FRA-3 C-0 C-1

FRA-3 C-0 C
Alexandre Bloquel

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

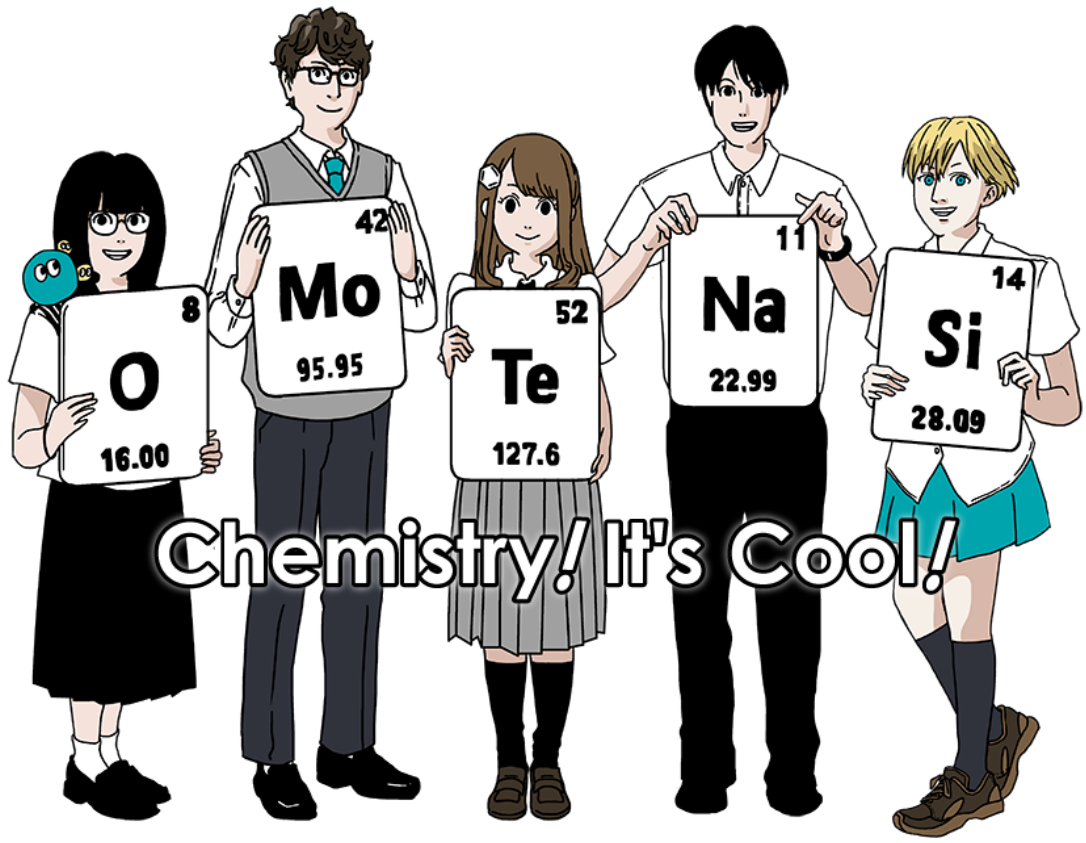
French (France)

Olympiade Internationale de Chimie 2021 Japon

53e IChO2021 Japon

25 Juillet – 2 Août 2021

https ://www.icho2021.org



Consignes générales

- Vous devez écrire uniquement au stylo.
- Votre calculatrice doit être non-programmable.
- Ce sujet est composé de **9 problèmes**.
- Vous pouvez résoudre les problèmes dans n'importe quel ordre.
- Vous aurez **5 heures** pour résoudre tous les problèmes.
- Vous pouvez **commencer** à écrire seulement après que la consigne **START** a été donnée.
- Tous les résultats doivent être écrits au stylo dans les cadres réservés à cet effet sur les **documents réponse**. Vous pouvez utiliser le verso du sujet comme brouillon si besoin. N'oubliez pas que les réponses écrites en dehors des cadres ne seront pas prises en compte.
- Écrivez les calculs pertinents dans les cadres appropriés lorsque cela est nécessaire. La totalité des points ne sera accordée aux bonnes réponses que si vous montrez les étapes de votre travail.
- Le surveillant indiquera le temps restant **30 minutes** avant la consigne **STOP** de fin d'épreuve.
- Vous **devez arrêter** de composer au moment précis où la consigne **STOP** est donnée. Si vous n'arrêtez pas d'écrire, vous vous verrez attribuer la note de 0 à l'ensemble de l'épreuve.
- La version officielle en anglais du sujet est disponible sur demande, à des fins de clarification uniquement.
- Il vous est interdit de quitter votre place sans autorisation. Si vous avez besoin d'assistance (dysfonctionnement de calculatrice, pause toilettes,...), levez la main jusqu'à l'arrivée du surveillant.

BONNE CHANCE ET AMUSEZ-VOUS BIEN, PETITS VEINARDS!

Informations sur les problèmes et le barème

	Titre	Total des points	Pourcentage
1	Hydrogène à la surface d'un métal	**24**	**11**
2	Capsule temporelle d'isotopes	**35**	**11**
3	Loi de Beer-Lambert	**22**	**8**
4	L'oxydo-réduction du zinc	**32**	**11**
5	Mystérieux silicium	**60**	**12**
6	Chimie du solide et métaux de transition	**45**	**13**
7	Jouons avec l'aromaticité de composés non benzéniques	**36**	**13**
8	Molécules organiques dynamiques et leur chiralité	**26**	**11**
9	Liaisons dangereuses dans les capsules	**23**	**10**
		Total	**100**

Constantes Physiques et Équations

Constantes

Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2,99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Constante de Planck	$h = 6,62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Charge élémentaire	$e = 1,602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Masse de l'électron	$m_{\mathrm{e}} = 9,10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Permitivité diélectrique du vide	$\varepsilon_0 = 8,85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Constante d'Avogadro	$N_{\mathrm{A}} = 6,02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Constante de Boltzmann	$k_{\mathrm{B}} = 1,380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Constante de Faraday	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9,64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Constante des gaz parfaits	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8,31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8,2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Unité de masse atomique unifiée	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1,66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Pression standard	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Pression atmosphérique	$p_{\mathrm{atm}} = 1,01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Zéro degrés Celsius	$0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273,15\ \mathrm{K}$
Ångstrom	$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Picomètre	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Électronvolt	$1\ \mathrm{eV} = 1,602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Parties par million	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Parties par milliard	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Parties par milliers de milliards	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3,141592653589793$
Base du logarithme naturel (nombre d'Euler)	$e = 2,718281828459045$

Équations

Loi des gaz parfaits	$PV = nRT$ où P est la pression, V est le volume, n est la quantité de matière, et T est la température absolue du gaz parfait.
Loi de Coulomb	$F = k_{\mathrm{e}} \frac{q_1 q_2}{r^2}$ où F est la force électrostatique, $k_{\mathrm{e}} (\simeq 9,0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ est la constante de Coulomb, q_1 et q_2 sont les charges, et r la distance entre les charges.
Premier principe de la thermodynamique	$\Delta U = q + w$ où ΔU est la variation d'énergie interne, q est le transfert thermique, et w est le travail.
Enthalpie H	$H = U + PV$
Entropie fondée sur le principe de Boltzmann S	$S = k_{\mathrm{B}} \ln W$ où W est le nombre de micro-états.
La variation d'entropie ΔS	$\Delta S = \frac{q_{\mathrm{rev}}}{T}$ où q_{rev} est le transfert thermique associé à la transformation réversible.
Enthalpie libre G	$G = H - TS$ $\Delta_{\mathrm{r}} G^\circ = -RT \ln K^\circ = -zFE^\circ$ où K° est la constante d'équilibre, z est le nombre d'électrons, E° est le potentiel standard d'électrode.
Quotient de réaction Q	$\Delta_{\mathrm{r}} G = \Delta_{\mathrm{r}} G^\circ + RT \ln Q$ Pour une réaction $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$, où $[\mathrm{A}]$ est la concentration A.

Transfert thermique q	$q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$ où c_{m} est la capacité thermique molaire indépendante la température.
Équation de Nernst pour les réactions d'oxydo-réduction	$E = E^{\circ} + \dfrac{RT}{zF} \ln \dfrac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$ où C_{ox} est la concentration de l'oxydant, C_{red} est la concentration du réducteur.
Équation d'Arrhenius	$k = A \exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$ où k est la constante de vitesse, A est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation. $\exp(x) = e^x$
Loi de Beer-Lambert	$A = \varepsilon l c$ où A est l'absorbance, ε est le coefficient d'absorption molaire, l est la longueur du chemin optique, c est la concentration de la solution.
Équation d'Henderson–Hasselbalch	Pour l'équilibre $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$ de constante d'équilibre K_{a} $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\dfrac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Énergie d'un photon	$E = h\nu = h\dfrac{c}{\lambda}$ où ν est la fréquence, λ est la longueur d'onde de la lumière.
Somme d'une série géométrique	Lorsque $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \dfrac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Approximations qui peuvent servir à la résolution des problèmes	Lorsque $x \ll 1$, $\dfrac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

Classification périodique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]

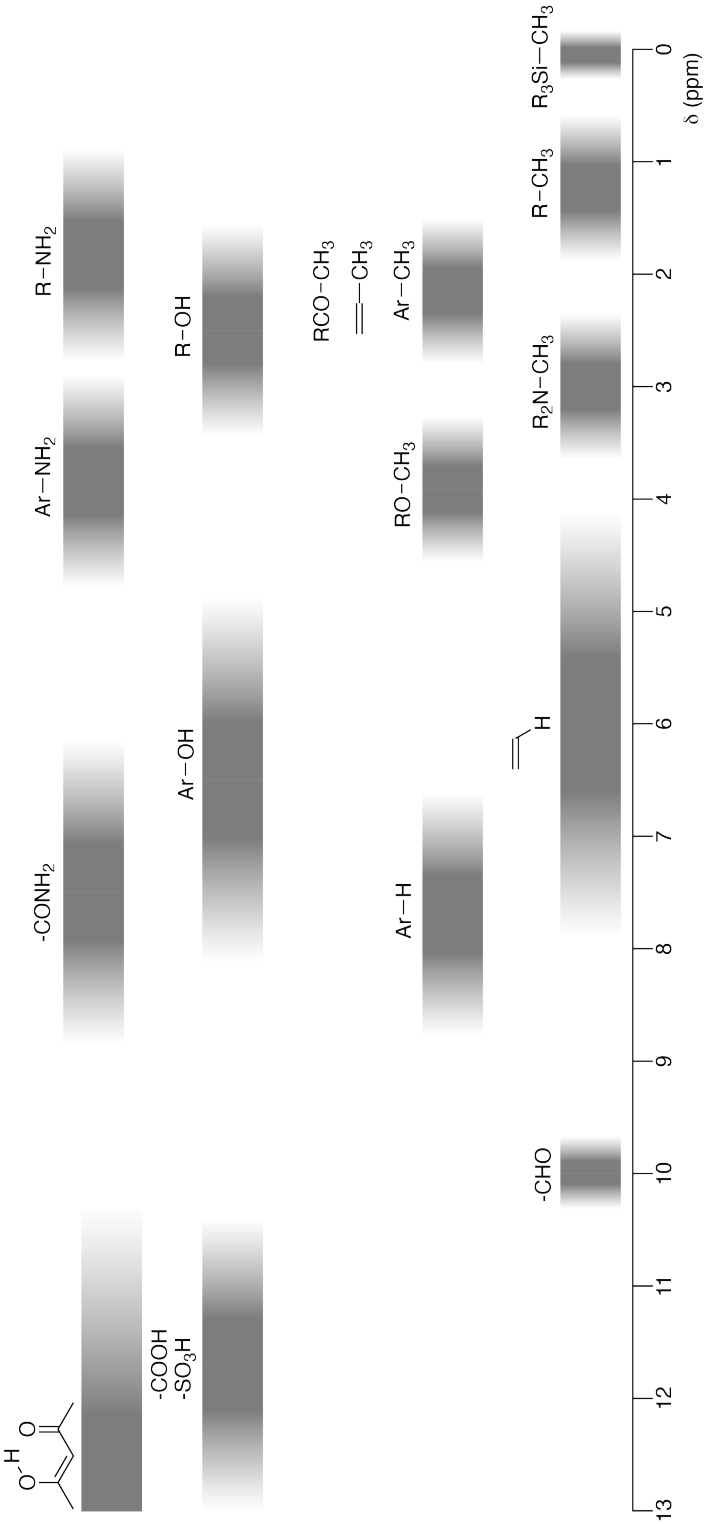
Key: 113 Nh Nihonium [278] — atomic number / Symbol / name / atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

57-71 La-Lu Lanthanoids	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967
89-103 Ac-Lr Actinoids	89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]

G0-7

French (France)

Déplacements chimiques en RMN ^{1}H



$\Delta\delta$ pour la substitution d'un groupement alkyle : *env.* +0.4 ppm

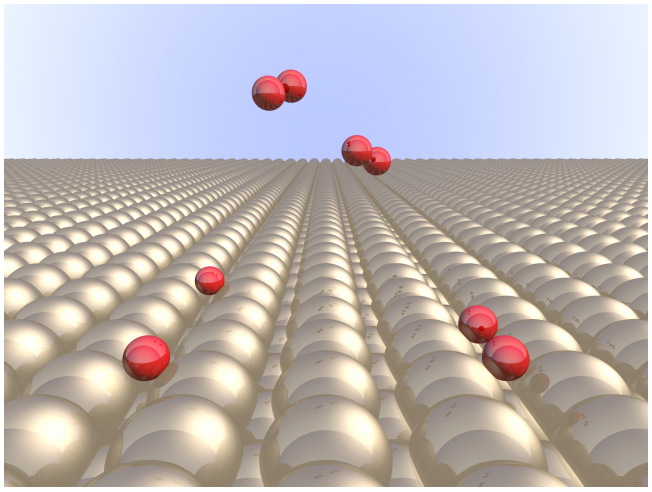
FRA-3 C-1 C
Alexandre Bloquel

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Hydrogène à la surface d'un métal

11 % du total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Barème	6	4	5	3	3	3	**24**
Points							



L'hydrogène est envisagé comme future source d'énergie qui ne dépend pas des combustibles fossiles. Nous examinerons ici le processus de stockage de l'hydrogène dans un métal, en lien avec les problématiques de transport et de stockage de l'hydrogène.

Partie A

L'hydrogène étant absorbé à l'intérieur d'un métal via sa surface, considérons d'abord le processus d'adsorption de l'hydrogène à la surface du métal, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, où les états gazeux et adsorbé de l'hydrogène sont représentés respectivement par (g) et (ad). Les molécules de dihydrogène (H_2) qui atteignent la surface du métal (M) se dissocient à la surface et sont adsorbées sous forme d'atomes de H (Fig. 1). Ici, l'énergie potentielle de H_2 est représentée en fonction de deux variables : la distance interatomique d et la hauteur z par rapport à la surface métallique. On suppose que l'axe H-H est parallèle à la surface et que le centre de gravité de l'ensemble des deux atomes se trouve toujours sur la ligne pointillée verticale de la Fig. 1. La Fig. 2 représente la carte des niveaux d'énergie potentielle pour la dissociation à l'approche de la surface. Les valeurs numériques représentent l'énergie potentielle en kJ par mole de H_2. L'espacement entre les lignes pleines est de 20 kJ mol^{-1}, l'espacement entre les lignes pointillées est de 100 kJ mol^{-1}, et l'espacement entre les lignes pleines et pointillées est de 80 kJ mol^{-1}. On néglige l'énergie de vibration de point zéro.

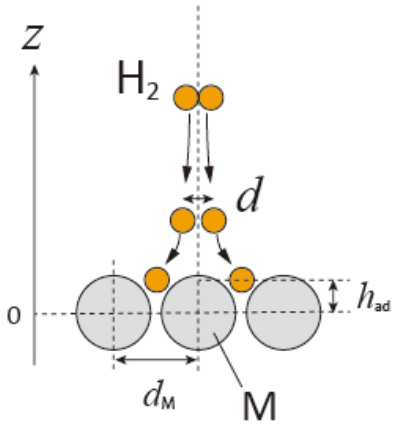


Fig.1 Définition des variables. Le schéma n'est pas à l'échelle.

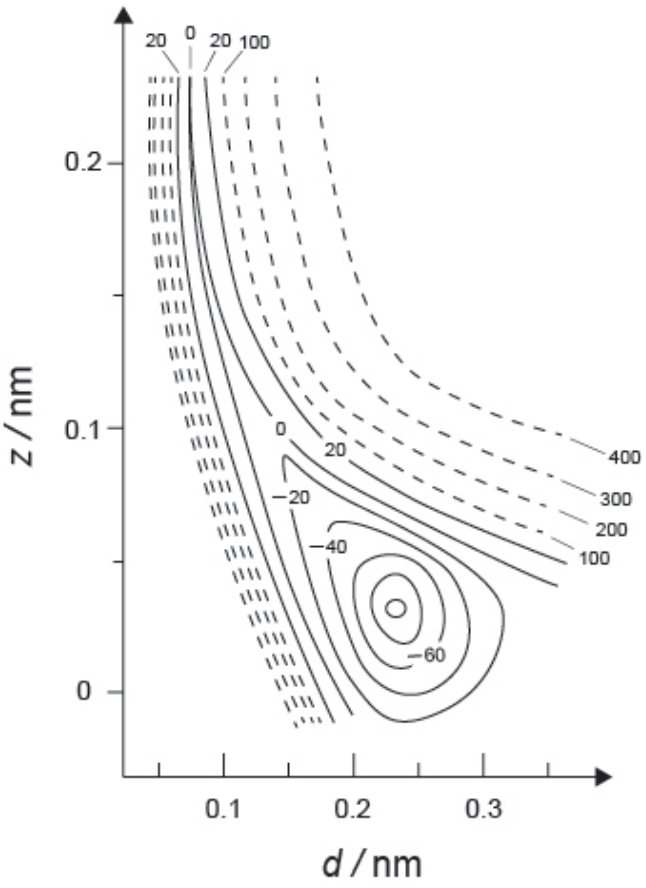


Fig.2

A.1 Pour chacune des grandeurs suivantes (i)–(iii), **choisir** la valeur la plus proche parmi les propositions A–G. 6pt

(i) La distance interatomique dans une molécule de H_2 gazeuse
(ii) La distance interatomique entre les atomes de métal (d_M dans la Fig. 1)
(iii) La distance entre la surface et les atomes de H adsorbés (h_{ad} dans la Fig. 1)

A. 0,03 nm	B. 0,07 nm	C. 0,11 nm	D. 0,15 nm
E. 0,19 nm	F. 0,23 nm	G. 0,27 nm	

A.2 Pour chacune des grandeurs suivantes (i)–(ii), **choisir** la valeur la plus proche parmi les propositions A–H. 4pt

(i) l'énergie nécessaire à la dissociation de H_2 gazeux en H gazeux
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) l'énergie libérée lors de l'adsorption d'une molécule gazeuse de H_2
[$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

Partie B

Les atomes d'hydrogène adsorbés sont alors soit absorbés à l'intérieur du métal, soit recombinés et désorbés vers la phase gazeuse, comme le montrent les réactions (1a) et (1b). H(ab) représente un atome d'hydrogène absorbé dans le métal.

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

Les vitesses de réaction par site de surface pour l'adsorption, la désorption et l'absorption sont respectivement $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ et $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$. Elles peuvent s'écrire :

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

où $k_1\ [\mathrm{s}^{-1}\ \mathrm{Pa}^{-1}], k_2\ [\mathrm{s}^{-1}]$ et $k_3\ [\mathrm{s}^{-1}]$ sont les constantes de vitesse de réaction et $P_{\mathrm{H_2}}$ est la pression en $\mathrm{H_2}$.

θ ($0 \leq \theta \leq 1$) est la fraction des sites disponibles à la surface occupés par des atomes de H. On suppose que l'adsorption et la désorption sont rapides par rapport à l'absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$), et que θ reste constant.

B.1 r_3 peut s'écrire : 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

Déterminer l'expression de C en fonction de k_1 et k_2.

Q1-5

French (France)

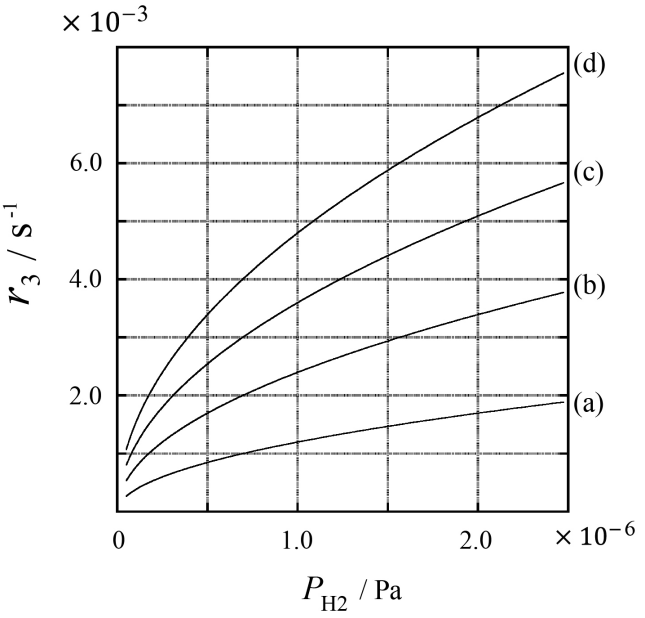
Un échantillon métallique de surface $S = 1,0 \times 10^{-3}\,\mathrm{m}^2$ est placé dans une enceinte (1 L = $1,0 \times 10^{-3}$ m^3) sous H_2 ($P_{H_2} = 1,0 \times 10^2$ Pa).

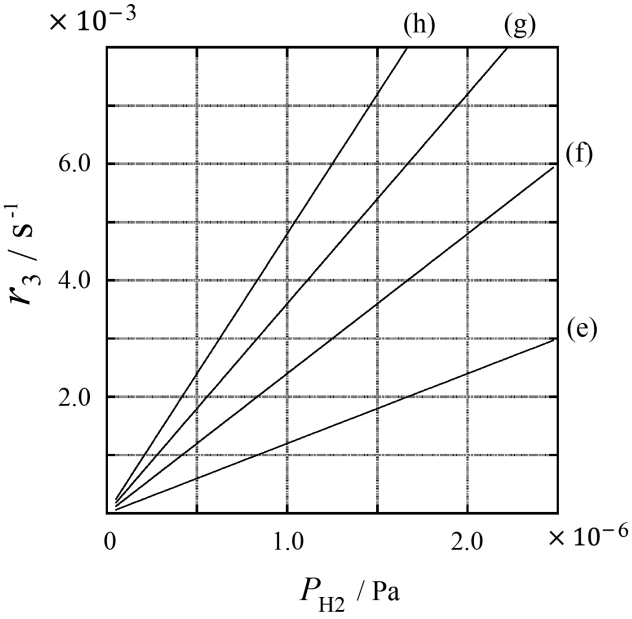
La densité surfacique des sites d'adsorption d'atomes d'hydrogène vaut $N = 1,3 \times 10^{18}\,\mathrm{m}^{-2}$ et la température de surface est maintenue à $T = 400$ K. Au cours de la réaction (1), P_{H_2} diminue à une vitesse constante de $v = 4,0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. On considère que H_2 est un gaz parfait et que le volume de l'échantillon métallique est négligeable.

B.2 **Calculer** la quantité en moles d'atomes de H absorbés par unité de surface par unité de temps, A [mol s^{-1} m^{-2}]. 3pt

B.3 À $T = 400$ K, C vaut $1,0 \times 10^2$ Pa^{-1}. **Calculer** la valeur de k_3 à 400 K. Si vous n'avez pas répondu à la question **B.2**, utilisez $A = 3,6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}. 3pt

B.4 À une température T différente, on donne $C = 2,5 \times 10^3$ Pa^{-1} et $k_3 = 4,8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Pour la représentation de r_3 en fonction de P_{H_2} à cette température, **sélectionner** la courbe correcte parmi les propositions (a)–(h). 3pt





Hydrogène à la surface d’un métal

Partie A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Partie B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ $\mathrm{mol\ s^{-1}\ m^{-2}}$

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

FRA-3 C-2 C-1

FRA-3 C-2 C
Alexandre Bloquel

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Capsule temporelle d'isotopes

11 % du total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	**Total**
Barème	8	8	10	9	**35**
Points					



Les entités moléculaires qui ne diffèrent que par leur composition isotopique, comme CH_4et CH_3D, sont appelées isotopologues. On considère que les isotopologues ont les mêmes caractéristiques chimiques. En réalité, il existe une légère différence.

Toutes les substances présentées dans ce Problème sont supposées en phase gazeuse.

On considère l'équilibre suivant :

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[{}^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[{}^{12}C^{16}O_2][{}^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

L'entropie, S , augmente avec le nombre d'états microscopiques possibles d'un système, W :

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

$W = 1$ pour $^{12}C^{16}O_2$ et $^{12}C^{18}O_2$. En revanche, $W = 2$ pour une molécule de $^{12}C^{16}O^{18}O$ car les atomes d'oxygène sont discernables dans cette molécule. Comme le membre de droite de l'équilibre représenté dans l'éq. 1 comporte deux molécules de $^{12}C^{16}O^{18}O$, on a : $W = 2^2 = 4$.

A.1 L'enthalpie de réaction, $\Delta_r H°$, de l'éq. 3 est positive quelle que soit la température. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \quad (3)$$

Calculer les constantes d'équilibre, $K°$, pour l'éq. 3 à très basse température (quand $T \to 0$) et à très haute température (quand $T \to +\infty$). On suppose que la réaction reste inchangée à ces températures et que $\Delta_r H°$ tend vers une valeur constante à haute température.

Le $\Delta_r H°$ du processus suivant peut être expliqué par les vibrations moléculaires.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \quad (4)$$

À T= 0 K, l'énergie vibrationnelle d'une molécule diatomique dont la fréquence de vibration est ν[s^{-1}] s'exprime :

$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Où k est la constante de force et μ la masse réduite, qui s'exprime en fonction de la masse des deux atomes de la molécule diatomique, m_1 et m_2, selon :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 Le nombre d'onde associé à la vibration de H_2 vaut 4161,0 cm^{-1}. **Calculer** $\Delta_r H$ pour l'équation suivante à T = 0 K en J mol^{-1}. 8pt

$$2HD \to H_2 + D_2 \quad (8)$$

On suppose que :
- seule l'énergie vibrationnelle contribue à $\Delta_r H$.
- les valeurs de k pour H_2, HD et D_2 sont identiques.
- la masse de H vaut 1 Da et la masse de D vaut 2 Da.

Les fractions molaires en H_2, HD et D_2 dépendent de la température dans un système en équilibre. Ici, Δ_{D_2} est défini à partir de la variation de la fraction molaire en D_2.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

Ici, R_{D_2} représente $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ dans l'échantillon et $R^*_{D_2}$ représente $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ quand $T \to +\infty$. À noter : la distribution des isotopes devient statistique quand $T \to +\infty$.

A.3	À l'aide de l'abondance naturelle de D, **<u>calculer</u>** Δ_{D_2} lorsque l'échange isotopique est à l'équilibre à la température à laquelle K° de l'éq. 4 vaut 0,300. On suppose que les abondances naturelles de D et de H valent respectivement $1,5576 \times 10^{-4}$ et $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$.	10pt

En général, la fraction molaire de l'isotopologue doublement substitué, qui contient deux atomes d'isotopes lourds par molécule, augmente quand la température diminue. On considère la fraction molaire des molécules de CO_2 de masse molaire 44 et 47, notées $CO_2[44]$ et $CO_2[47]$ ci-dessous. La grandeur Δ_{47} est définie comme :

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \tag{10}$$

R_{47} représente $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ dans l'échantillon et R_{47}^* représente $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ quand $T \to +\infty$. Les abondances naturelles des atomes de carbone et d'oxygène sont indiquées ci-dessous; on ne considèrera que les isotopes cités ici.

	^{12}C	^{13}C
abondance naturelle	0,988888	0,011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
abondance naturelle	0,997621	0,0003790	0,0020000

Δ_{47} dépend de la température selon la relation ci-dessous, où T est la température absolue en K :

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \tag{11}$$

A.4 Le R_{47} de plancton fossile prélevé dans les fonds marins de l'Antarctique vaut $4,50865 \times 10^{-5}$. **Déterminer** la température à l'aide de cette valeur de R_{47}. Cette température peut-être interprétée comme la température de l'air à l'époque où le plancton vivait. On ne considèrera que l'isotopologue le plus abondant $CO_2[47]$ pour ce calcul. 9pt

Capsule temporelle d'isotopes

A.1 (8 pt)

$T \to 0 : K^\circ =$ _____ , $T \to +\infty : K^\circ =$ _____

A.2 (8 pt)

$\Delta rH =$ _____ J mol^{-1}

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

FRA-3 C-3 C
Alexandre Bloquel

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Loi de Beer-Lambert

8 % du total				
Question	A.1	B.1	B.2	**Total**
Barème	10	6	6	**22**
Points				

Dans ce problème, on néglige l'absorption de la cellule et du solvant. Les températures de toutes les solutions et de tous les gaz sont maintenues constantes à 25 °C.

Partie A

On prépare une solution aqueuse **X** à partir de HA et NaA. Les concentrations $[A^-]$, $[HA]$ et $[H^+]$ dans la solution **X** sont respectivement : $1,00 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} ; $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} et $1,00 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}. Elles sont reliées par l'équilibre acide-base suivant :

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

Dans la partie A, la longueur du chemin optique est l. On considère la masse volumique constante au cours de la dilution. On suppose qu'aucune autre réaction chimique que l'éq. 1 ne se produit.

A.1 La solution **X** présente une absorbance A_1 à la longueur d'onde λ_1. Ensuite, la solution **X** est diluée deux fois (volume double du volume initial) à l'aide d'acide chlorhydrique de pH = 2,500. Après la dilution, l'absorbance vaut toujours A_1 à λ_1. 10pt

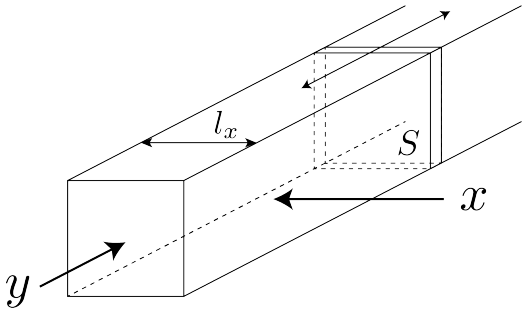
Déterminer le rapport $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, où ε_{HA} et ε_{A^-} représentent respectivement les coefficients d'absorption molaires de HA et de A^-, à λ_1.

Partie B

Considérons l'équilibre suivant en phase gaz :

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

Un gaz pur **D** est introduit à une pression P dans un récipient parallélépipédique possèdant une paroi mobile transparente de section transversale S (voir la figure ci-dessous). L'équilibre s'établit à la pression totale P constante. L'absorbance du gaz est $A = \varepsilon(n/V)l$, où ε, n, V et l sont respectivement : le coefficient d'absorption molaire, la quantité de gaz en moles, le volume du gaz et la longueur du chemin optique. On considère que tous les composants du mélange gazeux se comportent comme des gaz parfaits.



Utiliser les notations suivantes si nécessaire :

	État initial		À l'équilibre	
	D	M	D	M
Pression partielle	P	0	p_D	p_M
Quantité de matière (mol)	n_0	0	n_D	n_M
Volume	V_0		V	

B.1 L'absorbance du gaz à λ_{B1} mesurée dans la direction x ($l = l_x$) vaut A_{B1} à la fois à l'état initial et une fois l'équilibre atteint. **Déterminer** le rapport $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ à λ_{B1}, où ε_D et ε_M représentent respectivement les coefficients d'absorption molaire de D et de M. 6pt

B.2 L'absorbance du gaz mesurée à λ_{B2} dans la direction y vaut A_{B2} à la fois à l'état initial ($l = l_{y0}$) et une fois l'équilibre atteint ($l = l_y$). **Déterminer** le rapport $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ à λ_{B2}. 6pt

Loi de Beer-Lambert

Partie A

A.1 (10 pt)

(suite page suivante)

A.1 (cont.)

$\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-} =$ _____

Partie B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

FRA-3 C-4 C
Alexandre Bloquel

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

L'oxydo-réduction du zinc

11 % du total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Total**
Barème	6	5	4	3	5	9	**32**
Points							



Le zinc est utilisé depuis longtemps dans des alliages tels que le laiton et l'acier. Le zinc contenu dans les effluents industriels est extrait par précipitation pour dépolluer l'eau. Les précipités obtenus sont ensuite réduits pour recycler le zinc métallique.

Partie A

Les équilibres de dissolution de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2(s)$ à 25 °C et les constantes d'équilibres correspondantes sont fournies dans les eq. 1-4.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

L'expression de la solubilité du zinc, S (c'est-à-dire la concentration du zinc dans une solution aqueuse saturée) est présentée en eq. 5.

$$S = [\mathrm{Zn^{2+}(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}] \tag{5}$$

A.1	En considérant les équilibres des eq. 1-4 établis, **calculer** dans quelle gamme de pH l'espèce $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ est prédominante parmi $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ et $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$.	6pt

A.2	On prépare une solution saturée de $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ à pH = 7,00 puis on la filtre. On ajoute NaOH au filtrat pour ajuster le pH à 12,00. **Calculer** le pourcentage molaire du zinc qui précipite lors de l'augmentation du pH de 7,00 à 12,00. On néglige les variations de volume et de température.	5pt

Partie B

L'hydroxyde de zinc ainsi récupéré est ensuite chauffé pour obtenir de l'oxyde de zinc selon l'équation :

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l)} \tag{6}$$

Puis, l'oxyde de zinc est réduit par réaction avec le dihydrogène :

$$\mathrm{ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g)} \tag{7}$$

B.1	Pour que la réaction (7) soit favorable sous une pression en dihydrogène maintenue constante à 1 bar, il est nécessaire de diminuer la pression partielle en eau formée. **Calculer** la valeur maximale que peut atteindre la pression partielle en eau pour que la réaction (7) demeure favorable à 300 °C. Les enthalpies libres de formation de l'oxyde de zinc et de l'eau gaz à 300°C et sous 1 bar sont respectivement : $\Delta_r G^\circ_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,90 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ $\Delta_r G^\circ_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,20 \times 10^2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	4pt

Le zinc métallique est utilisé comme électrode négative (anode) dans des batteries métal-air. L'électrode est composée de Zn et de ZnO. Ces batteries produisent de l'électricité grâce à la réaction d'oxydo-réduction ci-dessous caractérisée par la force électromotrice (f.e.m.), notée E° et donnée à 25 °C et sous 1 bar.

$$\mathrm{Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)} \qquad E^\circ = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

B.2 Une batterie zinc-air est déchargée à 20 mA pendant 24 heures. **Calculer** la variation de masse de l'électrode négative (anode) de cette batterie. 3pt



Mont Fuji

B.3 On s'intéresse à la variation de la f.e.m. d'une batterie zinc-air en fonction des conditions extérieures. **Calculer** la f.e.m. au sommet du Mont Fuji pour une température de -38 °C et à une altitude de 3776 m. La pression atmosphérique peut être calculée à l'aide de l'équation : 5pt

$$P\,[\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \qquad (9)$$

où h est l'altitude en m et T la température en °C. La fraction molaire de dioxygène dans l'atmosphère est de 21 %. L'enthalpie libre de la réaction (8) est : $\Delta_r G^\circ{}_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3,26 \times 10^2$ kJ mol^{-1} à $-$ 38 °C et sous 1 bar.

B.4 **Calculer** l'enthalpie libre de la réaction (6) à 25 °C. Les valeurs des potentiels standard, $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ associés respectivement aux équations (10) et (11), sous 1 bar, sont données ci-dessous. 9pt

$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \qquad E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.77\,\text{V} \qquad (10)$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\,\text{V} \qquad (11)$$

L’oxydo-réduction du zinc

Partie A

A.1 (6 pt)

< pH <

A.2 (5 pt)

_____ %

Partie B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O} =$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

V

B.4 (9 pt)

$\Delta_r G^\circ =$ _____ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

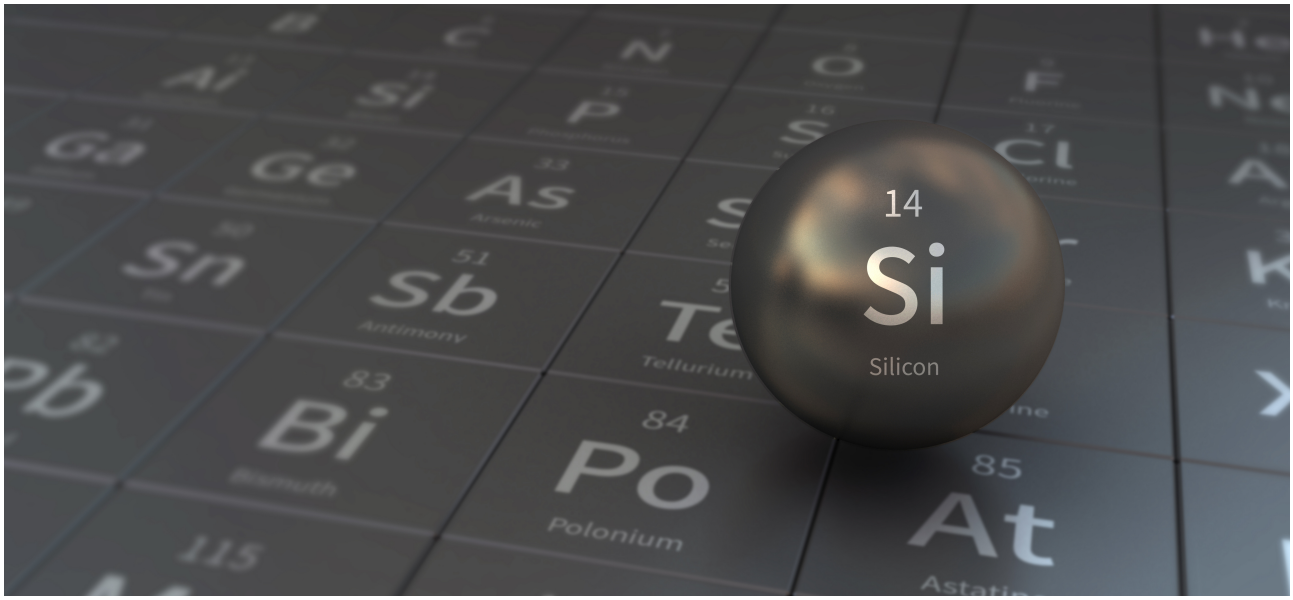
FRA-3 C-5 C
Alexandre Bloquel

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mystérieux silicium

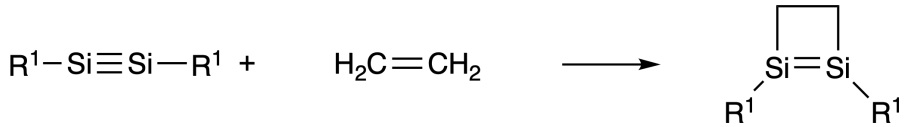
12 % du total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Barème	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Points								



Bien que le silicium soit, comme le carbone, un élément du groupe 14, leurs propriétés diffèrent considérablement.

Partie A

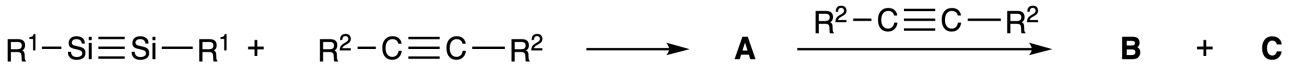
Contrairement à la triple liaison carbone-carbone, la triple liaison silicium-silicium dans un composé tel que $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R : substituant organique) est extrêmement réactive. Par exemple, le produit de sa réaction avec l'éthène présente un cycle à quatre atomes.



Lorsque $R^1–Si \equiv Si–R^1$ réagit avec un alcyne ($R^2–C \equiv C–R^2$), le cycle à quatre atomes **A** est obtenu comme intermédiaire initial. Une réaction supplémentaire d'une autre molécule de $R^2–C \equiv C–R^2$ avec **A** donne les isomères **B** et **C**, qui ont tous deux des structures conjuguées cycliques de type benzène, appelées "disilabenzènes", qui contiennent un cycle à six atomes et peuvent être écrits sous la forme $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

Q5-2

French (France)



Les données de l'analyse par RMN ^{13}C correspondant au squelette cyclique à six atomes Si_2C_4 montrent deux signaux pour **B** et un signal pour **C**.

A.1 **Dessiner** une structure possible pour chacune des molécules **A**, **B** et **C** en utilisant R^1, R^2, Si et C. 9pt

A.2 **Calculer** l'énergie de stabilisation aromatique (ESA) pour le benzène et pour le composé **C** (dans le cas où $R^1 = R^2 = H$) comptée positivement, en utilisant les enthalpies de réaction de quelques réactions d'hydrogénation de systèmes insaturés fournies ci-dessous (notées ΔH, fig.1). 7pt

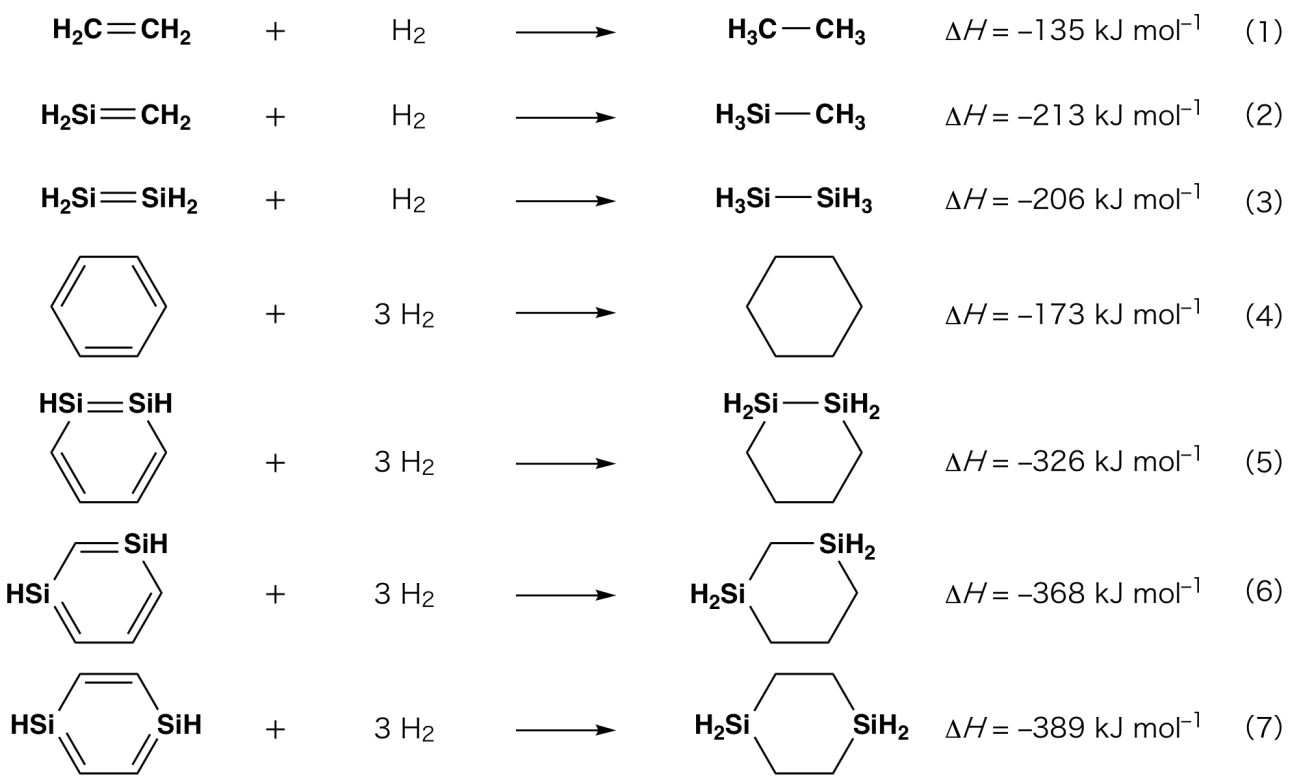


Fig. 1

Lorsqu'on chauffe une solution du composé **C** dans le xylène, il se produit une réaction d'isomérisation qui à l'équilibre conduit à un mélange des composés **D** et **E**. Le rapport molaire **D**/**E** vaut 1/40,0 à 50,0 ˚C et 1/20,0 à 120,0 ˚C.

A.3	**Calculer** $\Delta_r H$ (considéré indépendant de la température) pour la transformation de **D** en **E**.	6pt

L'isomérisation de **C** en **D** et en **E** met en jeu la transformation de liaisons π en liaisons σ sans aucune rupture de liaison σ. L'analyse RMN ^{13}C des squelettes Si_2C_4 met en évidence un signal pour **D** et deux signaux **E**. Le squelette de **D** ne contient pas de cycle à trois atomes, tandis que **E** en a deux qui partagent un côté.

A.4	**Dessiner** les structures de **D** et **E** en utilisant R^1, R^2, Si et C.	10pt

Partie B

Le silicium est capable de former des composés hautement coordinés (> quatre substituants) avec des éléments électronégatifs tels que le fluor. Tout comme les fluorures liés à un métal, les fluorures de silicium hautement coordinés peuvent servir de réactifs de fluoration. La réaction de fluoration de CCl_4 à l'aide de Na_2SiF_6 est réalisée comme suit.

- **Préparation d'une solution étalon de Na_2SiF_6** :

· Préparation

Solution aqueuse **F** : 0,855 g de Na_2SiF_6 (188,053 g mol^{-1}) dissous dans l'eau (volume total = 200 mL).

Solution aqueuse **G** : 6,86 g de $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 g mol^{-1}) dissous dans l'eau (volume total = 200 mL).

· Mode opératoire

On titre par précipitation 50,00 mL de la solution **F** en ajoutant goutte à goutte la solution **G** en présence de l'indicateur xylénol orange, qui se coordine aux ions Ce^{3+}. Après avoir ajouté 18,8 mL de la solution **G**, la couleur de la solution change du jaune au magenta. Le précipité formé est un composé binaire qui contient Ce^{3+} et le seul composé silylé obtenu est $Si(OH)_4$.

B.1	**Écrire** l'équation ajustée de la réaction entre Na_2SiF_6 et $Ce_2(SO_4)_3$.	5pt

- **Réaction de CCl_4 avec Na_2SiF_6 :**

(Les pertes de substances, par exemple par évaporation, sont négligeables au cours des opérations suivantes.)

Na_2SiF_6(x [g]) est introduit dans CCl_4 (500,0 g) et chauffé à 300˚C dans un récipient étanche résistant à la pression. L'excès de Na_2SiF_6 ainsi que le NaCl généré sont éliminés par filtration. Le filtrat est dilué jusqu'à un volume total de 1,00 L avec du CCl_4 (solution **H**). Les spectres RMN ^{29}Si et ^{19}F de la solution **H** montrent que SiF_4 est le seul composé silylé. Sur le spectre RMN ^{19}F, en plus de ceux de SiF_4, des signaux correspondant à $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl et CF_4 sont observés (cf. Tableau 1). Les rapports d'intégration dans le spectre RMN ^{19}F sont proportionnels au nombre de noyaux de fluor.

Tableau 1

Données RMN ^{19}F	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Rapport d'intégration	45,0	65,0	18,0	2,0

SiF_4 s'hydrolyse en H_2SiF_6 selon l'éq. 8 suivante :

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \qquad (8)$$

La solution **H** (10 mL) est versée dans un excès d'eau, entraînant l'hydrolyse complète de SiF_4. Après séparation, le H_2SiF_6 généré par l'hydrolyse dans la solution aqueuse est neutralisé et complètement converti en Na_2SiF_6 (solution aqueuse **J**).

Le précipité de Na_2SiF_6 n'ayant pas réagi et de NaCl, éliminé par filtration dans l'étape initiale (souligné), est complètement dissous dans l'eau pour donner une solution aqueuse (solution **K**; 10,0 L).

On réalise ensuite des titrages par précipitation avec la solution **G**. Les volumes équivalents de solution **G** versée sont les suivants :

· Pour la solution **J** (quantité totale) : 61,6 mL.

· Pour 100 mL de la solution **K** : 44,4 mL.

Il faut noter ici que la présence de NaCl ou de SiO_2 n'a aucun effet sur le titrage par précipitation.

B.2	**Calculer** la masse du NaCl produit dans le récipient de réaction (information soulignée), et **calculer** la masse (x [g]) de Na_2SiF_6 utilisé comme réactif initial.	15pt

B.3	77,8 % du CCl_4 initialement introduit n'a pas réagi. **Calculer** la masse de CF_3Cl générée.	8pt

Mystérieux silicium

Partie A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : kJ mol^{-1}, **C** : kJ mol^{-1}

A.3 (6 pt)

ΔrH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Partie B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Suite à la page suivante)

B.2 (cont.)

NaCl : g ; Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

FRA-3 C-6 C
Alexandre Bloquel

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

French (France)

Chimie du solide et métaux de transition

13 % du total											
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Total**
Barème	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Points											



Volcan sur l'île de Sakurajima

Partie A

Le Japon est l'un des pays au monde possédant le plus de volcans. Quand les silicates du magma cristallisent, une partie des ions des métaux de transition (M^{n+}) du magma sont incorporés dans les silicates. Les ions M^{n+} étudiés dans ce problème sont coordinés à des ions oxydes (O^{2-}) et adoptent une géométrie tétraédrique tétracoordinée (T_d) dans le magma et une géométrie octaédrique hexacoordinée (O_h) dans les minéraux silicatés. Dans chacun des cas, les ions présentent une configuration électronique à haut spin. La constante de partage D des ions M^{n+} entre les minéraux silicatés et le magma s'écrit :

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_s}{[\mathrm{M}]_l}$$

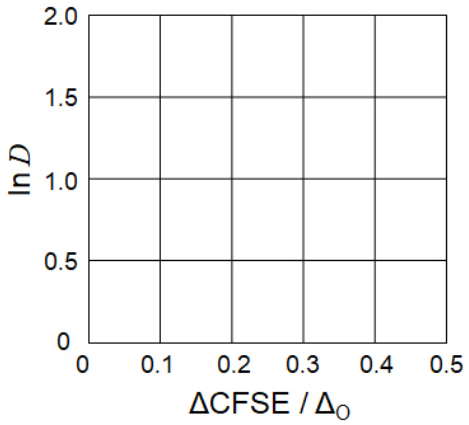
où $[M]_s$ et $[M]_l$ sont respectivement les concentrations en M^{n+} dans les minéraux silicatés et dans le magma. Le tableau ci-dessous présente en exemple les valeurs de D pour les ions Cr^{2+} et Mn^{2+}.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

On notera Δ_O l'écart énergétique entre les niveaux d'énergie des orbitales d de M^{n+} et $CFSE^O$ l'énergie de stabilisation du champ cristallin dans une géométrie O_h. De la même manière, on notera Δ_T et $CFSE^T$ leurs homologues dans une géométrie T_d.

A.1 **Calculer** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE en fonction de Δ_O pour Cr^{2+}, Mn^{2+}, et Co^{2+}. 6pt
On considèrera que $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

A.2 $\ln D$ est une fonction affine de ΔCFSE /Δ_O qu'on peut tracer dans le repère cartésien représenté ci-dessous. 3pt
En déduire la valeur de D pour Co^{2+}.



Les oxydes métalliques MO (avec M = Ca, Ti, V, Mn ou Co) cristallisent dans une structure ionique où les ions M^{n+} ont une géométrie O_h et une configuration électronique à haut spin. L'énergie réticulaire (enthalpie de réseau) de ces oxydes est principalement due aux interactions coulombiennes liées au rayon et à la charge de ces ions, ainsi qu'à certaines contributions du CFSE de M^{n+} en géométrie O_h.

A.3 **Choisir** la série adéquate des énergies réticulaires en [kJ mol^{-1}] parmi les propositions (a) à (f). 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Partie B

Un oxyde mixte **A** qui contient des ions La^{3+} et Cu^{2+} cristallise dans une maille quadratique représentée en Fig. 1. Dans l'octaèdre $[CuO_6]$, la distance Cu–O le long de l'axe *z* (l_z) est plus grande que la distance le long de l'axe *x* (l_x) et $[CuO_6]$ est déformé par rapport à la géométrie O_h. Cette déformation lève la dégénérescence des orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}).

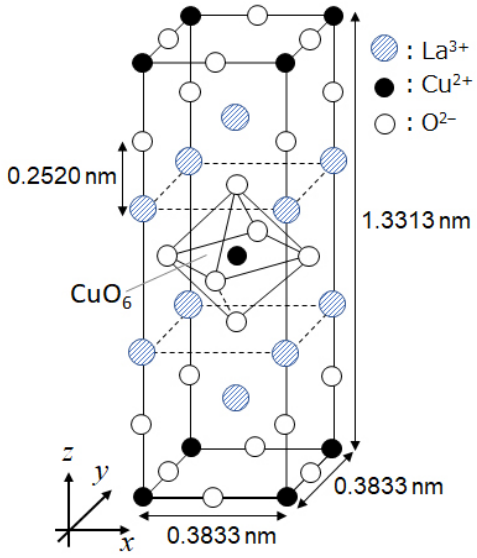


Fig. 1

A peut être synthétisé par décomposition thermique (ou pyrolyse) d'un complexe **B**, lui-même formé par mélange de chlorures métalliques en milieu ammoniacal dilué et d'une solution contenant de l'acide squarique, un diacide de formule $C_4H_2O_4$. La pyrolyse sous air sec de **B** donne lieu, en chauffant jusqu'à 200 °C, à une perte d'eau de cristallisation correspondant à 29,1 % en masse. Puis, jusqu'à 700°C, un dégagement de CO_2 provoque une seconde perte de masse. La masse totale perdue au cours de la formation de **A** à partir de **B** est de 63,6 %. On précise que seuls de l'eau et du CO_2 sont éliminés lors de la pyrolyse.

B.1	**Écrire** les formules de **A** et **B**.	6pt
B.2	**Calculer** l_x and l_z à partir de la Fig. 1.	4pt
B.3	Pour l'ion Cu^{2+} dans l'octaèdre déformé $[CuO_6]$ de **A** représenté en Fig. 1, **écrire** à droite de (i) et (ii) le nom adéquat de chaque orbitale e_g ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) après leur séparation, et **compléter** la configuration électronique dans la case en pointillés de la feuille réponse.	4pt

A est un isolant. Quand un ion La^{3+} est substitué par un ion Sr^{2+}, un trou porteur de courant est produit dans le réseau cristallin. Lorsqu'il est dopé par du Sr^{2+}, **A** devient même supraconducteur en-dessous de 38 K! Une réaction de substitution effectuée sur **A** donne lieu à la formation de $2,05 \times 10^{27}$ trous par m^3.

B.4	**Calculer** le pourcentage molaire des ions La^{3+} substitués par un ion Sr^{2+} au cours de cette réaction. On notera que les valences des ions et la structure cristalline ne sont pas modifiées lors de la réaction de substitution.	4pt

Partie C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ est formé de quatre $CH_3CO_2^-$ coordinés à deux Cu^{2+} (Fig. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ présente un haut degré de symétrie, avec deux axes qui passent par les atomes de carbone des $CH_3CO_2^-$ et un axe qui passe par les deux Cu^{2+}, ces éléments étant orientés de manière orthogonale les uns par rapport aux autres. Quand un ligand dicarboxylique est utilisé à la place de $CH_3CO_2^-$, un *complexe-cage* est formé. Le complexe-cage $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ est constitué d'un dicarboxylate plan **L1** (Fig. 2B) et d'un Cu^{2+} (Fig. 2C). L'angle θ entre les directions des liaisons de coordination, symbolisées par des flèches dans la Fig. 2B, détermine la structure du complexe-cage. θ vaut 0° dans le cas de **L1**. On notera que les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés dans la Fig. 2.

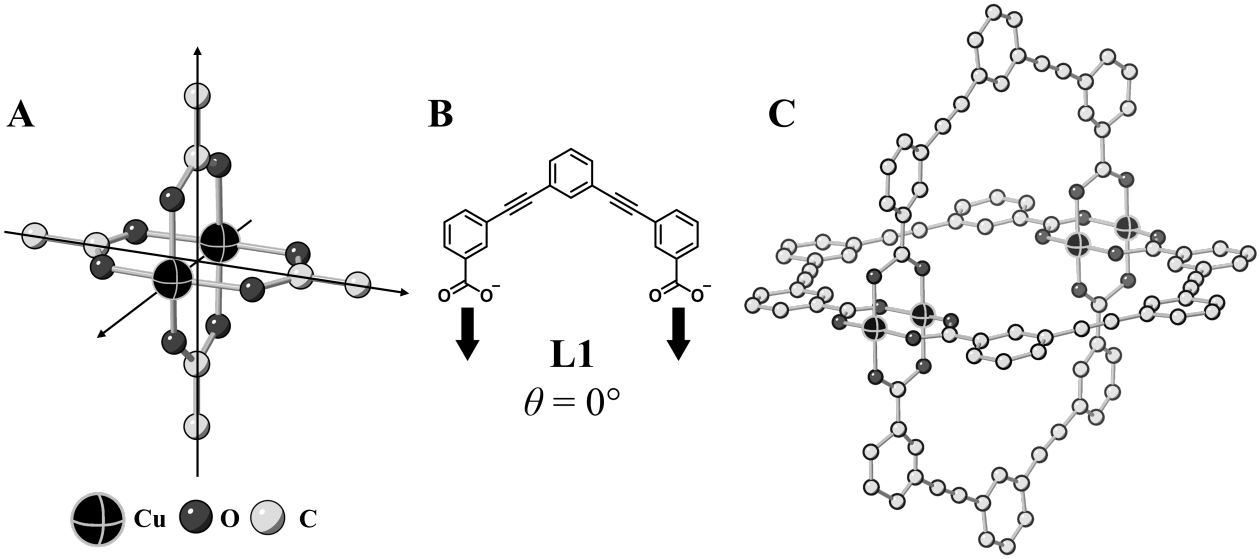
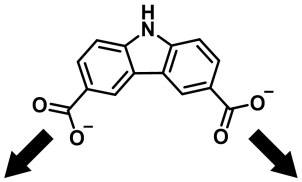


Fig. 2

Q6-5

French (France)

C.1 L'angle θ du dicarboxylate plan **L2** ci-dessous est bloqué à 90°. En notant $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ la composition de la cage formée à partir de **L2** et de Cu^{2+}, **donner** les valeurs des plus petits entiers possibles pour *n* et *m*. On considèrera que seuls les groupes CO_2^- de **L2** forment des liaisons de coordination avec les ions Cu^{2+}. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Un complexe de zinc, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, contient quatre ions Zn^{2+} tétravalents, six $CH_3CO_2^-$et un O^{2-} (Fig. 3A). Dans $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, l'ion O^{2-} est situé à l'origine et les trois axes passant par les atomes de carbone de $CH_3CO_2^-$ sont orientés orthogonalement les uns par rapport aux autres. Quand le *p*-benzènedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**, θ = 180°) est utilisé à la place de $CH_3CO_2^-$, on obtient un solide cristallin (**X**) appelé *polymère de coordination poreux* (Fig. 3C), formé des entités contenant les ions Zn^{2+} reliées les unes aux autres. **X**, de composition $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, possède une structure cristalline cubique présentant des pores nanométriques. Dans la Fig. 3D, un de ces pores est représenté par une sphère et les groupes tétraédriques d'ions Zn^{2+} sont représentés par des polyèdres gris sombre en Fig. 3C et 3D. On notera que les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés dans la Fig. 3.

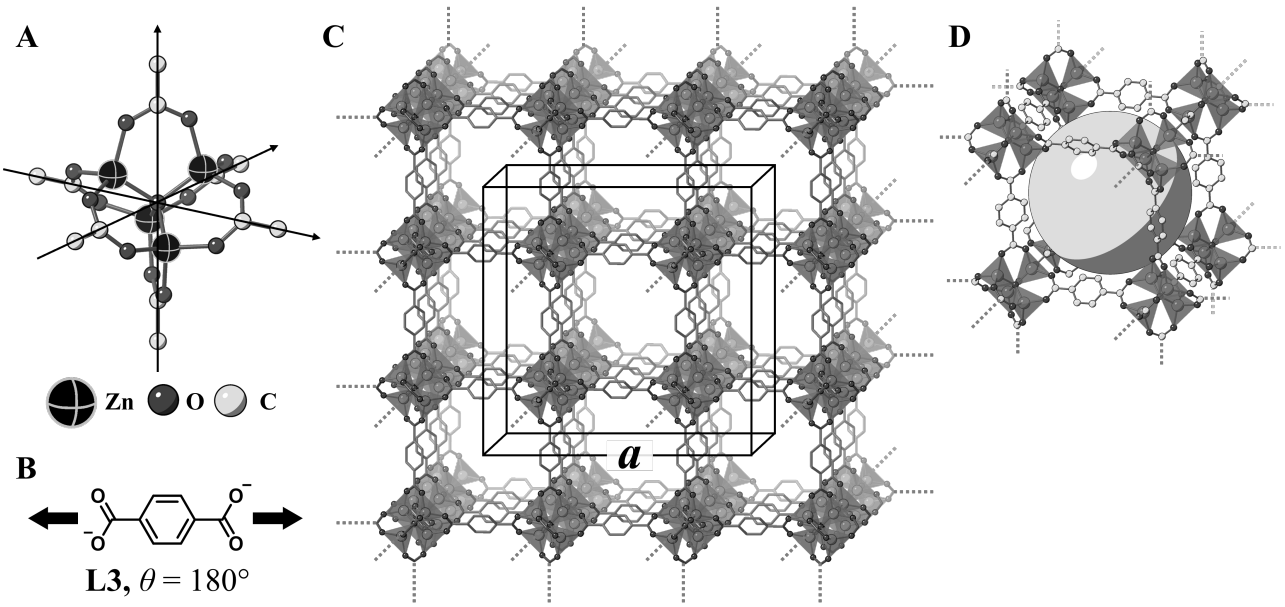


Fig. 3

C.2	**X** présente une maille cubique de côté de longueur a (Fig. 3C) et une masse volumique de 0,592 g cm^{-3}. **Calculer** a en [cm].	5pt

C.3	**X** présente un très grand nombre de pores. 1 g de **X** peut contenir $3,0 \times 10^2$ mL de CO_2 gazeux dans ses pores sous 1 bar et à 25 °C. **Calculer** le nombre moyen de molécules de CO_2 par pore.	5pt

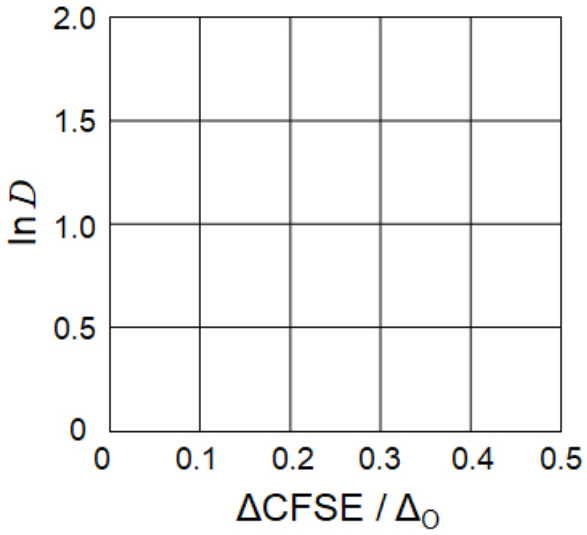
Chimie du solide et métaux de transition

Partie A

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_O, Mn^{2+} : _____ Δ_O, Co^{2+} : _____ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Partie B

B.1 (6 pt)

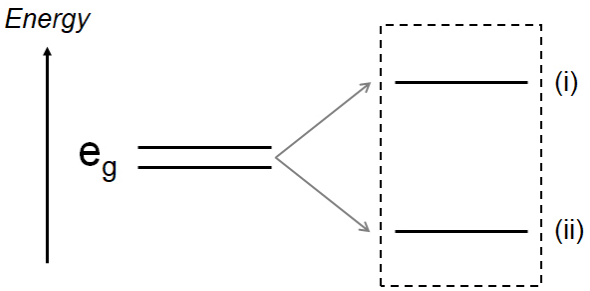
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Partie C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

FRA-3 C-7 C
Alexandre Bloquel

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Jouons avec l'aromaticité de composés non benzéniques

13 % du total					
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	**Total**
Barème	5	2	19	10	**36**
Points					

Prof. Nozoe (1902–1996) est un pionnier de la recherche dans le domaine des composés aromatiques non benzéniques qui sont aujourd'hui omniprésents en chimie organique.



Crédits Photo : Tohoku Univ.

Partie A

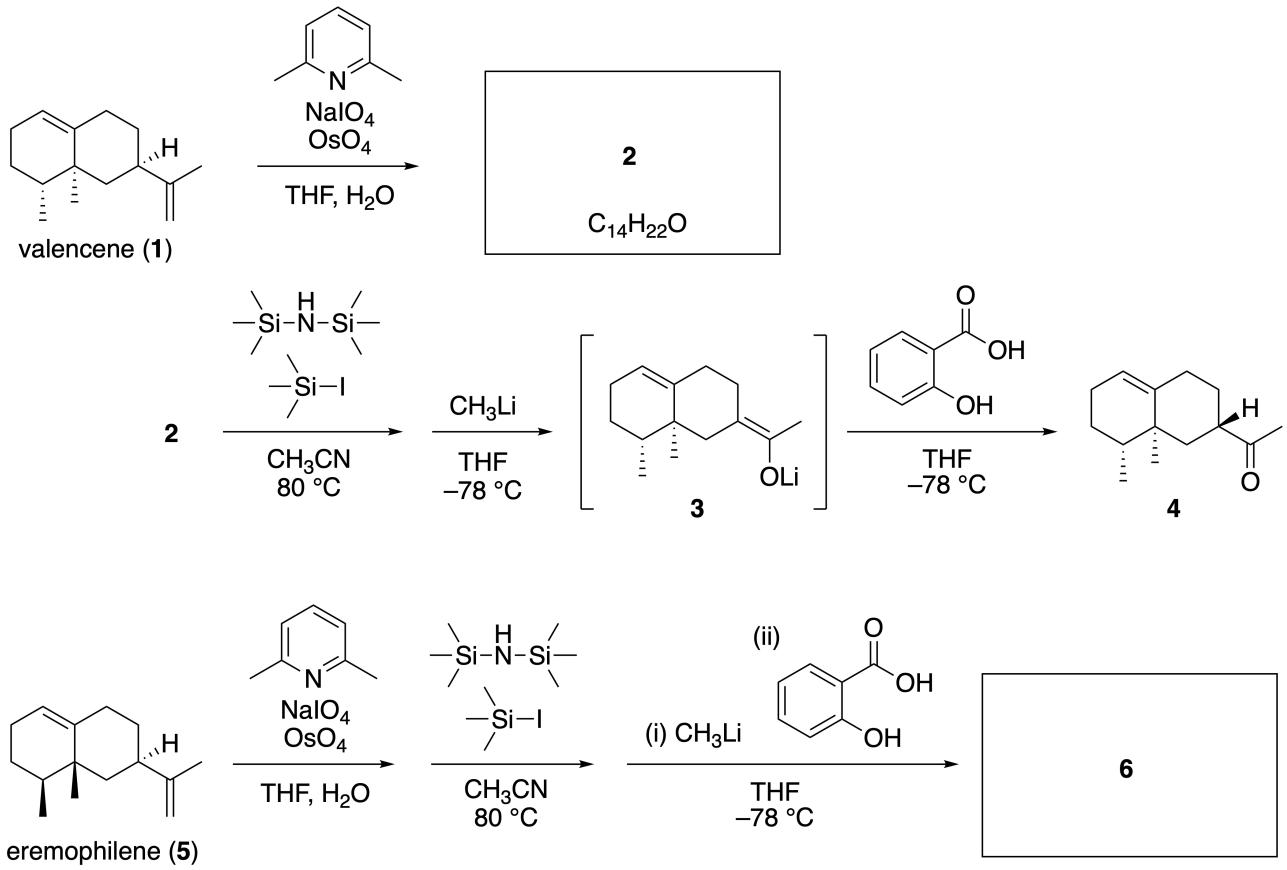
La lineariifolianone est un produit naturel de structure unique, qui a été isolé de la plante *Inula linariifolia*. À partir du valencène (**1**), une transformation en une étape donne **2**. Une transformation en trois étapes via le composé **3** donne ensuite **4**. L'érémophilène (**5**) est converti en **6** en utilisant la même transformation en quatre étapes.

Q7-2

French (France)



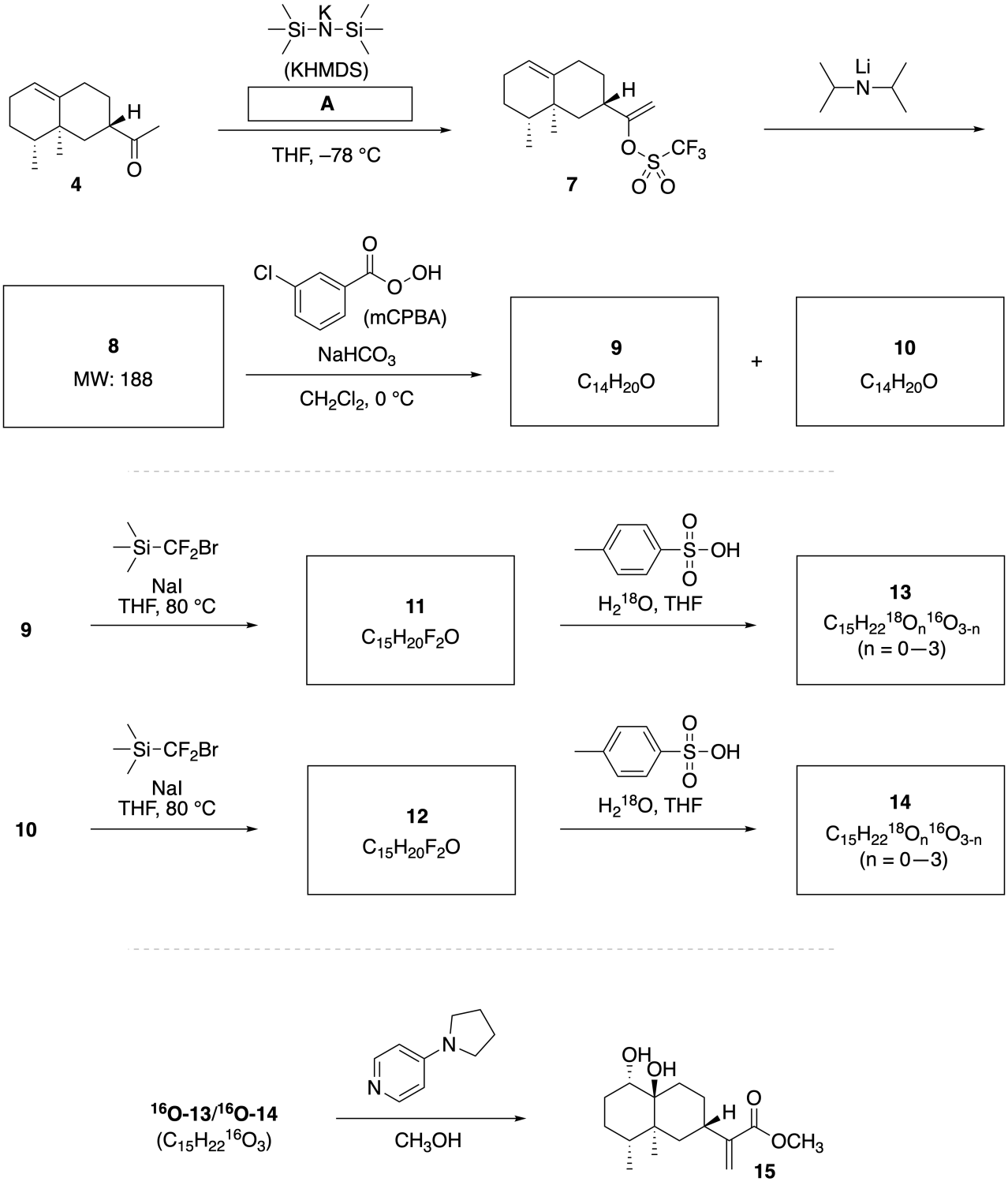
Inula linariifolia



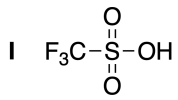
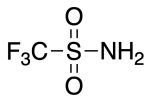
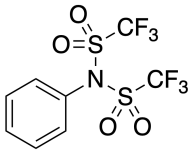
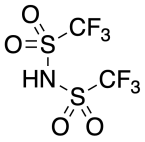
A.1 **Dessiner** les structures des composés **2** et **6**, en identifiant clairement la stéréochimie lorsque c'est nécessaire. 5pt

La cétone **4** est ensuite convertie en ester **15**. Le composé **8** (masse molaire MW : 188) conserve tous les centres stéréogènes de **7**. Les composés **9** et **10** ont cinq centres stéréogènes et aucune double liaison

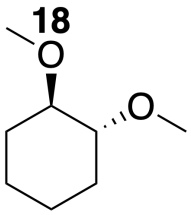
carbone-carbone. On utilise $H_2{}^{18}O$ au lieu de $H_2{}^{16}O$ pour synthétiser les linéariifolianones **13** and **14** marquées au ^{18}O, à partir de **11** et **12** respectivement. Les composés **13** et **14** sont deux isotopomères marqués au ^{18}O. Si l'on ignore le marquage isotopique, les deux composés **13** et **14** donnent le même produit **15** avec une stéréochimie identique.



A.2 **Choisir** la structure appropriée pour **A**. 2pt

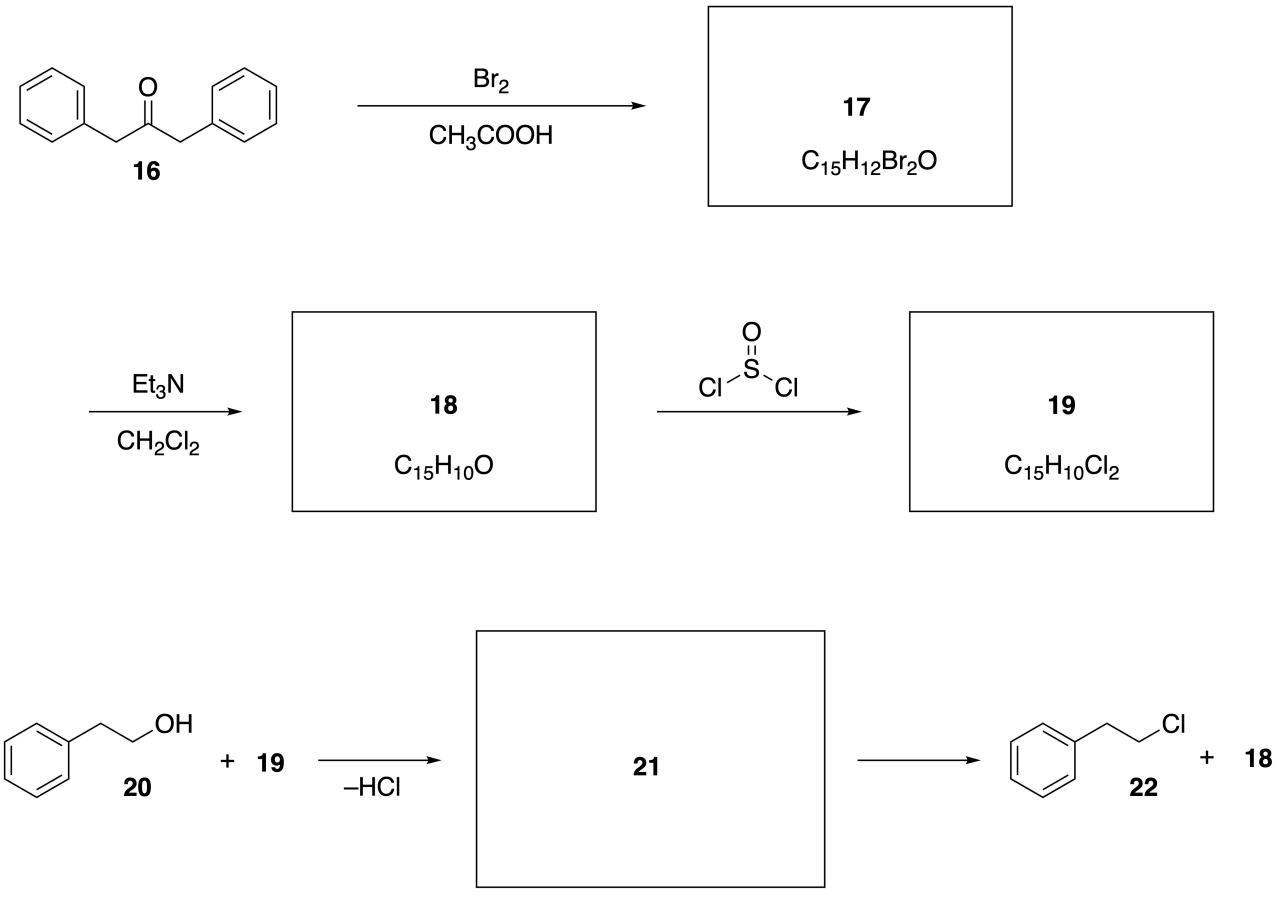
I  **II**  **III**  **IV** 

A.3 **Dessiner** les structures des composés **8** à **14** en identifiant clairement la stéréochimie lorsque c'est nécessaire. **Indiquer** également pour **13** et **14** les atomes ^{18}O introduits, comme illustré dans l'exemple ci-dessous. 19pt



Partie B

Le composé **19** est synthétisé comme indiqué ci-dessous. Une illustration de l'aromaticité non benzénique est l'utilisation de **19** comme activateur pour les alcools. **20** est converti en **22** via la paire d'ions intermédiaire **21**. Bien que la formation de **21** soit observée par RMN, **21** se décompose progressivement pour donner **1** et **22**.



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	**Dessiner** la structure des composés **17** à **19** et **21**. Il n'est pas nécessaire d'identifier la stéréochimie.	10pt

Jouons avec l’aromaticité de composés non benzéniques

Partie A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Partie B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)	**18** (2 pt)
19 (3 pt)	**21** (3 pt)

FRA-3 C-8 C
Alexandre Bloquel

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

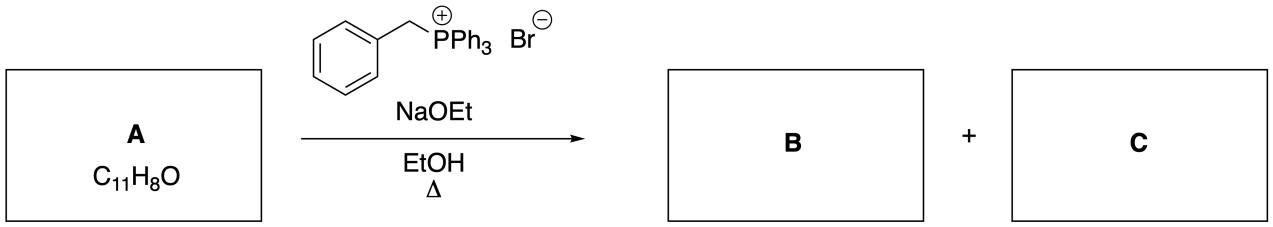
French (France)

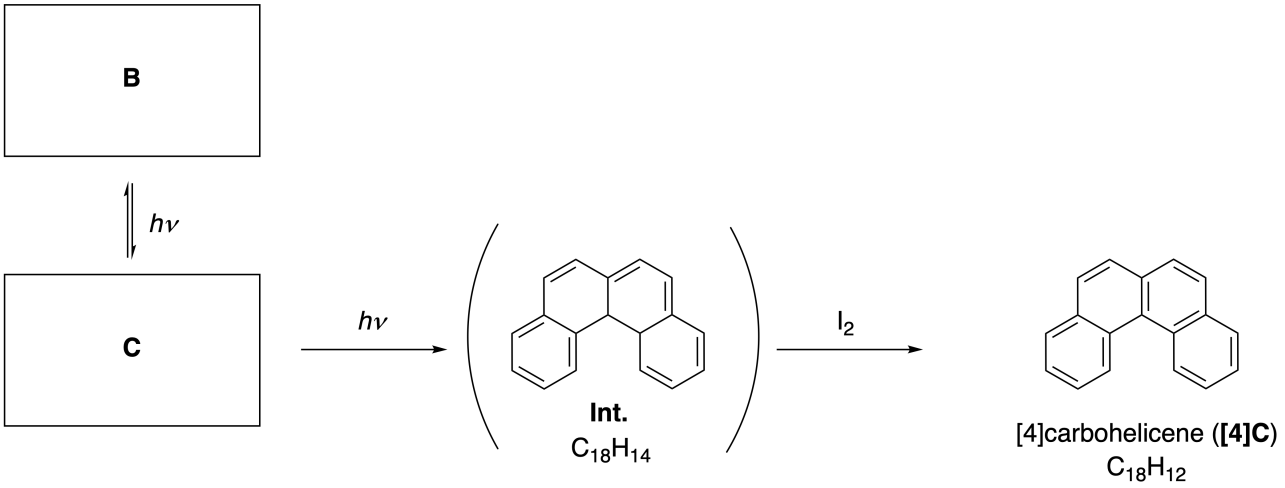
Molécules organiques dynamiques et leur chiralité

11 % du total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Barème	9	3	7	3	4	**26**
Points						

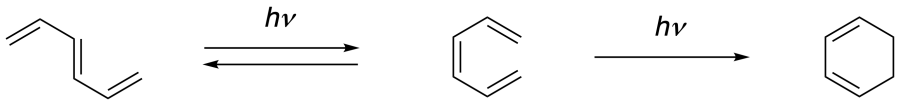
Partie A

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques avec des liaisons successives en ortho sont appelés [n]carbohélicènes (ici, n représente le nombre de cycles à six chaînons) (voir ci-dessous). Une bonne méthode pour préparer le [4]carbohélicène (**[4]C**) consiste en une photoréaction comme indiqué ci-dessous, via un intermédiaire (**Int.**) qui est facilement oxydé par l'iode.





La photoréaction se déroule de la même manière que dans l'exemple suivant :



Q8-2

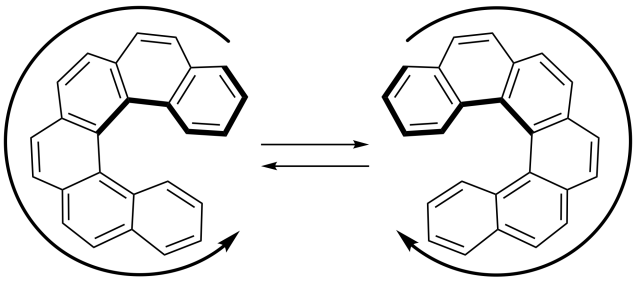
French (France)

Note : Pour l'ensemble du Problème 8, veuillez dessiner des alternances de simples et doubles liaisons, comme représenté dans les exemples du carbohélicène. Ne pas utiliser de cercles pour les systèmes conjugués π.

A.1	**Dessinez** les structures de **A** à **C**. Les stéréoisomères doivent être distingués.	9pt

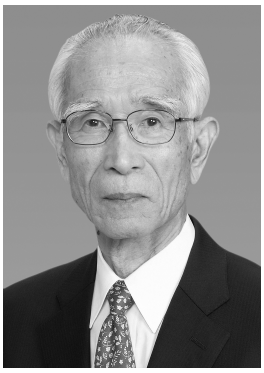
A.2	Les tentatives de synthèse du [5]carbohélicène à partir du même sel de phosphonium et d'un composé de départ approprié n'ont abouti qu'à la formation d'une quantité infime de [5]carbohélicène. À la place, on obtient le produit **D** dont la masse moléculaire est inférieure de 2 Da à celle du [5]carbohélicène. Les déplacements chimiques en RMN ^{1}H de **D** sont indiqués ci-dessous. **Dessiner** la structure de **D**. **[D** (δ, ppm dans CS_2, $T_{ambiante}$.) : 8,85 (2H); 8,23 (2H); 8,07 (2H); 8,01 (2H); 7,97 (2H); 7,91 (2H)**]**	3pt

Les [5]- et [n]carbohélicènes de plus grande taille présentent une chiralité hélicoïdale et l'interconversion entre les énantiomères de ces hélicènes est très lente à température ambiante. La chiralité des [n]carbohélicènes est définie comme (M) ou (P), comme montré ci-dessous.



(*M*) (*P*)

Les énantiomères des [n]carbohélicènes dont l'indice n est supérieur à 4 peuvent être séparés par chromatographie sur colonne chirale, méthode mise au point par le professeur Yoshio Okamoto.

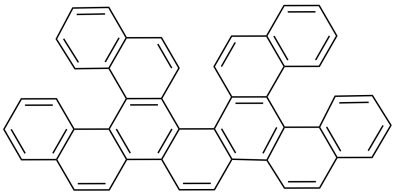


Crédit photo : The Japan Prize Foundation

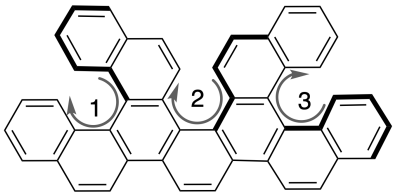
Q8-3

French (France)

Les hélicènes multiples sont des molécules qui contiennent deux ou plusieurs structures de type hélicène. Si l'on tient compte de la chiralité hélicoïdale, pour un hélicène multiple, il existe plusieurs stéréoisomères. Par exemple, le composé **E** contient trois fragments de type [5]carbohélicène par molécule. L'un des stéréoisomères est décrit par (*P, P, P*) comme indiqué ci-dessous.

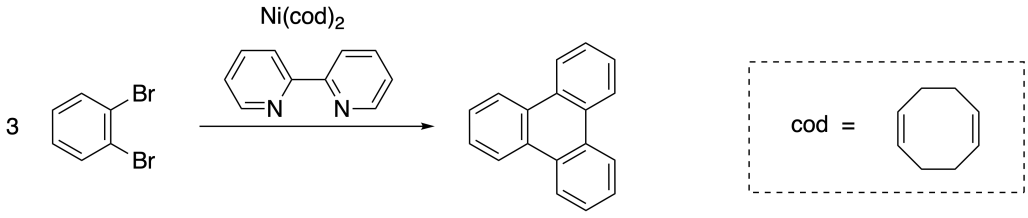


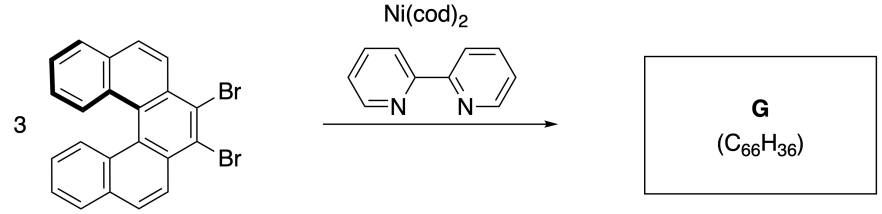
E



(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 Comme présenté ci-dessous, la trimérisation du 1,2-dibromobenzène induite par le nickel génère du triphénylène. Lorsque la même réaction est appliquée à un énantiomère de **F**, (*P*)-**F**, on obtient l'hélicène multiple **G** ($C_{66}H_{36}$). Étant donné qu'il n'y a pas d'interconversion entre les stéréoisomères au cours de la réaction, **identifier tous** les stéréoisomères possibles de **G** formés dans ce processus, sans redondance. Un des isomères doit être dessiné complètement avec la chiralité précisée comme dans l'exemple ci-dessus, avec des étiquettes numériques comme référence ; les autres stéréoisomères doivent être répertoriés avec des numéros de position et des étiquettes M et P selon la même numérotation. Par exemple, les autres stéréoisomères de **E** doivent être répertoriés comme ceci :
(1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), et (*M*, *P*, *M*). 7pt



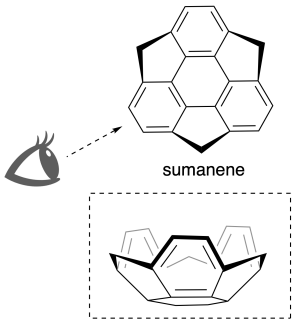


(*P*)-**F**

Partie B

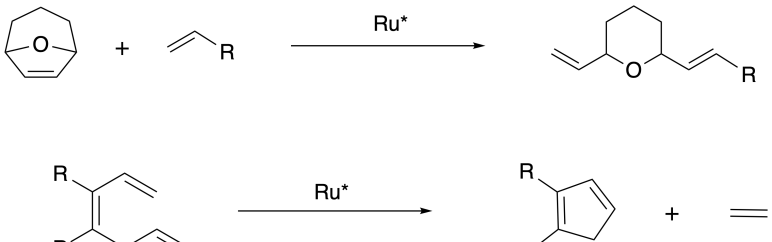
Le sumanène est un hydrocarbure en forme de bol qui a été observé pour la première fois au Japon en 2003. Le nom ”sumanène” dérive d’un mot sanskrit-hindi ”suman” qui signifie tournesol.

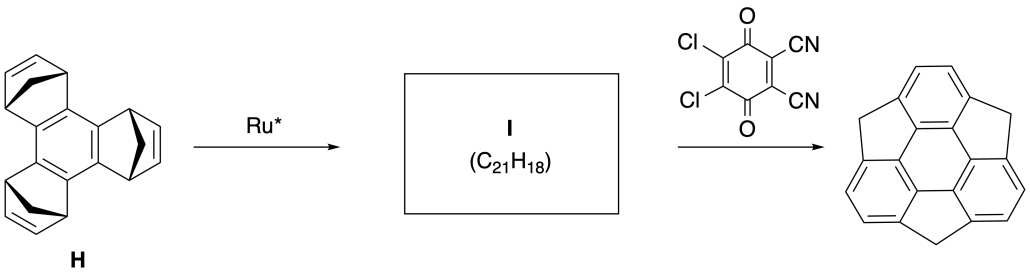
La synthèse du sumanène a été réalisée par une séquence constituée d’une métathèse à ouverture de cycle et d’une métathèse cyclisante.



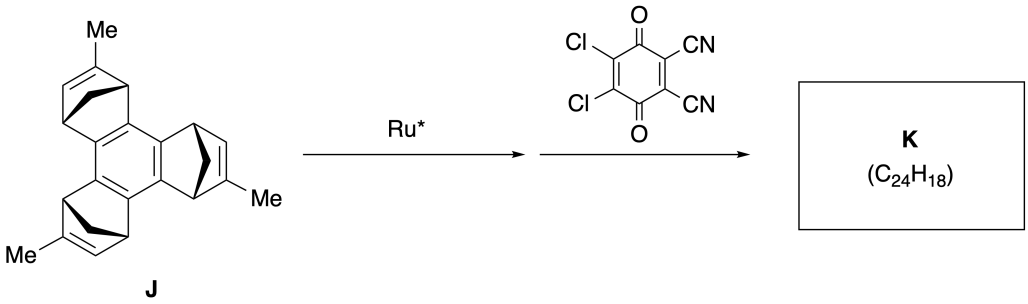


Des exemples de réactions de métathèse catalysées par un catalyseur au ruthénium (Ru*) sont présentées ci-dessous.





B.1	**<u>Dessiner</u>** la structure de l’intermédiaire **I** (sa stéréochimie n’est pas attendue). 3pt



J

B.2	En partant du précurseur optiquement actif **J**, la même séquence de réactions donne le dérivé de sumanène optiquement actif **K**. Les centres stéréogènes de **J** ne subissent aucune inversion pendant la réaction de métathèse. **Dessiner** la structure de **K** avec la stéréochimie appropriée.	4pt

Molécules organiques dynamiques et leur chiralité

Partie A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Partie B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

FRA-3 C-9 C
Alexandre Bloquel

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

French (France)

Liaisons dangereuses dans les capsules

10 % du total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Barème	13	2	2	3	3	**23**
Points						

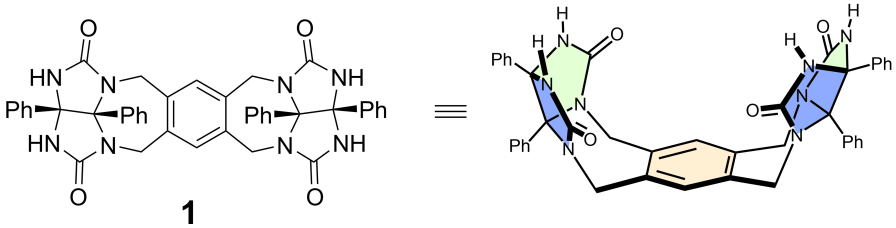
Les enfants sages ne font pas ça, mais si vous découpez une balle de tennis, vous pouvez la désassembler en deux morceaux en forme de ” U ”.



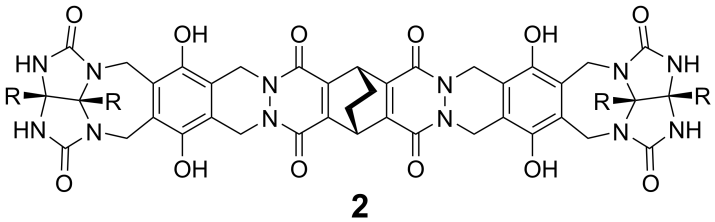
Sur la base de cette idée, les composés **1** et **2** ont été synthétisés sous forme de molécules en forme de U de tailles différentes. Le composé **3** a été préparé à titre de comparaison avec le composé **1** et le comportement d’encapsulation de ces espèces a été étudié.

Q9-2

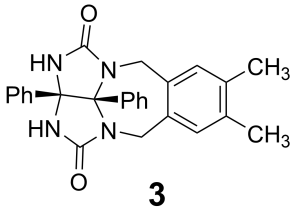
French (France)



1

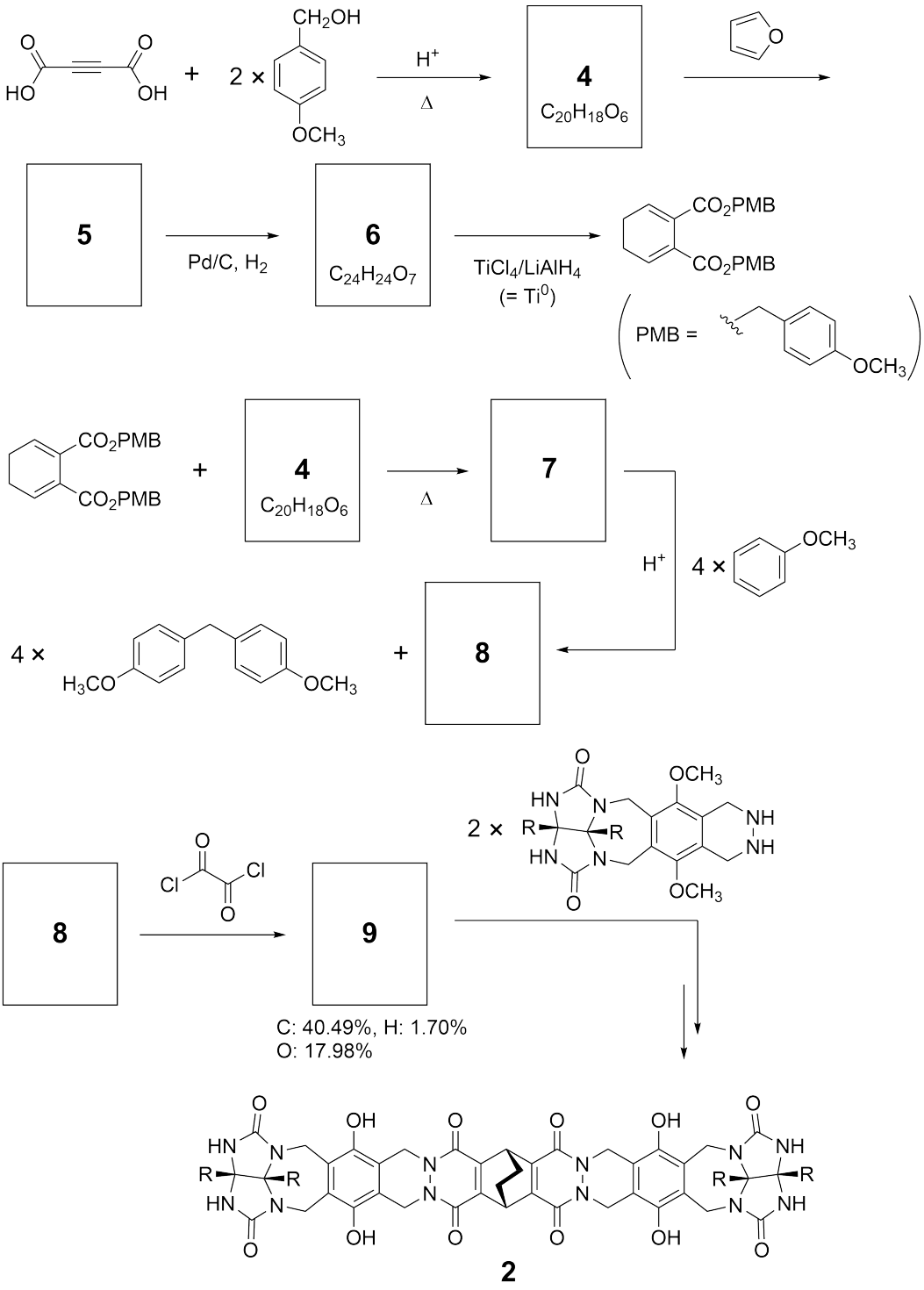


2



3

Le schéma de synthèse de **2** est représenté ci-dessous. La composition élémentaire massique du composé **9** est la suivante C : 40,49 % ; H : 1,70 % ; O : 17,98 % .



A.1 **Dessiner** les structures des espèces **4** à **9**. On pourra négliger la stéréochimie. Utiliser ”PMB” comme substituant au lieu de dessiner la structure complète du groupe p-méthoxybenzyle comme dans le schéma ci-dessus. 13pt

Dans le spectre de masse de **1**, le pic correspondant à son dimère ($\mathbf{1}_2$) est clairement observé, alors qu'aucun pic pour $\mathbf{3}_2$ n'est observé dans le spectre de **3**. Dans le spectre RMN ^{1}H d'une solution de $\mathbf{1}_2$, on constate que tous les protons NH issus de **1** sont chimiquement équivalents, et leur déplacement chimique est significativement différent de celui des protons NH de **3**. Ces données indiquent qu'il se forme des liaisons hydrogène entre les groupements NH de **1** et les atomes **X** d'une autre molécule de **1** pour former la capsule dimère.

A.2	**Entourer** tous les atome(s) **X** dans **1**.	2pt

A.3	**Donner** le nombre de liaisons hydrogène dans la capsule dimère ($\mathbf{1}_2$).	2pt

La capsule dimère de **1** ($\mathbf{1}_2$) possède une cavité intérieure dans laquelle une petite molécule **Z** adaptée peut être encapsulée. Ce phénomène se traduit par l'équation suivante :

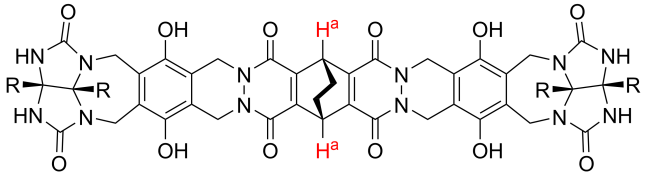
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

La constante thermodynamique de l'équilibre d'encapsulation de **Z** dans $\mathbf{1}_2$ est la suivante :

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

L'encapsulation d'une molécule peut être suivie par spectroscopie RMN. Par exemple, pour $\mathbf{1}_2$ dans C_6D_6, on obtient des signaux différents dans les spectres RMN ^1H avant et après l'ajout de CH_4 .

Le composé **2** forme également une capsule dimérique rigide et plus grande ($\mathbf{2}_2$). Le spectre RMN^{1}H de $\mathbf{2}_2$ est enregistré dans C_6D_6, dans C_6D_5F, et dans un mélange de solvants C_6D_6/C_6D_5F, toutes les autres conditions étant identiques. Les déplacements chimiques des protons H^a de **2** dans les solvants précédemment mentionnés sont résumés ci-dessous. Aucun autre signal provenant des protons H^a de **2**, à l'exception de ceux indiqués, n'est observé. On considère que l'intérieur de la capsule est toujours rempli avec le plus grand nombre possible de molécules de solvant et que chaque signal correspond à une espèce de la capsule remplie.



2

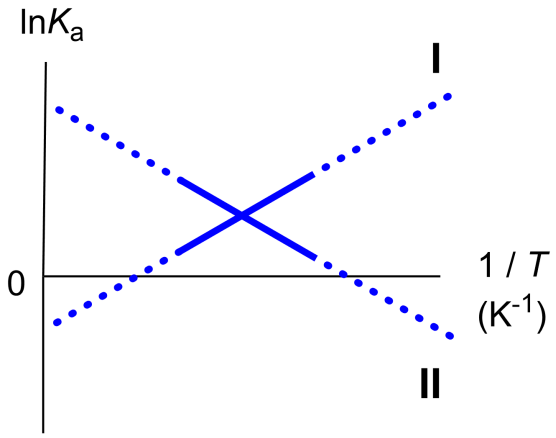
solvant	δ (ppm) de H^a
C_6D_6	4,60
C_6D_5F	4,71
C_6D_6 / C_6D_5F	4,60 ; 4,71 ; 4,82

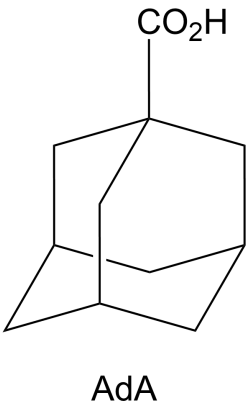
A.4 **Déterminer** le nombre de molécules C_6D_6 et C_6D_5F encapsulées dans $\mathbf{2}_2$ responsable de chaque signal H^a . 3pt

Les analyses RMN ^{1}H dans C_6D_6 révèlent que $\mathbf{2}_2$ peut incorporer une molécule d'acide 1-adamantanecarboxylique (AdA). Les constantes d'association (K_a) qui sont exprimées ci-dessous ont été déterminées à différentes températures. [solvent@$\mathbf{2}_2$] représente une espèce contenant une ou plusieurs molécules de solvant.

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{2}_2]}{[Z][solvent@\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

Des mesures RMN ^{1}H ont permis de déterminer également les valeurs de K_a à différentes températures pour l'équilibre entre CH_4 et $\mathbf{1}_2$ (équation (2)). L'évolution en température des deux constantes d'association (ln K_a en fonction de **1/T**) est représentée ci-dessous.





Aucune molécule C_6D_6 n'est encapsulée dans $\mathbf{1}_2$. Pour la courbe **II**, l'entropie de réaction ($\Delta rS°$) est .....(*1*) et l'enthalpie de réaction ($\Delta rH°$) est .....(*2*). La force motrice de l'encapsulation dans la courbe **II** est donc .....(*3*). Par conséquent, la courbe **I** correspond à .....(*4*), et la courbe **II** correspond à .....(*5*).

A.5 **Choisir** la réponse correcte A ou B pour chacune zones à compléter (*1*) à (*5*). 3pt

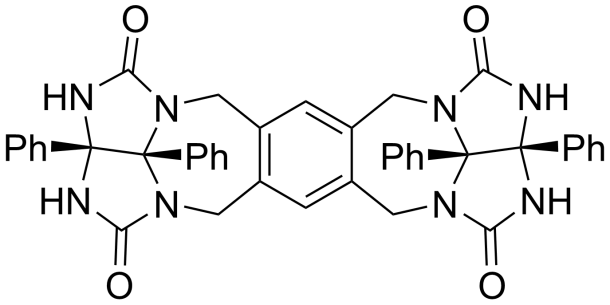
	A	B
(*1*)	positive	négative
(*2*)	positive	négative
(*3*)	$\Delta rS°$	$\Delta rH°$
(*4*)	$\mathbf{1}_2$ et CH_4	$\mathbf{2}_2$ et AdA
(*5*)	$\mathbf{1}_2$ et CH_4	$\mathbf{2}_2$ et AdA

Liaisons dangereuses dans les capsules

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	**5** (3 pt)
6 (2 pt)	**7** (2 pt)
8 (2 pt)	**9** (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) de H^a	nombre de C_6D_6	nombre de C_6D_5F
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

A.5 (3 pt)

(*1*) : (*2*) : (*3*) :

(*4*) : (*5*) :