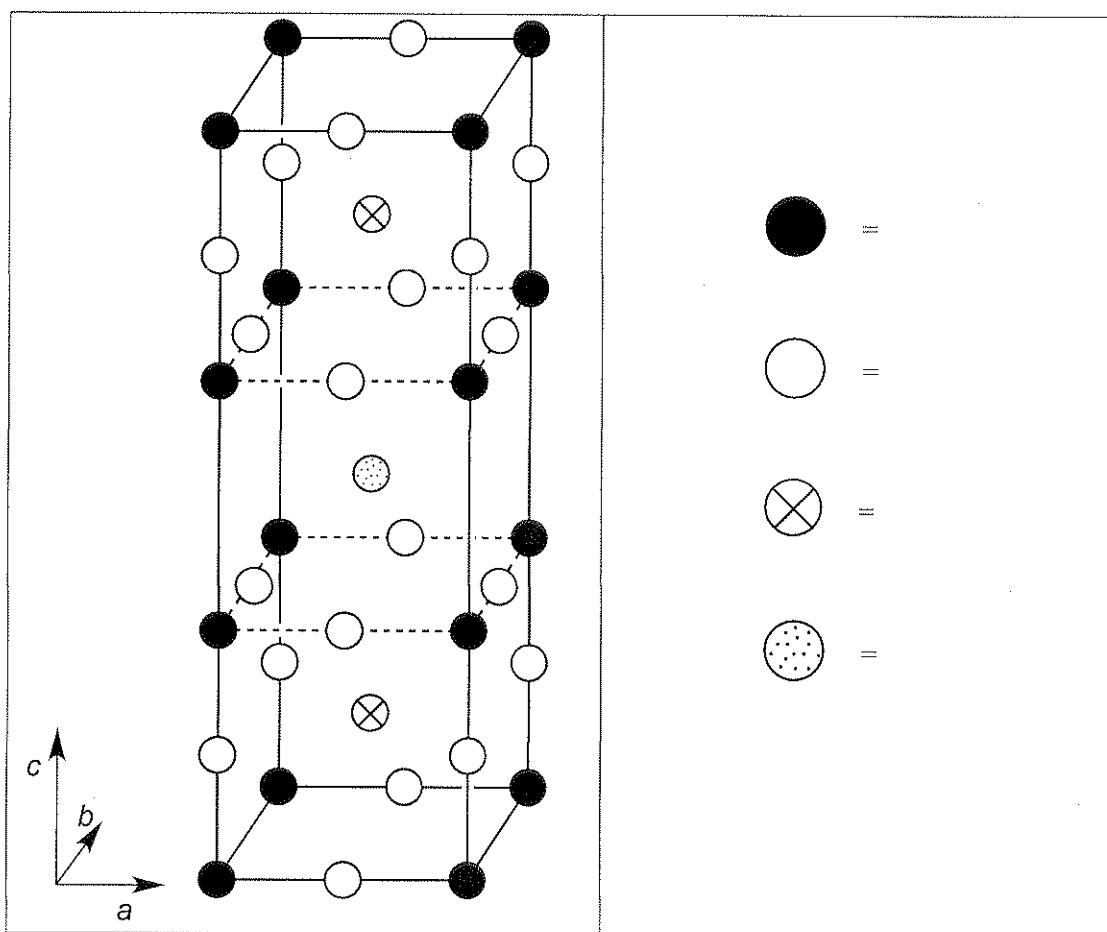
MoS₄²⁻ _____

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. Une de ces céramiques contient les éléments yttrium, baryum, cuivre et oxygène et est appelée « YBCO ». Cette céramique possède une composition nominale de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, mais sa 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 élémentaire de la structure cristalline idéale de YBCO est représentée ci-dessous. Identifier tous les éléments symbolisés par des sphères dans la structure.



Nom :

Code: CHE

La véritable structure est en réalité orthorhombique ($a \neq b \neq c$) mais peut être approximativement représentée par une structure tétragonale, 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 α ($\lambda = 154.2$ 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 densité, en g/cm³, de cet échantillon de YBCO (avec $\delta = 0.25$). Si vous n'avez pas obtenu de valeurs pour a et c à la question (b), utilisez les valeurs suivantes : $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

Densité =

d. Lorsque YBCO est dissous dans une solution aqueuse 1.0 M de HCl, des bulles de gaz se dégagent (identifiées comme étant des bulles de O₂ 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 le mélange vers une couleur jaune-brun. La solution obtenue est alors titrée par une solution de thiosulfate jusqu'au point d'équivalence de l'indicateur amidon. Lorsque YBCO est ajouté directement à une solution 1.0 M de KI et de HCl, le tout sous Ar, la couleur de la solution vire au jaune-marron mais aucun dégagement gazeux n'est observé.

- i. Écrire une équation ionique équilibrée pour la dissolution de YBa₂Cu₃O_{7-δ} solide dans la solution aqueuse de HCl avec dégagement de O₂.

- ii. Écrire une équation ionique équilibrée pour la réaction entre la solution obtenue en (i) et l'excès de KI en milieu acide après libération du dioxygène dissous.

Nom :

Code: CHE

- iii. Écrire l'équation ionique équilibrée pour la réaction de titrage de la solution obtenue en (ii) par le thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$).

- iv. Écrire l'équation ionique équilibrée pour la dissolution de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ solide dans la solution aqueuse d'HCl contenant un excès de KI et sous atmosphère d'argon.

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 1 M de HCl, aboutissant à la libération de O₂. Le mélange réactionnel est ensuite porté à ébullition pour le dégazer. Après refroidissement du mélange réactionnel et addition d'un volume de 10 mL d'une solution 0.7 M de KI sous argon, le titrage de cette solution nécessite 1.542×10^{-4} mol de thiosulfate pour atteindre le point d'équivalence de l'indicateur amidon. Le second échantillon de YBCO est directement ajouté sous atmosphère d'argon à 7 mL d'une solution 1.0 M de KI et 0.7 M de HCl. Le titrage de cette solution nécessite 1.696×10^{-4} mol de thiosulfate pour atteindre le point d'équivalence.

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.

$\delta =$

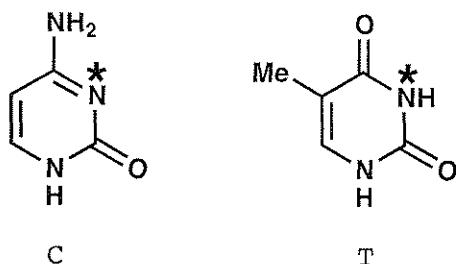
PROBLÈME 5

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 une molécule essentielle à la vie. Ce problème étudiera les manières, naturelles ou non, grâce auxquelles la structure moléculaire de l'ADN peut être modifiée.

- a. Considérer les bases pyrimidiniques 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 l'alkylation d'un monobrin d'ADN tandis que celui de 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

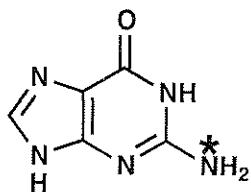
- ii. Dessiner deux structures de résonance supplémentaires de la molécule sélectionnée afin de justifier votre réponse. Indiquer toutes les charges formelles non-nulles sur les structures de résonance.

(ii)

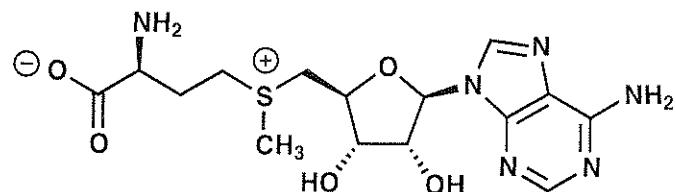
Nom :

Code: CHE

b. Une modification naturelle courante de l'ADN est la méthylation de la position marquée par * de la guanine (G) par la S-adénosyle méthionine (SAM). Dessiner les structures des deux produits de la réaction entre la guanine et la SAM.



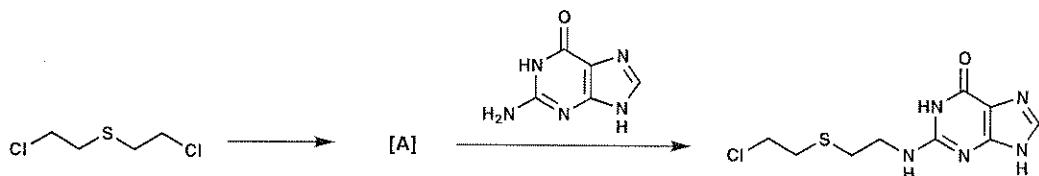
G



SAM

--	--

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

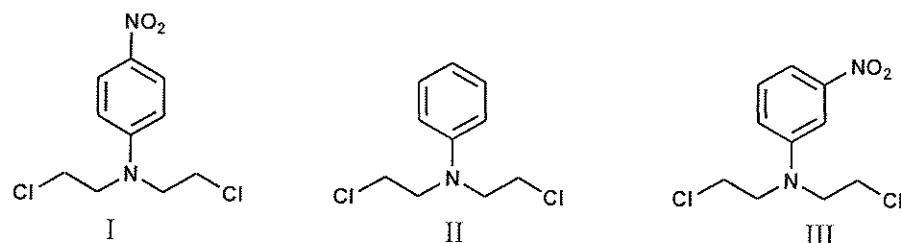


Le gaz moutarde agit en formant tout d'abord, par une réaction intramoléculaire, un intermédiaire A qui alkylera directement l'ADN pour donner un acide nucléique comme indiqué dans l'équation ci-dessus. Dessiner la structure de l'intermédiaire A.

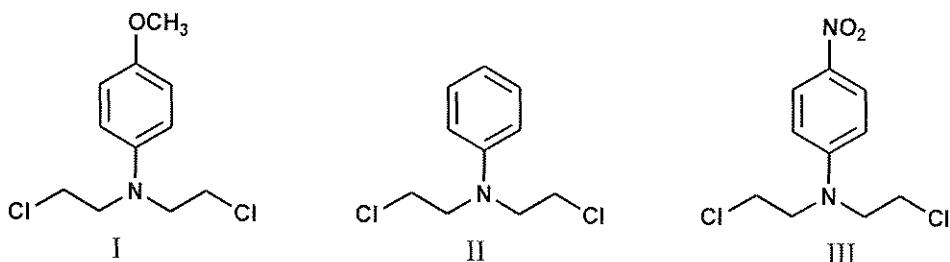
--

d. Les analogues azotés du gaz moutarde réagissent de manière similaire à celle du gaz moutarde 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 analogues azotés du gaz moutarde augmente avec une plus grande nucléophilie de l'atome d'azote central. **Choisir** le composé le plus et le moins réactif dans chacune des séries suivantes.

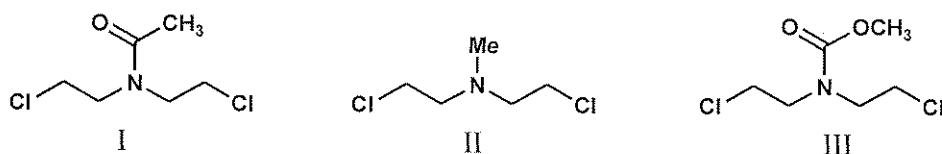
i.

**PLUS RÉACTIF :****MOINS RÉACTIF :**

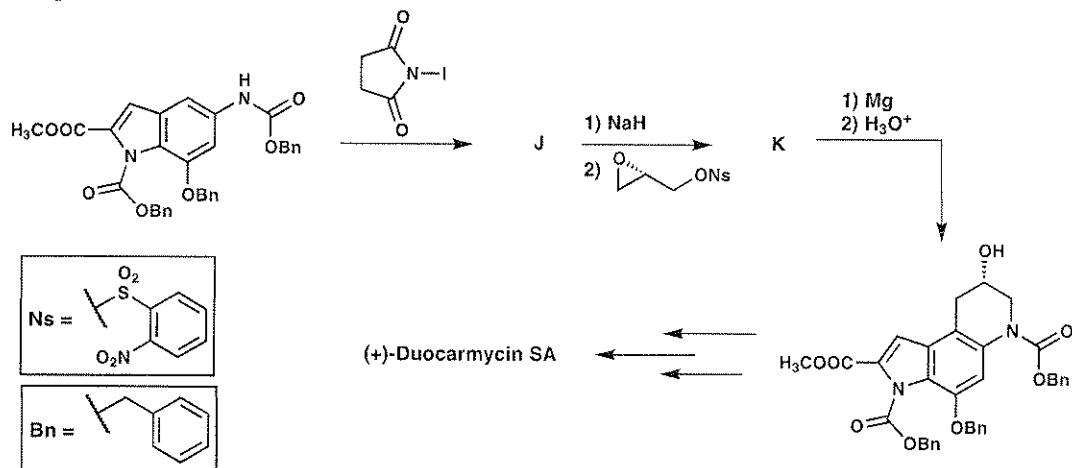
ii.

**PLUS RÉACTIF :****MOINS RÉACTIF :**

iii.

**PLUS RÉACTIF :****MOINS RÉACTIF :**

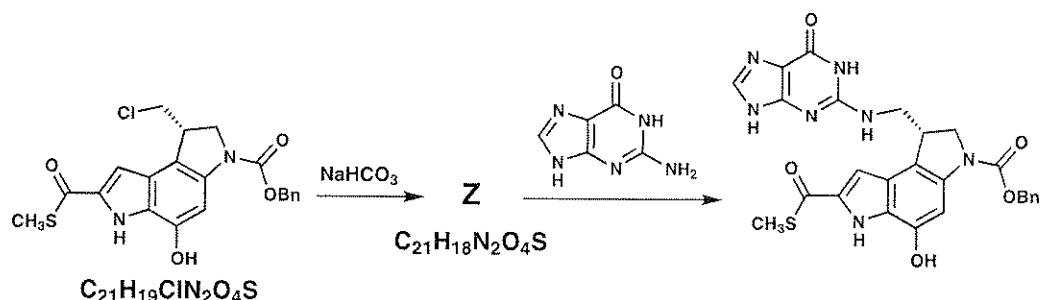
- e. Certaines classes de produits naturels agissent comme agents alkylants de l'ADN. Cela leur confère une activité anti-tumorale faisant d'eux de potentiels agents pour les thérapies anti-cancéreuses. Les duocarmycines sont une de ces classes. Quelques étapes d'une synthèse totale asymétrique sont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

**J****K**

Nom :

Code: CHE

f. De petites molécules analogues ont été synthétisées pour étudier le principe de fonctionnement des duocarmycines. Un de ces exemples est le thioester représenté ci-dessous. Dessiner la structure de l'intermédiaire Z.

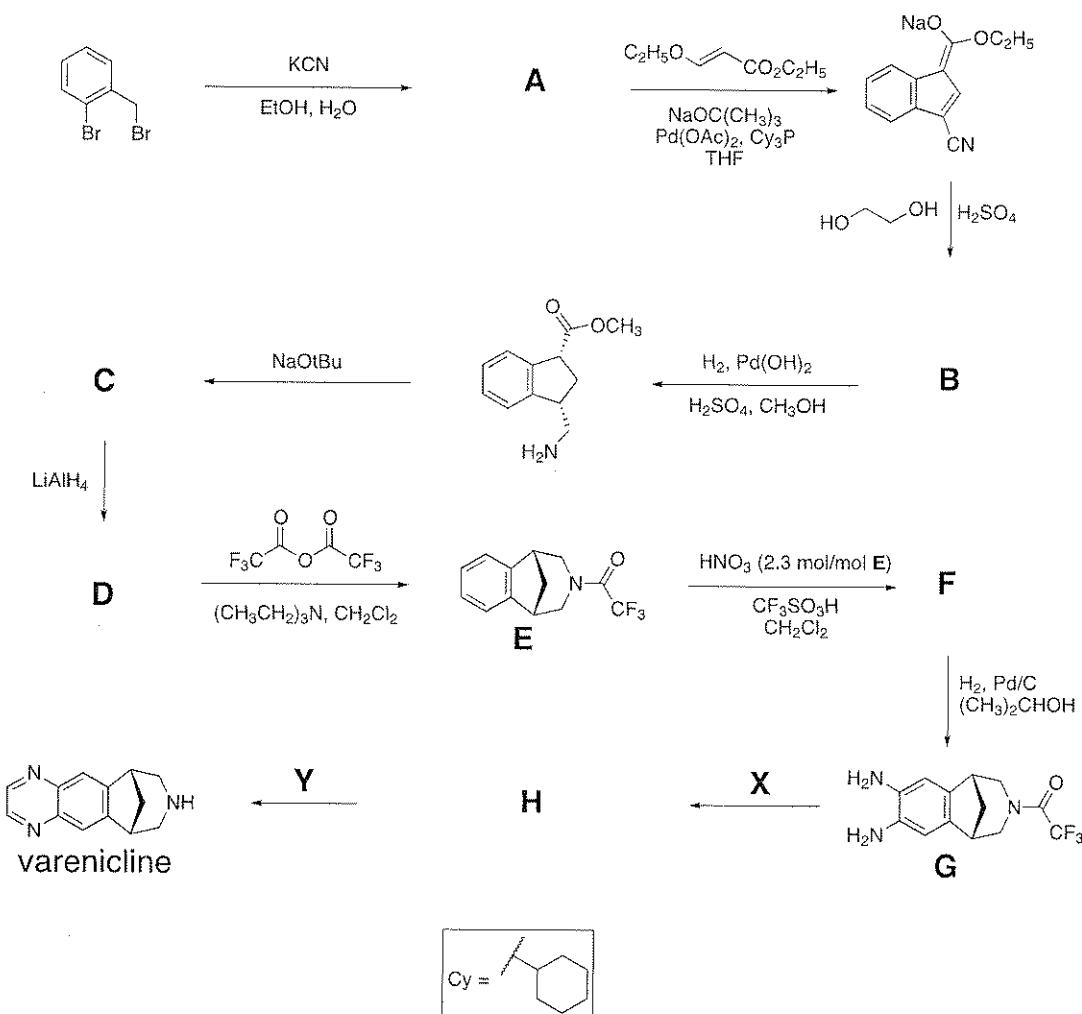


PROBLÈME 6

6.6 % du total

a	b	c	d	Problème 6	
2	4	6	8	20	6.6%

La varénicline a été développée pour le traitement oral de la dépendance tabagique et peut être synthétisée selon le chemin réactionnel présenté ci-dessous. Tous les composés indiqués par une lettre sont des espèces neutres et isolables.



Nom :

Code: CHE

a. Suggérer une structure pour le composé A.

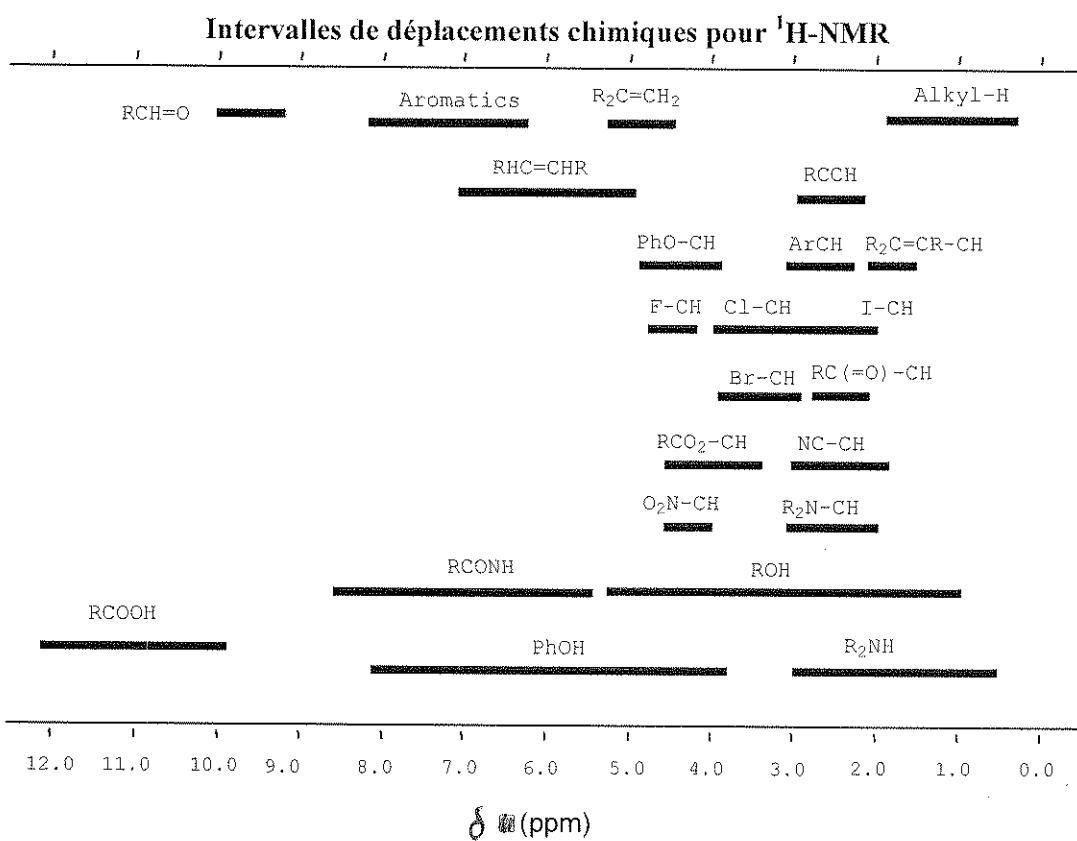
A

Nom :

Code: CHE

b. Suggérer une structure pour le composé **B** cohérente avec les données $^1\text{H-NMR}$ 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: CHE

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

C	D
F	

d. Suggérer des réactifs **X** et **Y** permettant de convertir **G** en varénicline et donner également l'intermédiaire isolable **H**.

X	Y
H	

PROBLÈME 7

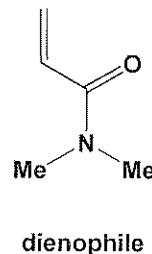
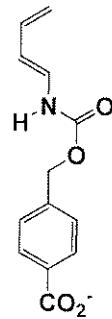
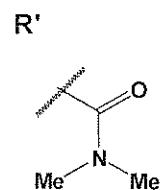
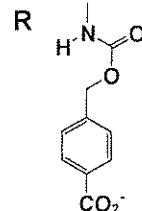
7.5 % du Total

a	b	c	d	e	f	Problème 7	
9	15	8	6	8	6	52	
							7.5%

Une enzyme artificielle a été conçue afin de se fixer aux deux substrats montrés ci-dessous (diène et diénophile) et catalyser une réaction de Diels-Alder entre les deux molécules.

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

- i. Dessiner les deux structures de n'importe quelle paire de **régioisomères** dans les cases ci-dessous. Utiliser des traits pleins (—) et traits pointillés (.....) pour représenter la stéréochimie de chaque produit. Utiliser R et R' (ci-dessous) pour représenter les substituants qui ne participent pas directement à la réaction.



--	--

Nom :

Code: CHE

ii. Dessiner les deux structures de n'importe quelle paire d'**énantiomères** dans les cases ci-dessous. Utiliser des traits pleins (—) et traits pointillés (.....) pour représenter la stéréochimie de chaque produit dans vos dessins. Utiliser R et R' comme pour la partie (i).

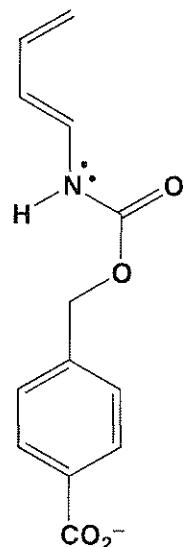
--	--

iii. Dessiner les deux structures de n'importe quelle paire de **diastéréoisomères** dans les cases ci-dessous. Utiliser des traits pleins (—) et traits pointillés (.....) pour représenter la stéréochimie de chaque produit dans vos dessins. Utiliser R et R' comme pour la partie (i).

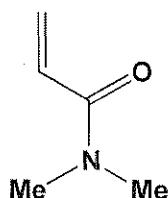
--	--

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 dessinant une structure de résonance du diène dans la case ci-dessous. Ne pas oublier d'indiquer toutes les charges formelles non-nulles sur la structure de résonance.



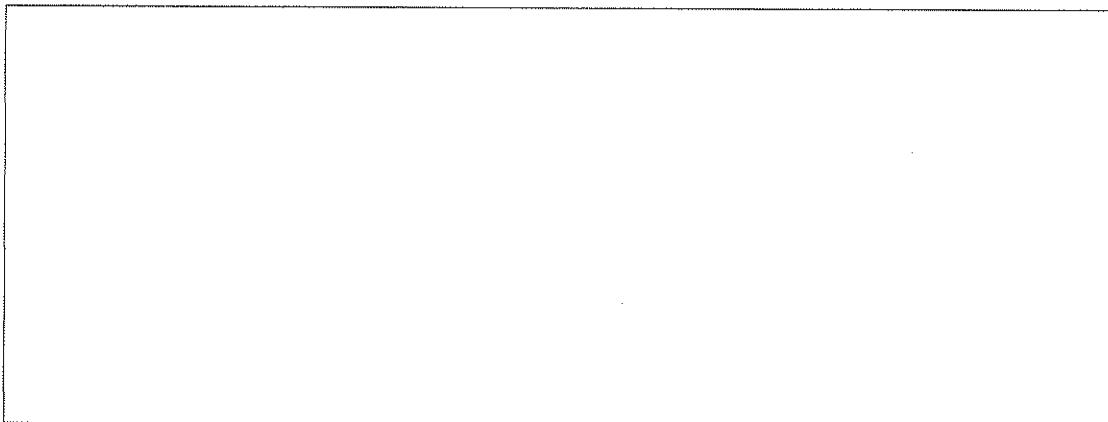
ii. Entourer l'atome de carbone dans le diénophile qui possède une densité électronique plus faible et qui peut donc jouer le rôle d'accepteur d'électrons au cours de la réaction. Justifier votre réponse en dessinant une structure de résonance du diénophile dans la case ci-dessous. Ne pas oublier d'indiquer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



Nom :

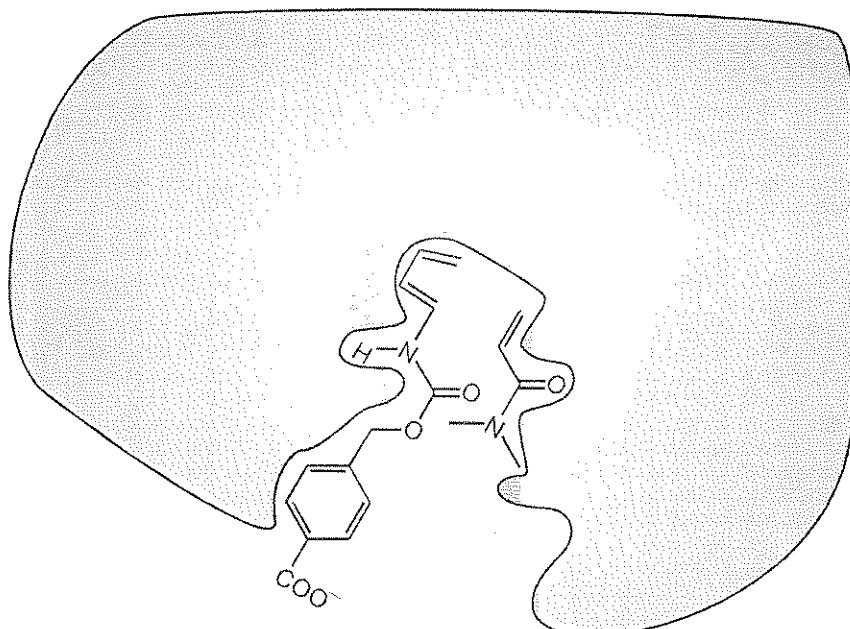
Code: CHE

iii. En se basant sur les réponses de (i) et (ii), dessiner 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 avant qu'ils n'atteignent 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 attachées dans le site actif comme montré ci-dessous, le diénophile se trouve **en dessous** du plan de coupe et le diène se trouve **en dessus** du plan.

Dessiner dans la case ci-dessous la structure du produit de la réaction lorsque celle-ci est catalysée par l'enzyme tel que représenté ici. Indiquer la stéréochimie du produit et utiliser R et R' comme en a.



Nom :

Code: CHE

d. Considérer les énoncés suivants concernant les enzymes (artificielles ou naturelles). Pour chaque énoncé, indiquer si l'énoncé est **Vrai** ou **Faux** (encercler votre 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**

Nom :

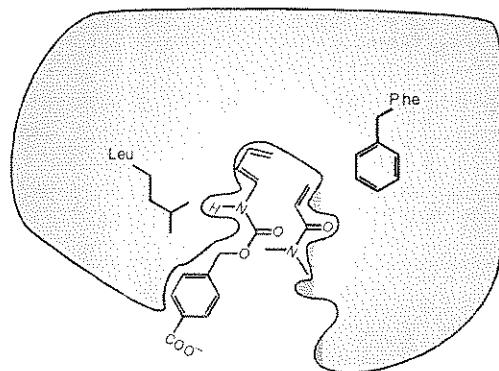
Code: CHE

e. Des versions mutées de l'enzyme artificielle ont été préparées (enzymes I, II, III et IV, montrées ci-dessous). Deux acides aminés qui varient entre les enzymes sont indiqués explicitement. Ces acides aminés se situent à proximité immédiate des parties complémentaires des réactifs lorsque ceux-ci atteignent l'état de transition.

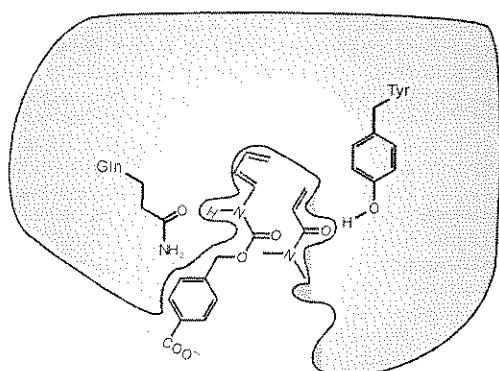
Laquelle de ces quatre enzymes accélère le plus cette réaction de Diels-Alder par rapport à la même réaction non catalysée ?

Enzyme #

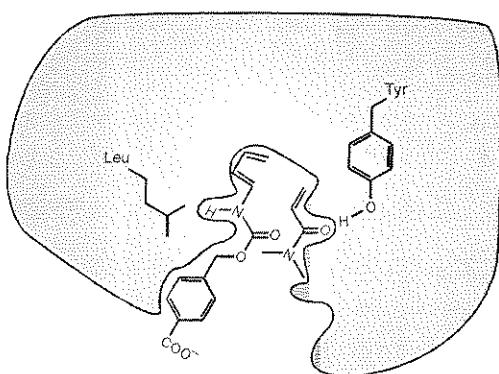
Enzyme I



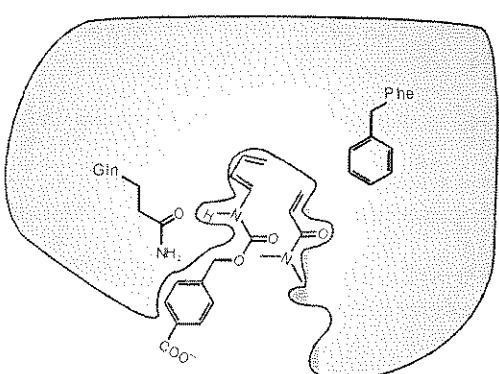
Enzyme II



Enzyme III



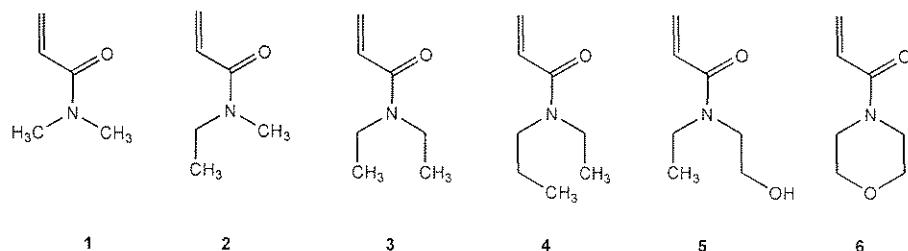
Enzyme IV



Nom :

Code: CHE

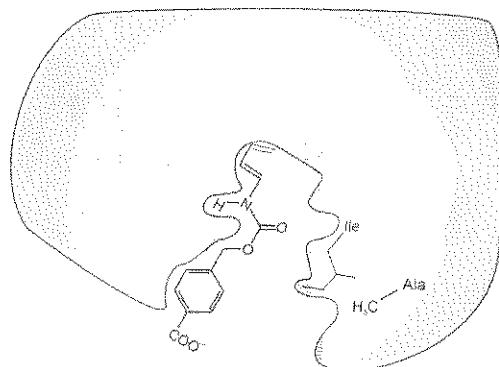
f. La spécificité de substrat des enzymes artificielles **V** et **VI** (ci-dessous) a été testée en utilisant les réactifs diénophiles **1-6** :



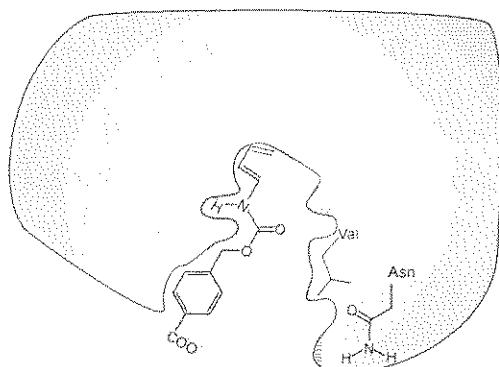
L'activité de l'**enzyme V** est maximale pour le diénophile #1. Cependant, l'**enzyme VI** est la plus efficace en présence d'un autre diénophile. Pour lequel des six diénophiles ci-dessus l'activité de l'**enzyme VI** est-elle maximale ?

Diénophile #

Enzyme V



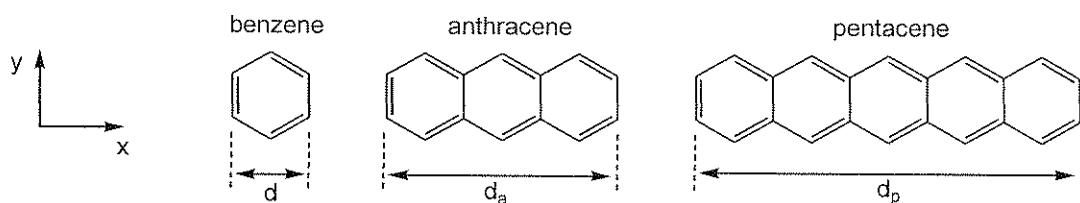
Enzyme VI



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 les diodes organiques pour l'émission de lumière. Ce problème porte sur l'étude de PAHs dits linéaires, c'est-à-dire d'une largeur d'un unique cycle benzénique 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 des électrons du système π sur l'ensemble de la molécule.



- a. La longueur typique du cycle benzénique est $d = 240$ pm. Utiliser cette information pour estimer les longueurs, le long de l'axe horizontal (x), de l'anthracène et du pentacène, 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 confinées dans une boîte carrée. Dans le cadre de ce modèle, les électrons π conjugués des PAHs peuvent être considérés comme des particules libres contenues dans une boîte rectangulaire bidimensionnelle contenue dans le plan (xy).

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

Nom :

Code: CHE

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

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. Dans ce cas, les nombres quantiques n_x et n_y sont **indépendants**.

- i. En supposant que l'unité benzénique a des dimensions 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 énergétique 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 par des électrons π ainsi que pour la plus basse orbitale inoccupée (*lowest unoccupied energy level*). Les électrons de spins opposés sont représentés par des flèches pointant vers le haut ou vers le bas. Les niveaux énergétiques sont désignés par le couple de nombre quantiques $(n_x ; n_y)$.

Pentacène :

_____	(3 ; 2)
↑↓	(9 ; 1)
↑↓	(2 ; 2)
↑↓	(1 ; 2)
↑↓	(8 ; 1)
↑↓	(7 ; 1)
↑↓	(6 ; 1)
↑↓	(5 ; 1)
↑↓	(4 ; 1)

Nom :

Code: CHE

$\uparrow\downarrow(3;1)$

$\uparrow\downarrow(2;1)$

$\uparrow\downarrow(1;1)$

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 pour l'anthracène avec le bon nombre d'électrons π , en utilisant des flèches pointant vers le haut ou vers le bas. Déterminer également les nombres quantiques n_x et n_y correspondant aux niveaux énergétiques peuplés et au plus bas niveau inoccupé. Reporter ces valeurs dans les espaces vides entre parenthèses à côté de chaque niveau.

Anthracène :

(;)

(;) (;)

(;)

(;)

(;)

(;)

(;)

(;)

(;)

Nom :

Code: CHE

iii. Utiliser ce modèle pour représenter un diagramme des niveaux énergétiques du benzène et en remplir les niveaux énergétiques pertinents avec des électrons. Donner tous les niveaux énergétiques jusqu'au premier niveau inoccupé 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 Joules) 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: CHE

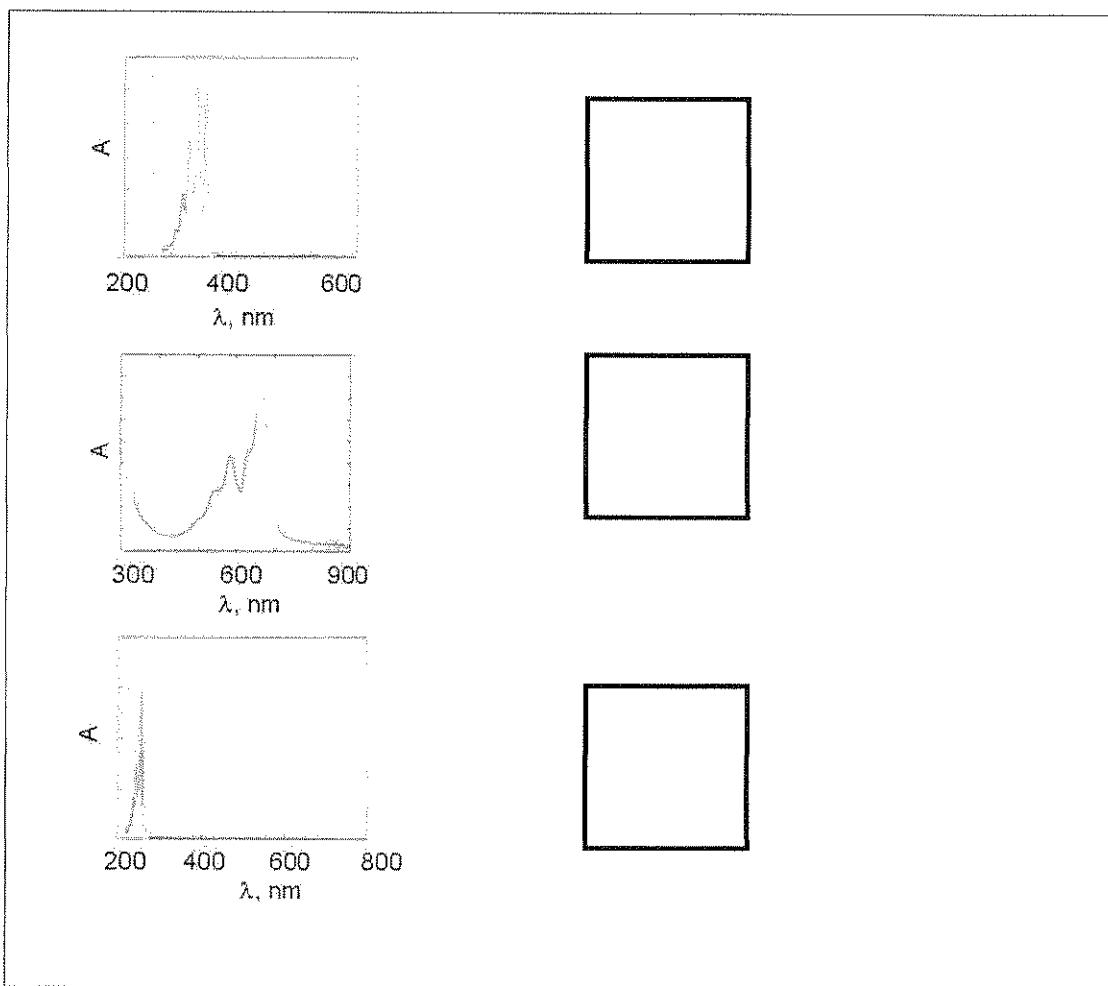
ΔE pour l'anthracène :

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 la case 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 basant 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.

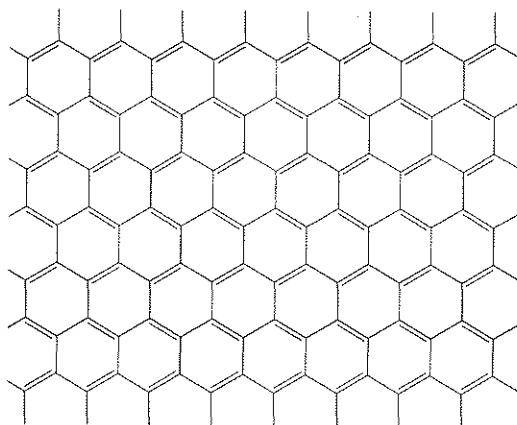


c. Le graphène est une couche d'atomes de carbone organisée selon un pavage à deux dimensions analogue aux rayons d'une ruche. Il peut être assimilé dans le cas limite à un hydrocarbure polycyclique infini dans deux dimensions. Le prix Nobel de physique a été attribué en 2010 à Andrei Geim and Konstantin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

Nom :

Code: CHE

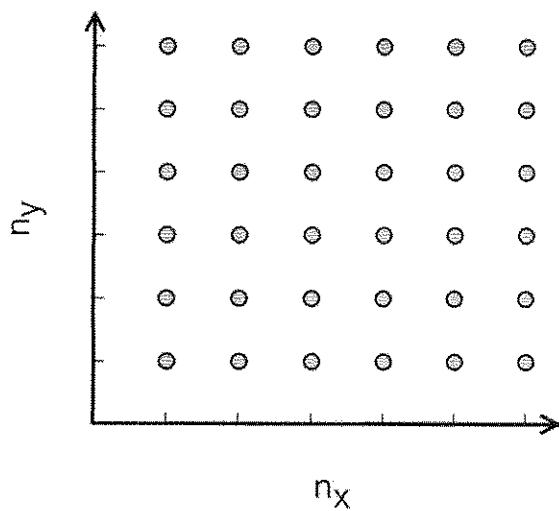
On considère une couche de graphène dans le plan ayant les dimensions $L_x = 25 \text{ nm}$ et $L_y = 25 \text{ nm}$. Une partie de cette couche est représentée ci-dessous.



- i. L'aire d'une unité hexagonale à six atomes de carbone est de $\sim 52400 \text{ pm}^2$. 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 unique niveau énergétique correspondant au plus haut niveau occupé. En revanche, il existe un grand nombre d'états énergétiques virtuellement identiques correspondant au plus haut niveau énergétique, au-dessus desquels tous les niveaux sont inoccupés. Ces niveaux constituent ce que l'on appelle le niveau de Fermi. Le niveau de Fermi du graphène peut ainsi être caractérisé 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 analogues 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 $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ est inférieure, égale ou supérieure à celle d'un carré de graphène de $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ (le plus grand obtenu à ce jour). Entourer la réponse correcte.

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