

FRA-4 T-0 C-1

FRA-4 T-0 C
Eve Coscoy

Theory
General Instructions
Cover sheet

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

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

FRA-4 T-0 G-1

G0-1

Français (France)

Olympiades internationales de Chimie 2022, Tianjin, Chine

54^e IChO 2022 Tianjin, Chine

10 juillet – 18 juillet 2022

<https://icho2022.cn/>

CHANGE CREATION FUSION



54th IChO 2022

International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA

Consignes générales

- Cette épreuve contient **9 problèmes**.
- Utiliser seulement un stylo et une calculatrice non-programmable.
- Vous avez **5 heures** pour réaliser cette épreuve.
- **Commencer** seulement quand le signal **START** est donné.
- Tous les résultats doivent être écrits avec un stylo dans les cases dans les **documents réponses**. Utiliser le verso des documents en tant que papier brouillon. Prendre garde au fait que seul le contenu des cases réponses sera évalué.
- Écrire les calculs pertinents dans les cases appropriées quand c'est nécessaire. Si la réponse est correcte, le nombre maximal de points ne sera accordé que si le raisonnement est donné.
- La surveillante signalera lorsqu'il ne restera que **30 minutes** avant le signal **STOP**.
- Vous **devez arrêter** de travailler quand le signal **STOP** est donné. Le fait de continuer à écrire après conduira à l'attribution de la note 0 à l'épreuve.
- La version anglaise de cette épreuve est disponible sur demande, uniquement pour clarification.
- Vous ne devez pas quitter votre place sans autorisation. Si vous avez besoin d'une aide quelconque (panne de calculatrice, besoin d'aller aux toilettes, etc.), levez la main et attendez qu'une surveillante vienne.
- **Pour les questions où vous devez sélectionner parmi une liste de choix, indiquer votre réponse avec un ✓ dans la [] précédant votre choix.** Un exemple figure ci-dessous :

(On suppose que vous souhaitez sélectionner (A) parmi (A), (B), (C) et (D).)

(A) (B) (C) (D)

BON COURAGE!

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIEN, CHINA

FRA-4 T-0 G-3

G0-3

Français (France)

Problèmes et barème

No	Titre	Nombre de points	Poids du problème (%)
1	Test rapide et visuel pour le COVID-19	14	9
2	Le chrome des temps anciens et modernes	21	11
3	Captation et transformation du dioxyde de carbone	42	14
4	Un nouveau voyage dans le monde ancien du soufre	45	16
5	Interconversion entre oxydes d'azote	45	15
6	Autour des phosphines	36	7
7	Des molécules organiques pour la vie	32	9
8	L'incroyable spiro-catalyseur chiral	36	10
9	Synthèse totale de la capitulactone	44	9
	Total		100

Constantes physiques et équations

Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Pression standard :	$p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pression atmosphérique normale :	$p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zéro de l'échelle Celsius :	273,15 K
Constante de Faraday :	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de Planck :	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Masse d'un électron :	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Célérité de la lumière :	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Pi :	$\pi = 3,141592653589793$
Énergie d'un photon :	$E = hc/\lambda$
Équation d'état des gaz parfaits :	$pV = nRT$
Premier principe de la thermodynamique :	$\Delta U = Q + W$
Enthalpie H :	$H = U + pV$
Variation d'entropie :	$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$
Enthalpie libre :	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$
	$\Delta_r G^\ominus = -nFE_{\text{cell}}^\ominus$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$
Quotient de réaction :	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
<i>pour une réaction</i> $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$	
Équation de Nernst :	$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$
Isotherme de Langmuir :	$\theta = aP/(1 + aP)$
Équation d'Arrhénius :	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Lois cinétiques intégrées :	
Ordre 0 :	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Ordre 1 :	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Ordre 2 :	$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

FRA-4 T-0 G-5

G0-5

Français (France)

Temps de demi-vie pour un processus d'ordre 1 :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Temps de demi-vie pour un processus d'ordre 2 ($A + A \rightarrow B$) :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l C$$

Travail électrique :

$$W = UIt = UQ$$

Quantité de charge électrique :

$$Q = It$$

Volume d'une boule :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Aire d'une sphère :

$$S = 4\pi r^2$$

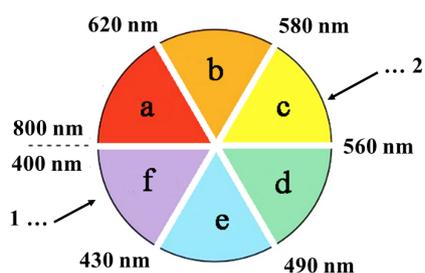


Tableau périodique des éléments

1	2	13	14	15	16	17	18
1	2	5	6	7	8	9	10
H 1.008	He 4.003	B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
3	4	13	14	15	16	17	18
Li 6.941	Be 9.012	Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.06	Cl 35.45	Ar 39.95
11	12	19	20	21	22	23	24
Na 22.99	Mg 24.31	K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00
37	38	39	40	41	42	43	44
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc -	Ru 101.1
55	56	57-71	72	73	74	75	76
Cs 132.9	Ba 137.3		Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 192.2
87	88	89-103	104	105	106	107	108
Fr -	Ra -		Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hs -
57	58	59	60	61	62	63	64
La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm -	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3
89	90	91	92	93	94	95	96
Ac -	Th 232.0	Pa 231.0	U 238.0	Np -	Pu -	Am -	Cm -
67	68	69	70	71	72	73	74
Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0			
113	114	115	116	117	118	119	120
Nh -	Fl -	Mc -	Lv -	Ts -	Og -		
112	113	114	115	116	117	118	119
Cn -	Nh -	Fl -	Lv -	Ts -	Og -		
111	112	113	114	115	116	117	118
Rg -	Cn -	Nh -	Lv -	Ts -	Og -		
110	111	112	113	114	115	116	117
Ds -	Nh -	Cn -	Lv -	Ts -	Og -		
109	110	111	112	113	114	115	116
Mt -	Ds -	Nh -	Lv -	Ts -	Og -		
108	109	110	111	112	113	114	115
Hs -	Mt -	Ds -	Nh -	Lv -	Ts -	Og -	
107	108	109	110	111	112	113	114
Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Nh -	Lv -	Ts -	Og -
106	107	108	109	110	111	112	113
Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Nh -	Lv -	Ts -
105	106	107	108	109	110	111	112
Db -	Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Nh -	Lv -
104	105	106	107	108	109	110	111
Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -	Nh -
103	104	105	106	107	108	109	110
103 -	Rf -	Db -	Sg -	Bh -	Hs -	Mt -	Ds -
102	103	104	105	106	107	108	109
102 -	103 -	104 -	105 -	106 -	107 -	108 -	109 -
101	102	103	104	105	106	107	108
101 -	102 -	103 -	104 -	105 -	106 -	107 -	108 -
100	101	102	103	104	105	106	107
100 -	101 -	102 -	103 -	104 -	105 -	106 -	107 -
99	100	101	102	103	104	105	106
99 -	100 -	101 -	102 -	103 -	104 -	105 -	106 -
98	99	100	101	102	103	104	105
98 -	99 -	100 -	101 -	102 -	103 -	104 -	105 -
97	98	99	100	101	102	103	104
97 -	98 -	99 -	100 -	101 -	102 -	103 -	104 -
96	97	98	99	100	101	102	103
96 -	97 -	98 -	99 -	100 -	101 -	102 -	103 -
95	96	97	98	99	100	101	102
95 -	96 -	97 -	98 -	99 -	100 -	101 -	102 -
94	95	96	97	98	99	100	101
94 -	95 -	96 -	97 -	98 -	99 -	100 -	101 -
93	94	95	96	97	98	99	100
93 -	94 -	95 -	96 -	97 -	98 -	99 -	100 -
92	93	94	95	96	97	98	99
92 -	93 -	94 -	95 -	96 -	97 -	98 -	99 -
91	92	93	94	95	96	97	98
91 -	92 -	93 -	94 -	95 -	96 -	97 -	98 -
90	91	92	93	94	95	96	97
90 -	91 -	92 -	93 -	94 -	95 -	96 -	97 -
89	90	91	92	93	94	95	96
89 -	90 -	91 -	92 -	93 -	94 -	95 -	96 -
88	89	90	91	92	93	94	95
88 -	89 -	90 -	91 -	92 -	93 -	94 -	95 -
87	88	89	90	91	92	93	94
87 -	88 -	89 -	90 -	91 -	92 -	93 -	94 -
86	87	88	89	90	91	92	93
86 -	87 -	88 -	89 -	90 -	91 -	92 -	93 -
85	86	87	88	89	90	91	92
85 -	86 -	87 -	88 -	89 -	90 -	91 -	92 -
84	85	86	87	88	89	90	91
84 -	85 -	86 -	87 -	88 -	89 -	90 -	91 -
83	84	85	86	87	88	89	90
83 -	84 -	85 -	86 -	87 -	88 -	89 -	90 -
82	83	84	85	86	87	88	89
82 -	83 -	84 -	85 -	86 -	87 -	88 -	89 -
81	82	83	84	85	86	87	88
81 -	82 -	83 -	84 -	85 -	86 -	87 -	88 -
80	81	82	83	84	85	86	87
80 -	81 -	82 -	83 -	84 -	85 -	86 -	87 -
79	80	81	82	83	84	85	86
79 -	80 -	81 -	82 -	83 -	84 -	85 -	86 -
78	79	80	81	82	83	84	85
78 -	79 -	80 -	81 -	82 -	83 -	84 -	85 -
77	78	79	80	81	82	83	84
77 -	78 -	79 -	80 -	81 -	82 -	83 -	84 -
76	77	78	79	80	81	82	83
76 -	77 -	78 -	79 -	80 -	81 -	82 -	83 -
75	76	77	78	79	80	81	82
75 -	76 -	77 -	78 -	79 -	80 -	81 -	82 -
74	75	76	77	78	79	80	81
74 -	75 -	76 -	77 -	78 -	79 -	80 -	81 -
73	74	75	76	77	78	79	80
73 -	74 -	75 -	76 -	77 -	78 -	79 -	80 -
72	73	74	75	76	77	78	79
72 -	73 -	74 -	75 -	76 -	77 -	78 -	79 -
71	72	73	74	75	76	77	78
71 -	72 -	73 -	74 -	75 -	76 -	77 -	78 -
70	71	72	73	74	75	76	77
70 -	71 -	72 -	73 -	74 -	75 -	76 -	77 -
69	70	71	72	73	74	75	76
69 -	70 -	71 -	72 -	73 -	74 -	75 -	76 -
68	69	70	71	72	73	74	75
68 -	69 -	70 -	71 -	72 -	73 -	74 -	75 -
67	68	69	70	71	72	73	74
67 -	68 -	69 -	70 -	71 -	72 -	73 -	74 -
66	67	68	69	70	71	72	73
66 -	67 -	68 -	69 -	70 -	71 -	72 -	73 -
65	66	67	68	69	70	71	72
65 -	66 -	67 -	68 -	69 -	70 -	71 -	72 -
64	65	66	67	68	69	70	71
64 -	65 -	66 -	67 -	68 -	69 -	70 -	71 -
63	64	65	66	67	68	69	70
63 -	64 -	65 -	66 -	67 -	68 -	69 -	70 -
62	63	64	65	66	67	68	69
62 -	63 -	64 -	65 -	66 -	67 -	68 -	69 -
61	62	63	64	65	66	67	68
61 -	62 -	63 -	64 -	65 -	66 -	67 -	68 -
60	61	62	63	64	65	66	67
60 -	61 -	62 -	63 -	64 -	65 -	66 -	67 -
59	60	61	62	63	64	65	66
59 -	60 -	61 -	62 -	63 -	64 -	65 -	66 -
58	59	60	61	62	63	64	65
58 -	59 -	60 -	61 -	62 -	63 -	64 -	65 -
57	58	59	60	61	62	63	64
57 -	58 -	59 -	60 -	61 -	62 -	63 -	64 -



Cercle chromatique



a : rouge b : orange c : jaune d : vert e : bleu f : violet
1 : Si un composé absorbe ici 2 : il apparaît de cette couleur.

Figure 0.1

FRA-4 T-1 C-1

FRA-4 T-1 C
Eve Coscoy

Theory Rapid and Visual Nucleic Acid Testing for COVID-19

Cover sheet

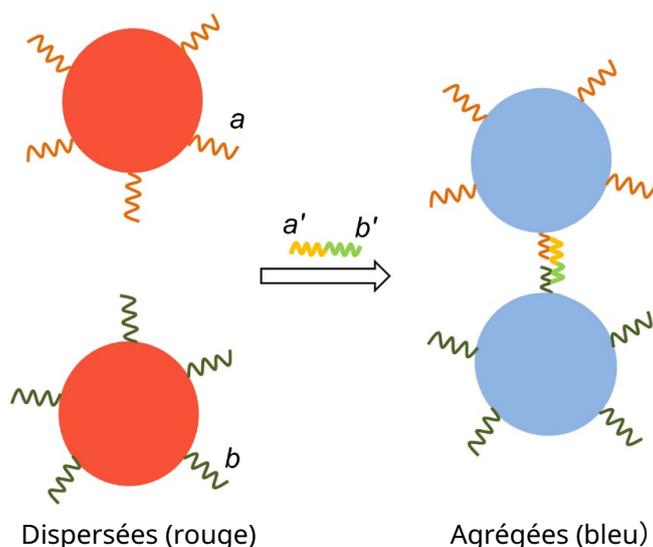
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Test rapide et visuel pour le COVID-19

9 % du total						
Question	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Total
Barème	1	1	4	4	4	14
Points						

Il faut trouver de manière urgente des méthodes simples et rapides de détection précoce du COVID-19. La détection à l'aide de nanoparticules d'or est une méthode prometteuse. Les nanoparticules d'or sont largement utilisées comme révélateur pour les bandelettes réactives dans les tests en raison de leurs coefficients d'extinction molaire (absorptivité molaire) élevés. La couleur apparente des nanoparticules d'or est étroitement liée à leur taille et à leur mode de dispersion. En général, plus les nanoparticules d'or sont grosses, plus leur couleur est rouge. Lorsque les nanoparticules s'agrègent, leur couleur passe du rouge au bleu.

Lorsque la surface des nanoparticules d'or est modifiée par deux types de fragments d'acide nucléique simple brin a et b , ces nanoparticules d'or s'agrègent en présence d'un acide nucléique cible ($a'b$) provoquant un changement de couleur de la solution du rouge au bleu en quelques minutes (schéma ci-dessous). Ce principe permet de détecter les acides nucléiques cibles recueillis à partir du coronavirus dans un échantillon.



1.1 **Sélectionner** le domaine correspondant à la bande d'absorption des nanoparticules d'or dispersées en choisissant la lettre appropriée (a-f sur le cercle chromatique **Figure 0.1** des **Consignes générales**) 1.0 pt

1.2 **Sélectionner** la modification observée sur le spectre d'absorption des nanoparticules d'or une fois qu'elles sont agrégées. Par rapport à la longueur d'onde d'absorption des nanoparticules d'or dispersées, la longueur d'onde d'absorption des nanoparticules agrégées

- (a) devient plus grande
- (b) devient plus petite
- (c) ne change pas

Les nanoparticules d'or sont composées d'atomes d'or empilés de manière compacte comme dans l'or solide (masse volumique $\rho = 19,3 \text{ g cm}^{-3}$).

1.3 **Calculer** le nombre (N) d'atomes d'or présents dans une nanoparticule d'or sphérique de **diamètre** égal à 30,0 nm. 4.0 pt

La synthèse de nanoparticules d'or repose sur la réaction d'oxydo-réduction entre le tétrachloroaurate(III) d'hydrogène ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_W = 394 \text{ g mol}^{-1}$) et des réducteurs (tels que le citrate de sodium).

5,2 mg de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont quantitativement convertis en nanoparticules sphériques uniformes de diamètre égal à 30,0 nm dans 100,0 mL de réactif. L'absorbance de la solution rouge obtenue (mesurée à 530 nm par un spectrophotomètre UV-visible) est de 0,800.

1.4 **Calculer** le coefficient d'extinction molaire (absorptivité molaire) à 530 nm de la solution de nanoparticules d'or exprimé par moles de nanoparticules d'or. Le trajet optique de la cuve utilisée est de 1 cm. Si vous n'avez pas trouvé le nombre d'atomes d'or (N) à la question **1.3**, utilisez $N = 1,00 \times 10^5$. 4.0 pt

La méthode des ajouts dosés a été utilisée pour la détection par colorimétrie de l'acide nucléique cible. L'échantillon original prélevé par écouvillon dans la gorge est recueilli et divisé en deux parties égales. Après ajout du réactif test et d'eau (comme indiqué ci-dessous), les absorbances des deux solutions obtenues sont mesurées séparément.

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

FRA-4 T-1 Q-3

Q1-3

Français (France)

No.	Volume de l'échantillon prélevé dans la gorge (mL)	Volume de la solution de nanoparticules d'or modifiées par des fragments d'acides nucléiques (mL)	Volume de la solution standard contenant $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ d'acides nucléiques cibles (mL)	Volume d'eau (mL)	Absorbance
1	0,10	0,80	0,00	0,10	0,400
2	0,10	0,80	0,10	0,00	0,900

1.5 Calculer la concentration en acides nucléiques viraux dans l'échantillon original prélevé par écouvillon dans la gorge. 4.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

FRA-4 T-1 A-1

A1-1

Français (France)

Test rapide et visuel pour le COVID-19

9 % du total						
Question	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Total
Barème	1	1	4	4	4	14
Points						

1.1 (1.0 pt)

(a) (b) (c) (d) (e) (f)

1.2 (1.0 pt)

(a) (b) (c)

1.3 (4.0 pt)

$N =$ _____

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-1 A-2

A1-2

Français (France)

1.4 (4.0 pt)

$\epsilon =$ _____ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

1.5 (4.0 pt)

$C_X =$ _____ $\mu\text{g mL}^{-1}$

FRA-4 T-2 C-1

FRA-4 T-2 C
Eve Coscoy

Theory
Chromium in Ancient and Modern
Times
Cover sheet

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



Le chrome des temps anciens et modernes

11 % du total										
Question	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Total
Barème	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
Points										



(La photo provient du site web du musée national du Palais de la Cité interdite de Pékin)

La porcelaine émaillée noire est une porcelaine chinoise particulière qui était populaire sous les dynasties Tang et Song (il y a environ 1000 ans). Cette céramique contient des oxydes de fer comme principal pigment, mélangés à d'autres oxydes de métaux de transition pour obtenir des couleurs différentes comme l'auburn, le brun foncé ou le noir. Actuellement, la porcelaine émaillée noire est toujours populaire en Chine.



L'émail noir typique est composé d'oxydes ayant une structure de spinelle et contenant entre autre du fer. La formule générale des spinelles est AB_2O_4 , ce sont des oxydes dont la structure consiste en un réseau cubique face centrée d'ions O^{2-} dans lequel les cations **A** occupent un huitième des sites tétraédriques et les cations **B** occupent la moitié des sites octaédriques, comme le montre la **Figure 2.1(a)** pour une maille.

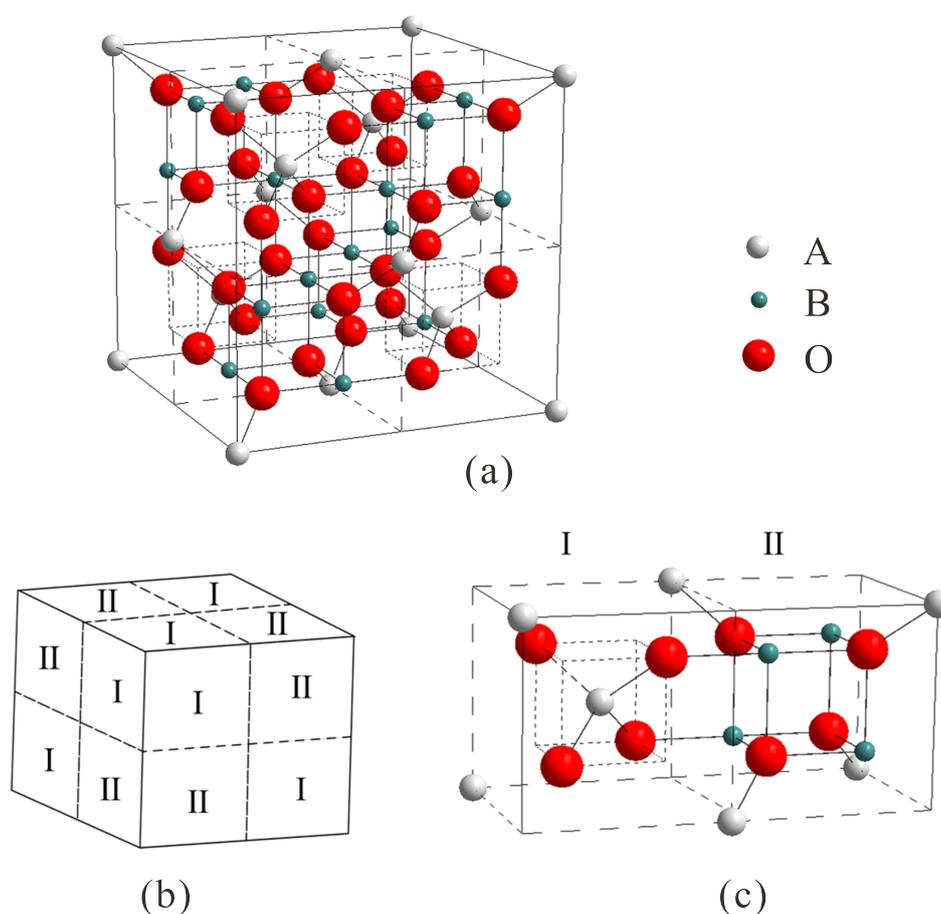


Figure 2.1 Illustration de la structure d'une spinelle

La maille élémentaire cubique d'une structure de type spinelle est divisée en 8 sous-unités cubiques (les pointillés représentent les arêtes des sous-unités). 4 de ces sous-unités sont de type I et les 4 autres sont de type II (**Figure 2.1(b)**). Les détails de deux sous-unités adjacentes de type I et II sont représentés sur la **Figure 2.1(c)**.

2.1 Combien y a-t-il de cations de chaque type **A** et **B** dans une maille?

2.0 pt

L'émail noir de structure spinelle peut être obtenu en réalisant le grillage par une atmosphère réductrice d'un mélange de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 dans certaines proportions (**réaction (I)**). Lorsque Fe_2O_3 et Cr_2O_3 sont introduits dans les proportions massiques de 63,6 : 36,4, ils sont totalement transformés en un compo-

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-2 Q-3

Q2-3

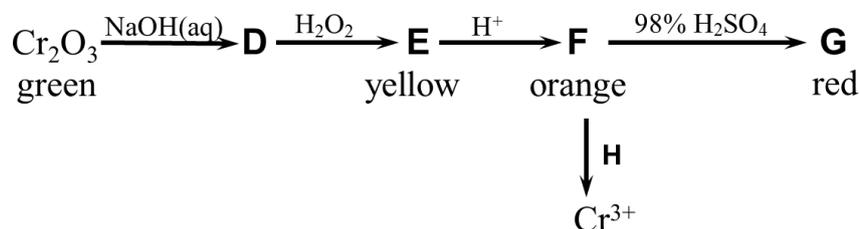
Français (France)

sé parfaitement stœchiométrique. La produit présente une structure de spinelle dans laquelle les sites tétraédriques **A** sont occupés uniquement par des cations fer.

2.2 Indiquer quel est l'élément réduit dans la **réaction (I)**? 1.0 pt

2.3 Calculer le nombre de Fe^{3+} et de Cr^{3+} dans les sites **B** de la maille. 6.0 pt

Outre le dopage dans l'émail noir, les pigments contenant du chrome sont utilisés dans la peinture et l'impression en raison des nombreuses couleurs dues au chrome dans ses différents états d'oxydation, tels que +2, +3 et +6. Le pigment vert (Cr_2O_3) peut être transformé en une série d'autres composés (**D-G**) dans le processus suivant, où **E**, **F** et **G** sont respectivement jaune, orange et rouge.



2.4 Donner la formule chimique de **E**. 1.0 pt

2.5 Écrire l'équation de réaction pour **F** → **G**. 2.0 pt

2.6 Choisir l'espèce qui peut correspondre à **H**. 1.0 pt

- (A) FeSO_4
- (B) FeCl_3
- (C) ZnSO_4
- (D) CuSO_4

La valence variable du chrome est non seulement importante pour la production de pigments, mais également utile pour la catalyse. Par exemple, un catalyseur de Phillips typique pour la polymérisation de l'éthylène est constitué d'un oxyde de chrome greffé sur un matériau poreux tel que la silice amorphe. L'espèce tétra-coordonnée Cr(VI) est le noyau du pré-catalyseur (**1**), qui est considéré comme étant rapidement réduit en une espèce hexa-coordinée (**2**) par les molécules d'éthylène. Cette espèce **2** entrerait ensuite dans le cycle catalytique de la polymérisation de l'éthylène.

- 2.7** La réaction de **1** avec l'éthylène peut être suivie par spectroscopie UV-visible. 1.0 pt
 Dans le visible, **1** absorbe à 21500 cm^{-1} et **2** à 16700 cm^{-1} . **Choisir** les couleurs respectives de **1** et **2**.
 (A) respectivement orange et blanc
 (B) respectivement orange et bleu
 (C) respectivement bleu et orange
 (D) respectivement bleu et blanc

- 2.8** En considérant que, dans **2**, l'ion Cr(II) est dans un environnement octaédrique régulier, responsable d'un champ cristallin de paramètre $\Delta_o = 16000\text{ cm}^{-1}$, **représenter** la répartition des électrons d du Cr(II) dans **2** et **calculer** l'énergie de stabilisation du champ cristallin (ESCC) pour l'ion Cr(II) dans **2**. (Remarque : l'énergie d'appariement P pour Cr(II) dans **2** vaut 23500 cm^{-1}) 5.0 pt

- 2.9** La présence d'électrons non appariés confère aux composés de coordination des propriétés paramagnétiques. Le moment magnétique correspondant (μ) pour le cation du métal de transition est calculé par $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ où n est le nombre d'électrons célibataires. **Calculer** le moment magnétique pour le Cr(II) dans **2**, en fonction de μ_B . 2.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

FRA-4 T-2 A-1

A2-1

Français (France)

Le chrome des temps anciens et modernes

11 % du total										
Question	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Total
Barème	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
Points										

2.1 (2.0 pt)

A: _____ B: _____

2.2 (1.0 pt)

2.3 (6.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-2 A-2

A2-2

Français (France)

2.4 (1.0 pt)

2.5 (2.0 pt)

2.6 (1.0 pt)

(A) (B) (C) (D)

2.7 (1.0 pt)

(A) (B) (C) (D)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

FRA-4 T-2 A-3

A2-3

Français (France)

2.8 (5.0 pt)

ESCC = _____ cm^{-1}

2.9 (2.0 pt)

μ = _____ μ_{B}

FRA-4 T-3 C-1

FRA-4 T-3 C
Eve Coscoy

Theory
Capture and Transformation of
Carbon Dioxide
Cover sheet

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



Captation et transformation du dioxyde de carbone

14 % du total													
Question	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	Total
Barème	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
Points													

Le changement climatique est l'un des plus grands défis mondiaux actuels. L'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère a été reconnue comme le principal responsable du réchauffement de la planète. C'est pourquoi, l'étude de la captation et de la transformation du CO₂ est un sujet d'intérêt majeur.

La technologie de captation directe dans l'air (DAC pour Direct Air Capture en anglais), qui vise à extraire directement le CO₂ de l'air ambiant, est prometteuse. La méthode conventionnelle DAC consiste en une extraction par des solutions aqueuses d'hydroxydes d'alcalins (typiquement NaOH) au cours de laquelle l'air est absorbé jusqu'à atteindre un pH \approx 10 (**étape 1**). L'absorbant est alors régénéré par ajout d'hydroxyde de calcium dans le système (**étape 2**). Le précipité blanc **A** récupéré à l'**étape 2** se décompose à 700°C, en CO₂ et en un autre composé blanc **B** (**étape 3**). Enfin, l'hydroxyde de calcium peut être généré par l'hydratation de **B**. Ce procédé est très énergivore. ($\text{H}_2\text{CO}_3 : K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}, K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$)

3.1 Écrire les formules de **A** et **B**.

2.0 pt

3.2 Écrire les équations ajustées de toutes les réactions possibles lors des **étapes 1 à 3**. L'absorbant est une solution de NaOH.

5.0 pt

Une méthode électrochimique a récemment été mise au point pour régénérer la solution alcaline utilisée pour l'extraction aqueuse lors du procédé DAC. On peut alors récupérer du CO₂ gazeux pur, qui peut être stocké ou utilisé. Cette méthode est basée sur un système électrochimique de recyclage de H₂ (HRES, pour H₂-recycling electrochemical system), comme le montre la **Figure 3.1**.

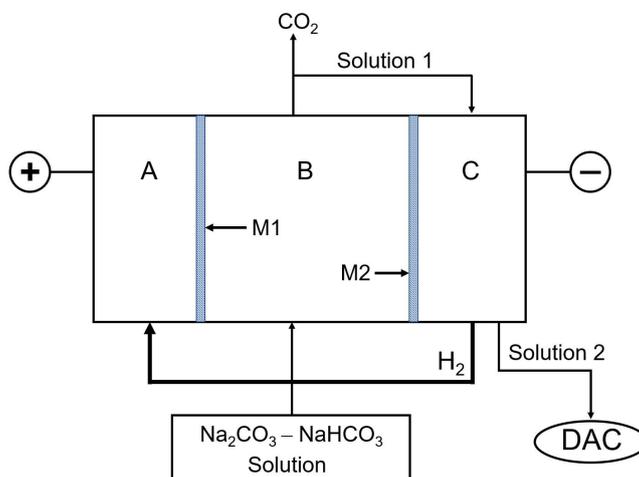


Figure 3.1 Schéma du montage expérimental

La cellule électrochimique contient trois compartiments : une région anodique (A), une région acidifiante (B) et une région cathodique (C). Ils sont séparés par des membranes perméables, M1 et M2, sélectives de certains ions. En fonctionnement, les protons produits par l'oxydation de H_2 à l'anode migrent vers le compartiment acidifiant alimenté par la solution à recycler ($Na_2CO_3-NaHCO_3$) provenant de l'extraction de l'air. La diminution du pH de la solution entraîne les conversions du carbonate en hydrogénocarbonate (**réaction 1**) et de l'hydrogénocarbonate en acide carbonique (**réaction 2**). Lorsque la solution est saturée en CO_2 (solubilité : $0,033 \text{ mol L}^{-1}$), une nouvelle diminution du pH entraîne la libération de CO_2 gazeux (**réaction 3**). Le H_2 généré à la cathode est réinjecté à l'anode et la solution de la cathode peut être réutilisée comme absorbant DAC.

3.3 Écrire les équations électroniques à l'anode (A) et à la cathode (C). 2.0 pt

3.4 Écrire les équations de réaction ajustées pour les réactions 1 à 3 dans le compartiment acidifiant (B). 3.0 pt

3.5 Cocher toutes les phrases qui décrivent correctement le mouvement des cations dans le système en fonctionnement. 2.0 pt

(a) Les ions H^+ passent à travers M1 de A à B.
 (b) Les ions H^+ passent à travers M2 de B à C.
 (c) Les ions Na^+ passent à travers M1 de B à A.
 (d) Les ions Na^+ passent à travers M2 de B à C.
 (e) Les ions H^+ et Na^+ peuvent passer à travers M1 et M2.

Lors du fonctionnement en régime permanent, le courant traversant la cellule est de 2,00 A et le débit de la solution ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$ en Na_2CO_3 et $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ en $NaHCO_3$) dans la région B est de $10,0 \text{ mL min}^{-1}$. Le pH dans le compartiment anodique est maintenu à 1.

3.6 Calculer la vitesse de production de CO_2 gazeux (en mmol min^{-1}). 8.0 pt

Theory



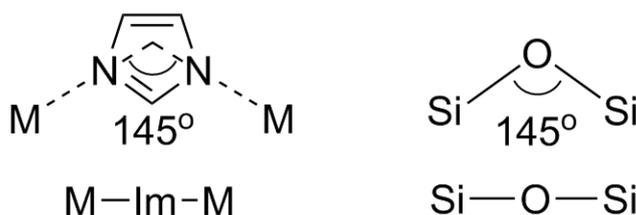
54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-3 Q-3

Q3-3

Français (France)

Les structures zéolitiques à base d'imidazolate (ZIF, pour Zeolitic imidazolate framework en anglais), qui sont une sous-classe de structures métallo-organiques (MOF), sont des matériaux prometteurs pour la capture et l'utilisation du CO_2 . Les ZIF ressemblent aux zéolites. Elles forment des structures 3D constituées d'ions métalliques dans un environnement tétraédrique (par exemple Zn^{2+} , Co^{2+}), pontés par des imidazolates (Im^-) et leurs dérivés. L'anion imidazolate, base conjuguée de l'imidazole (HIm), se lie aux cations métalliques (M) par ses deux atomes d'azote. Le fait que l'angle M-Im-M soit le même que l'angle Si-O-Si (145°) observé dans les zéolites (comme représenté ci-dessous) a conduit à la synthèse d'un grand nombre de ZIF avec des structures tétraédriques de type zéolite.



La ZIF-8 est l'une des ZIF qui adopte une structure sodalite (SOD), comme le montre la **Figure 3.2**. La ZIF-8 a été synthétisée pour la première fois par les scientifiques chinois Xiao-Ming Chen et col. (ils l'ont appelée MAF-4) par réaction de Zn^{2+} avec le 2-méthylimidazole ($\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$, HmIm). Elle cristallise dans un système cubique de paramètre de maille $a = 1.632 \text{ nm}$, avec un diamètre effectif des pores de $1,16 \text{ nm}$ (représentés par les sphères virtuelles dans la **Figure 3.2d**).

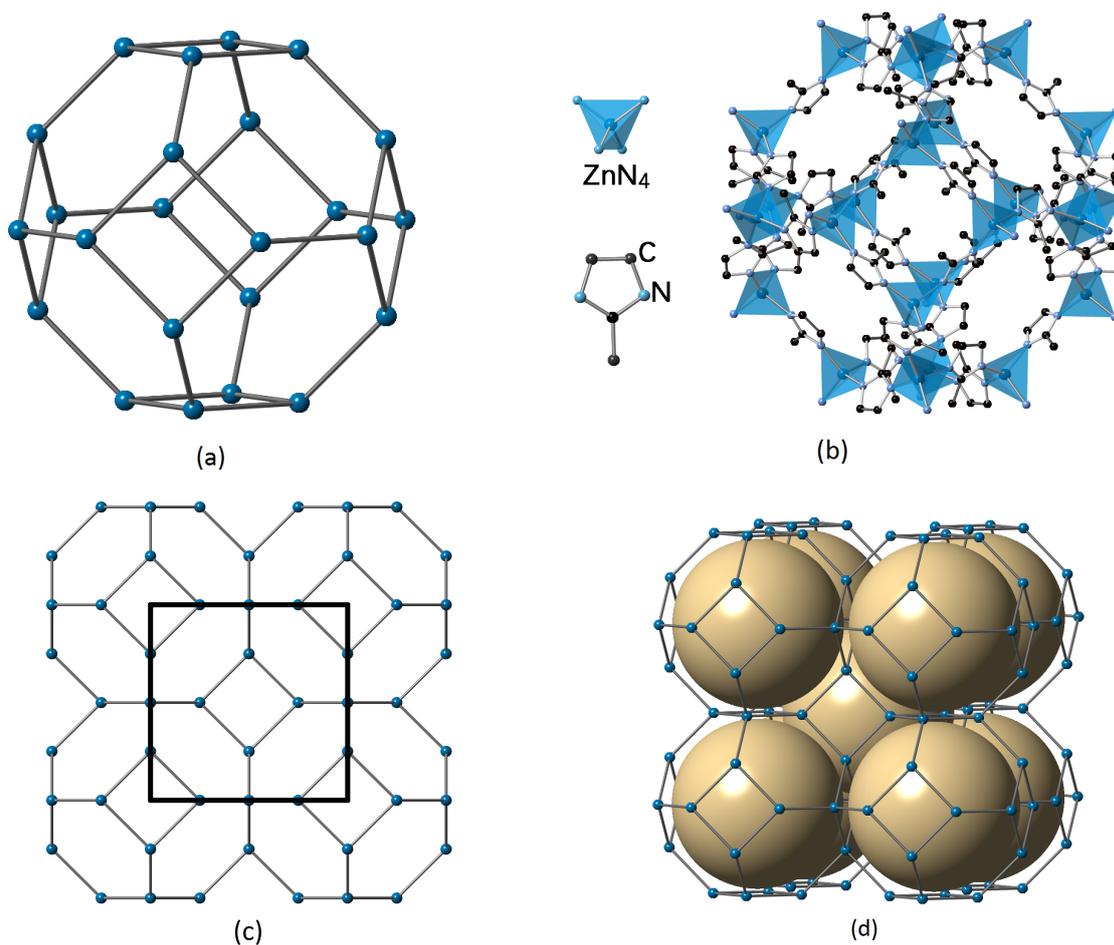


Figure 3.2 Structures de la SOD et de ZIF-8

- (a) Structure de la cage SOD ;
- (b) La cage SOD dans ZIF-8 formée par des ions Zn^{2+} (aux centres des tétraèdres) et des ions imidazolate (les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour plus de clarté) ;
- (c) Structure de la SOD avec la maille élémentaire représentée par le carré en gras ;
- (d) Certains des pores sont mis en évidence par des sphères virtuelles dans ZIF-8.

Remarque : Pour répondre aux questions suivantes, il est possible d'utiliser les symboles "HmIm" et "mIm" correspondant respectivement au 2-méthylimidazole et au 2-méthylimidazolate.

3.7 Écrire la formule de la cage sodalite.

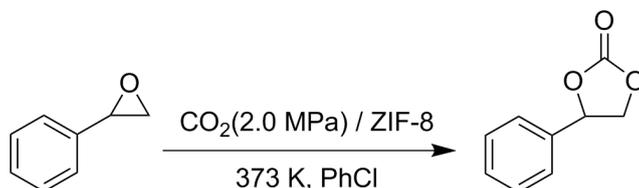
2.0 pt

3.8 Écrire la composition de la maille élémentaire de la ZIF-8. 2.0 pt

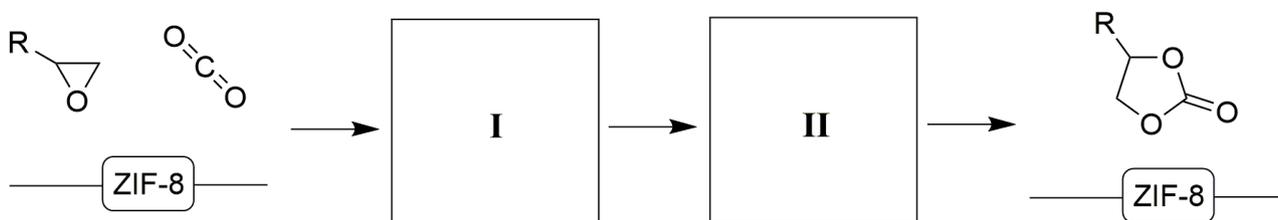
3.9 Calculer la surface intérieure (S) des pores (modélisés par les sphères virtuelles) de 1 g de ZIF-8 (en m^2). Si vous n'êtes pas parvenus à établir la composition de la maille élémentaire, prenez 3500 g mol^{-1} comme masse molaire de cette maille élémentaire. 5.0 pt

3.10 Calculer la porosité R de ZIF-8 (R est le rapport du volume des pores sur le volume réel de la structure) et le volume des pores pour 1 g de ZIF-8 (V_p , en cm^3). 7.0 pt

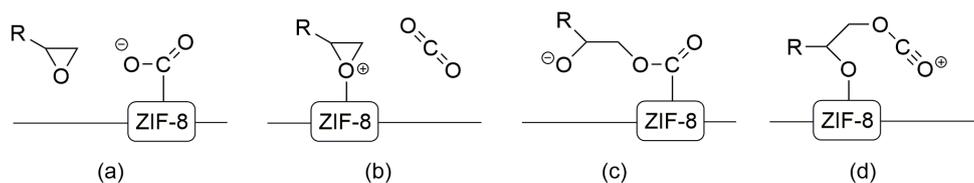
La ZIF-8 peut également servir de catalyseur pour convertir le CO_2 en produits chimiques à haute valeur ajoutée. L'une des voies les plus prometteuses pour la fixation du CO_2 est la préparation de carbonates cycliques par cycloaddition de CO_2 . Un exemple est présenté ci-dessous :



Un mécanisme de conversion catalytique du CO_2 en carbonate cyclique sur le catalyseur ZIF-8 est proposé ci-dessous :



3.11 En considérant que la ZIF-8 fournit des sites acides dans le processus catalytique ci-dessus, compléter le mécanisme en choisissant les intermédiaires raisonnables parmi les espèces suivantes : 2.0 pt



Choisir les intermédiaires correspondant à **I** et **II**.

La ZIF-8 présente une stabilité thermique relativement élevée. Cependant, une étude récente a révélé que sa structure serait détruite dans un environnement acide humide. La coexistence de CO_2 et H_2O avec le ZIF-8 entraîne la formation de ZnCO_3 .

3.12 **Écrire** l'équation de réaction ajustée de ZIF-8 avec CO_2 et H_2O .

2.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

FRA-4 T-3 A-1

A3-1

Français (France)

Captation et transformation du dioxyde de carbone

14 % du total													
Question	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	Total
Barème	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
Points													

3.1 (2.0 pt)

A : _____ B : _____

3.2 (5.0 pt)

étape 1 :

étape 2 :

étape 3 :

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIEN, CHINA

FRA-4 T-3 A-2

A3-2

Français (France)

3.3 (2.0 pt)

A :

C :

3.4 (3.0 pt)

réaction 1 :

réaction 2 :

réaction 3 :

3.5 (2.0 pt)

[] (a)

[] (b)

[] (c)

[] (d)

[] (e)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-3 A-3

A3-3

Français (France)

3.6 (8.0 pt)

$v(\text{CO}_2) = \text{_____} \text{mmol min}^{-1}$

3.7 (2.0 pt)

3.8 (2.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-3 A-4

A3-4

Français (France)

3.9 (5.0 pt)

$$S = \text{_____} \text{ m}^2$$

3.10 (7.0 pt)

$$R = \text{_____}; V_p = \text{_____} \text{ cm}^3$$

3.11 (2.0 pt)

I: [] (a) [] (b) [] (c) [] (d)
II: [] (a) [] (b) [] (c) [] (d)

3.12 (2.0 pt)

FRA-4 T-4 C-1

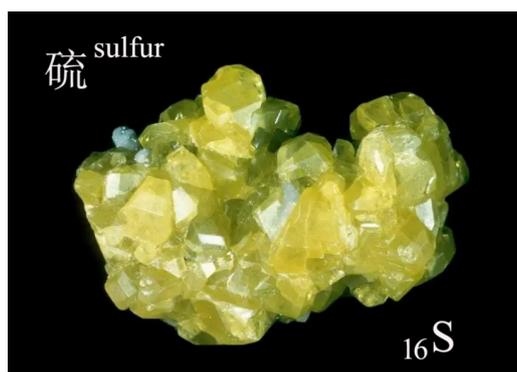
FRA-4 T-4 C
Eve Coscoy

Theory
A New Journey for Ancient Sulfur
Cover sheet

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

Un nouveau voyage dans le monde ancien du soufre

16 % du total													
Question	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	Total
Barème	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	45
Points													



Le soufre est connu et utilisé depuis l'Antiquité. De nos jours, le soufre est largement utilisé dans la production chimique et l'industrie pharmaceutique en tant que matière première chimique peu coûteuse.

La pyrite (FeS_2) est couramment utilisée comme matière première dans la production industrielle du corps simple soufre. En chauffant la pyrite en présence d'un apport d'air limité, le rendement théorique en soufre est de 100 %, l'autre produit obtenu est un oxyde magnétique noir (Fe_3O_4).

4.1 Écrire l'équation ajustée de la réaction qui décrit la conversion ci-dessus. 2.0 pt

En plus du soufre, une petite quantité de SO_2 est générée comme sous-produit pendant le processus. Cette réaction peut être suivie en mesurant la quantité de SO_2 . La méthode suivante est utilisée pour le suivi :

La poudre de minerai brut est chauffée dans un four tubulaire à température contrôlée. Le SO_2 formé est dissous dans une solution de NaOH à 2 mol L^{-1} . Lorsque la réaction est terminée, la solution est transférée dans une fiole jaugée de 500 mL et diluée par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. 25,00 mL de cette solution diluée sont ensuite introduits dans un erlenmeyer contenant 50,00 mL de solution étalonnée de I_2 à $0,05122 \text{ mol L}^{-1}$ et 5 mL de solution de H_2SO_4 à 20 %. Après avoir laissé l'erlenmeyer à

l'obscurité pendant 5 min, la solution est titrée par une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $0,1012 \text{ mol L}^{-1}$. Lorsque la couleur de la solution devient brun clair, on ajoute de l'empois d'amidon à 0,5 % et on continue le titrage jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse.

4.2 **Écrire** les équations ajustées des réactions impliquant I_2 dans le protocole précédent. 4.0 pt

4.3 On réalise cette expérience à partir de pyrite. On récupère alors 17,6 g de soufre. L'analyse des gaz co-produits, selon la méthode précédente, a conduit à un volume équivalent de 18,47 mL de solution titrante de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. En supposant qu'aucune autre espèce contenant du soufre n'est formée, **calculer** le pourcentage de soufre initialement dans la pyrite qui a été perdu sous forme de sous-produit. 4.0 pt

La batterie lithium-soufre est un système de stockage d'énergie intéressant car sa densité énergétique théorique élevée dépasse celle des batteries Li-ion classiques. La réaction de fonctionnement d'une batterie au lithium-soufre peut être simplifiée ainsi : $16 \text{ Li} + \text{S}_8 \longrightarrow 8 \text{ Li}_2\text{S}$. Pendant la décharge, le soufre constitue le matériau actif de la cathode et le lithium, celui de l'anode.

4.4 **Écrire** les équations électroniques qui ont lieu à la cathode (a) et à l'anode (b) pendant la décharge. 3.0 pt

4.5 **Calculer** le rapport massique entre le matériau actif de la cathode et le matériau actif de l'anode, d'après la réaction de fonctionnement de la batterie. 1.0 pt

Une batterie lithium-ion (LIB) qui possède une tension de fonctionnement de 3,8 V en moyenne et qui peut délivrer une capacité de 3110 mAh peut fournir l'énergie nécessaire à un téléphone mobile pour lire des vidéos en continu pendant 22 heures après une charge complète.

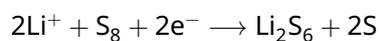
4.6 On remplace la batterie LIB par une batterie idéale lithium-soufre dont la tension de fonctionnement moyenne est de 4,2 V et qui contient 23 g de soufre comme matériau d'électrode actif. En supposant que le soufre réagit de manière stœchiométrique pendant la décharge, **calculer** le nombre d'heures pendant lesquelles la nouvelle batterie fournira l'énergie nécessaire au téléphone pour lire des vidéos en continu après une charge complète. 5.0 pt

Le soufre élémentaire existe généralement sous forme de molécules S_8 . Dans les batteries lithium-soufre réelles, le soufre S_8 n'est pas directement réduit en Li_2S pendant la décharge, mais il subit des étapes successives générant différents polysulfures de lithium solubles (Li_2S_n , $n = 3 - 8$). Ces polysulfures de lithium peuvent diffuser vers l'anode et la corroder, ce qui entraîne une perte de matériau actif de l'électrode. Ce phénomène de migration est appelé "shuttle effect" en anglais.

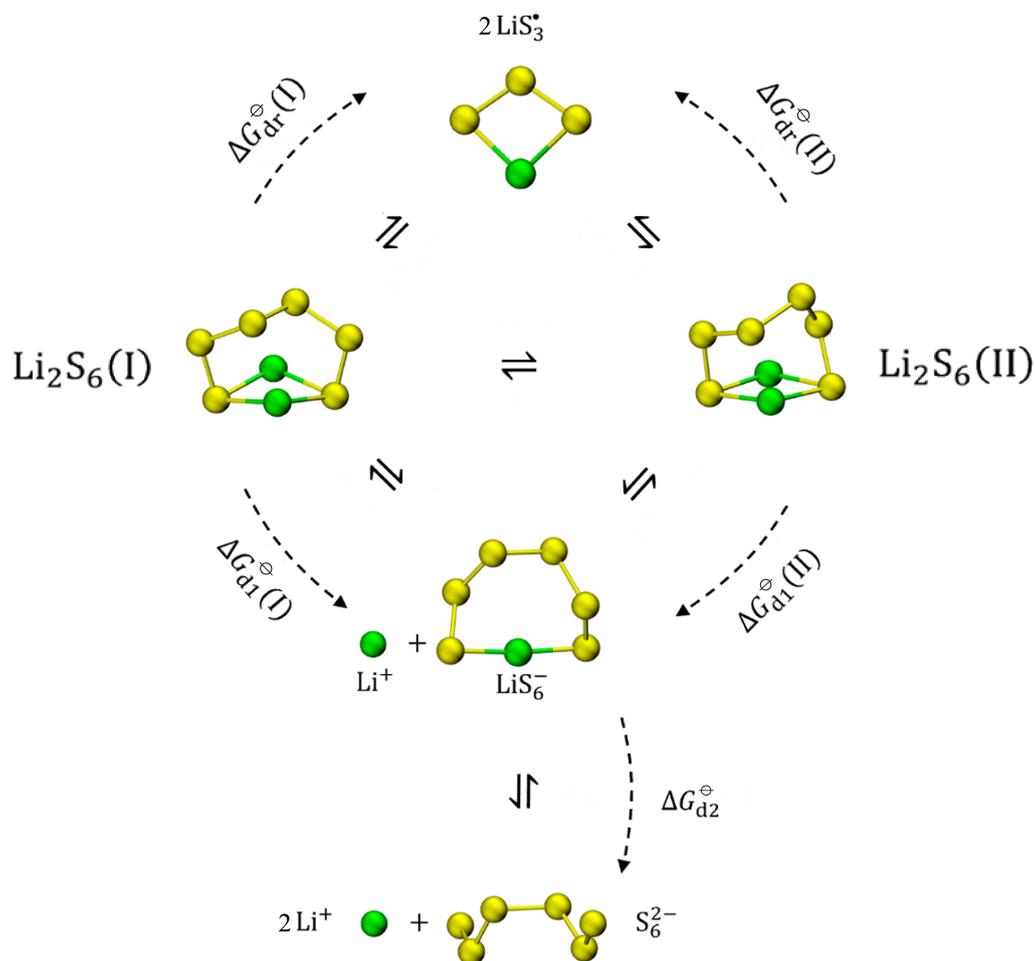


4.7 **Écrire** l'équation ajustée de la réaction de corrosion de l'anode par les polysulfures de lithium solubles (Li_2S_n), réaction qui produit Li_2S . 2.0 pt

Afin de supprimer le "shuttle effect", les structures des polysulfures dans un électrolyte ont été largement étudiées. Li_2S_6 est un des intermédiaires les plus représentatifs :



Une étude théorique montre que, dans le 1,2-diméthoxyéthane (DME), un solvant courant dans les batteries au lithium-soufre, il existe deux conformères, $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})$ et $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})$ d'énergie comparable. La dissociation de Li_2S_6 dans le DME est représentée ci-dessous :



Équilibres chimiques entre Li_2S_6 , LiS_6^{\ominus} , S_6^{2-} et LiS_3 dans le DME. Les $\Delta_r G^{\ominus}$ sont notés ΔG^{\ominus} sur cette figure.

Tableau 4.1 Enthalpies libres standard de dissociation (kJ mol^{-1}) dans le DME (298,15 K; 1 bar).

$\Delta_r G_{\text{d1}}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta_r G_{\text{d1}}^{\ominus}(\text{II})$	$\Delta_r G_{\text{d2}}^{\ominus}$	$\Delta_r G_{\text{dr}}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta_r G_{\text{dr}}^{\ominus}(\text{II})$
20,68	18,92	100,55	45,13	43,37

4.8 En utilisant les données du **Tableau 4.1**, calculer, à l'équilibre dans le DME (298,15 K; 1 bar), le rapport des concentrations des deux conformères $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})]}$. 4.0 pt

4.9 En utilisant les données du **Tableau 4.1**, calculer la constante apparente de dissociation de $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^{\ominus}$ dans le DME (298,15 K; 1 bar). 5.0 pt



4.10 **Classer**, par ordre décroissant, les concentrations suivantes à l'équilibre dans le DME : $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3]$. 4.0 pt

4.11 Le potentiel standard de réduction du lithium métallique dans l'eau à 298,15 K et 1 bar vaut :

$$E^\ominus (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,040 \text{ V}$$

Les enthalpies libres standard de solvation de $\text{Li}^+(\text{g})$, ion à l'état gazeux, en $\text{Li}^+(\text{sol})$ dans différents solvants sont :

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{DME})$
$\Delta_r G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-116,9	-114,6

Calculer le potentiel standard de réduction du lithium métallique dans le DME.

Des études ont montré que la force électromotrice d'une batterie lithium-soufre serait augmentée en remplaçant le DME par du diméthylsulfoxyde (DMSO). Par conséquent, les formes des polysulfures dans le DMSO suscitent également l'intérêt des chercheurs.

Dans une expérience, on introduit une certaine quantité de Li_2S et 4,81 mg de soufre en poudre dans 10,00 mL de DMSO puis on procède à la dissolution complète à chaud sous agitation (on ignore la variation de volume). On suppose que, dans le DMSO, les seuls polysulfures présents sont les espèces suivantes : $\text{S}_3^{\bullet-}$, S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} .

Les rapports des concentrations à l'équilibre des espèces soufrées sont :

$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17,50 : 1,00 : 4,50 : 55,00 : 5,00 : 0,75$$

4.12 **Calculer** la masse initiale m (en mg) de Li_2S introduite dans le DMSO. 5.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIEN, CHINA

FRA-4 T-4 A-1

A4-1

Français (France)

Un nouveau voyage dans le monde ancien du soufre

16 % du total													
Question	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	Total
Barème	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	45
Points													

4.1 (2.0 pt)

4.2 (4.0 pt)

4.3 (4.0 pt)

_____ %

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

FRA-4 T-4 A-2

A4-2

Français (France)

4.4 (3.0 pt)

(a)

(b)

4.5 (1.0 pt)

rapport massique : _____

4.6 (5.0 pt)

_____h

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAININ, CHINA

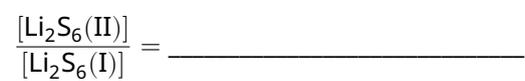
FRA-4 T-4 A-3

A4-3

Français (France)

4.7 (2.0 pt)

4.8 (4.0 pt)



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

FRA-4 T-4 A-4

A4-4

Français (France)

4.9 (5.0 pt)

$K_{d1}^{\ominus} =$ _____

4.10 (4.0 pt)

(1) _____ > (2) _____ > (3) _____ > (4) _____

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

FRA-4 T-4 A-5

A4-5

Français (France)

4.11 (6.0 pt)

$E^{\ominus}(\text{Li}^+(\text{DME})/\text{Li}) = \text{_____} \text{ V}$

4.12 (5.0 pt)

$m(\text{Li}_2\text{S}) = \text{_____} \text{ mg}$

FRA-4 T-5 C-1

FRA-4 T-5 C
Eve Coscoy

Theory
Interconversion among Nitrogen
Oxides
Cover sheet

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

Interconversion entre oxydes d'azote

15 % du total											
Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Total
Barème	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Points											

Les oxydes d'azote (parmi lesquels N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , etc., souvent écrits sous la forme NO_x) sont l'un des principaux polluants atmosphériques et causent de nombreux problèmes tels que l'amincissement de la couche d'ozone, des pluies acides, des *smogs* photochimiques et une augmentation de l'effet de serre. C'est pourquoi l'émission et la transformation des NO_x doit être maîtrisée pour améliorer la qualité de l'air. Dans ce problème, on s'intéresse à l'oxydation de NO en NO_2 via la réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.

Partie A

On admet que la réaction se produit dans l'atmosphère selon le mécanisme suivant :



Les réactions (1) et (2) ainsi que la réaction inverse de (1) sont des étapes élémentaires. La réaction (1) est décrite par un pré-équilibre rapide dont la constante d'équilibre (en termes de concentrations) est notée K_{c1} . La réaction (2) décrit l'étape cinétiquement déterminante de la transformation globale et sa constante de vitesse est notée k_2 .

5.1 Établir l'expression de la vitesse globale de réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ en 4.0 pt
fonction de $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, K_{c1} et k_2 .

L'équation $\ln(K_{c1}) = M - (N/T)$ (où M et N sont des constantes) décrit approximativement la dépendance en température de K_{c1} . L'évolution de k_2 avec la température suit la loi d'Arrhénius, avec un facteur pré-exponentiel A_2 et une énergie d'activation apparente $E_{a,2}$. On supposera que $E_{a,2}$ et A_2 sont indépendants de la température.

- 5.2** **Établir** les expressions du facteur pré-exponentiel (A_+) et de l'énergie d'activation apparente (E_{a+}) de la réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ en fonction de M , N , A_2 et $E_{a,2}$. 4.0 pt

La constante de vitesse apparente (k_+) de la réaction globale vaut $6,63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ à 600 K, l'énergie d'activation apparente associée est de $1,20 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- 5.3** **Calculer** la constante de vitesse (en $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) de cette réaction à 700 K. 2.0 pt

Les enthalpies standard de formation ($\Delta_f H_m^\ominus$) et les entropies standard (S_m^\ominus) à 298,15 K sont :

	NO(g)	O ₂ (g)	NO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	91,3		33,1
S_m^\ominus (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	210,8	205,2	240,1

L'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction de la réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ peuvent être considérées comme indépendantes de la température. Tous les gaz seront considérés comme des gaz parfaits dans les questions suivantes de ce problème.

- 5.4** **Calculer** la constante d'équilibre (K_p^\ominus) de cette réaction à 600 K. 4.0 pt

- 5.5** **Calculer** l'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U_m^\ominus$ (en kJ mol⁻¹) de cette réaction à 600 K. 3.0 pt

Des observations expérimentales ont montré que la vitesse de réaction associée à $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ est indépendante des concentrations en NO et en O₂.

- 5.6** **Établir** l'expression de la vitesse de cette réaction (la constante apparente de réaction sera notée k_-) et **calculer** la valeur de k_- à 600 K. (Si vous n'avez pas trouvé de valeur pour K_p^\ominus (600 K) à la question 5.4, prendre la valeur K_p^\ominus (600 K) = 350,0) 8.0 pt

Le gaz NO₂ est introduit dans un récipient de volume fixe maintenu à 600 K jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. 20 pour cent du réactif sont convertis en NO et en O₂. Tous les gaz sont supposés parfaits.

- 5.7** **Calculer** la pression totale de ce système réactionnel à l'équilibre. (Si vous n'avez pas trouvé de valeur pour K_p^\ominus (600 K) à la question 5.4, prendre la valeur K_p^\ominus (600 K) = 350,0) 4.0 pt



Partie B

Les effluents gazeux industriels sont l'une des principales sources d'émission de NO_x . L'une des approches pour réduire l'émission de NO_x passe par l'oxydation de NO en NO_2 et l'absorption ultérieure du NO_2 ainsi formé par des absorbants. Cependant, en raison de la faible concentration en NO dans les effluents gazeux, son oxydation spontanée dans l'atmosphère est trop lente pour répondre aux besoins industriels. En général, des catalyseurs solides sont utilisés pour accélérer cette réaction. L'oxydation de NO se déroule à la surface d'un catalyseur spécifique (**CatX**) selon le mécanisme suivant (le site d'adsorption est noté *Site*) :



$$v_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v \quad v_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$v_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad v_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$v_{S+3} = k_{S+3} [\text{NO}] \theta_{\text{O}}$$



$$v_{S+4} = k_{S+4} \theta_{\text{NO}_2} \quad v_{S-4} = k_{S-4} [\text{NO}_2] \theta_v$$

On admet que l'adsorption de NO , NO_2 et O (provenant de la dissociation de O_2) ne peut pas se faire sur plus d'une mono-couche et que toutes ces espèces sont adsorbées par le même type de sites en surface. Leurs taux d'occupation surfacique (θ , définis comme le quotient du nombre de sites d'adsorption occupés par le nombre total de sites d'adsorption) sont notés respectivement θ_{NO} , θ_{NO_2} et θ_{O} . Ainsi, la proportion de sites d'adsorption non occupés (θ_v) est $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$. On admet que tous les processus d'adsorption et de désorption sont bien plus rapides que la réaction (S3).

5.8 **Établir** l'expression de θ_V en fonction de $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$ et des constantes cinétiques impliquées dans les réactions (S1)–(S4). 6.0 pt

5.9 **Sélectionner** l'expression correcte pour la vitesse initiale de réaction de $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$. On supposera que la concentration et le taux d'adsorption de NO_2 sont tous les deux négligeables. 4.0 pt

- (A) $v_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0,5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0,5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0,5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$
- (B) $v_{S+} = \frac{0,5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0,5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0,5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0,5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$
- (C) $v_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0,5}}{1 + k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$
- (D) $v_{S+} = \frac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0,5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0,5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([\text{O}_2]/k_{S-1})^{0,5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$

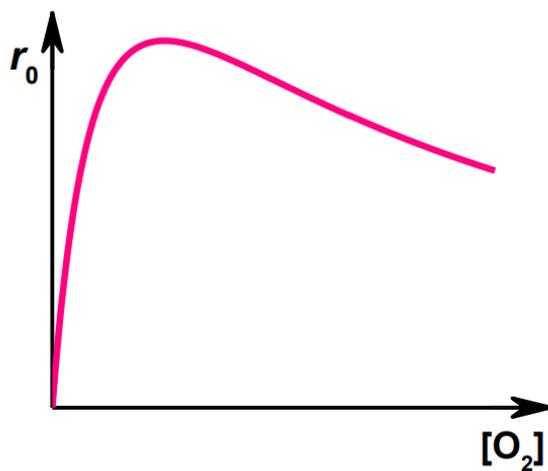
Pour certains catalyseurs, la réaction à la surface se produit selon un mécanisme alternatif à la réaction (S3) :



$$v_{S+5} = k_{S+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

Cette réaction est également cinétiquement déterminante pour le processus global.

Un catalyseur (**CatY**) est utilisé pour favoriser la réaction $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$. Quand la température et la concentration en NO sont constantes, la vitesse initiale de réaction présente une dépendance à la concentration en O_2 illustrée sur le schéma suivant :



5.10 **Sélectionner** un mécanisme cohérent avec cette courbe.

6.0 pt

- (A) S3
- (B) S5
- (C) ne peut pas être déterminé

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

FRA-4 T-5 A-1

A5-1

Français (France)

Interconversion entre oxydes d'azote

15 % du total											
Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Total
Barème	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Points											

5.1 (4.0 pt)

v_+ = _____

5.2 (4.0 pt)

A_+ = _____, E_{a^+} = _____

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-5 A-2

A5-2

Français (France)

5.3 (2.0 pt)

$$k_+(700 \text{ K}) = \text{_____} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

5.4 (4.0 pt)

$$K_p^\ominus(600 \text{ K}) = \text{_____}$$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-5 A-3

A5-3

Français (France)

5.5 (3.0 pt)

$$\Delta_r U_m^\ominus = \text{_____} \text{ kJ mol}^{-1}$$

5.6 (8.0 pt)

$$v_- = \text{_____}, k_- (600 \text{ K}) = \text{_____}$$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-5 A-4

A5-4

Français (France)

5.7 (4.0 pt)

$p_{\text{total}} =$ _____ kPa

Theory



54th ICHO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

FRA-4 T-5 A-5

A5-5

Français (France)

5.8 (6.0 pt)

$\theta_v =$ _____

5.9 (4.0 pt)

(A) (B) (C) (D)

5.10 (6.0 pt)

(A) (B) (C)

FRA-4 T-6 C-1

FRA-4 T-6 C
Eve Coscoy

Theory Enabling Phosphines

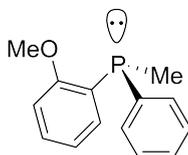
Cover sheet

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

Autour des Phosphines

7 % du total								
Question	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Total
Barème	3	6	8	5	6	3	5	36
Points								

Les **phosphines** sont les analogues phosphorés des amines. Elles portent également un doublet non-liant sur l'atome de phosphore et sont donc des bases au sens de Lewis et des nucléophiles. Mais contrairement aux amines tertiaires, les phosphines chirales, comme **P1**, avec trois substituants différents, peuvent être isolées sous forme énantiomériquement pure. Elles sont souvent utilisées comme ligands chiraux dans la catalyse par les métaux de transition.



P1

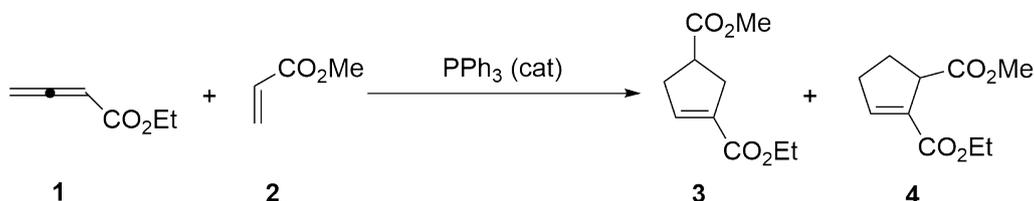
$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +46$$

6.1 En utilisant la notation *R/S*, **donner** la configuration absolue de **P1**.

3.0 pt

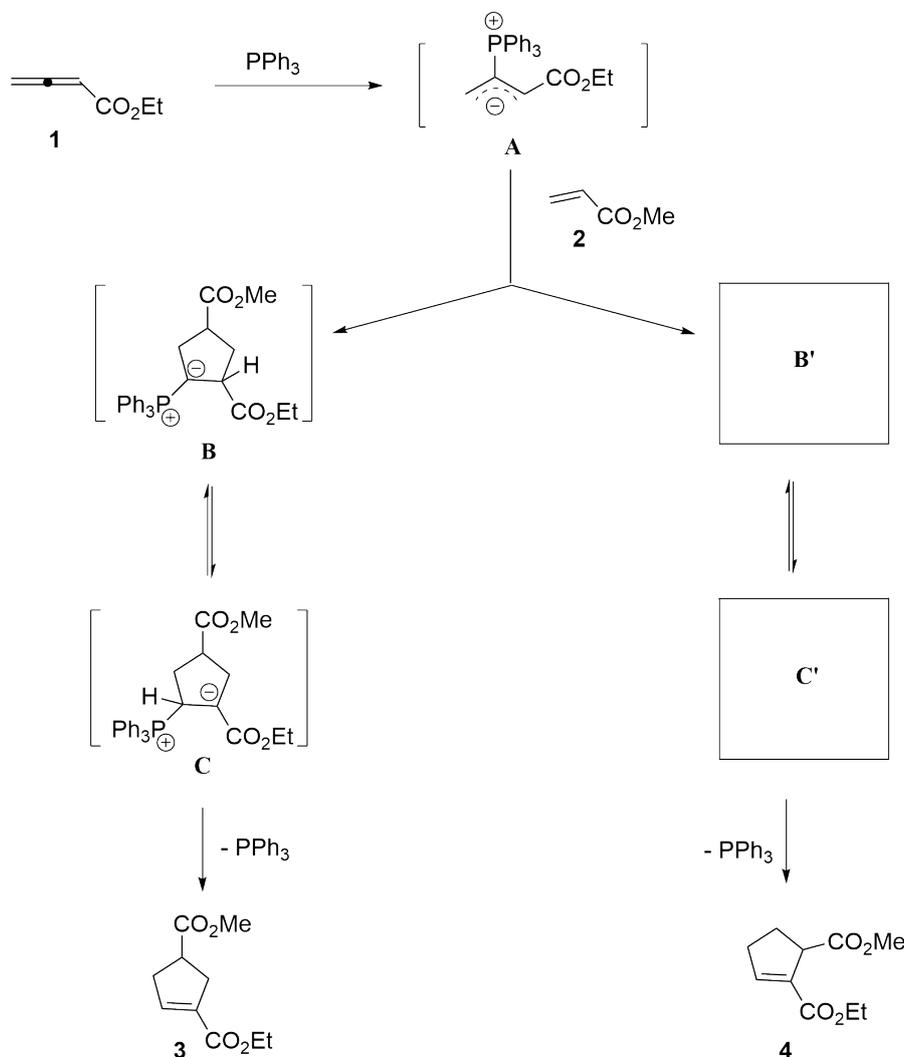
Au cours des vingt dernières années, la croissance rapide de l'organocatalyse a permis l'émergence d'un grand nombre de synthèses catalysées par des phosphines nucléophiles. L'une des plus célèbres est la réaction de cycloaddition (3+2) de Lu, développée par le scientifique chinois Xiyan Lu. Par exemple, la réaction en conditions douces entre l'allénoate d'éthyle **1** et l'acrylate de méthyle **2** catalysée par la triphénylphosphine, conduit à deux dérivés du cyclopentène **3** (majoritaire) et **4** (minoritaire).

Cycloaddition (3+2) de Lu :



Le mécanisme communément admis pour la réaction (3+2) de Lu correspond formellement à une cycloaddition. Il débute par une addition nucléophile du catalyseur triphénylphosphine sur l'allénoate d'éthyle **1** pour former un intermédiaire zwitterionique **A**, qui se cyclise ensuite avec l'acrylate de méthyle **2** selon deux voies. Dans la voie menant au composé **3**, un intermédiaire ylure de phosphore **B** généré in situ se convertit de manière réversible en **C** par transfert de proton. **C** subit ensuite une élimination pour fournir le produit principal **3** et libérer le catalyseur phosphine. Dans la voie menant au composé **4**, un intermédiaire ylure de phosphore **B'** est formé, il se convertit également de manière réversible en **C'** par transfert de proton. **C'** subit une élimination pour donner le produit minoritaire **4** et régénérer le catalyseur phosphine.

Mécanisme :



6.2 **Donner** les deux formules mésomères les plus représentatives de l'hybride de résonance **A** (la participation du groupe ester n'est pas prise en compte, et la stéréochimie n'est pas attendue). 6.0 pt

6.3 **Donner** les structures des intermédiaires **B'** et **C'** (la stéréochimie n'est pas attendue). 8.0 pt

Dans des conditions similaires, l'allénoate d'éthyle **1** et le fumarate de diéthyle **5** conduisent facilement au produit de cycloaddition **6**.

Theory

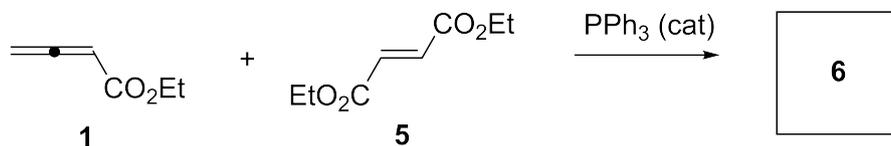


54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

FRA-4 T-6 Q-4

Q6-4

Français (France)

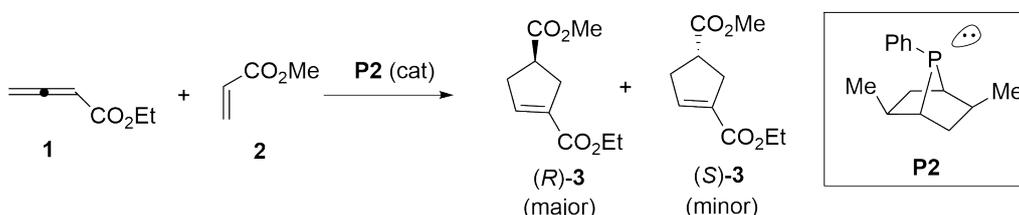


6.4 Donner la structure du composé **6** (la stéréochimie n'est pas attendue).

5.0 pt

La réaction de cycloaddition (3+2) de Lu asymétrique peut être facilement réalisée en utilisant des phosphines chirales comme catalyseur. Par exemple, la catalyse par une phosphine bicyclique chirale **P2**, de la réaction entre l'allénoate d'éthyle **1** et l'acrylate de méthyle **2** conduit à un produit de cycloaddition enrichi en énantiomère **3** avec 80 % ee (excès énantiomérique).

Cycloaddition (3+2) de Lu asymétrique :



Définition de ee :

$$ee = \frac{n_{\text{majo}} - n_{\text{mino}}}{n_{\text{majo}} + n_{\text{mino}}} \times 100\%$$

n_{majo} = quantité de l'énantiomère majoritaire

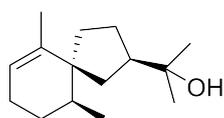
n_{mino} = quantité de l'énantiomère minoritaire

6.5 Indiquer par des astérisques, les centres stéréogènes de la phosphine chirale **P2**. (**Remarque** : chaque astérisque incorrecte donnera lieu à une pénalité dans la limite de 0 points pour la question). 6.0 pt

6.6 Donner le rapport de $n_{\text{majo}}/n_{\text{mino}}$ pour le produit **3**. 3.0 pt

La réaction de cycloaddition (3+2) de Lu est un outil polyvalent en synthèse organique. Par exemple, elle a été utilisée avec succès pour synthétiser le (-)-hinésol, un composant important de l'herbe médicinale chinoise Chang Zhu (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*). Grâce à la catalyse par PPh_3 , une cyclohexanone

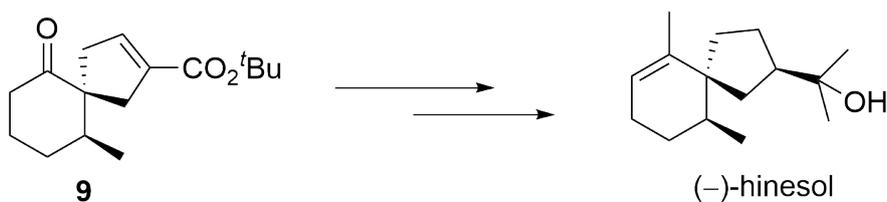
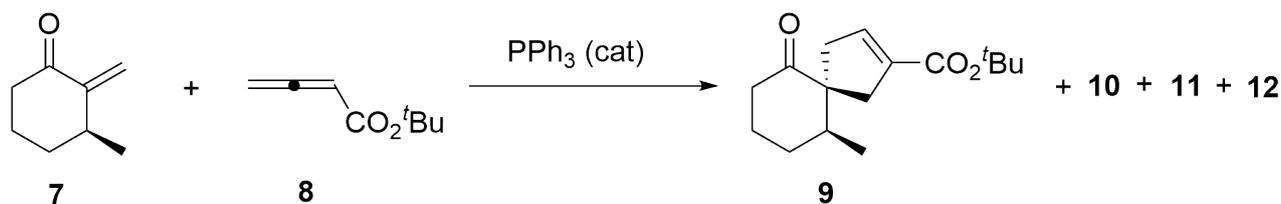
chirale **7** se cyclise avec l'allénoate de tert-butyle **8**, donnant un produit majoritaire **9** et trois produits minoritaires **10**, **11** et **12**. Les produits minoritaires **10-12** sont tous des isomères de **9**. Le composé **9** peut être facilement transformé en (-)-hinesol par un procédé en plusieurs étapes.



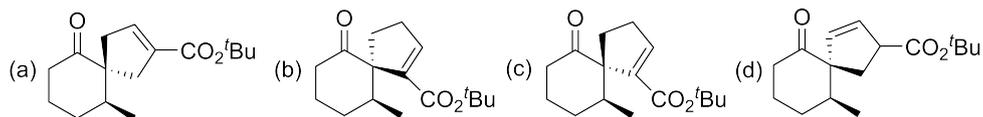
(-)-hinesol



Chang Zhu



6.7 Parmi les composés suivants, **choisir** lequel **NE** fait **PAS** partie des produits minoritaires **10-12**. 5.0 pt



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIEN, CHINA

FRA-4 T-6 A-1

A6-1

Français (France)

Autour des phosphines

7 % du total								
Question	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Total
Barème	3	6	8	5	6	3	5	36
Points								

6.1 (3.0 pt)

6.2 (6.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

FRA-4 T-6 A-2

A6-2

Français (France)

6.3 (8.0 pt)

B' (4 pt)

C' (4 pt)

6.4 (5.0 pt)

6

Theory



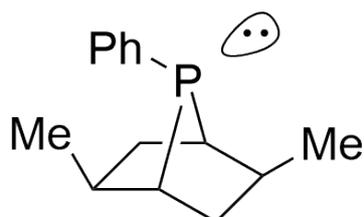
54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAININ, CHINA

FRA-4 T-6 A-3

A6-3

Français (France)

6.5 (6.0 pt)



P2

6.6 (3.0 pt)

6.7 (5.0 pt)

(a)

(b)

(c)

(d)

FRA-4 T-7 C-1

FRA-4 T-7 C
Eve Coscoy

Theory
Organic Molecules in Life
Cover sheet

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

Des molécules organiques pour la vie

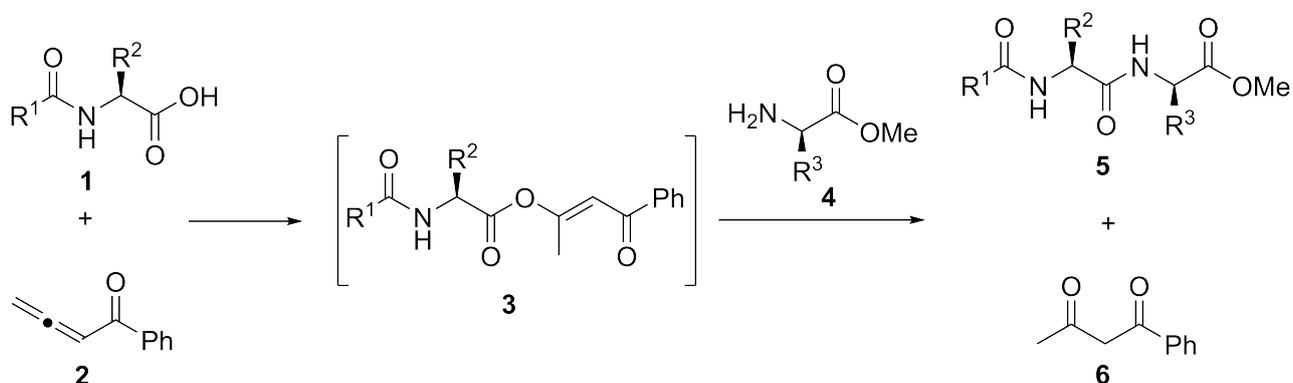
9 % du total				
Question	7.1	7.2	7.3	Total
Barème	12	8	12	32
Points				

La synthèse de peptides complexes et de protéines demeure un défi. Le 17 septembre 1965, des scientifiques chinois ont synthétisé de l'insuline de bœuf artificielle sous forme cristalline pour la première fois, marquant ainsi une étape essentielle sur le chemin de l'exploration des secrets de la vie, en ouvrant ainsi l'ère de la synthèse des protéines.

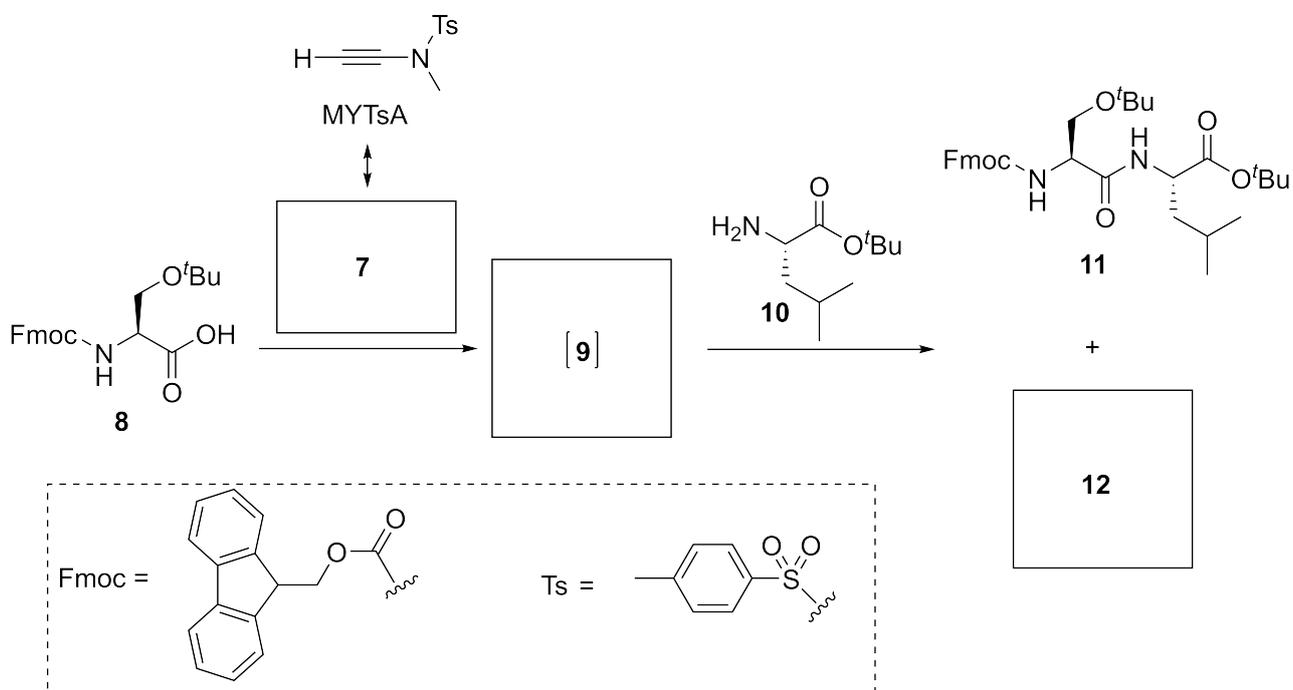


Timbre émis à l'occasion du 50^e anniversaire (2015) de la première synthèse d'insuline de bœuf sous forme cristalline.

Le couplage de groupements carboxyle avec des groupements amine pour former des amides est l'une des réactions les plus élémentaires intervenant lors de la synthèse de peptides et de protéines. L'allènone **2** a été distinguée pour sa capacité à activer l'acide carboxylique **1** dans des conditions douces en formant l'intermédiaire **3**. Cet intermédiaire **3** réagit alors avec l'amine **4** pour donner avec un rendement élevé l'amide **5**, accompagné du sous-produit **6**.



De même, en considérant sa forme mésomère **7** la plus représentative (l'implication du groupement Ts n'est pas prise en compte), le *N*-éthynyl-*N*-méthyl-*p*-toluènesulfonamide (MYTsA) peut activer un acide carboxylique de la même manière que l'allène **2**.

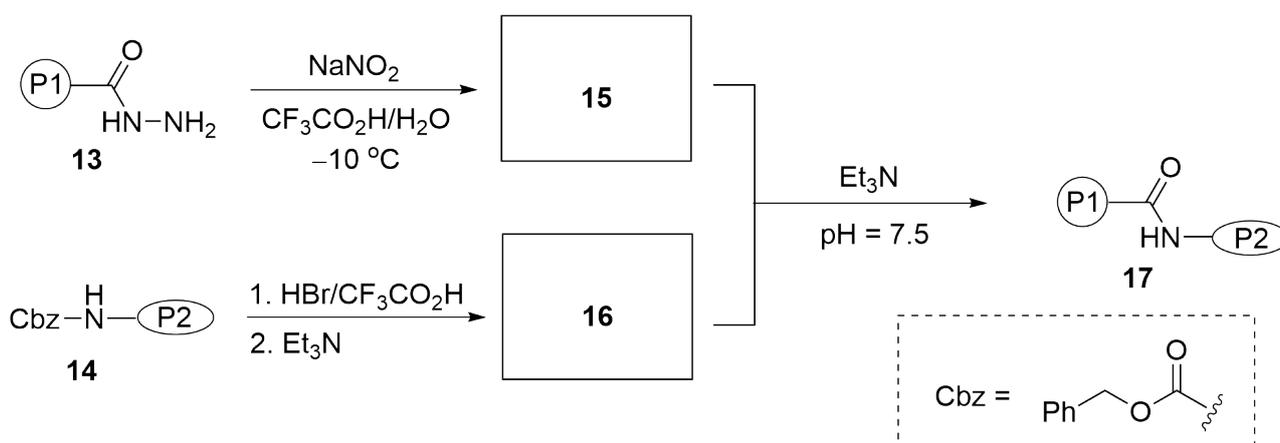


7.1 Représenter les structures de **7**, de l'intermédiaire **9** et du composé **12**. Faire apparaître la stéréochimie de tout éventuel centre stéréogène. 12.0 pt

Plus la chaîne peptidique est longue, plus la formation de liaisons amides devient difficile. Les méthodes de condensation traditionnelles ne sont donc pas applicables à la synthèse de protéines. Lors de la première synthèse d'insuline de bœuf sous forme cristalline, une méthode fondée sur la chimie de l'acylhy-



drazine **13** a été mise au point pour faciliter un couplage difficile entre deux peptides. Comme illustré par les équations suivantes, le composé **15** réagit dans des conditions douces avec **16** en présence de triéthylamine.

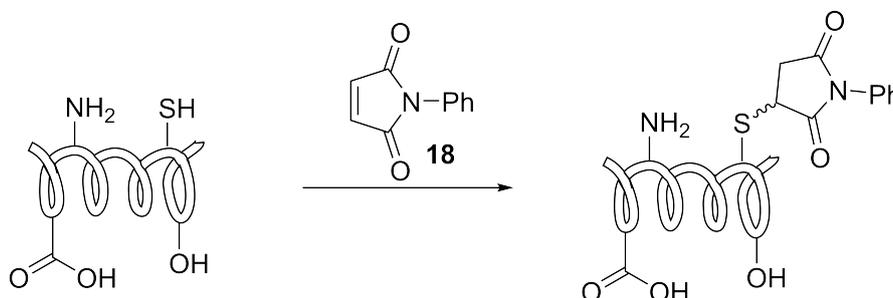


Remarque: P1, P2 = peptides

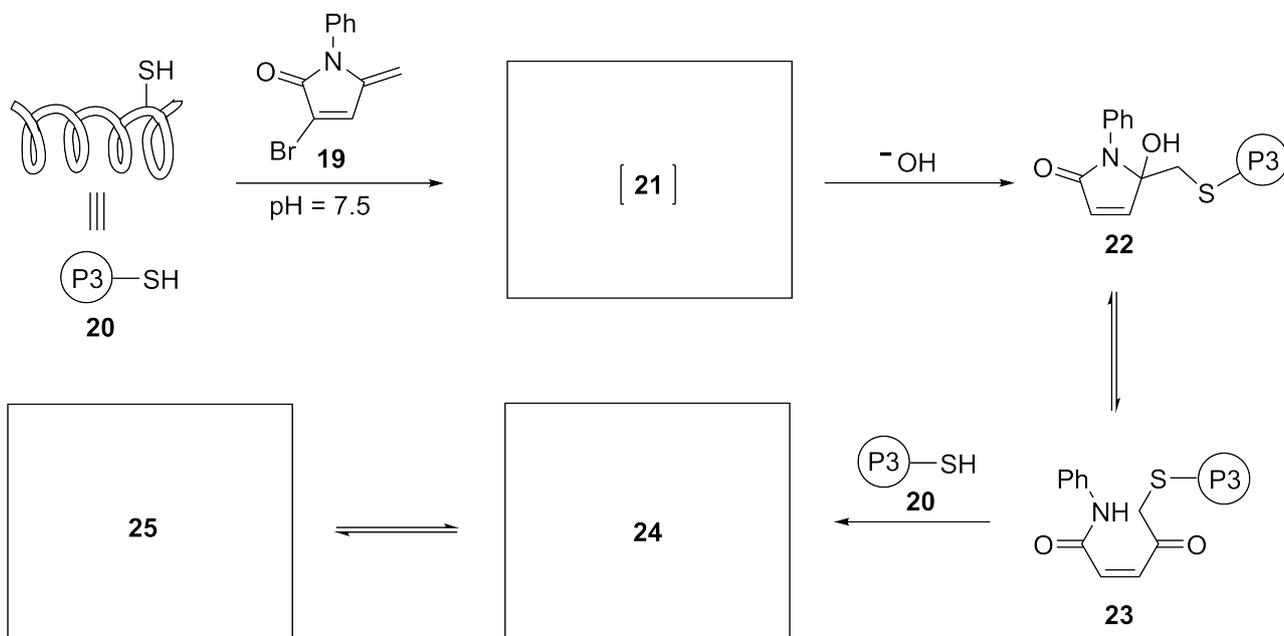
7.2 Représenter les structures des composés **15** et **16**.

8.0 pt

Une alternative à la synthèse totale, consiste à modifier des protéines existantes. Parmi les nombreux sites réactifs présents à la surface des protéines (tels que des groupements amino, thiol, ou carboxyle), ce sont les groupements thiols qui sont les sites les plus nucléophiles. Ils sont privilégiés lorsque la protéine est traitée par des réactifs électrophiles tels que le *N*-phénylmaléimide **18** lors d'une addition de Michael.



Dans des conditions modérément basiques (pH = 7,5), le réactif **19** est utilisé pour une réaction avec le groupement thiol de la protéine **20** aboutissant à un intermédiaire neutre **21** qui réagit ensuite avec un ion hydroxyde pour former le composé **22**. Ce composé **22** est en équilibre avec une forme acyclique **23**, et peut réagir par la suite avec une autre protéine **20**. Le produit majoritaire résultant existe sous deux formes : une forme acyclique **24** et une forme cyclique **25**, de manière analogue à l'équilibre entre **22** et **23**.



7.3 Représenter les structures de l'intermédiaire **21** et des composés **24** et **25**. La stéréochimie n'est pas attendue. 12.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIEN, CHINA

FRA-4 T-7 A-1

A7-1

Français (France)

Des molécules organiques pour la vie

9 % du total				
Question	7.1	7.2	7.3	Total
Points	12	8	12	32
Score				

7.1 (12.0 pt)

7 (4 pt)	9 (4 pt)	12 (4 pt)
----------	----------	-----------

7.2 (8.0 pt)

15 (4 pt)	16 (4 pt)
-----------	-----------

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-7 A-2

A7-2

Français (France)

7.3 (12.0 pt)

21 (4 pt)

24 (4 pt)

25 (4 pt)

FRA-4 T-8 C-1

FRA-4 T-8 C
Eve Coscoy

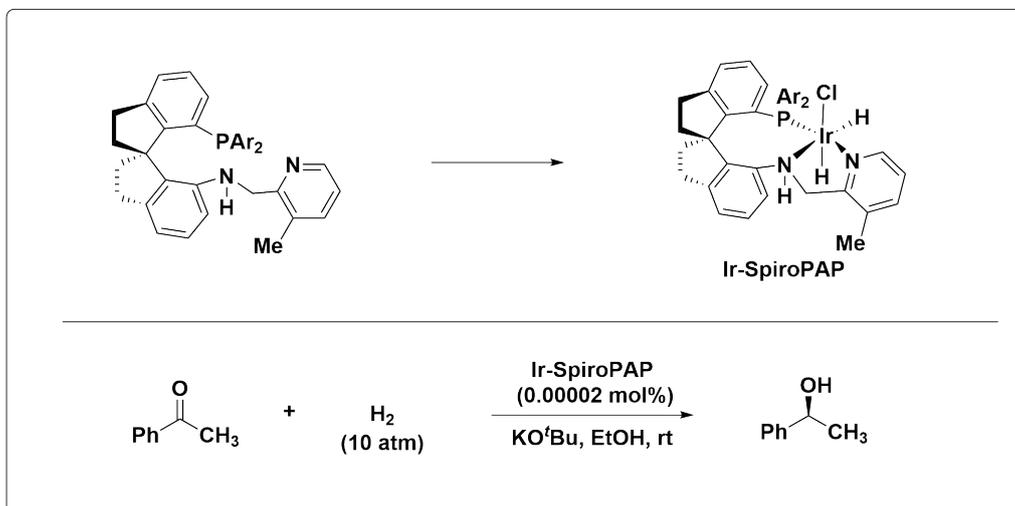
Theory
Amazing Chiral Spiro Catalyst
Cover sheet

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

L'incroyable spiro-catalyseur chiral

10 % du total									
Question	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Total
Barème	16	2	2	2	2	8	2	2	36
Points									

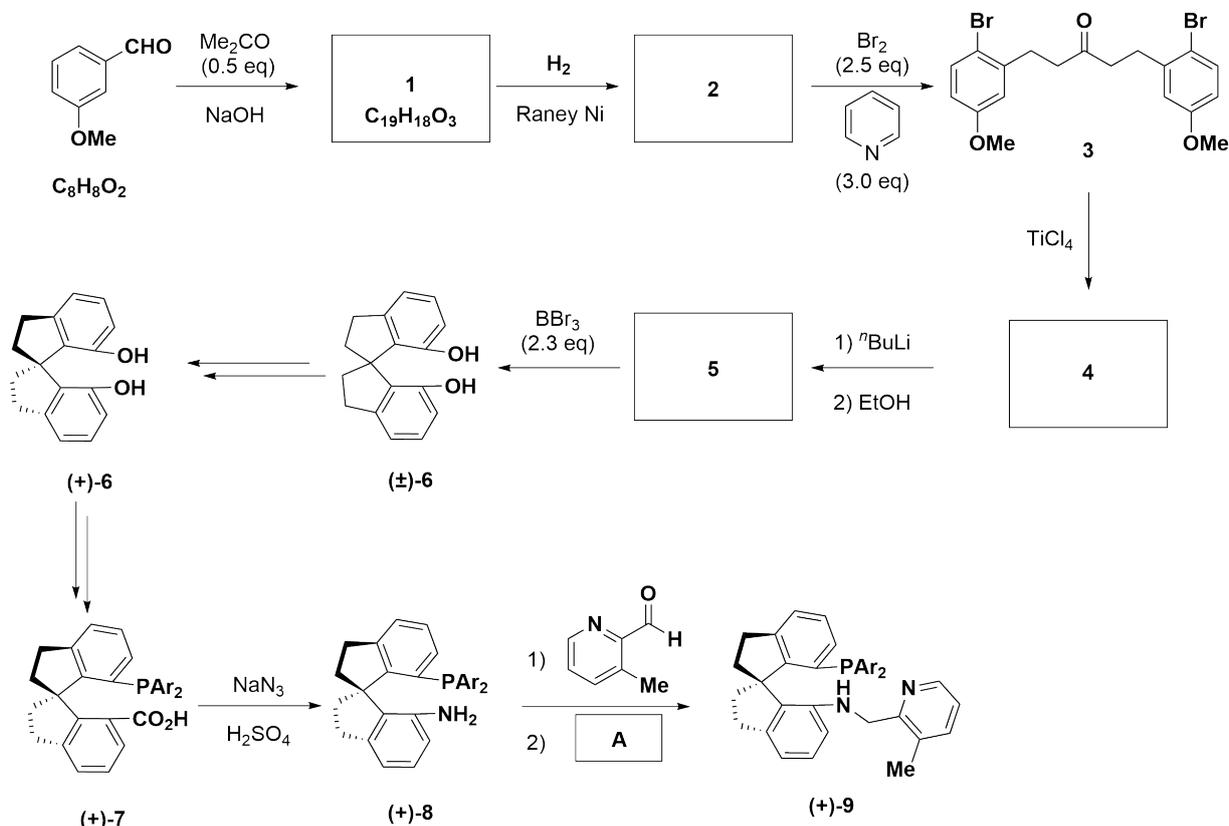
Les composés chiraux sont essentiels dans le domaine de la santé. Par exemple, plus de 50 % des médicaments actuellement utilisés sont des molécules chirales énantiomériquement pures. Toutefois, la synthèse de molécules chirales sous forme énantiomère enrichie est un grand défi. L'équipe du professeur Qilin Zhou de l'université de Nankai, en Chine, a mis au point une série de spiro-catalyseurs chiraux à haute activité, améliorant l'efficacité de la synthèse asymétrique, et qui sont largement utilisés dans l'industrie pharmaceutique. Ces catalyseurs permettent d'atteindre jusqu'à 99,9 % d'ee et peuvent être utilisés à des proportions molaires de seulement 0,00002 %. Le résultat de ces recherches a remporté le Prix National des Sciences Naturelles 2019 en Chine.



Remarque : Ar = 3, 5- $(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

Partie A

La voie de synthèse du ligand chiral SpiroPAP est présentée dans le schéma suivant :



Remarque :

eq = équivalent

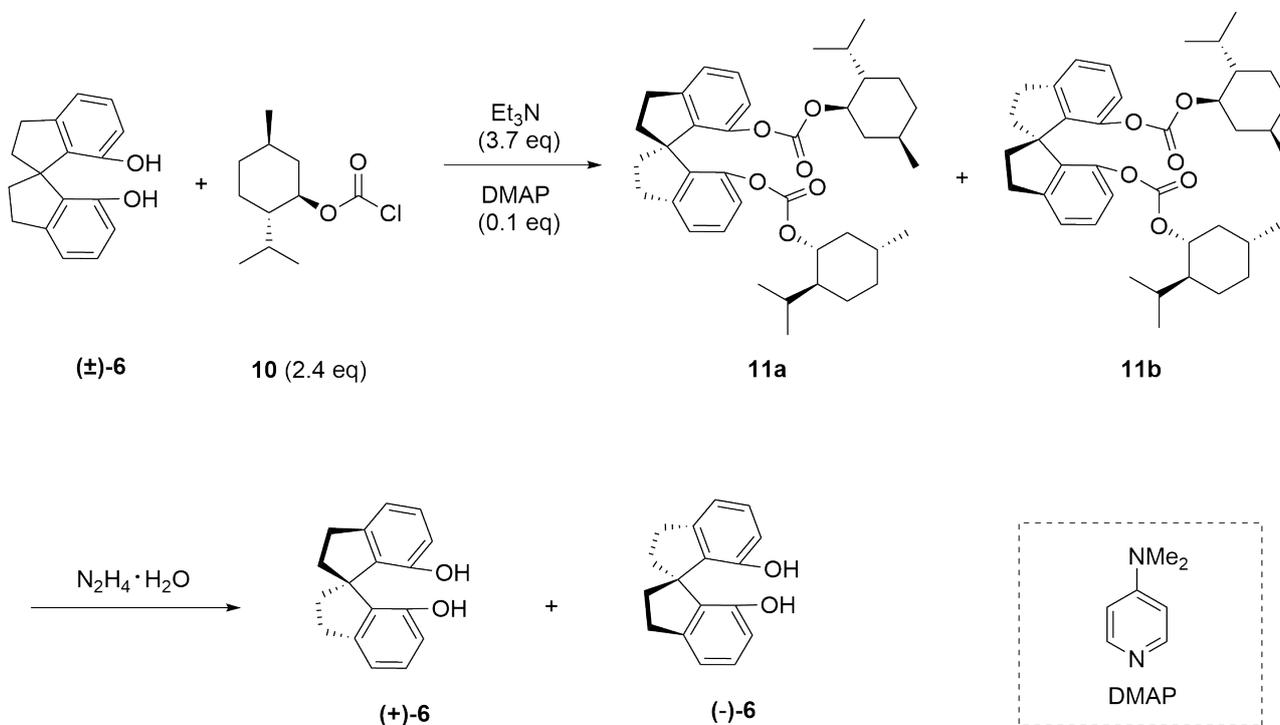
Ar = 3, 5- $(^tBu)_2C_6H_3$

8.1 Représenter les structures de **1**, **2**, **4**, **5** (La stéréochimie n'est pas attendue). 16.0 pt

8.2 Parmi les réactifs suivants, choisir quel réactif **A** NE peut PAS être utilisé pour la transformation de **8** en **9**? 2.0 pt

- (a) $NaBH(OAc)_3$
- (b) $NaBH_3CN$
- (c) NH_2NH_2 , $NaOH$
- (d) $NaBH_4$

Le composé spiro racémique **6**, réagit avec le chloroformiate de (-)-menthyle (**10**) pour former les composés **11a** et **11b**, qui peuvent être séparés par chromatographie sur colonne, suivie d'une hydrazinolyse pour obtenir le (+)-**6** et le (-)-**6** optiquement purs.



Remarque: eq = équivalent

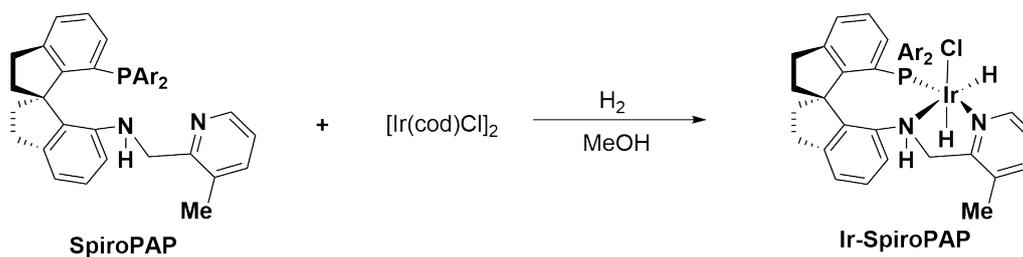
8.3 **Choisir** l'affirmation correcte :

2.0 pt

- (a) Les composés **11a** et **11b** constituent une paire d'énantiomères.
 (b) Les composés **11a** et **11b** constituent une paire de diastéréoisomères.
 (c) Les composés **11a** et **11b** constituent une paire d'isomères *cis-trans*.
 (d) Les composés **11a** et **11b** constituent une paire d'isomères de conformation.

Partie B

Le Ir-SpiroPAP est préparé par réaction du SpiroPAP avec $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod est le cycloocta-1,5-diène) dans MeOH sous dihydrogène, comme représenté ci-dessous :



Remarque : Ar = 3, 5-(^tBu)₂C₆H₃

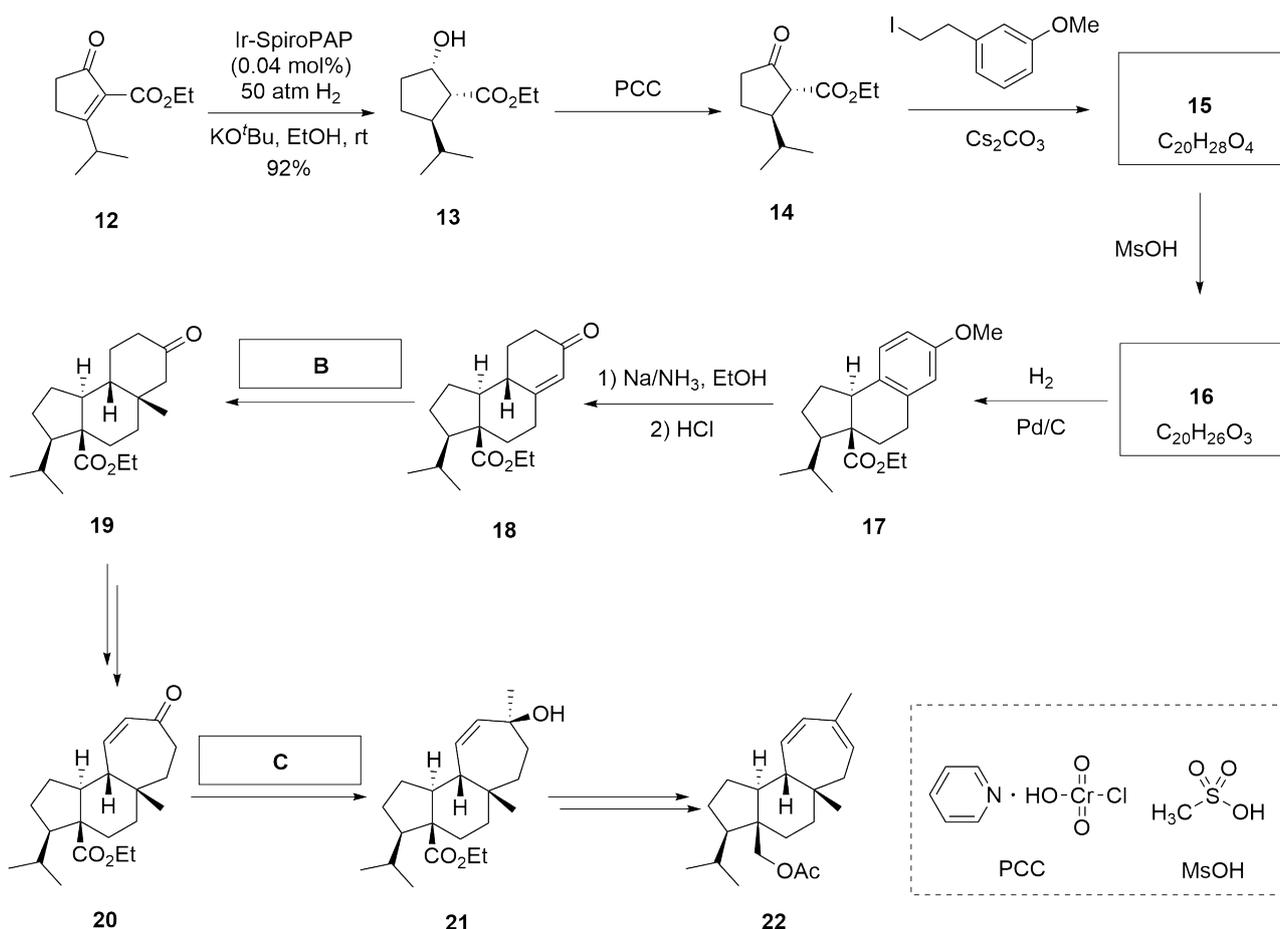
8.4 **Donner** le nombre d'oxydation de Ir dans le catalyseur Ir-SpiroPAP.

2.0 pt

8.5 **Donner** le nombre d'électrons de valence des orbitales d de Ir dans le catalyseur Ir-SpiroPAP.

2.0 pt

La figure suivante représente l'utilisation du spiro-catalyseur chiral Ir-SpiroPAP pour la synthèse asymétrique totale du diterpène de type Mulinane **22**.



8.6 **Donner** les structures de **15** et **16**, en représentant la stéréochimie.

8.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

FRA-4 T-8 Q-5

Q8-5

Français (France)

- 8.7** Parmi les réactifs ci-dessous, choisir le meilleur pour **B**. 2.0 pt
- (a) MeLi/CeCl₃
 - (b) MeLi/CuI
 - (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 - (d) Me₃S⁺I⁻, NaH

- 8.8** Parmi les réactifs ci-dessous, choisir le meilleur pour **C**. 2.0 pt
- (a) MeLi/CeCl₃
 - (b) MeLi/CuI
 - (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 - (d) Me₃S⁺I⁻, NaH

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

FRA-4 T-8 A-1

A8-1

Français (France)

L'incroyable spiro-catalyseur chiral

10 % du total									
Question	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Total
Barème	16	2	2	2	2	8	2	2	36
Points									

Partie A

8.1 (16.0 pt)

1 (4 pt)

2 (4 pt)

4 (4 pt)

5 (4 pt)

8.2 (2.0 pt)

(a)

(b)

(c)

(d)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

FRA-4 T-8 A-2

A8-2

Français (France)

8.3 (2.0 pt)

(a) (b) (c) (d)

Partie B

8.4 (2.0 pt)

8.5 (2.0 pt)

8.6 (8.0 pt)

15 (4 pt)

16 (4 pt)

8.7 (2.0 pt)

(a) (b) (c) (d)

8.8 (2.0 pt)

(a) (b) (c) (d)

FRA-4 T-9 C-1

FRA-4 T-9 C
Eve Coscoy

Theory
Total Synthesis of Capitulactone
Cover sheet

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

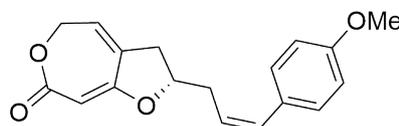
Synthèse totale de la capitulactone

9 % du total					
Question	9.1	9.2	9.3	9.4	Total
Barème	24	2	16	2	44
Points					

La plante *Curculigo capitulata* pousse dans le sud de la Chine et est utilisée depuis longtemps dans la phytothérapie traditionnelle chinoise pour le traitement de nombreuses maladies. La capitulactone (**1**) a été isolée des racines de *Curculigo capitulata*. Sa structure avec configuration absolue a été établie sans ambiguïté par une combinaison de données spectroscopiques et de synthèse totale.

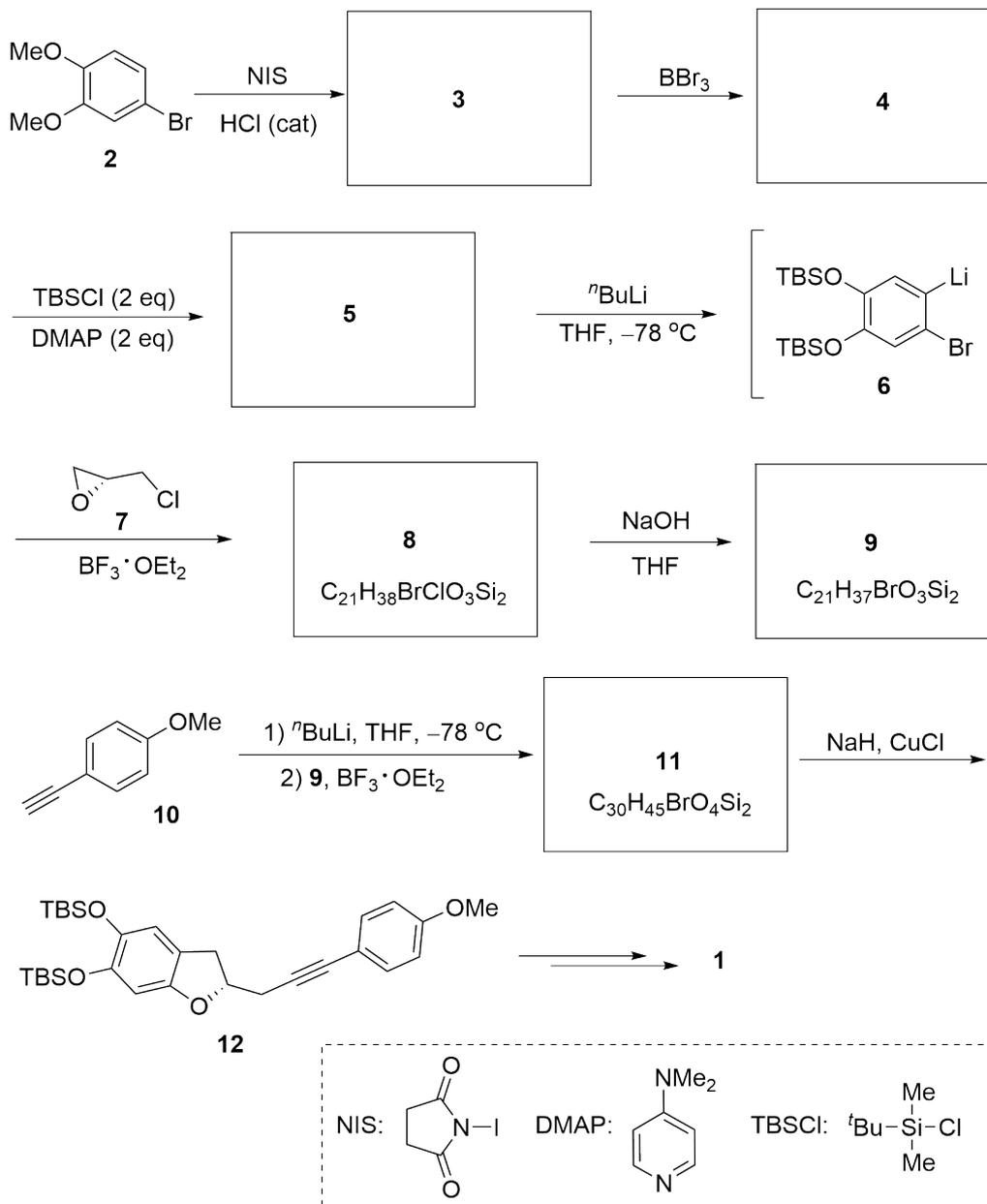


Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

La synthèse totale de **1** débute par l'iodation du 4-bromoveratrole (**2**), disponible dans le commerce, afin d'obtenir l'intermédiaire clé **12**, comme le montre le schéma suivant.



Remarque :

cat = catalyseur

eq = équivalent

9.1 Représenter la structure de chacun des composés 3-5, 8, 9 et 11 en faisant apparaître la stéréochimie de chaque centre stéréogène. 24.0 pt

Theory



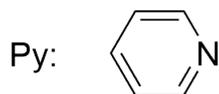
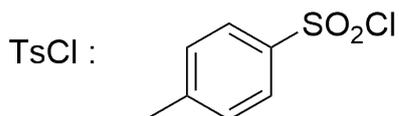
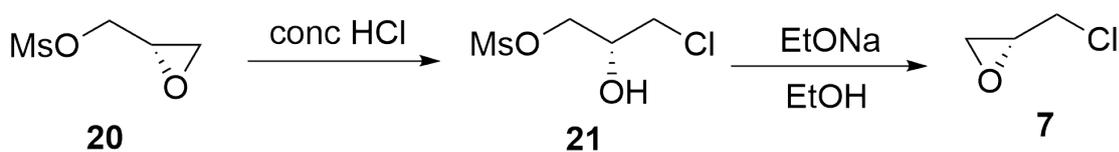
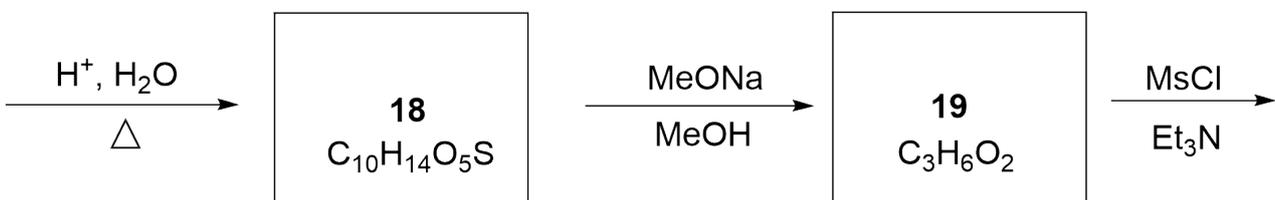
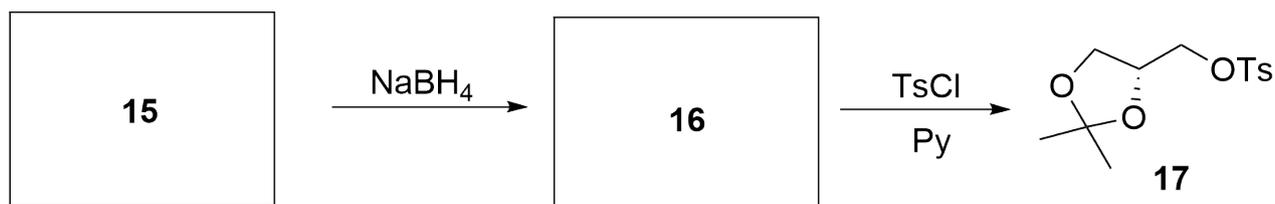
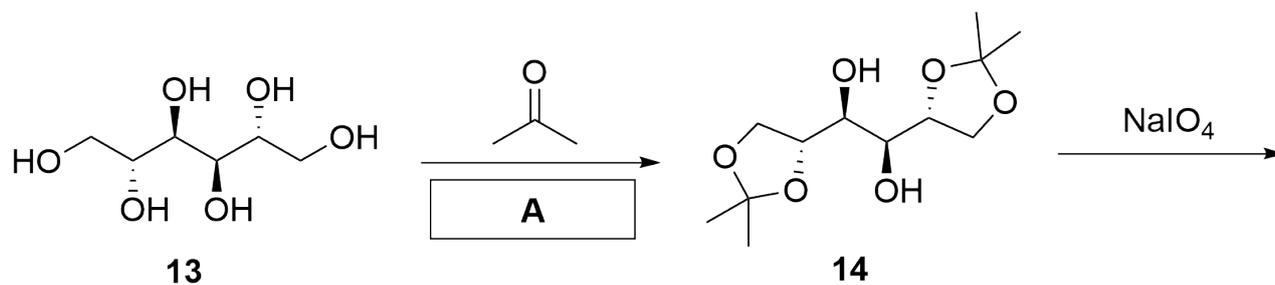
54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAISHAN, CHINA

FRA-4 T-9 Q-3

Q9-3

Français (France)

La (*R*)-épichlorohydrine (**7**) est préparée à partir de (+)-mannitol (**13**) selon le schéma de synthèse représenté ci-dessous.



Remarque :

eq = équivalent

conc = concentré

Theory



FRA-4 T-9 Q-4

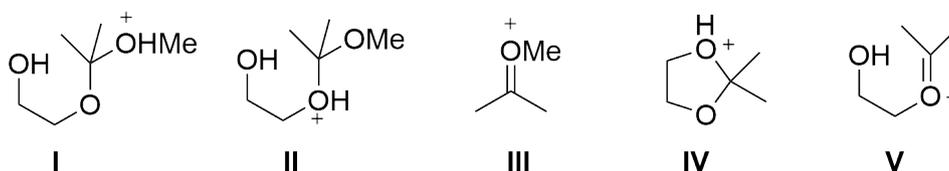
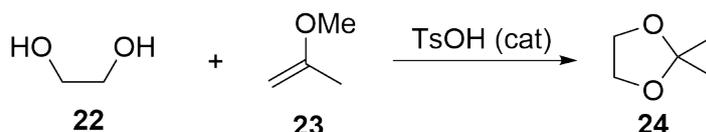
Q9-4

Français (France)

- 9.2** Parmi les conditions suivantes, **sélectionner** le meilleur choix pour A. 2.0 pt
- (a) Pyridine
 - (b) 5% KOH/H₂O
 - (c) 1% HCl/H₂O
 - (d) ZnCl₂anhydre

- 9.3** **Représenter** la structure de chaque composé intermédiaire **15**, **16**, **18** et **19** en faisant apparaître la stéréochimie de chaque centre stéréogène. 16.0 pt

Le dicétal **14** peut également être préparé en traitant le (+)-mannitol (**13**) par le 2-méthoxypropène (**23**) en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluènesulfonique (TsOH) dans du toluène anhydre. Le modèle de cette réaction est présenté ci-dessous.



- 9.4** Le mécanisme proposé pour cette réaction implique des intermédiaires clés (**I-V**) représentés ci-dessous. **Choisir** l'ordre correct dans lequel les intermédiaires clés sont formés lors du déroulement de la réaction. 2.0 pt
- (a) **I, II, III, IV, V**
 - (b) **III, II, I, V, IV**
 - (c) **III, I, II, IV, V**
 - (d) **III, I, II, V, IV**

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TIANJIN, CHINA

FRA-4 T-9 A-1

A9-1

Français (France)

Synthèse totale de la capitulactone

9 % du total					
Question	9.1	9.2	9.3	9.4	Total
Barème	24	2	16	2	44
Points					

9.1 (24.0 pt)

3 (4 pt)

4 (4 pt)

5 (4 pt)

8 (4 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

FRA-4 T-9 A-2

A9-2

Français (France)

9.1 (cont.)

9 (4 pt)

11 (4 pt)

9.2 (2.0 pt)

(a)

(b)

(c)

(d)

Theory



54th ICHO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

FRA-4 T-9 A-3

A9-3

Français (France)

9.3 (16.0 pt)

15 (4 pt)

16 (4 pt)

18 (4 pt)

19 (4 pt)

9.4 (2.0 pt)

[] (a)

[] (b)

[] (c)

[] (d)