

FRA-1 T-0 C-1

FRA-1
Theory
HIL F61,Gp. XI,M01


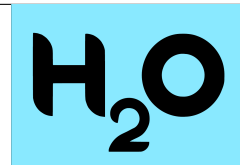

Theory

Cover sheet

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

Instructions générales

- Cette épreuve comporte **10 problèmes!**
- Chaque signal est donné par le tintement d'une sonnette.
- Vous pouvez commencer à travailler dès que l'instruction **START** est donnée. Vous disposerez alors de **5 heures** pour terminer l'épreuve.
- Tous les résultats doivent être inscrits au stylo dans les cases prévues à cet effet sur **le document réponse**. Utilisez le verso des feuilles de questions si vous avez besoin de papier brouillon. N'oubliez pas que les réponses écrites en dehors des cases réponse ne seront pas notées.
- Inscrivez les calculs pertinents dans les cases appropriées si nécessaire. Les points ne seront attribués pour les réponses correctes que si votre travail est visible.
- Pour les questions à choix multiples, **si vous souhaitez modifier votre réponse**, remplissez complètement la case à cocher, puis faites une nouvelle case à côté.
- Utilisez uniquement le stylo et la calculatrice fournis.
- La version anglaise officielle de cette épreuve est disponible sur demande à des fins de clarification uniquement.
- Les surveillants signaleront qu'il restera **30 minutes** avant la fin.
- Vous **devez cesser** de travailler lorsque l'instruction **STOP** est donnée. Le fait de ne pas arrêter d'écrire peut entraîner l'attribution de la note zéro à votre épreuve.
- Lorsque les surveillants vous le demandent, remettez toutes les feuilles dans l'enveloppe. Ne fermez pas l'enveloppe.
- Vous n'êtes pas autorisé à quitter votre poste de travail sans permission. Si vous avez besoin d'aide, levez la carte de communication non verbale correspondante (voir le tableau ci-dessous pour les significations).
- **Ne dessinez rien** à l'intérieur ou à proximité des QR-codes.

		
J'ai besoin d'aller aux toilettes, de prendre un en-cas ou de faire une pause.	J'ai besoin de remplir ma bouteille d'eau	J'ai besoin de voir la version anglaise pour éclaircissement.

Signification des cartes de communication non verbale.

BONNE CHANCE!

Problèmes et barème

	Titre	Nombre de pages de questions	Nombre de pages de réponse	Barème total	Pourcentage
1	Imagerie moléculaire	4	4	22	5
2	Réduction électrochimique du CO ₂	4	5	35	5
3	Photosynthèse artificielle	4	6	29	6
4	Composés hypervalents fluorés	6	4	34	6
5	Hydrodésulfuration	4	4	34,5	7
6	Conversion directe du méthane en méthanol	4	5	32	7
7	Cinétique enzymatique	4	6	34	7
8	Réaction de Nazarov	3	3	31	5
9	Electrolyse en synthèse organique	6	5	29	6
10	Suisse - Le pays des médicaments	6	4	39	6
Total					60

Constantes physiques et équations

Constantes

Constante de Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
Vitesse de la lumière	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
charge élémentaire	$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Pression Standard	$P^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
ESH	Electrode standard à Hydrogène (P°)
Electronvolt	$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Charge électrique et courant	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$
Zéro absolu	$0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$
Ångstrom	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
pico (p)	10^{-12}
nano (n)	10^{-9}
micro (μ)	10^{-6}
milli (m)	10^{-3}
centi (c)	10^{-2}
déci (d)	10^{-1}
kilo (k)	10^3
méga (M)	10^6
giga (G)	10^9
téra (T)	10^{12}
Pi (π)	$\pi = 3,141592 \dots$
Nombre d'Euler	$e = 2,718281 \dots$

Equations

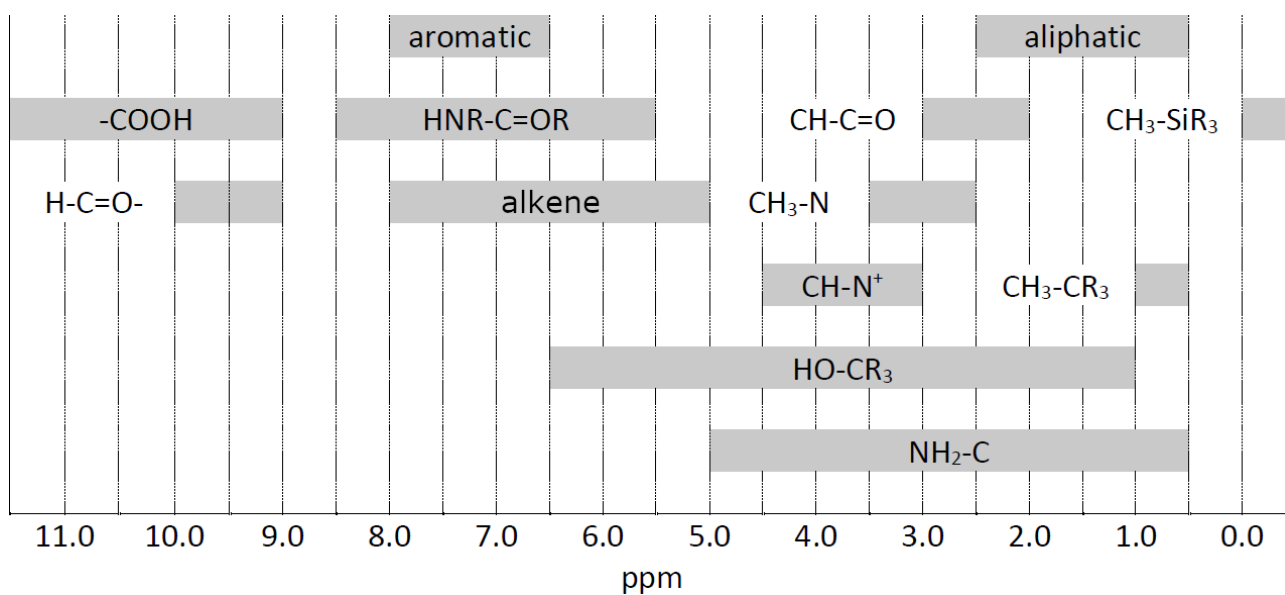
Loi des Gaz parfaits	$pV = nRT = Nk_B T$
Variation d'enthalpie libre	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ $\Delta_r G^\circ = -nFE_{cell}^\circ$ où n est le nombre d'électrons $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Quotient réactionnel Q pour la réaction : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Equation de Nernst	$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$
Courant électrique	$I = Q/t$
Equation de Faraday	$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$
Loi d'Arrhenius	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$
Equation de Beer-Lambert	$A = \log(I_0/I_1) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Equation de Henderson-Hasselbalch	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energie d'un photon	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Lois de vitesse intégrées pour...	
... ordre zéro	$[A] = [A]_0 - kt$
... ordre un	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
... ordre deux	$\frac{1}{A} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre un	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre deux	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$
Radioactivité	$A = k \cdot N$
Surface d'une sphère de rayon R	$A = 4\pi R^2$
Volume d'une sphère de rayon R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Tableau périodique des éléments

1 H 1.008																	2 He 4.003						
3 Li 6.94																	4 Be 9.01	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99																	12 Mg 24.31	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80						
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29						
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [212]						
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]						
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97									
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]									

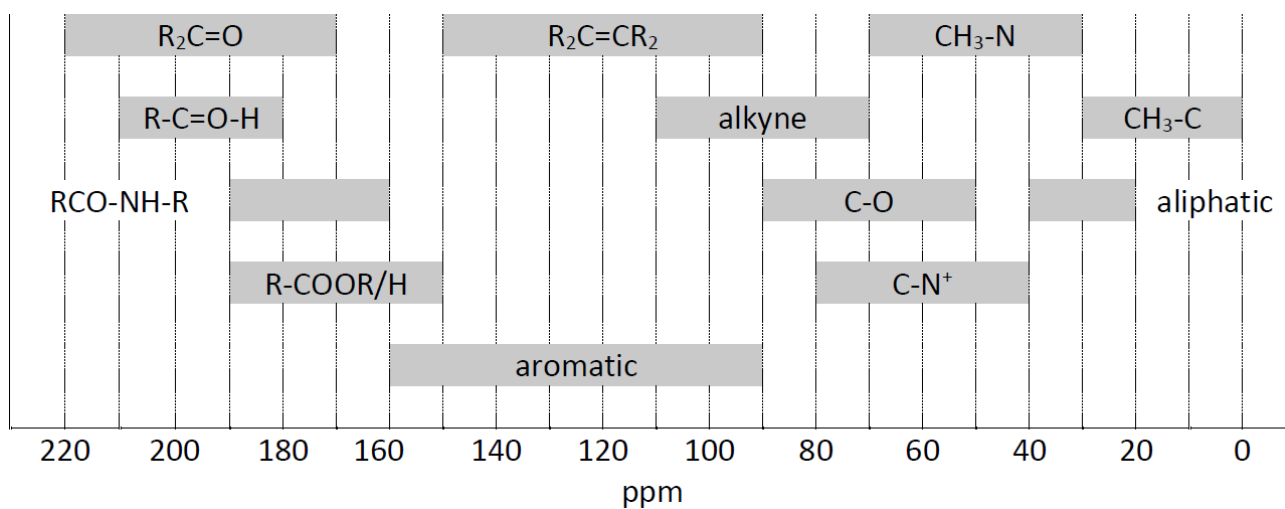
Tableau des déplacements chimiques en RMN

Déplacements chimiques en RMN - ¹H



aromatic = aromatique, aliphatic = aliphatique, alkene = alcène

Déplacements chimiques en RMN - ¹³C

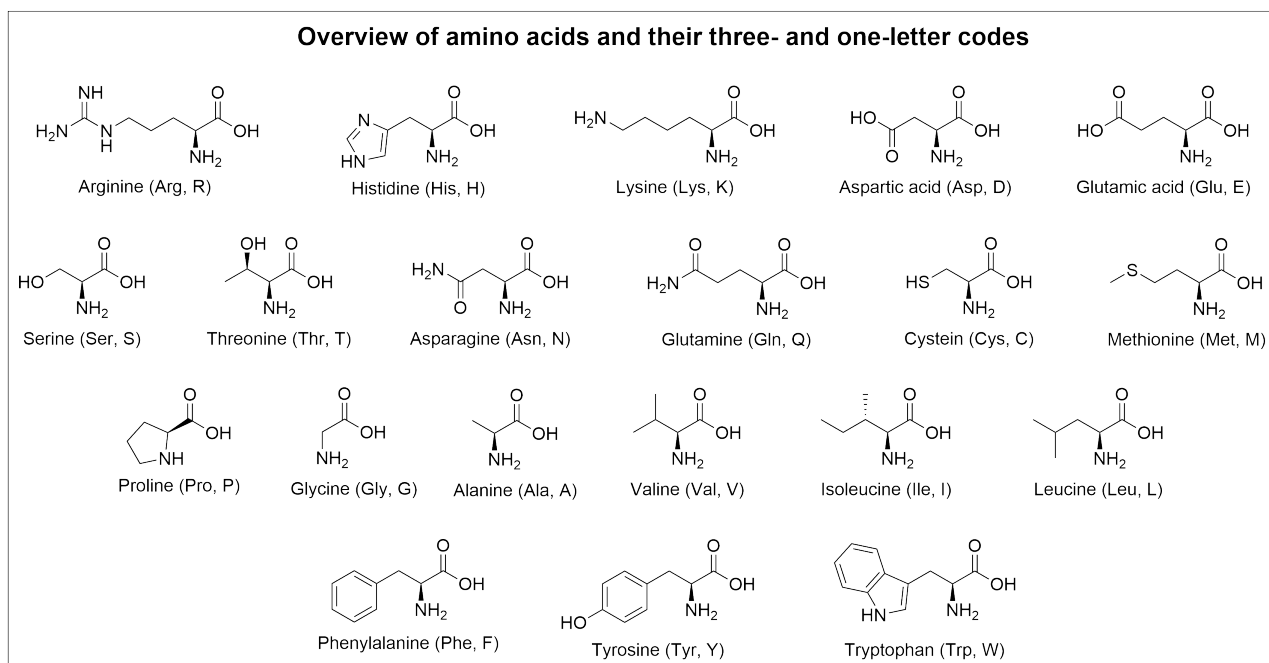


aromatic = aromatique, aliphatic = aliphatique, alkene = alcène

Constantes de couplage en RMN - 1H

Type de protons	$ J_6 $ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2CH_a-CR_2H_b$	2-12
$R_2CH_a-CR_2-CR_2H_b$	avec libre rotation : < 0,1 Autres cas (fixe) : 1-8
$RH_aC=CRH_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0,5-3
$RH_aC=CR-CR_2H_b$	0,5-2,5

Liste des acides aminés



Liste des acides aminés et leurs codes à trois ou une lettre

Imagerie moléculaire - document réponse

5 % du total											
Question	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Total
Barème	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
Points											

L'imagerie moléculaire est une technique puissante du diagnostic médical. L'isomère nucléaire ^{99m}Tc (m = métastable) de l'isotope ^{99g}Tc (g = état fondamental (ground state)) a d'excellentes propriétés radiatives pour la radiographie (émetteur γ , de $t_{1/2} = 6,015$ h). ^{99m}Tc est obtenu par désintégration β^- d'un noyau père dans un dispositif nommé générateur de technétium, sous forme de ^{99m}Tc -pertéchnétate, $[\text{}^{99m}\text{TcO}_4]^-$.

1.1 Identifier le noyau père (**A**) du ^{99m}Tc et la particule émise (**B**):
A \longrightarrow ^{99m}Tc + **B**

1.0pt

1.2 Sur le document réponse, **fournir** le nombre d'oxydation du métal radioactif ^{99m}Tc dans les différentes sondes radioactives du ^{99m}Tc présentées ci-dessous. 2.0pt

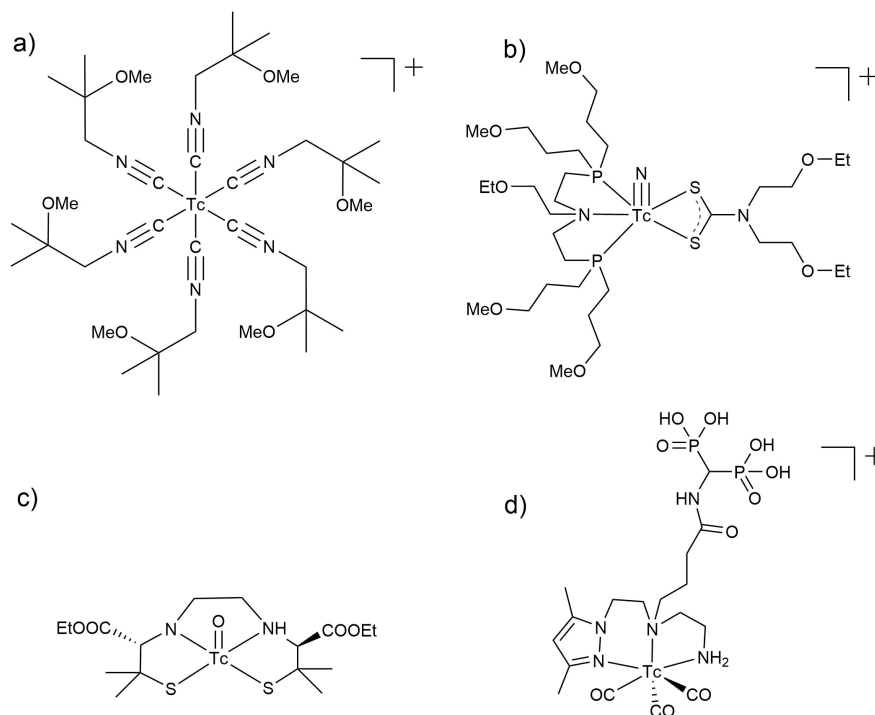


Figure 1. a) ^{99m}Tc -Sestamibi (Cardiolite) pour l'imagerie du coeur, b) ^{99m}Tc -DBODC5 pour l'imagerie du coeur, c) Neurolite® pour l'imagerie du cerveau et d) pour l'imagerie des os.

Les potentiels d'oxydoréduction des éléments du groupe VII manganèse (**Mn**), technétium (**Tc**) and rhénium (**Re**) suivent l'évolution globale observée dans la classification périodique (voir **Figure 2** ci-dessous).

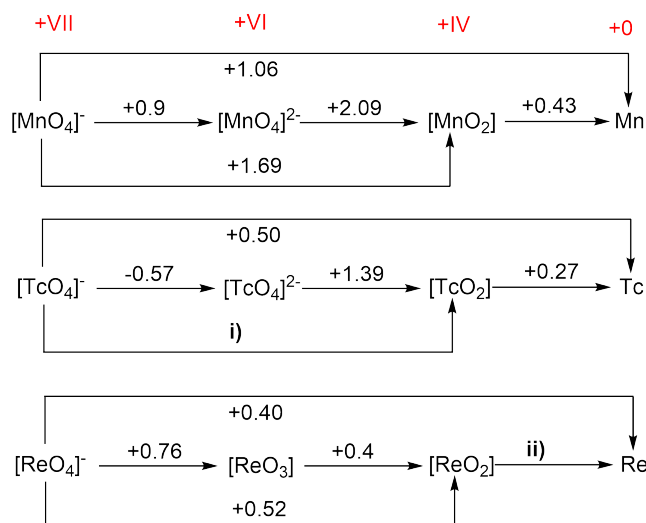


Figure 2 : diagramme de Latimer de la triade du manganèse en milieu acide. Les potentiels standard sont donnés en Volt, par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

1.3 **Calculer** les deux potentiels standard manquants **i)** et **ii)**. 2.0pt

1.4 Comparer $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ et $[\text{ReO}_4]^-$. **Identifier** l'oxydant le plus fort et **cocher** la case correspondante dans le document réponse. 1.0pt

1.5 A partir des valeurs présentées dans la **Figure 2**, **déterminer** si le TcO_2 peut subir une rétro-dismutation en Tc et TcO_4^{2-} en milieu acide. 1.0pt

Les complexes de Tc et de Re au degré d'oxydation +V (complexes d^2) qui possèdent un ligand oxo- (O=) ou nitrido- (N≡) sont diamagnétiques. Le schéma du document réponse présente trois diagrammes orbitaux possibles.

1.6 **Choisir** quel diagramme orbitalaire permet d'expliquer le diamagnétisme observé et **cocher** votre réponse. **Représenter** la configuration électronique correspondante sur le diagramme approprié dans le document réponse. 2.0pt

$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[^{99\text{g}}\text{TcO}_4]$ est une poudre incolore. Après ajout de HCl concentré, ce composé de départ classique pour la chimie du $^{99\text{g}}\text{Tc}$ est transformé en un complexe vert, $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[^{99\text{g}}\text{TcOCl}_4]$.

1.7 **Ecrire** les demi-équations de réduction et d'oxydation, puis l'équation bilan d'oxydo-réduction. 4.0pt

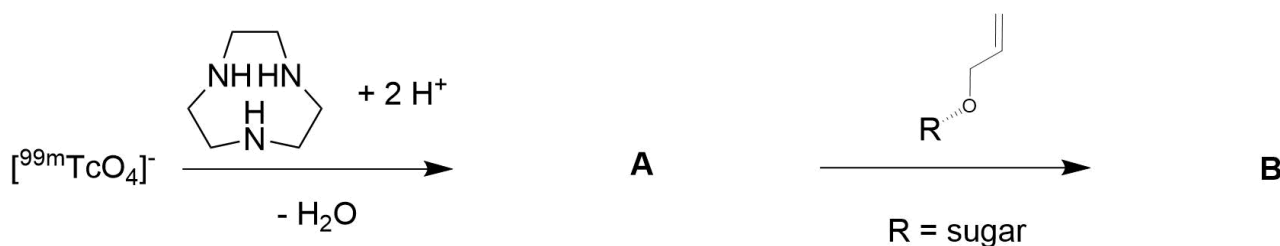
Tous les radiotraceurs au $^{99\text{m}}\text{Tc}$ sont préparés à l'hôpital en synthèse *one-pot*, à l'aide de kits commerciaux ($t_{1/2} (^{99\text{m}}\text{Tc}) = 6,015 \text{ h}$). Classiquement, le produit d'un générateur de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ a une activité de 12,5 GBq (1 GBq = 1 giga Becquerel = 10^9 désintégrations par seconde).

- 1.8** **Calculer** la quantité de matière de ^{99m}Tc initialement présent dans de tels échantillons. 4.0pt

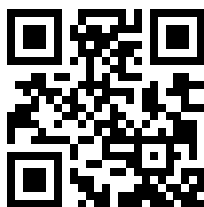
Pour une expérience d'imagerie classique, on administre aux patients 200 MBq en ^{99m}Tc .

- 1.9** On fera l'hypothèse qu'aucune activité n'est perdue par élimination par l'organisme. **Calculer** combien d'heures un patient doit attendre pour que l'activité liée au produit injecté soit inférieure à 1 % de l'activité initiale. 2.0pt

La bioconjugaison de métaux radioactifs est un défi pour les chimistes. Un exemple récent est la cycloaddition (3+2) du $[\text{}^{99m}\text{TcO}_3(\text{tacn})]^+$ (**A**) (tacn = 1,4,7-triazacyclononane) par des alcènes. Dans ce contexte, la notation (3 + 2) correspond au nombre d'atomes impliqués et non pas au nombre d'électrons. Le schéma ci-dessous montre un exemple de cette réaction qui permet ici de marquer un carbohydrate protégé.



- 1.10** **Représenter** la structure des composés **A** et **B** sur le document réponse. 3.0pt
Indiquer le nombre d'oxydation du technétium dans ces composés.

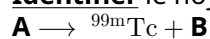


Imagerie moléculaire - Document réponse

5 % du total											
Question	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Total
Barème	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
Points											

1.1 (1.0 pt)

Identifier le noyau père (**A**) du ^{99m}Tc et la particule émise (**B**) :



A=

B=

1.2 (2.0 pt)

Fournir les nombres d'oxydation du métal radioactif dans les sondes radioactives du ^{99m}Tc présentes dans **l'énoncé**.

a)

b)

c)

d)

1.3 (2.0 pt)

Calculer les deux potentiels standard manquants **i)** et **ii)**.

i)

ii)

1.4 (1.0 pt)

Comparer $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ et $[\text{ReO}_4]^-$. **Identifier** l'oxydant le plus fort et **cocher** la case correspondante.

$[\text{MnO}_4]^-$

$[\text{TcO}_4]^-$

$[\text{ReO}_4]^-$



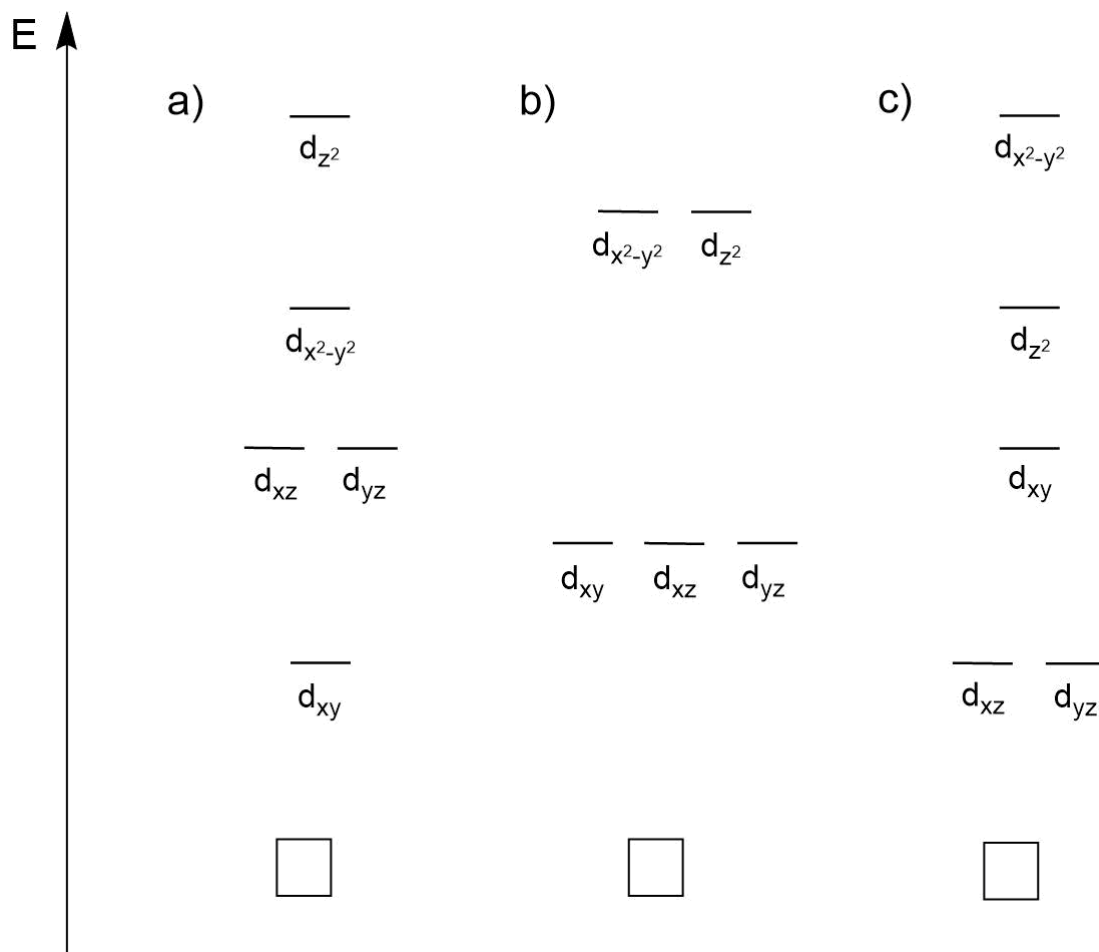
1.5 (1.0 pt)

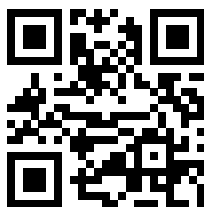
A partir des valeurs présentées dans la **Figure 2**, **déterminer** si le TcO_2 peut subir une rétro-dismutation en Tc et TcO_4^{2-} en milieu acide.

- yes
 no

1.6 (2.0 pt)

Choisir quel diagramme orbitalaire permet d'expliquer le diamagnétisme observé et **cocher** votre réponse. **Représenter** la configuration électronique correspondante sur le diagramme approprié.





1.7 (4.0 pt)

Écrire les demi-équations de réduction et d'oxydation, puis l'équation bilan d'oxydo-réduction.

Demi-équation de réduction :

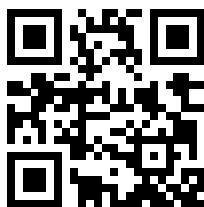
Demi-équation d'oxydation :

Equation bilan d'oxydoréduction :

1.8 (4.0 pt)

Calculer la quantité de matière de ^{99m}Tc initialement présent dans de tels échantillons.

_____ mol

**1.9** (2.0 pt)

On fera l'hypothèse qu'aucune activité n'est perdue par élimination par l'organisme. **Calculer** combien d'heures un patient soit attendre pour que l'activité liée au produit injecté soit inférieure à 1 % de l'activité initiale.

$t =$ _____ h

1.10 (3.0 pt)

Représenter la structure des composés **A** et **B**. **Indiquer** le nombre d'oxydation du technétium dans ces composés.

Nombre d'oxydation dans A :

Nombre d'oxydation dans B :

Réduction électrochimique du CO₂

5 % du total								
Question	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Total
Barème	2	8	3	3	5	8	4	33
Points								

Ces dernières années, la transformation du CO₂ en molécules plus utiles est considérée comme une approche prometteuse et viable technologiquement pour ralentir les effets climatiques délétères liés à l'augmentation de sa concentration dans l'atmosphère.

Plusieurs technologies ont été développées pour permettre cela. Parmi celles-ci, on trouve la réduction électrochimique du CO₂ (CO₂RR), qui suscite un intérêt particulier car elle permet de transformer le CO₂ en molécules plateformes, à l'aide de sources d'énergie durables.

Les électrocatalyseurs sont essentiels non seulement pour accélérer la réaction lente de CO₂RR, mais aussi pour orienter la réaction d'électrolyse vers la formation des produits de réaction souhaités (sélectivité des produits). Dans ce cadre, ce n'est pas uniquement la nature chimique du catalyseur qui influence la distribution de produits obtenus par CO₂RR, mais aussi la morphologie de celui-ci à plusieurs échelles. Parmi les nouvelles stratégies de CO₂RR, on trouve l'utilisation de matériaux sous forme de mousse obtenus par électrodéposition, ce qui permet d'obtenir une grande surface spécifique accessible aux réactifs (tels que H₂O, H₂ et CO₂). Des matériaux à base de cuivre sont actuellement déjà utilisés pour produire des hydrocarbures et des alcools en quantité importante à partir de l'électrolyse du CO₂.

On donne ci-dessous les grandeurs thermodynamiques associées aux différentes molécules :

	$\Delta_f H^\ominus$ (kJ · mol ⁻¹)	S^\ominus (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
H₂O (l)	-285,83	69,95
O₂ (g)	0	205,15
H₂ (g)	0	130,68
CO₂ (g)	-393,52	213,79
éthanol (l)	-276,00	159,86
n-propanol (l)	-302,54	192,80

Tableau 1. Enthalpies standard de formation, $\Delta_f H^\ominus$ et entropies molaires standard, S^\ominus (T = 298,15 K, P = 1 bar).

Demi-équation électronique	E (V, vs. ESH)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,00

Tableau 2. Demi-équation électroniques et potentiels standard associés.

2.1 **Ecrire** les demi-équations des réactions de réduction (i) du CO_2 en éthanol et (ii) du CO_2 en *n*-propanol. 2pt

2.2 **Combiner** la demi-équation de réduction du CO_2 en **éthanol** avec la demi-équation liée au couple $\text{H}_2/2\text{H}^+$, dans le cas où ce dernier est placé à l'anode. **Calculer** la valeur du potentiel standard associé à la demi-équation de réaction de réduction du CO_2 en éthanol. 8pt

Un procédé d'électrodéposition de mousse de Cu (voir Figure 1) a été réalisé dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contenant également $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) comme source de cuivre. Un disque de cuivre (1 cm^2) et une feuille de Pt constituent respectivement la cathode et l'anode.

2.3 **Ecrire** les demi-équations de toutes les réactions de réduction et d'oxydation qui ont lieu respectivement à la cathode et à l'anode. 3pt

La figure 1 représente le mécanisme de dépôt de métal de mise en forme contrôlée par bulles d'hydrogène.

La figure 2 représente des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de trois mousses de cuivre obtenues après interruption du dépôt métallique au bout de différentes durées : 5 s, 20 s et 80 s.

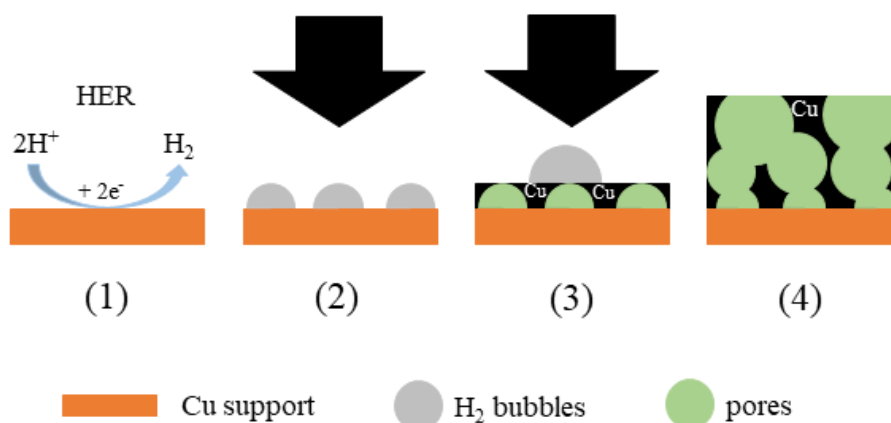


Figure 1. Schématisation de l'électrodéposition de matériaux de type mousse. Durant le dépôt électrochimique du métal (flèches noires) à haute densité de courant dans un milieu aqueux, la réaction de libération de dihydrogène (HER) a lieu sur le support métallique (Cu) (1). La surface se couvre alors partiellement de bulles (2). Les bulles de H₂ jouent le rôle d'agent structurant pour le dépôt du métal (3). On forme alors une mousse métallique hautement poreuse (4).

- 2.4** A partir de ce mécanisme, **attribuer** le temps de dépôt correspondant à chacune des mousses de Cu présentées en **Figure 2 sur le document réponse** (case blanche à remplir dans le coin supérieur gauche). 3pt

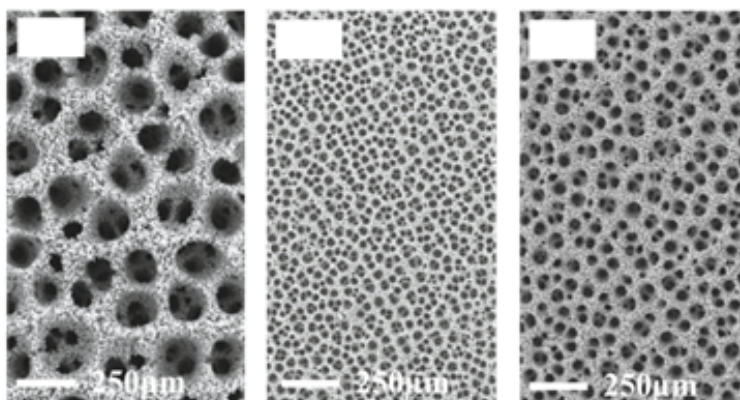


Figure 2. Mousses de cuivre obtenues par électrodéposition de cuivre galvanostatique pour une densité de courant $j = -3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Le dépôt a été, dans ces différents cas, interrompu au bout de : 5 s, 20 s et 80 s. L'échelle est la même pour toutes les images.

Les systèmes bimétalliques CuAg sont d'excellents catalyseurs pour l'électrosynthèse d'alcools à partir de CO₂. 5,4 mg d'un catalyseur constitué d'une mousse bimétallique de Cu-Ag (90 % mas. de Cu, M(Cu) = 63,546 g·mol⁻¹ et 10 % mas. d'Ag, M(Ag) = 107,868 g·mol⁻¹) ont été déposés sur une feuille de Cu (1 cm²) en imposant pendant 20 s une densité de courant $j = -3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (le signe négatif tient compte du fait qu'il s'agit d'un processus de réduction/cathodique).

- 2.5** **Calculer** le rendement faradique (FE, en %) de ce procédé de dépôt métallique. 5pt
FE est défini comme : $Q_{\text{produit}}/Q_{\text{total}} \times 100 \%$, où Q correspond à la charge.

On s'intéresse à une réaction d'électrolyse du CO₂ qui a lieu dans 35 mL d'une solution électrolytique saturée en CO₂ et à 0,5 mol·L⁻¹ en KHCO₃, sur un catalyseur constitué d'une mousse bimétallique de Cu-Ag (90 % mas. de Cu et 10 % mas. d'Ag). L'électrolyse de CO₂ a été menée à une densité de courant (totale) constante de $j(\text{tot}) = -30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant 3600 s. (On notera que la densité de courant est normalisée par la surface de 1 cm² et que le signe négatif tient compte du fait qu'il s'agit d'un processus de réduction/cathodique).

L'analyse des produits à l'issue de l'électrolyse a montré l'obtention de 41,3 mg·L⁻¹ et 7,4 mg·L⁻¹ d'éthanol et de *n*-propanol, respectivement. Les deux alcools sont des produits de réaction liquides qui s'accumulent dans la solution électrolytique pendant la réaction d'électrolyse. On fera l'hypothèse que le dihydrogène gazeux (H₂) est le seul sous produit formé lors de ce procédé.

- 2.6** **Calculer** les densités de courant nécessaires à la formation (a) de l'éthanol (M = 46,08 g·mol⁻¹) et (b) du *n*-propanol (M = 60,01 g·mol⁻¹), en faisant l'hypothèse que les densités de courant ne varient pas au cours de l'électrolyse. 8pt

- 2.7** **Calculer** le volume de dihydrogène, considéré comme un gaz parfait et formé sur une surface de catalyseur de 1 cm², à 298,15 K et 1 bar, et qu'il est complètement récupéré sous forme de gaz. 4pt
Si vous n'avez pas obtenu une valeur numérique dans la question 2.5, vous pouvez utiliser les valeurs suivantes $FE_{(\text{EtOH})} = 45,1 \%$ et $FE_{(\text{PrOH})} = 4,8 \%$.



Réduction électrochimique du CO₂

5 % du total								
Question	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Total
Barème	2	8	3	3	5	8	4	33
Points								

2.1 (2 pt)

Ecrire les demi-équations des réactions de réduction (i) du CO₂ en éthanol et (ii) du CO₂ en n-propanol.

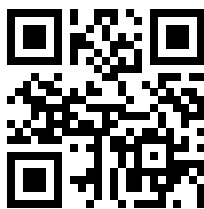
(i)

(ii)

2.2 (8 pt)

Combiner la demi-équation de réduction du CO₂ en **éthanol** avec la demi-équation liée au couple H₂/2H⁺, dans le cas où ce dernier est placé à l'anode. **Calculer** la valeur du potentiel standard associé à la demi-équation de réaction de réduction du CO₂ en éthanol.

$$E_{(\text{CO}_2/\text{éthanol})} \text{-----} \text{V}$$

**2.3** (3 pt)

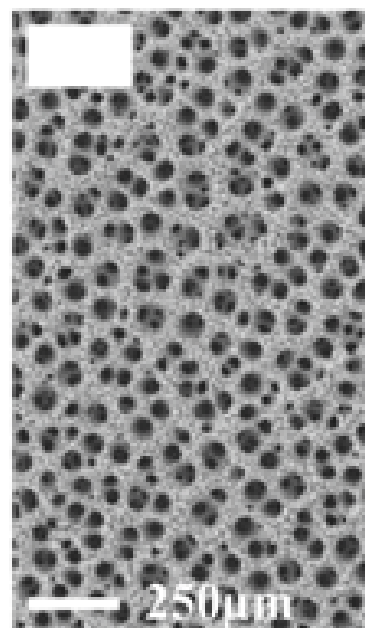
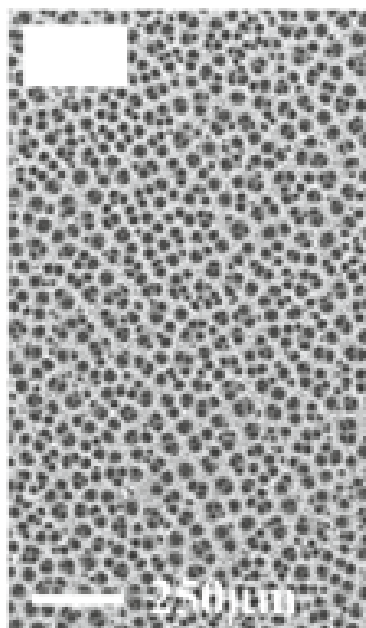
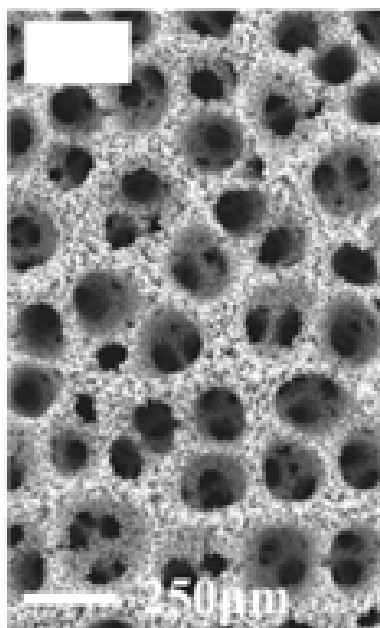
Ecrire les demi-équations de toutes les réactions de réduction et d'oxydation qui ont lieu respectivement à la cathode et à l'anode.

Réaction(s) anodique(s) :

Réaction(s) cathodique(s) :

2.4 (3 pt)

A partir de ce mécanisme, **attribuer** le temps de dépôt correspondant à chacune des mousses de Cu présentées en **Figure 2** ci-dessous (**case blanche à remplir dans le coin supérieur gauche**).



Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



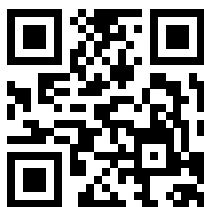
FRA-1 T-2 A-3

A2-3
Français (France)

2.5 (5 pt)

Calculer le rendement faradique (FE, en %) de ce procédé de dépôt métallique. FE est défini comme :
 $Q_{\text{produit}}/Q_{\text{total}} \times 100 \%$, où Q correspond à la charge.

$FE =$ _____ %

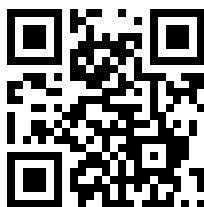


2.6 (8 pt)

Calculer les densités de courant nécessaires à la formation (a) de l'éthanol ($M = 46,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et (b) du *n*-propanol ($M = 60,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), en faisant l'hypothèse que les densités de courant ne varient pas au cours de l'électrolyse.

(a) $j(\text{ethanol}) =$ _____ A cm^{-2}

(b) $j(n\text{-propanol}) =$ _____ A cm^{-2}



2.7 (4 pt)

Calculer le volume de dihydrogène, considéré comme un gaz parfait et formé sur une surface de catalyseur de 1 cm^2 , à $298,15 \text{ K}$ et 1 bar , et qu'il est complètement récupéré sous forme de gaz.

*Si vous n'avez pas obtenu une valeur numérique dans la **question 2.5**, vous pouvez utiliser les valeurs suivantes $FE_{(\text{EtOH})} = 45,1 \%$ et $FE_{(\text{PrOH})} = 4,8 \%$.*

$V_{\text{H}_2} = \text{_____} \text{ cm}^3$

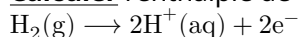
Photosynthèse artificielle

6 % du total									
Question	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Total
Barème	3	4	3	2	6	6	1	4	29
Points									

La recherche sur la photosynthèse artificielle a pour but de stocker l'énergie solaire dans des liaisons chimiques. Les photons sont absorbés par des molécules photosensibles dont l'excitation conduit à une séparation de charge. L'électron ainsi excité peut alors être transféré à un catalyseur, qui est alors réduit deux fois et donne lieu à la production de H₂ (réaction de génération d'hydrogène, HER). L'espèce photosensible est souvent le [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy=2,2'-bipyridine), et les catalyseurs de HER, des complexes de cobalt.

Etude énergétique de la décomposition de l'eau

3.1 Calculer l'enthalpie de la réaction : 3pt



A partir des données suivantes :

$$\text{Enthalpie d'hydratation du proton : } \Delta_r H_{aq}(\text{H}^+) = -1190 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : } IE_1 = 13,6 \text{ eV}$$

$$\text{Enthalpie de dissociation de H}_2 : \Delta_r H_{\text{diss}}(\text{H}_2) = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En théorie, la décomposition électrochimique de l'eau en O₂ et H₂ peut être effectuée sous 1,23 V à 25°C. Comme le terme $T\Delta_r S$ de ce processus est positif, il est nécessaire d'apporter de l'énergie au système. Si la tension supplémentaire apportée permet de compenser exactement cela, on qualifie ce type de procédé de "**thermiquement neutre**".

Donnée : L'enthalpie de formation de H₂O (l) à 25°C est $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ = -285 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.2 Calculer (a) l'entropie de décomposition de l'eau, $\Delta_r S^\circ$, à 25°C pour une mole 4pt
de H₂O et (b) la tension à laquelle la décomposition de l'eau est thermiquement neutre.

Catalyseurs

Les complexes de type cobalt-salen (salcomine) peuvent servir de catalyseurs pour la formation de H_2 à partir de protons et d'électrons. La structure de la salcomine est donnée ci-dessous :

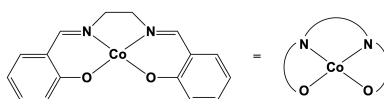


Figure 1. Structure de la salcomine.

- | | | |
|-----|---|-----|
| 3.3 | <ul style="list-style-type: none"> • Déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans la salcomine. • Décrire la structure géométrique autour du cobalt de la salcomine, en choisissant parmi ces trois possibilités : tétraédrique, plan carré ou octaédrique. Cocher la case correspondante du document réponse. | 3pt |
|-----|---|-----|

La salcomine peut se lier à O_2 en solution, ce qui permet alors de relier deux salcomines en coordonnant les deux Co centraux. Les deux atomes de Co passent alors au degré d'oxydation + III.

- | | | |
|-----|--|-----|
| 3.4 | Représenter la structure obtenue. | 2pt |
|-----|--|-----|

La formation de H_2 a lieu uniquement au niveau du cobalt. La réaction correspondante peut être décrite comme un cycle catalytique à 4 étapes commençant par le Co^{2+} et impliquant au total $2 H^+$ et 2 électrons. Pendant une de ces étapes, un hydrure est formé par transfert électronique intramoléculaire. *suite page suivante...*

3.5 **Ecrire** deux versions possibles du cycle catalytique en indiquant la charge des complexes et le nombre d'oxydation du Co. Le nombre d'oxydation du Co ne peut pas être plus grand que + III. 6pt

Indiquer l'étape de formation de l'hydrure avec un astérisque, l'étape d'apport de H^+ par la lettre **C** (pour réaction chimique) et l'apport d'un électron par la lettre **E** (pour réaction électrochimique). Un exemple de cycle est présenté en **Figure 2** ci-dessous. La notation $[Co^{II}]$ correspond au complex cobalt-salen.

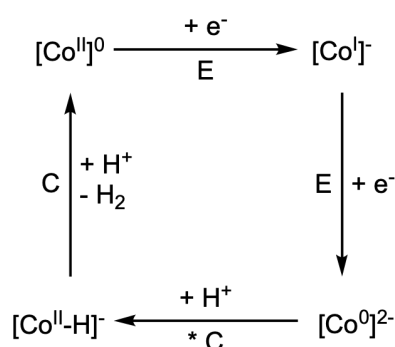


Figure 2. Exemple de cycle pour la question 3.5.

Potentiels standard

- 3.6** 6pt
- En utilisant les potentiels standard des différents complexes de cobalt fournis dans le **Tableau 1**, **écrire** quel complexe convient pour **a)** oxyder l'eau à pH neutre et **b)** réduire l'eau à pH neutre.
 - Ecrire** la réaction correspondante pour chacune des transformations (uniquement avec les complexes identifiés) et **calculer** la différence de potentiels correspondante, en milieu neutre.
 - Le potentiel standard apparent associé à la réduction du proton à pH = 7 et T = 298 K est -0,41 V.

Couple rédox Co(III/II)	E° apparent par rapport à l'ESH
$[Co(H_2O)_6]^{3+/2+}$	1,92 V
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-/4-}$	0,55 V
$[Co(EDTA)]^{1-/2-}$	0,38 V
$[Co(NH_3)_6]^{3+/2+}$	0,06 V
$[Co(en)_3]^{3+/2+}$	-0,18 V
$[Co(CN)_5]^{2-/3-}$	-0,6 V

Tableau 1. Couples rédox possibles pour la question 3.6. $[C_2O_4]^{2-}$ = oxalate, en = 1,2-éthylènediamine.

Coup d'œil sur un processus naturel

Le stockage naturel de l'équivalent biologique du H_2 est la NADPH, qui est produite à partir de $NADP^+$ par ajout d'un ion hydruure. La structure du NADPH est présentée en **Figure 3**.

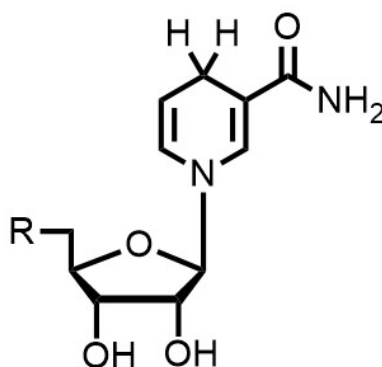


Figure 3. Structure du NADPH.

3.7 Représenter la structure du $NADP^+$.

1pt

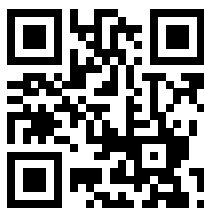
La chlorophylle présente un coefficient d'extinction molaire : $\epsilon = 8 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 680 nm.

- 3.8** On considère que le rendement (= nombre d'atomes d'hydrogène rapporté au nombre de photons) vaut $\Phi = 20 \%$ à 680 nm sous un flux de photons de $100 \text{ nE} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (avec $1 \text{ E} = 1 \text{ mol}$ de photons). **Calculer**, pour obtenir un nombre de cycles catalytiques par unité de temps (fréquence de turnover) de 1 nmol de H_2 par seconde
- le nombre de photons nécessaires par seconde et
 - la concentration de chlorophylle nécessaire dans une cellule de $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}$.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



FRA-1 T-3 A-1

A3-1

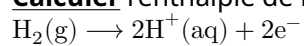
Français (France)

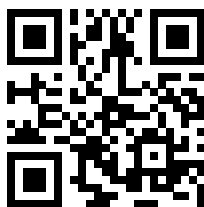
Photosynthèse artificielle - Document réponse

6 % du total									
Question	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Total
Barème	3	4	3	2	6	6	1	4	29
Points									

3.1 (3 pt)

Calculer l'enthalpie de la réaction :



**3.2** (4 pt)

Calculer (a) l'entropie de décomposition de l'eau, $\Delta_r S^\circ$, à 25°C pour une mole de H₂O et (b) la tension à laquelle la décomposition de l'eau est thermiquement neutre.

(a) $\Delta_r S^\circ =$ _____ J mol⁻¹ K⁻¹

(b) _____ V

3.3 (3 pt)

- **Déterminer** le nombre d'oxydation du cobalt dans la salcomine.
- **Décrire** la structure géométrique autour du cobalt de la salcomine, en choisissant parmi ces trois possibilités : tétraédrique, plan carré ou octaédrique. **Cocher** la case correspondante.

Nombre d'oxydation :

Géométrie (**Cocher** la case correspondante) :

- tétraédrique
- plan carré
- octaédrique

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

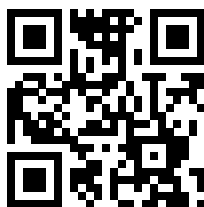


FRA-1 T-3 A-3

A3-3
Français (France)

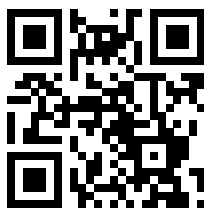
3.4 (2 pt)

Représenter la structure obtenue.

**3.5** (6 pt)

Ecrire deux versions possibles du cycle catalytique en indiquant la charge des complexes et le nombre d'oxydation du Co. Le nombre d'oxydation du Co ne peut pas être plus grand que + III.

Indiquer l'étape de formation de l'hydrure avec un astérisque, l'étape d'apport de H^+ par la lettre **C** (pour réaction chimique) et l'apport d'un électron par la lettre **E** (pour réaction électrochimique). Un exemple de cycle est présenté en **Figure 2** dans le sujet. La notation $[Co^{II}]$ correspond au complex cobalt-salen.

**3.6** (6 pt)

En utilisant les potentiels standard des différents complexes de cobalt fournis dans le **Tableau 1**, **écrire** quel complexe convient pour **a)** oxyder l'eau à pH neutre et **b)** réduire l'eau à pH neutre.

a)

b)

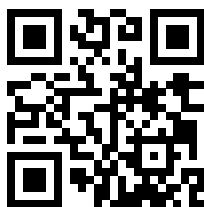
- **Écrire** la réaction correspondante pour chacune des transformations (uniquement avec les complexes identifiés) et **calculer** la différence de potentiels correspondante, en milieu neutre.

a)

b)

3.7 (1 pt)

Représenter la structure du NADP⁺.

**3.8** (4 pt)

On considère que le rendement (nombre d'atomes d'hydrogène rapporté au nombre de photons) vaut $\Phi = 20\%$ à 680 nm sous un flux de photons de $100 \text{ nE} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (avec $1 \text{ E} = 1 \text{ mol}$ de photons).

Calculer, pour obtenir un nombre de cycles catalytiques par unité de temps (fréquence de turnover) de 1 nmol de H_2 par seconde a) le nombre de photons nécessaires par seconde et b) la concentration de chlorophylle nécessaire dans une cellule de $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}$.

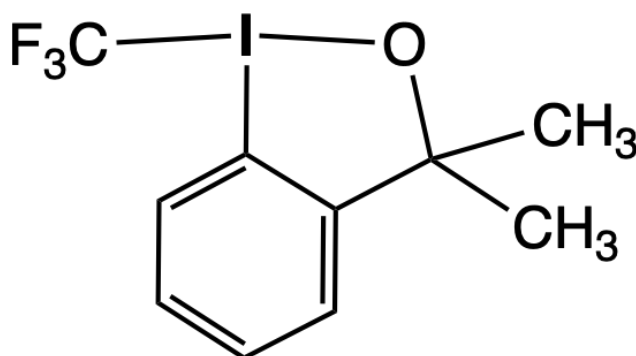
_____ mol.L⁻¹

Composés fluorés hypervalents

6 % du total										
Question	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Total
Barème	4	4	4	2	6	4	1	4	5	38
Points										

Introduction - Le fluor forme des composés stables que l'on peut isoler avec pratiquement tous les éléments y compris les gaz nobles Kr et Xe. Les molécules contenant du fluor présentent souvent des structures inhabituelles. Le fluor est ainsi fréquemment impliqué dans des composés hypervalents, avec des éléments des groupes 14 à 18. La synthèse de molécules organiques fluorées est aujourd'hui fortement corrélée à la disponibilité des réactifs élaborés, comme par exemple le composé **4**.

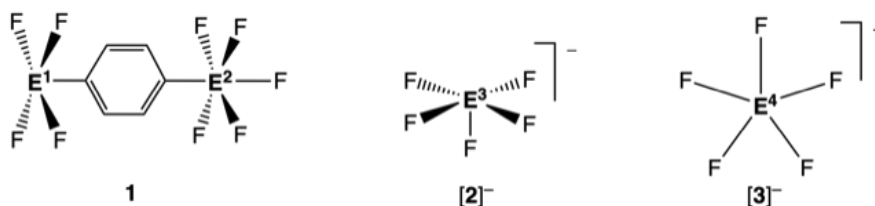
Indication : Chacun des éléments E peut figurer plus d'une fois dans la série E¹ à E⁸.



4

I Géométrie moléculaire

- 4.1 **Identifier** les éléments E^1 , E^2 , E^3 , et E^4 dans les trois espèces **1**, $[2]^-$, et $[3]^-$. 4.0pt
Inscrire les réponses sur le document réponse.



1 : neutre, molécule non-zwitterionique. E^1 : pyramide à base carrée.

E^2 : octaédrique.

Longueurs de liaison moyennes $d(E^1-F) = 1,91 \text{ \AA}$; $d(E^2-F) = 1,58 \text{ \AA}$

$[2]^-$: anion, pyramide à base carrée.

Longueur de liaison moyenne $d(E^3-F) = 1,96 \text{ \AA}$

$[3]^-$: anion, pentagone plan

Longueur de liaison moyenne $d(E^4-F) = 1,98 \text{ \AA}$

15	16	17	18
P : 1,50 - 1,68 Å	S : 1,52 - 1,60 Å	Cl : 1,63 - 1,85 Å	
As : 1,68 - 1,72 Å	Se : 1,75 - 1,80 Å	Br : 1,77 - 1,97 Å	Kr : 1,77 - 1,89 Å
Sb : 1,85 - 2,05 Å	Te : 1,80 - 2,00 Å	I : 1,90 - 2,00 Å	Xe : 1,77 - 2,00 Å

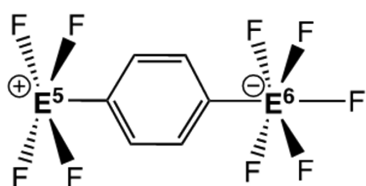
Table 1. Valeurs caractéristiques des longueurs de liaison E-F pour quelques éléments des groupes 15 à 18 : Symbole de l'élément E suivi des $d(E-F)$

Indications :

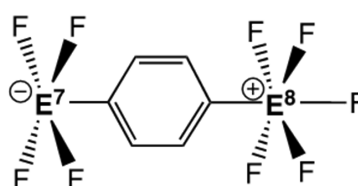
- Les géométries indiquées concernent l'arrangement des atomes autour de l'atome central E^1 à E^4
- Le pourcentage massique de carbone dans le composé **1** est fourni par l'analyse élémentaire : 17,75 % *mas.*

On considère maintenant **1** comme un zwitterion, au sein duquel une seule charge formelle se trouve sur chacun des deux atomes **E**. On obtient alors des molécules hypothétiques **1'** et **1''** représentées ci-dessous.

- 4.2 **Choisir** quels sont les éléments E^5 / E^6 et E^7 / E^8 , qui permettent d'obtenir les géométries représentées, tout en présentant des distances E-F proches de celles observées dans **1**. **Ecrire** les réponses dans les cases du document réponse. 4.0pt



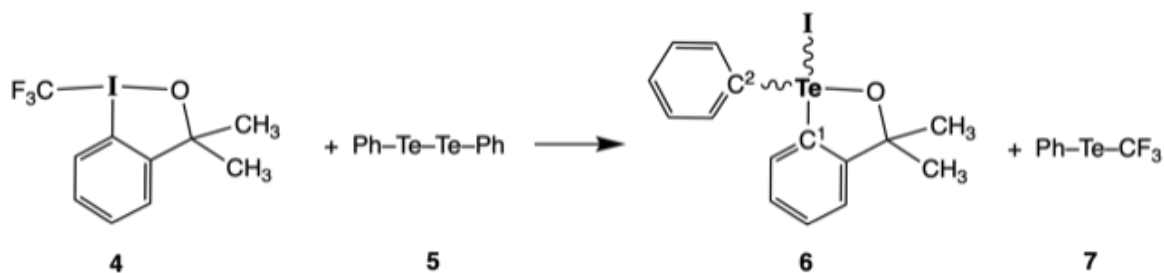
1'



1''

II Structure et Réactivité

Soit la réaction représentée ci-dessous :

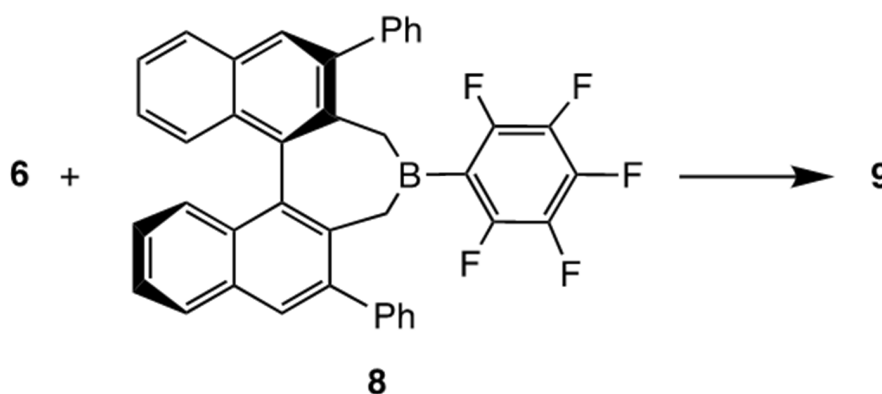


- 4.3
- **Préciser** la géométrie des doublets autour de l'atome Te dans le composé **6**, prédite par la théorie de répulsion des doublets d'électrons de valence (VSEPR). **Cocher** sur le document réponse.
 - **Inscrire** dans les cases du document réponse les valeurs idéales attendues pour les angles entre les liaisons $C^1\text{-Te-I}$, $C^2\text{-Te-I}$, $I\text{-Te-O}$ et $C^1\text{-Te-C}^2$.
- 4.0pt

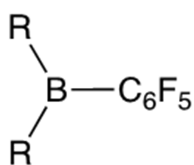
- 4.4 **Ecrire** sur le document réponse le nombre de signaux attendus en RMN-¹H pour les deux groupes méthyles dans les composés **4** et **6** respectivement. 2.0pt

- 4.5 Le composé **6** réagit avec AgF puis avec $(H_3C)_3SiCF_3$ (noté TMS CF_3). Sur le document réponse, **compléter** le schéma en représentant, avec leur géométrie, les composés contenant du Te : l'intermédiaire **A** et le produit **B**, et **écrire** les formules des sous produits **C** et **D**. 6.0pt
Indication : la masse molaire de D est $92,08\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On envisage la réaction entre le composé **6** et un acide de Lewis chiral, stériquement encombré et énantiomériquement pur tel que le dérivé boré **8** représenté ci-dessous. Cette réaction conduit à la formation d'un nouveau produit **9** dont la composition correspond à l'addition de **6** et **8**. De plus, on considère que **9** est un sel dans lequel le cation est issu de **6** et l'anion de **8**.



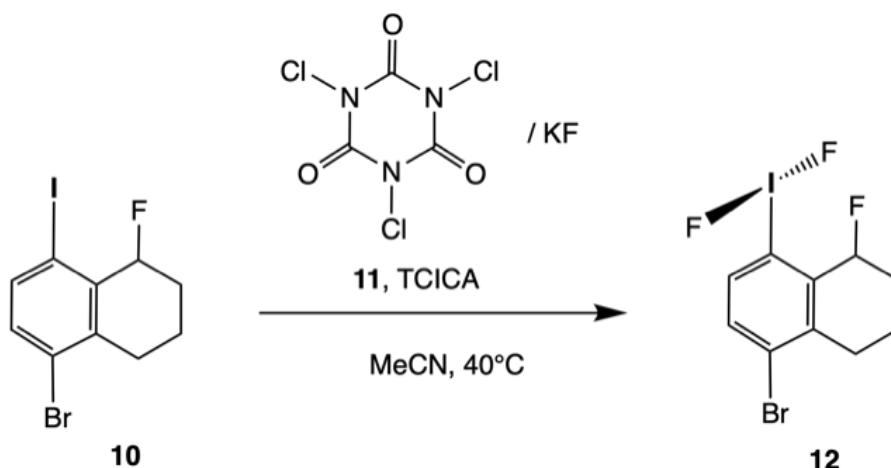
- 4.6 Dessiner** les deux structures, celle du cation contenant Te et celle de l'anion contenant le bore et **donner le nom** de la figure de répulsion VSEPR (arrangement des doublets d'électrons de la couche de valence) autour de l'atome de tellure (Te). **Répondre** sur le document réponse. 4.0pt
- Indication : Pour le composé **8** (chiral, énantiomériquement pur) on pourra utiliser la représentation simplifiée suivante :*



- 4.7 Ecrire** sur le document réponse le nombre de stéréoisomères correspondant aux différents sels **9** possibles. 1.0pt

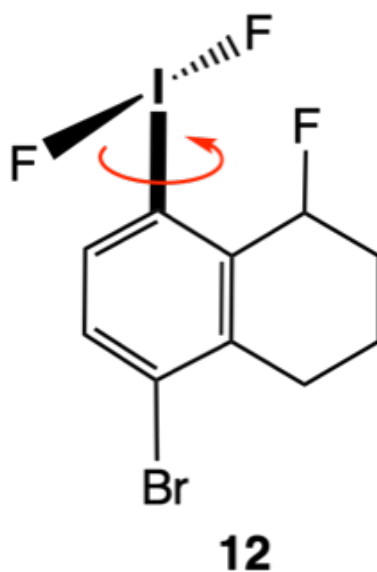
III Synthesis of a λ^3 -difluoroiodane and rotation around a single bond

Le composé **12** est préparé à partir de **10** par oxydation à l'aide de l'acide trichloroisocyanurique (TCICA, **11**) en présence d'un excès de KF dans l'acétonitrile anhydre comme représenté ci-dessous.

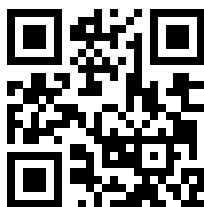


- 4.8** **Etablir** et **fournir** sur le document réponse les deux demi-équations électro- 4.0pt
niques et l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.
Indication : On utilisera les notations abrégées R-I pour 10, R-IF₂ pour 11 et C₃Cl₃N₃O₃ pour TCICA. Au cours de la réduction, le cycle à six atomes de TCICA est conservé.

Dans le composé **12**, le groupe IF₂ peut tourner autour de la liaison I-C (comme une hélice moléculaire). La barrière énergétique pour la rotation a été déterminée expérimentalement et vaut $E_a = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$. Par ailleurs, la constante de vitesse pour la rotation à 228 K est $k = 2500 \text{ s}^{-1}$.



- 4.9 **Déterminer** à quelle vitesse le groupe IF_2 peut en principe tourner à température ambiante (298 K) en considérant que ce phénomène se comporte comme une réaction pour laquelle on détermine une constante de vitesse. **Donner** la réponse sur le document réponse en s^{-1} . 5.0pt



Composés hypervalents fluorés - Document réponse

6 % ou total										
Question	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Total
Barème	4	4	4	2	6	4	1	4	5	34
Points										

4.1 (4.0 pt)

Identifier les éléments E^1 , E^2 , E^3 , et E^4 dans les trois espèces **1**, **[2]**, et **[3]**.

$E^1 =$	$E^2 =$	$E^3 =$	$E^4 =$
---------	---------	---------	---------

4.2 (4.0 pt)

Choisir quels sont les éléments E^5 / E^6 et E^7 / E^8 qui permettent d'obtenir les géométries représentées, tout en présentant des distances de liaison E-F proches de celles de **1**.

$E^5 =$	$E^6 =$	$E^7 =$	$E^8 =$
---------	---------	---------	---------

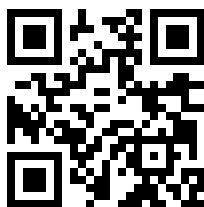
4.3 (4.0 pt)

Préciser la géométrie des doublets autour de l'atome Te dans le composé **6**, prédite par la théorie de répulsion des doublets d'électrons de valence (VSEPR). **Cochez** l'une des cases suivantes :

- plan carré
- bipyramidal à base triangulaire
- tétraédrique
- pyramidale à base carrée
- octaédrique

Reporter les valeurs idéales attendues pour les angles entre les liaisons C1-Te-I, C2-Te-I, I-Te-O et C1-Te-C2.

C ¹ -Te-I = °	C ² -Te-I = °	I-Te-O = °	C ¹ -Te-C ² = °
-----------------------------	-----------------------------	---------------	--



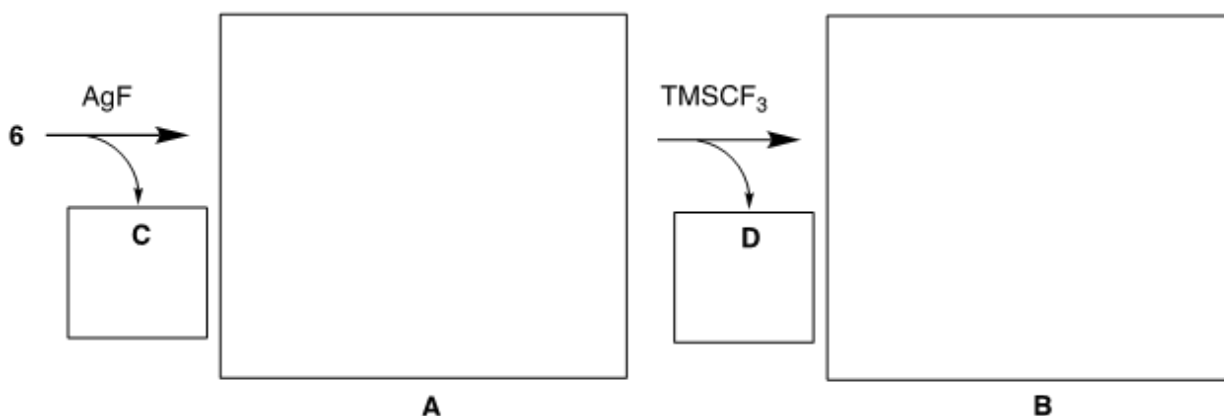
4.4 (2.0 pt)

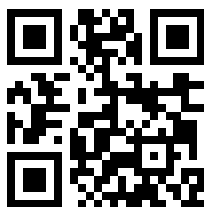
Écrire le nombre de signaux attendus en RMN-1H pour les deux groupes méthyles dans les composés **4** et **6** respectivement.

Composé 4 :	signal(aux)	Composé 6 :	signal(aux)
--------------------	-------------	--------------------	-------------

4.5 (6.0 pt)

Compléter le schéma en représentant, avec leur géométrie, les composés contenant du Te : l'intermédiaire **A** et le produit **B**, et écrire les formules des sous produits **C** et **D**. *Indication : la masse molaire de D est $92,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.*



**4.6** (4.0 pt)

Dessiner les deux structures, celle du cation contenant Te et de l'anion contenant le bore et **cocher** la bonne figure de répulsion VSEPR (arrangement des doublets d'électrons de la couche de valence) autour de l'atome de tellure (Te).

Indication : Pour le composé 8 (chiral, énantiomériquement pur) on pourra utiliser la représentation simplifiée fournie dans l'énoncé.

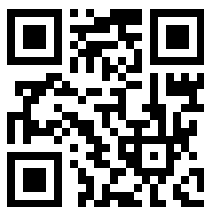
cation	anion

Cochez l'une des cases suivantes (figure de répulsion) :

- plan carré
- triangulaire plan
- tétraédrique
- pyramidale à base triangulaire
- bipyramidale à base triangulaire

4.7 (1.0 pt)

Écrivez le nombre de sels stéréochimiquement différents possibles **9**.



4.8 (4.0 pt)

Fournir les deux demi-équations électroniques et l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.

Indication : On utilisera les notations abrégées R-I pour 10, R-IF₂ pour 11 et C₃Cl₃N₃O₃ pour TCICA. Au cours de la réduction, le cycle à six atomes de TCICA est conservé.

4.9 (5.0 pt)

Déterminer à quelle vitesse le groupe IF₂ peut en principe tourner à température ambiante (298 K) en considérant que ce phénomène se comporte comme une réaction pour laquelle on détermine une constante de vitesse. Donner la réponse sur le document réponse en s⁻¹.

Hydrodésulfuration

7 % du total							
Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Total
Barème	2,5	3	3,5	5	8	12,5	34,5
Points							

La production de carburants sans soufre fait partie de la stratégie globale de réduction des émissions de composés soufrés, nocifs pour l'environnement. Pour enlever le soufre, le procédé d'hydrodésulfuration assisté par l'hydrogène est utilisé dans les raffineries.

- 5.1** **Représenter** les produits **A** à **E** de l'hydrodésulfuration du thiophène, sachant que **A** et **B** sont des régioisomères cycliques et que **C** est cyclique. 2.5pt

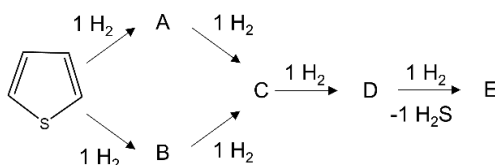


Figure 1. Procédé d'hydrodésulfuration du thiophène

Les deux isotopes stables les plus communs du soufre sont ^{32}S et ^{34}S , d'abondances molaires relatives respectivement égales à $\chi(^{32}\text{S}) = 94,8 \%$ et $\chi(^{34}\text{S}) = 4,37 \%$.

Pour l'hydrogène, les isotopes naturels stables sont ^1H et $^2\text{H}(\text{D})$, d'abondances molaires relatives respectivement égales à $\chi(^1\text{H}) = 99,986 \%$ et $\chi(^2\text{H}) = 0,014 \%$.

- 5.2** En ne considérant que les isotopes listés ci-dessus, **énumérer** tous les isotopologues de H_2S . 3pt

- 5.3** En ne considérant que les isotopes listés ci-dessus, **énumérer** tous les isotopologues de H_2S contenant à la fois du D et du ^{34}S et, pour chacun d'entre eux, **calculer** l'abondance molaire relative, en %.

La désulfuration est un processus catalytique généralement mis en œuvre à l'aide d'un catalyseur au MoS_2 supporté sur SiO_2 ($\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$). Une méthode d'échange isotopique a été mise en place pour étudier la surface du catalyseur. La réaction d'échange isotopique a lieu à l'interface solide-gaz et donne lieu exclusivement à un échange avec les atomes de surface. En première approximation, on considèrera en effet que les atomes au cœur de la particule ne sont pas impliqués dans ce type d'échange (**Figure 2**).

Dans une expérience menée dans un réacteur sous flux de gaz, on a étudié un échange isotopique entre le catalyseur au $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ (de fraction massique en Mo : $w_{\text{Mo}} = 4,280\%$ mas. et contenant uniquement du ^{32}S) et un gaz marqué isotopiquement au H_2^{34}S (**Figure 2**). Le catalyseur au $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ ($m_{\text{cat}} = 1,2350\text{ g}$) a été soumis à un flux ($p = 1,00\text{ bar}$, débit : $v = 20,0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 23,0^\circ\text{C}$) d'un mélange de gaz contenant du H_2^{34}S dans de l'argon (fraction volumique en H_2^{34}S : $\phi_{\text{H}_2^{34}\text{S}} = 1,00\%$ vol., pureté isotopique en ^{34}S : $\alpha = 99,95\%$ mol.).

L'expérience a été menée pendant $t = 10,0\text{ min}$ et le gaz en sortie de réacteur a été collecté pendant la totalité de l'expérience. La valeur de la fraction de l'isotope ^{34}S rapportée à l'ensemble des atomes de soufre dans la phase de gaz récupérée vaut $\gamma = 87,3\%$ mol.%. On assimilera les gaz à des gaz parfaits et on considèrera que la composition élémentaire (mais pas isotopique!) du MoS_2 est la même en surface et au cœur des particules. On considèrera également qu'à l'issue de l'expérience, tous les atomes de soufre de la surface ont été échangés avec la phase gazeuse.

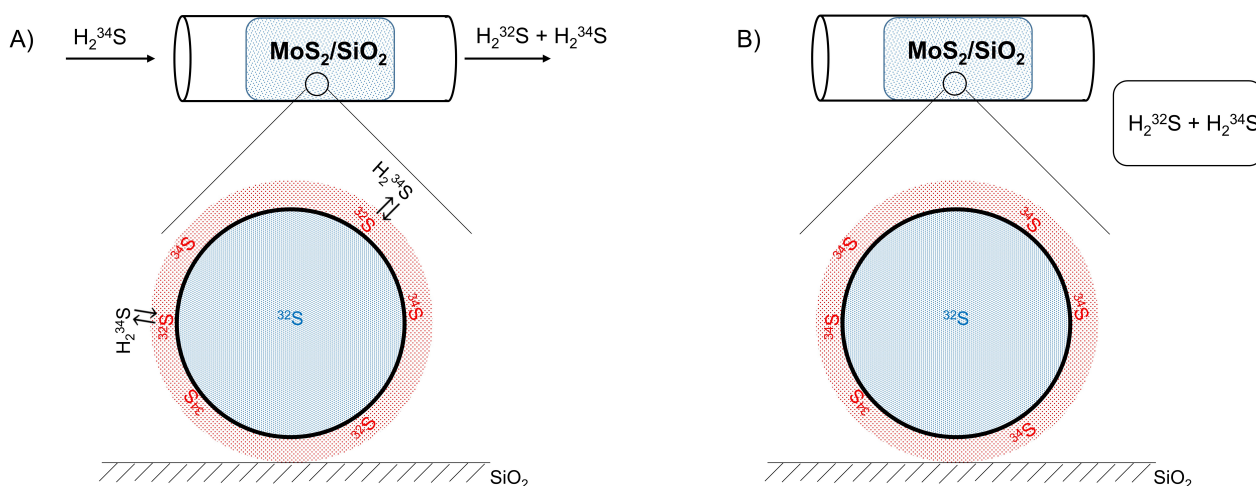


Figure 2. Représentation schématique de l'expérience **(A)** en cours et **(B)** à l'état final. Les atomes de soufre sont représentés en rouge à la surface et en bleu au cœur des particules. Les atomes de molybdène ne sont pas représentés.

5.4 **Calculer** le nombre d'atomes de soufre échangés $n(S)_{\text{surface}}$, en moles.

5pt

Si vous n'êtes pas parvenu à calculer le nombre total d'atomes de soufre échangés, utilisez la valeur $1,53 \times 10^{-5}\text{ mol}$ dans la suite des calculs.

En considérant que la phase MoS_2 est formée de particules sphériques identiques et qu'à l'issue de l'expérience tous les atomes de soufre de surface ont été échangés alors que les atomes de cœur ne le sont pas. La masse volumique ρ du MoS_2 vaut $\rho = 5,06\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, les aires moyennes occupées par un atome de soufre et de molybdène sont respectivement égales à $A_{\text{S}} = 3,00 \times 10^{-19}\text{ m}^2$ et $A_{\text{Mo}} = 5,00 \times 10^{-19}\text{ m}^2$. L'aire d'une sphère de rayon R vaut $S = 4\pi R^2$ et son volume vaut $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. On considèrera que la composition isotopique ne modifie pas la masse volumique de MoS_2 .

5.5 Calculer le rayon R des particules de MoS_2 , en nm.

8pt

En réalité, les atomes marqués isotopiquement diffusent depuis la surface dans le cœur des particules et les atomes non marqués diffusent jusqu'à la surface, conduisant à un échange progressif (**Figure 3A**). Par conséquent, à un instant donné, la fraction des atomes marqués évolue en décroissant de la surface des particules au centre de celles-ci. Ainsi, lorsqu'on augmente la durée de la réaction d'échange, on augmente d'autant le nombre d'atome de cœur impliqués dans la réaction d'échange, comme représenté en **Figure 3B**.

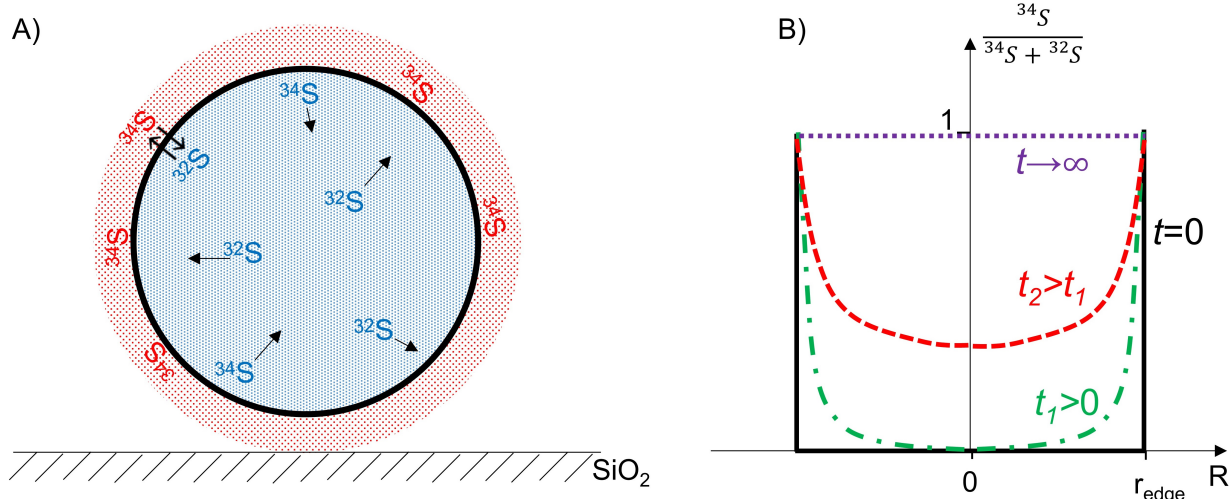


Figure 3. **A)** Représentation schématique de la diffusion des isotopes du soufre de la surface au cœur des particules de MoS_2 . Les atomes de soufre sont représentés en rouge à la surface et en bleu au cœur des particules. Les atomes de molybdène ne sont pas représentés. **B)** La fraction d'atomes de ^{34}S de cœur à différents instants, en fonction de la distance au centre d'une particule. r_{edge} correspond au rayon de la particule de MoS_2 .

A l'issue de l'expérience, les atomes de surface ont été totalement échangés, ainsi qu'une fraction des atomes de cœur, à cause de la diffusion. La fraction F d'atomes de cœur échangés peut s'exprimer ainsi :

$$F = n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}} / n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}} = 1 - e^{-\frac{D \cdot t}{R^2}}$$

où $n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$ est la quantité d'atomes de soufre de cœur échangés, $n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}}$ la quantité totale d'atomes de soufre de cœur, t est la durée de la réaction d'échange (décrite ci-dessus), R est la taille des particules (leur rayon dans le cas de particules sphériques) et D est le coefficient de diffusion.

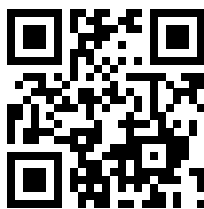
Le catalyseur décrit ci-dessus a également été étudié par microscopie électronique, ce qui a permis de déterminer que les particules de MoS_2 étaient toutes sphériques, de rayon égal à 35,0 nm.

- 5.6** En utilisant la valeur $R = 35,0$ nm comme rayon des particules et les données correspondant à l'expérience d'échange décrite ci-dessus, **calculer** le coefficient de diffusion D correspondant à la diffusion des atomes de soufre dans MoS_2 , en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Dans votre calcul, vous pourrez faire l'approximation que : $e^x \approx 1 + x$ quand $x \ll 1$. 12.5pt

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



FRA-1 T-5 A-1

A5-1

Français (France)

Hydrodésulfuration - Document réponse

7 % du total							
Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Total
Barème	2,5	3	3,5	5	8	12,5	34,5
Points							

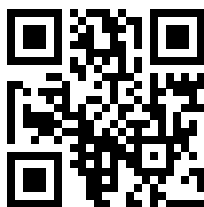
5.1 (2.5 pt)

Représenter la structure des produits **A** à **E** de l'hydrodésulfuration du thiophène, sachant que **A** et **B** sont des régioisomères cycliques et que **C** est cyclique.

A	B	C	D	E

5.2 (3 pt)

En ne considérant que les isotopes listés ci-dessus, **énumérer** tous les isotopologues de H₂S.

**5.3** (3.5 pt)

En ne considérant que les isotopes listés ci-dessus, **énumérer** tous les isotopologues de H_2S contenant à la fois du D et du ^{34}S et, pour chacun d'entre eux, calculer l'abondance molaire relative, en %.

_____ %

_____ %

5.4 (5 pt)

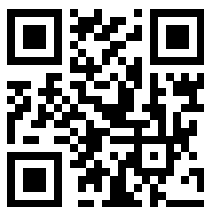
Calculer le nombre d'atomes de soufre échangés $n(S)_{\text{surface}}$, en moles.

$n(S)_{\text{surface}} =$ _____ mol

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



FRA-1 T-5 A-3

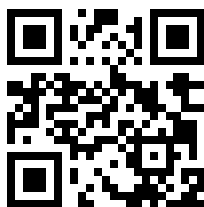
A5-3
Français (France)

5.5 (8 pt)

Calculer le rayon R des particules de MoS_2 , en nm.

5.5 (cont.)

$R =$ _____ nm

**5.6** (12.5 pt)

En utilisant la valeur $R = 35,0$ nm comme rayon des particules et les données correspondant à l'expérience d'échange décrite ci-dessus, **calculer** le coefficient de diffusion D correspondant à la diffusion des atomes de soufre dans MoS_2 , en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Dans votre calcul, vous pourrez faire l'approximation que : $e^x \approx 1 + x$ quand $x \ll 1$.

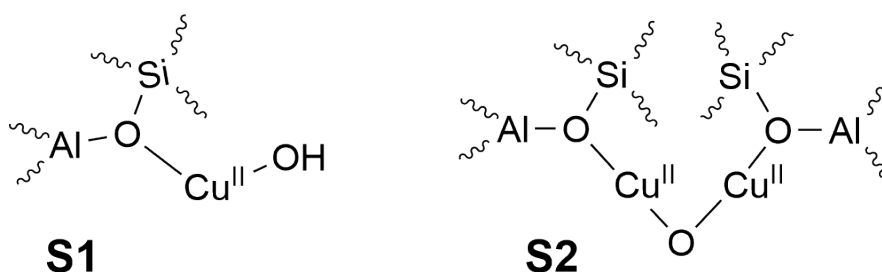
$$D = \underline{\hspace{10cm}} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Conversion directe du méthane en méthanol

7 % du total											
Question	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Total
Barème	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
Points											

Le méthane est largement disponible sous forme de gaz naturel, ce qui en fait une matière première intéressante pour l'industrie chimique, notamment pour la production de méthanol. Cependant, le contrôle de ce processus est difficile car le méthanol est plus facilement oxydé que le méthane.

La suroxydation est évitée par un processus chimique en deux temps : tout d'abord les sites actifs de cuivre des catalyseurs zéolithiques fournissent le seul atome d'oxygène nécessaire à l'oxydation en méthanol et sont consommés; dans une seconde étape, le catalyseur est régénéré avec de l'oxygène en l'absence de méthane. Le schéma ci-dessous montre deux sites actifs de cuivre possibles.



Au cours de la réaction, Cu^{II} est réduit en Cu^{I} .

- 6.1 **Donner** le nombre de sites de type S1 et le nombre de sites de type S2 nécessaires pour oxyder une molécule de méthane en méthanol. 2pt

En absence d'oxygène, le méthanol formé reste adsorbé sur la zéolite. Lorsque la réaction est réalisée dans un réacteur de volume constant à température constante (un autoclave), la chute de pression est due uniquement à la consommation du méthane considéré comme un gaz parfait. Dans un autoclave de 1 L contenant 200 mg de zéolite à 4,3 % mas. en cuivre, la pression initiale en méthane vaut $p_0 = 933 \text{ Pa}$. Après la réaction menée à 528 K, la pression ne vaut plus que $p_\infty = 925 \text{ Pa}$.

- 6.2 **Calculer** le pourcentage de cuivre qui a réagi. 4pt

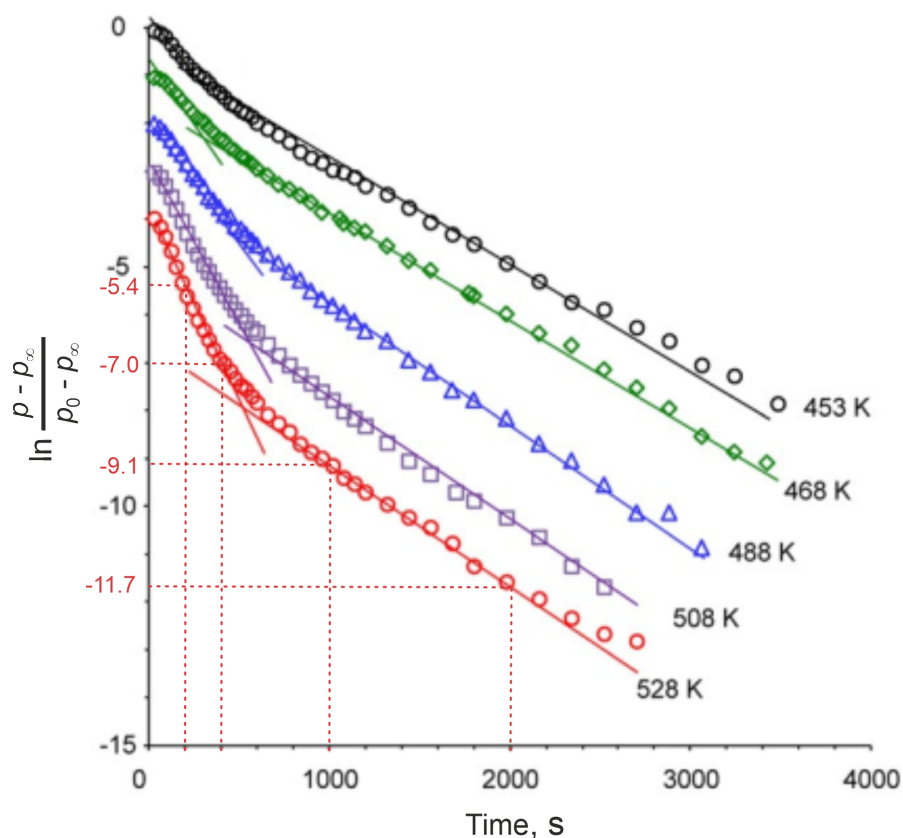


Figure 1 : Graphique semi-logarithmique de la pression de méthane normalisée en fonction du temps pour la réaction avec la zéolithe chargée de cuivre contenant des sites S1 et S2 dans un autoclave à différentes températures. Les symboles indiquent les points expérimentaux. Les lignes pleines correspondent aux régressions linéaires sur les plages de temps. Les lignes en pointillés sont des repères visuels.

6.3 Les données expérimentales sont représentées dans la **Figure 1**. Sur la base de ces données, **décider** du (pseudo) ordre de la réaction d'oxydation de CH₄. **Cocher** la case correspondant à l'affirmation correcte **sur le document réponse**. 1pt

6.4 **Écrire** la (pseudo) loi de vitesse pour l'oxydation de CH₄ cohérente avec les données expérimentales dans les conditions choisies. On notera qu'elle peut dépendre des concentrations de CH₄ ainsi que des concentrations en sites S1 et S2 et des constantes de vitesse. 2pt

6.5 **Cocher** les cases correspondant aux affirmations correctes **sur le document réponse**. 4pt

Les sites paramagnétiques **S1** peuvent être observés par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE), tandis que les sites diamagnétiques **S2** ne donnent pas de signal en RPE. La spectroscopie RPE détermine le nombre de spins électroniques. Ainsi, le nombre de sites **S1** est proportionnel à l'intégrale-double I_2 du spectre RPE, (soit $[S1] \propto I_2$). Les spectres ont été mesurés à différentes températures T . Pour chaque température on a mesuré les spectres à différents temps t après le début de la réaction.

6.6 Etablir l'équation linéarisée qui relie, au cours du temps, $I_2(t)$ et la constante de vitesse pour la perte de sites **S1**. 3pt

6.7 Sur le document réponse, cocher les cases des mesures qui nécessitent un étalonnage avec un étalon de Cu(II) connu. 3pt

D'après les mesures RPE, on sait que la constante de vitesse pour les sites **S1** à 528 K est de $2,604 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

6.8 D'après la Figure 1 et sur la base d'un calcul, décider sur le document réponse si le méthane réagit plus vite ou plus lentement avec les sites **S2** qu'avec les sites **S1**. 3pt

Le méthanol peut ensuite être converti en oléfines d'intérêt grâce à différents catalyseurs zéolitiques. Au cours de ce procédé, on observe un composé intermédiaire de masse molaire $86,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (analyse élémentaire : $C : 55,8 \% \text{ mas.}$, $H : 7,0 \% \text{ mas.}$) dont le spectre RMN-¹H présente quatre signaux (**a** : 12,2 ppm (1H, s), large, disparaît lors de l'ajout de D₂O; **b** : 6,3 ppm (1H, d); **c** : 5,7 ppm (1H, d); **d** : 2,0 ppm (3H, s)).

6.9 Dessiner la structure du produit intermédiaire et attribuer les signaux des protons **a** et **d**. 4pt

Le ministère de l'énergie des États-Unis a désigné 12 composés chimiques contenant uniquement C, H et O comme produits chimiques de base. Il s'agit des molécules candidates les plus prometteuses, faciles à préparer à partir de ressources renouvelables et dont les dérivés sont multiples.

L'un d'entre eux est le composé **A**, qui peut être dérivé ou utilisé, par exemple, dans des applications médicales ou dans des détergents.

- RMN -¹H dans le DMSO : 7,81 ppm (**a**, s), 13,0 ppm (**b**, s, large, disparaît lors de l'ajout de D₂O), les deux signaux ont la même intensité.
- RMN - ¹³C : 165,1 ppm (**1**), 150,6 ppm (**2**) and 120,6 ppm (**3**).
- Masse molaire : $156,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Analyse élémentaire : $C : 46,15 \% \text{ mas.}$, $H : 2,56 \% \text{ mas.}$.

Theory



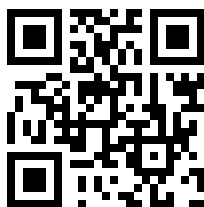
55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

FRA-1 T-6 Q-4

Q6-4

Français (France)

6.10 Donner une structure possible de **A** et attribuer tous les signaux aux protons et le signal **1** à un carbone. 6pt



Conversion directe du méthane en méthanol - Document réponse

7 % du total											
Question	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Total
Barème	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
Points											

6.1 (2 pt)

Donner le nombre de sites de type **S1** et le nombre de sites de type **S2** nécessaires pour oxyder une molécule de méthane en méthanol.

6.2 (4 pt)

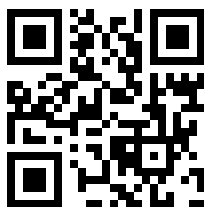
Calculer le pourcentage de cuivre qui a réagi.

_____ %

6.3 (1 pt)

Les données expérimentales sont représentées dans la **Figure 1**. Sur la base de ces données, **décider** du (pseudo) ordre de la réaction d'oxydation de CH_4 . **Cocher** la case correspondant à l'affirmation correcte.

- La réaction est de (pseudo) ordre zéro.
- La réaction est de (pseudo) ordre un.
- La réaction est de (pseudo) ordre deux.

**6.4** (2 pt)

Écrire la (pseudo) loi de vitesse pour l'oxydation de CH_4 cohérente avec les données expérimentales dans les conditions choisies. On notera qu'elle peut dépendre des concentrations de CH_4 ainsi que des concentrations en sites **S1** et **S2** et des constantes de vitesse.

6.5 (4 pt)

Cocher les cases correspondant aux affirmations correctes :

- Au moins deux types de sites de cuivre réagissent, chacun avec une constante de vitesse différentes.
- L'oxydation globale du méthanol par la zéolithe chargée en cuivre est plus rapide à haute température.
- A haute température, une proportion plus importante de sites de cuivre auront réagi à la fin de la réaction.
- Une des réactions devient plus lente à haute température.

6.6 (3 pt)

Etablir l'équation linéarisée qui relie, au cours du temps, $I_2(t)$ et la constante de vitesse pour la perte de sites **S1**.

**6.7** (3 pt)

Cocher les cases des mesures qui nécessitent un étalonnage avec un étalon de Cu(II) connu.

- Le nombre total de sites Cu(II) paramagnétiques dans l'échantillon
- La concentration en sites Cu(II) paramagnétiques dans l'échantillon
- La constante de vitesse
- Les différents types d'espèces de Cu(II) paramagnétiques dans l'échantillon

6.8 (3 pt)

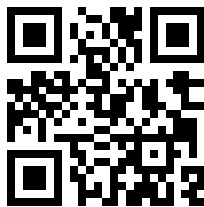
D'après la **Figure 1** et sur la base d'un calcul, **décider** si le méthane réagit plus vite ou plus lentement avec les sites **S2** qu'avec les sites **S1** .

- Le méthane réagit plus vite avec **S1**.
- Les deux vitesses de réaction sont les mêmes.
- Le méthane réagit plus vite avec **S2**.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



FRA-1 T-6 A-4

A6-4
Français (France)

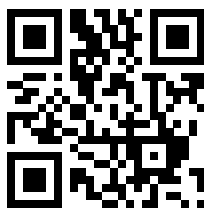
6.9 (4 pt)

Dessiner la structure du produit intermédiaire et **attribuer** les signaux des protons a et d.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



FRA-1 T-6 A-5

A6-5
Français (France)

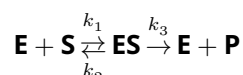
6.10 (6 pt)

Donner une structure possible de **A** et **attribuer** tous les signaux aux protons et le signal **1** à un carbone.

Cinétique enzymatique

7 % du total						
Question	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Total
Barème	3	4	2	8	17	34
Points						

Le mécanisme de Michaelis-Menten (MM) a été introduit en 1913 pour décrire la cinétique d'une catalyse enzymatique. Lors de ce mécanisme, l'enzyme **E** catalyse la conversion du substrat **S** en produit **P** :



La vitesse initiale d'une réaction enzymatique suivant le mécanisme MM est en général écrite sous la forme :

$$v_0 = \frac{v_{max} [\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0 + K_M} \quad (1)$$

lorsque la concentration initiale de **E** est beaucoup plus faible que la concentration initiale de **S** ($[\mathbf{E}]_0 \ll [\mathbf{S}]_0$). La constante de Michaelis est définie par $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$. La vitesse initiale peut également être exprimée comme le produit du débit relatif j et $[\mathbf{E}]_0$:

$$v_0 = j[\mathbf{E}]_0 \quad (2)$$

Remarque : Les questions 7.1 et 7.2 peuvent avoir une, plusieurs ou aucune réponse correcte.

7.1 **Choisir** pour chacune des expressions (1) et (2) de la vitesse initiale v_0 , la ou les formes correctes parmi les propositions présentées **sur le document réponse**. 3pt
 $[\mathbf{ES}]_{\max}$ est la concentration maximale du complexe **ES**.

7.2 Parmi les propositions **sur le document réponse**, **choisir** le(s) couple(s) d'axes (y vs. x) qui correspondent à une modélisation affine. 4pt

De nombreuses enzymes catalysent des transformations impliquant plusieurs substrats plutôt qu'un seul. Toutefois, si la concentration de l'un des substrats est beaucoup plus élevée que celle de l'autre substrat ou si elle est maintenue constante, le modèle cinétique MM est également valable. Dans la suite de ce problème, nous examinerons *deux systèmes enzymatiques indépendants* qui suivent la cinétique MM.

Système enzymatique I

L'enzyme **E** convertit les substrats **A** et **B** en produits **P_A** et **P_B**. Dans le cas d'un pré-équilibre rapide entre l'enzyme libre et tous les complexes enzyme-substrat, l'expression de v_0 suivante est valide :

$$v_0 = \frac{k[\mathbf{E}]_0[\mathbf{A}]_0[\mathbf{B}]_0}{(K + [\mathbf{A}]_0)(K + [\mathbf{B}]_0)} \quad (3)$$

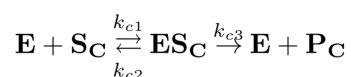
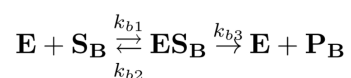
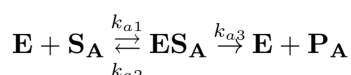
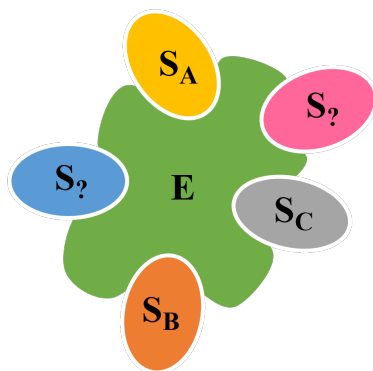
où k est la constante de vitesse de l'une des réactions. La même constante d'équilibre K caractérise la dissociation de chacun des substrats du site actif correspondant de **E**.

7.3 **Montrer** que l'équation (3) peut s'écrire sous la forme MM (1) si la concentration du substrat **B** est maintenue à une valeur constante c_0 . **Donner** l'expression de v_{\max} dans ce cas. 2pt

7.4 **Schématiser** les différentes étapes du mécanisme pour le système enzymatique I conforme à l'équation (3), faisant apparaître tous les intermédiaires et les produits. **Identifier** la réaction caractérisée par la constante de vitesse k . 8pt

Système enzymatique II

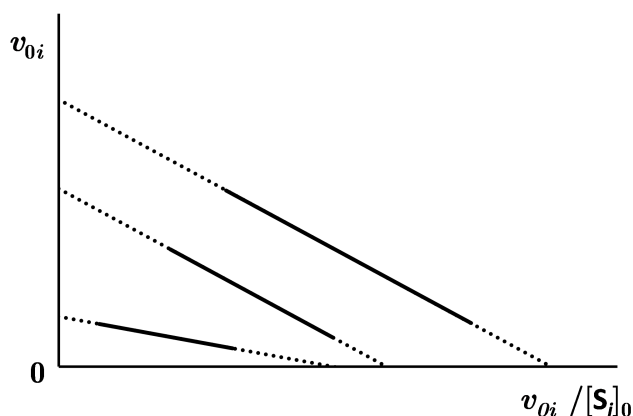
L'enzyme **E** possède cinq sites actifs, dont chacun est spécifique à l'un des substrats **S_A**, **S_B**, ou **S_C**, qui sont sélectivement transformés en produits **P_A**, **P_B**, ou **P_C**, respectivement. Au moins un site actif pour chaque substrat est présent dans l'enzyme. Chaque site actif est indépendant des autres.



On donne les informations suivantes pour **E** :

1. Son affinité pour **S_C** est plus élevée que pour **S_B**.
2. Le tracé de v_{0i} vs $v_{0i}/[S_i]_0$, appelé graphe d'Eadie-Hofstee est représenté ci-dessous, v_{0i} étant tracée pour chacun des sites actifs spécifiques à **S_A**, **S_B** ou **S_C**.

L'échelle et la légende sont omises.



3. Quand **E** est saturée avec **S_A**, **S_B** et **S_C**, le nombre de cycles catalytiques par unité de temps (turnover number, TON) par site pour **S_C** est 10200 min^{-1} , et, au total, 2023 molécules de **P_A**, **P_B** et **P_C** sont produites par seconde. Par ailleurs, pas plus de $5.94 \cdot 10^6$ molécules de **P_A** et **P_B** sont formées par heure.
4. Pour des concentrations équimolaires en **S_A**, **S_B**, **S_C**, choisies au moins 1000 fois inférieures aux valeurs de K_M correspondantes, les concentrations en **P_A**, **P_B**, **P_C**, deviennent proportionnelles à l'efficacité catalytique ($\varepsilon_i = \frac{k_{i3}}{K_{M,i}}$), et elles sont obtenues dans les proportions respectives de 3 : 2 : 5.
5. Deux complexes **ES_j** ont des constantes de vitesse égales pour leur dissociation en **E** et **S_j**. L'énergie d'activation pour la réaction de dissociation de **ES_C** en réactifs initiaux est supérieure à celle de formation des produits de 1266 J mol^{-1} . On considèrera les facteur pré-exponentiels identique et $T = 25 \text{ °C}$.
6. Pour la réaction **E** + **S_j**: $k_{c1} = 1,57 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{a1} = k_{b1}$.

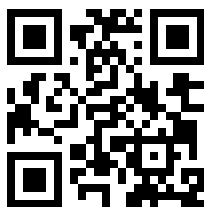
7.5

17pt

Remplir le tableau **sur le document réponse** et **fournir** vos calculs.

Indications :

- Utiliser les informations de 1. et 2. pour trouver la relation entre $K_{M,A}$, $K_{M,B}$ et $K_{M,C}$ (<, >, =).
- Les informations de 3. et 5. permettent de compléter la première colonne (*nombre de sites actifs pour chaque substrat*) et la dernière ligne (*toutes les constantes pour le substrat S_C*) du tableau. Vérifier que la somme des sites actifs est égale à 5.



Cinétique enzymatique - Document réponse

7 % du total						
Question	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Total
Barème	3	4	2	8	17	34
Points						

7.1 (3 pt)

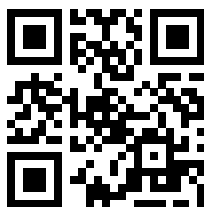
Choisir, pour chacune des expressions (1) et (2) de la vitesse initiale v_0 , la ou les formes correctes :

$$\begin{array}{lll}
 \square v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0 + K_M} & \square v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0} & \square v_0 = j[\mathbf{ES}]_{\max} \\
 \square v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{ES}]_{\max}}{[\mathbf{S}]_0 + K_M} & \square v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0} & \square v_0 = \frac{j[\mathbf{E}]_0}{K_M + [\mathbf{S}]_0}
 \end{array}$$

7.2 (4 pt)

Choisir le(s) couple(s) d'axes (y vs. x) qui correspondent à une modélisation affine :

$$\begin{array}{lll}
 \square v_0 \text{ vs. } 1/[\mathbf{S}]_0 & \square v_0 \text{ vs. } v_0/K_M & \square v_0 \text{ vs. } K_M/v_0 \\
 \square 1/v_0 \text{ vs. } v_0/[\mathbf{S}]_0 & \square 1/v_0 \text{ vs. } v_0/K_M & \square [\mathbf{S}]_0/v_0 \text{ vs. } [\mathbf{S}]_0
 \end{array}$$



7.3 (2 pt)

Montrer que l'équation (3) peut s'écrire sous la forme MM (1) si la concentration du substrat **B** est maintenue à une valeur constante c_0 .

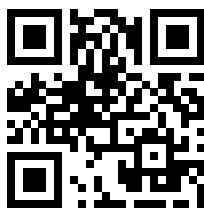
Donner l'expression de v_{\max} dans ce cas.

$$v_{\max} = \underline{\hspace{10cm}}$$

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



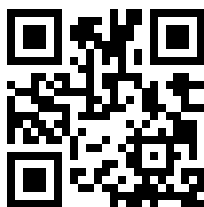
FRA-1 T-7 A-3

A7-3

Français (France)

7.4 (8 pt)

Schématiser les différentes étapes du mécanisme pour le système enzymatique I conforme à l'équation (3), faisant apparaître tous les intermédiaires et les produits. **Identifier** la réaction caractérisée par la constante de vitesse k .



7.5 (17 pt)

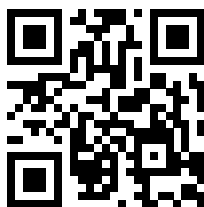
Remplir le tableau et présenter les calculs suivantes :

	Nombre de sites actifs	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A					
S_B					
S_C		$1,57 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$			

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



FRA-1 T-7 A-5

A7-5
Français (France)

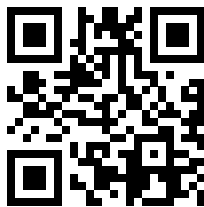
7.5 (cont.)

Fournir vos calculs :

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



FRA-1 T-7 A-6

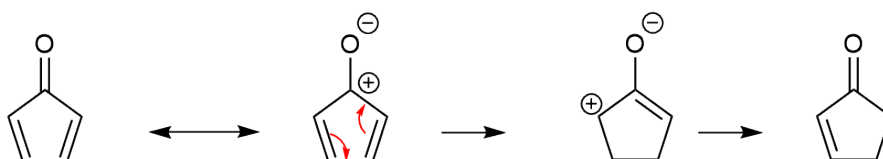
A7-6
Français (France)

7.5 (cont.)

Réaction de Nazarov

5% du total							
Question	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	Total
Barème	5	2	6	2	8	8	31
Points							

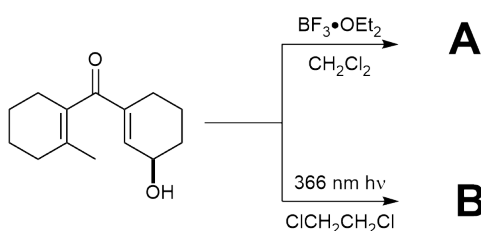
La réaction de Nazarov est une réaction des divinylcétone fréquemment utilisée pour donner des cyclopentènone. Elle peut se dérouler, soit par voie photochimique, soit par catalyse acide. Il s'agit d'une électrocyclisation suivie d'un transfert de proton.



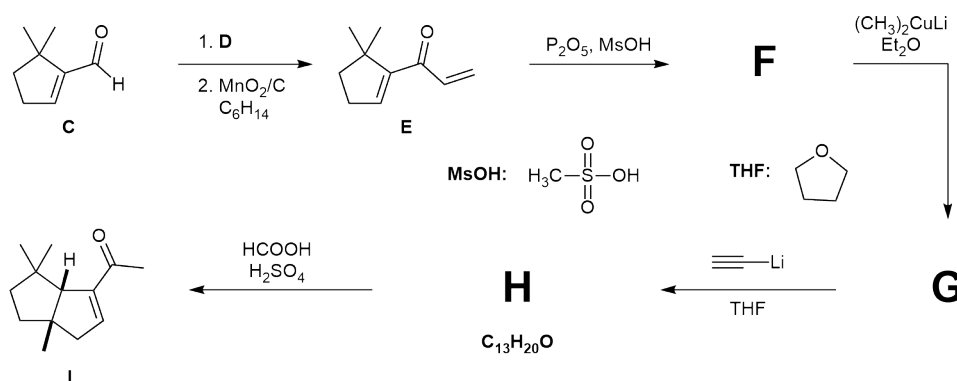
8.1 **Représenter** les orbitales moléculaires π pour décrire la réaction de Nazarov. **Remplir** les différents niveaux d'énergie avec les électrons. **Marquer** par une croix la **i)** HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) et la **ii)** LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante). Pour cette question, vous pouvez considérer la divinylcétone comme un cation pentadiényle avec cinq orbitales de type p. 5pt

8.2 A partir des orbitales moléculaires π de la **question 8.1**, **prédire** dans quelles conditions la réaction de Nazarov de la divinylcétone se déroulera de façon disrotatoire ou conrotatoire. Dans le **document réponse**, **marquer** d'une croix les conditions dans lesquelles la réaction est permise. 2pt

- 8.3** La réaction de Nazarov est une étape-clé dans la synthèse de la farnésine. Pour chaque condition ci-dessous, **représenter** une structure possible pour les molécules **A** et **B**, en tenant compte de la stéréochimie. Indication : les produits des deux réactions présentent un signal à 6,70 - 6,73 ppm en RMN-¹H. 6pt



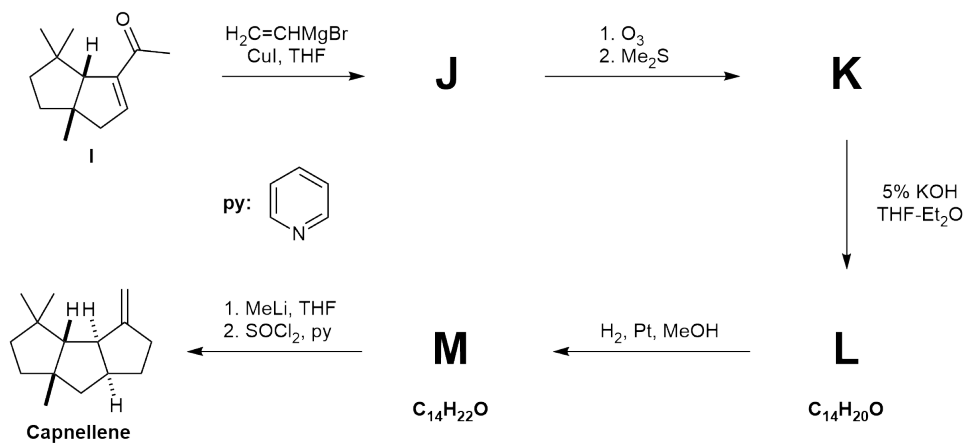
La synthèse du Capnellène commence avec l'aldéhyde insaturé **C** représenté ci-dessous. Un traitement dans les conditions **D**, suivi d'une réaction avec MnO₂ supporté sur carbone, donne la divinylcétone **E** représentée ci-dessous. Lors de l'exposition à un mélange P₂O₅, MsOH donne **F**, qui conduit à la cétone insaturée **I** par une suite de réactions.



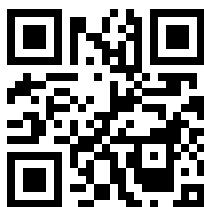
- 8.4** **Choisir** le(s) réactif(s) de la liste du **document réponse** qui conviendrait(ent) pour **D**. 2pt

- 8.5** **Donner** les structures des intermédiaires **F**, **G** et **H**, en tenant compte de leur stéréochimie. 8pt

L'énone **I** réagit ensuite avec H₂C=CHMgBr et CuI dans le THF pour donner l'intermédiaire **J**, puis une ozonolyse donne l'intermédiaire **K**, qui présente un signal à 9,61 ppm en RMN-¹H. Un traitement avec KOH à 5% dans un mélange THF/éther donne l'intermédiaire **L**. L'hydrogénation avec un catalyseur de Pt sous atmosphère de H₂ donne **M**, qui conduit au Capnellène.



8.6 Donner les structures de **J**, **K**, **L** et **M**, en tenant compte de leur stéréochimie. 8pt



Réaction de Nazarov - Document réponse

5% du total							
Question	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	Total
Barème	5	2	6	2	8	8	31
Points							

8.1 (5 pt)

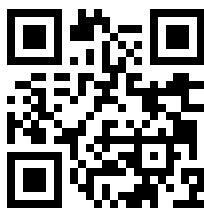
Représenter les orbitales moléculaires π utiles pour décrire la réaction de Nazarov. **Remplir** les différents niveaux d'énergie avec les électrons. **Marquer** par une croix la **i)** HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) et la **ii)** LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante). Pour cette question, vous pouvez considérer la divinylcétone comme un cation pentadiényle avec cinq orbitales de type p.

			i)	ii)
ψ_5	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_4	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_3	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_2	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_1	_____	—	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

8.2 (2 pt)

A partir des orbitales moléculaires π de la **question 8.1**, **prédire** dans quelles conditions la réaction de Nazarov de la divinylcétone se déroulera de façon disrotatoire ou conrotatoire. **Marquer** d'une croix les conditions dans lesquelles la réaction est permise.

	disrotatoire	conrotatoire
thermique		
photochimique		

**8.3** (6 pt)**Représenter** une structure possible pour les molécules **A** et **B**, en tenant compte de la stéréochimie.**A****B****8.4** (2 pt)**Choisir** le(s) réactif(s) de la liste qui conviendrait(ent) pour **D**.

- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$
- 1. NaBH_4 2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI

8.5 (8 pt)**Donner** les structures des intermédiaires **F**, **G** et **H**, en tenant compte de leur stéréochimie.**F****G****H**



8.6 (8 pt)

Donner les structures de **J**, **K**, **L** et **M**, en tenant compte de leur stéréochimie.

J

K

L

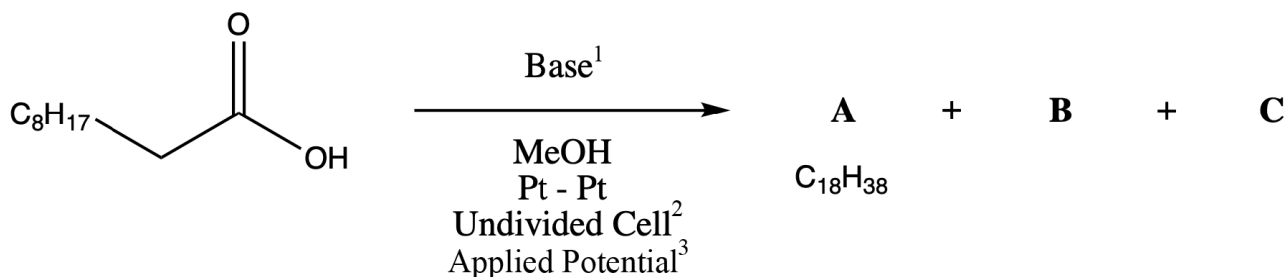
M

Electrolyse en synthèse organique

6 % du total								
Question	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	Total
Barème	3	3	2	5	5	2	9	29
Points								

L'électrolyse de Kolbe consiste en la dimérisation décarboxylante de deux acides carboxyliques qui ne peut avoir lieu que si l'acide est déprotoné.

L'équation de réaction non ajustée est représentée ci-dessous.



Traductions :

1 : Base

2 : Cellule non divisée

3 : Tension appliquée

Deux gaz (**B** et **C**) sont produits au cours de la réaction : **B** peut réagir avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tandis que **C** est hautement inflammable.

9.1 Donner les structures de **A**, **B** et **C**.

3pt

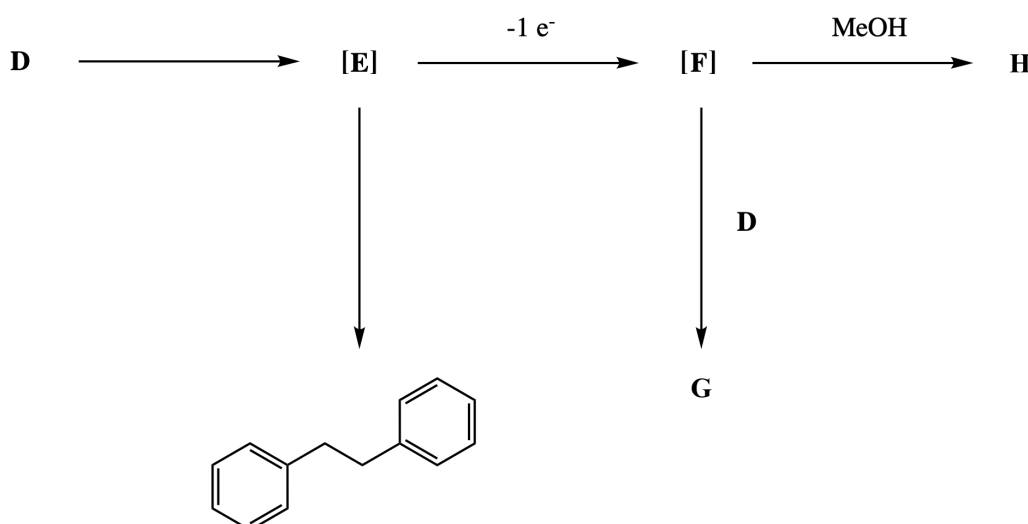
9.2 Formellement, la synthèse est une réaction d'oxydoréduction, dans laquelle le carboxylate est oxydé et le solvant est réduit. Ecrire les demi-équations redox ainsi que l'équation de réaction correspondante.

3pt

9.3 Représenter les intermédiaires réactionnels dans le mécanisme de décarboxylation oxydante puis de formation du produit. 2pt

L'électrolyse de Kolbe n'est généralement efficace que pour les acides carboxyliques saturés à longue chaîne, et pas pour certains acides carboxyliques, tels que **D**. Dans ce cas, il peut se produire plutôt une suroxydation de l'intermédiaire radicalaire **E** en une espèce chargée positivement **F**.

L'intermédiaire **F** peut réagir avec des nucléophiles pour former différents produits secondaires. Par exemple, il réagit avec **D** pour former un ester **G**, et avec MeOH pour former **H**.



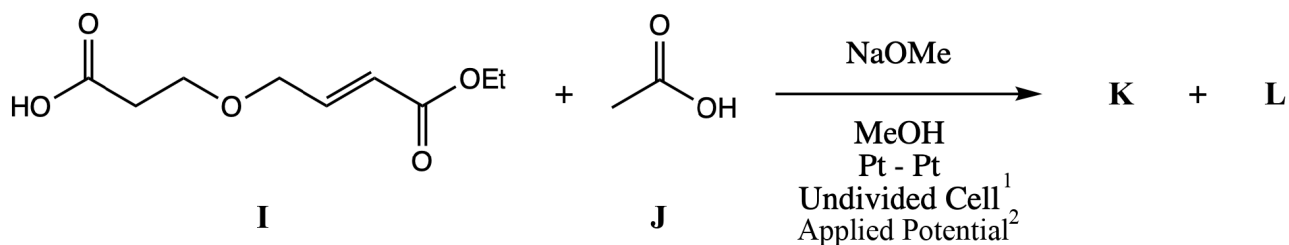
9.4 Représenter les structures **D** à **H**. 5pt

L'électrolyse de l'acide carboxylique **I** en présence d'un excès de co-acide **J** donne deux produits principaux, inséparables sur gel de silice (observés par analyse RMN-¹H). Leurs signatures spectroscopiques sont presque identiques. La seule différence entre les spectres RMN-¹H des deux espèces correspond à deux signaux de faibles déplacements chimiques. Le spectre du mélange des produits dans les proportions 1 : 1 présente les signaux suivants :

RMN-¹H (**K** et **L**) : 4.18 – 4.08 (m, 4 H), 3.95 – 3.60 (m, 6 H), 3.43 (dt, 2 H, $J = 7.8, 2.2$ Hz), 2.55 – 2.25 (m, 4 H), 2.20 – 1.95 (m, 2 H), 1.65 – 1.50 (m, 2 H).

Signaux spécifiques pour **K** : 1.26 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.20 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz).

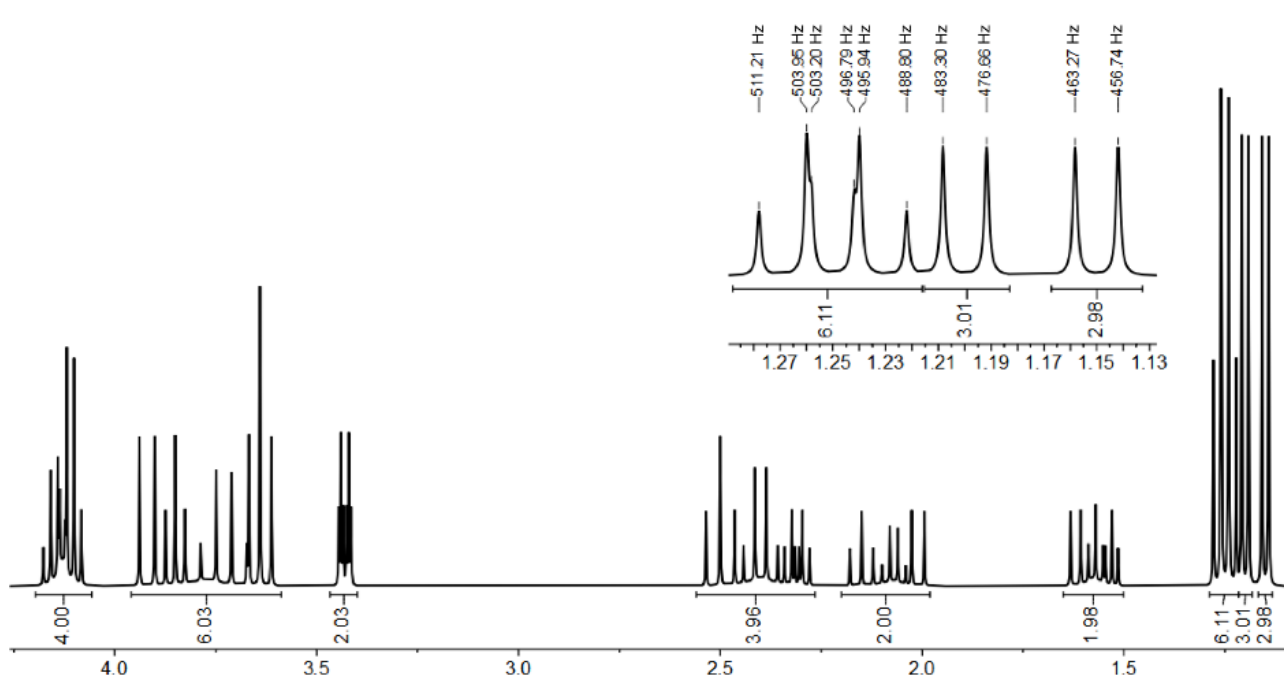
Signaux spécifiques pour **L** : 1.24 (t, 3 H, $J = 7.2$ Hz), 1.15 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz).



Traduction :

1 : Cellule non divisée

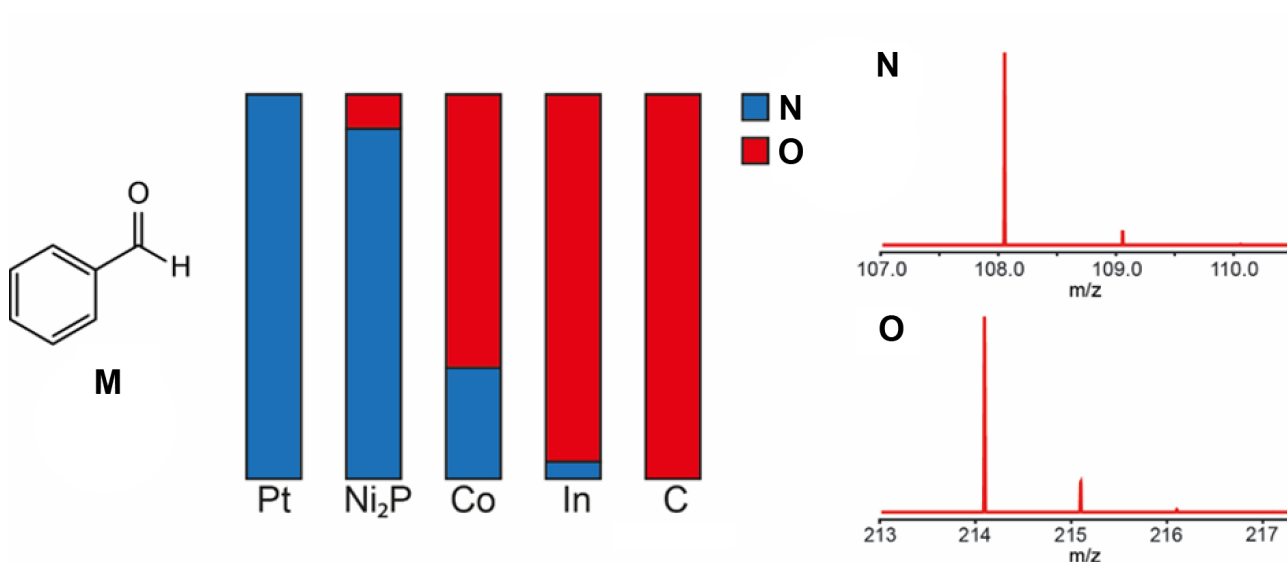
2 : Tension appliquée



9.5 Représenter les structures des deux produits **K** et **L**. Préciser la relation entre les deux produits. 5pt

Le choix du matériau de l'électrode peut jouer sur la sélectivité d'une électrosynthèse organique. L'électrolyse réductrice du benzaldéhyde (**M**) ($16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans KOH aqueux $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avec une anode de Pt, sous $-1,3 \text{ V}$ par rapport à Ag/AgO) conduit à des produits différents selon le matériau utilisé pour la cathode. Les réactions intermoléculaires sont favorisées par une adsorption forte sur la surface. La figure ci-dessous décrit la proportion des produits obtenus pour différentes cathodes ainsi que les spectres de

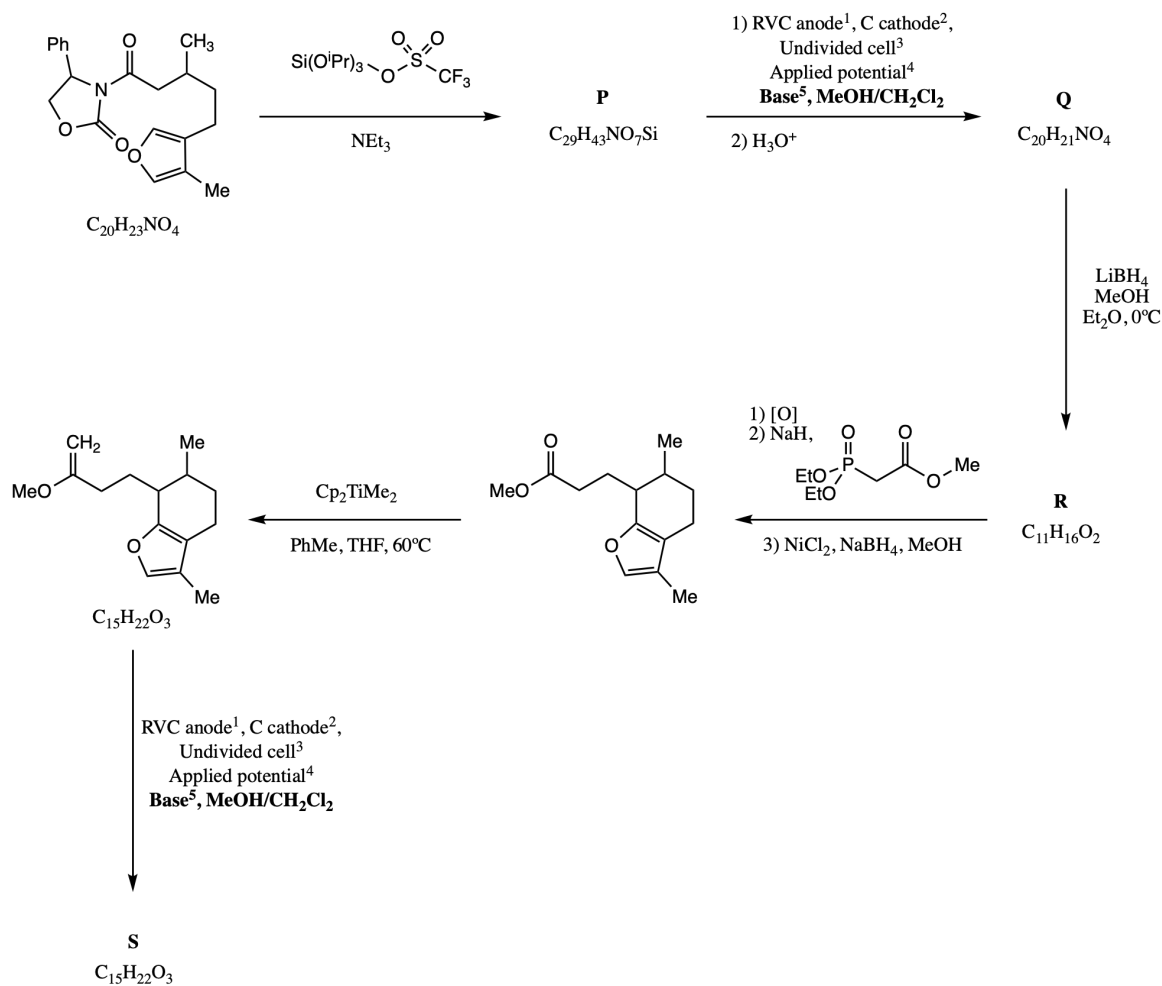
masse des produits correspondants.



9.6 Représenter la structure de **N** et de **O**.

2pt

Les alcènes, tels que les éthers d'énol, peuvent être couplés par oxydation. Cela implique généralement l'oxydation anodique de la fonction alcène pour produire un cation radicalaire qui peut être piégé par un nucléophile. *Schéma page suivante.*



Traduction :

1 : Anode en carbone vitreux

2 : Cathode en carbone

3 : Cellule non divisée

4 : Tension appliquée

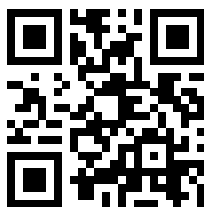
[O] : Oxydant

9.7 Représenter les structures des composés **P**, **Q**, **R**, et **S**. Il n'est pas nécessaire d'indiquer la stéréochimie. *Indication* : **S** est un produit tricyclique. 9pt

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



FRA-1 T-9 A-1

A9-1

Français (France)

Electrolyse en synthèse organique - document réponse

6 % du total								
Question	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	Total
Barème	3	3	2	5	5	2	9	29
Points								

9.1 (3 pt)

Donner les structures de A, B et C.

A

B

C

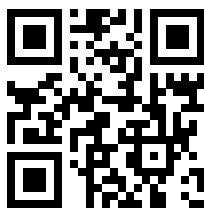
9.2 (3 pt)

Ecrire les demi-équations redox ainsi que l'équation de réaction correspondante.

Demi-équation de réduction :

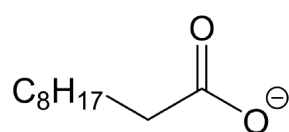
Demi-équation d'oxydation :

Réaction d'oxydo-réduction :



9.3 (2 pt)

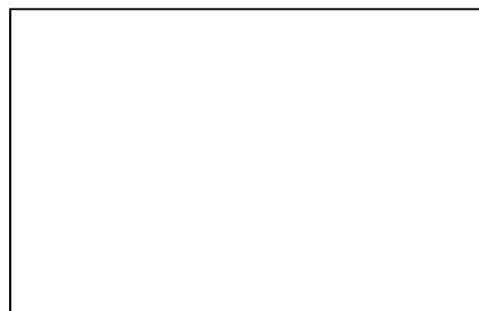
Représenter les intermédiaires réactionnels dans le mécanisme de décarboxylation oxydante puis de formation du produit.



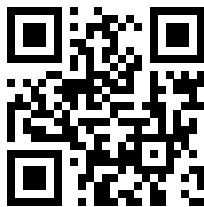
Oxidation¹



-B



A ← Dimerisation²



9.4 (5 pt)

Représenter les structures D à H.

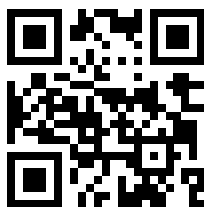
D

E

F

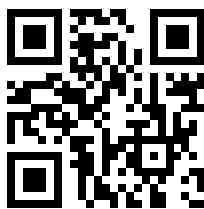
G

H

**9.5** (5 pt)**Représenter** les structures des deux produits K et L. **Préciser** la relation entre les deux produits.**K****L**

- Epimères
- Diastéréoisomères
- Enantiomères
- Isomères de constitution

9.6 (2 pt)**Représenter** la structure de N et de O.**N****O**



9.7 (9 pt)

Représenter les structures des composés **P**, **Q**, **R**, et **S**. Il n'est pas nécessaire d'indiquer la stéréochimie. *Indication* : **S** est un produit tricyclique.

P

Q

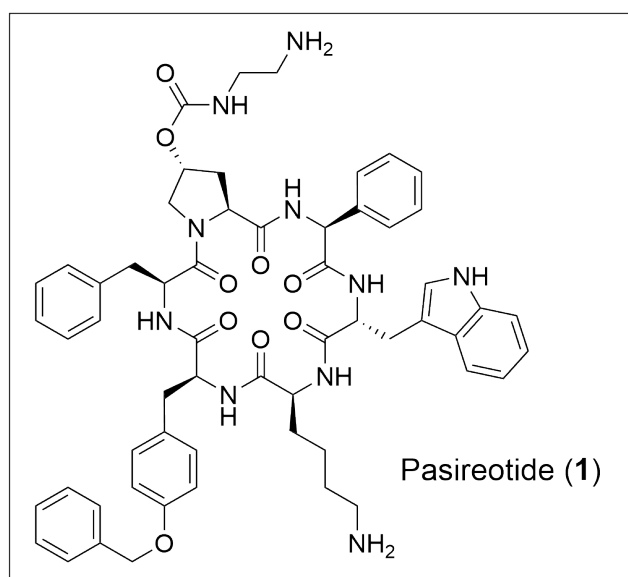
R

S

La Suisse - Le pays des médicaments

6 % du total								
Question	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	Total
Barème	2	11	6	6	6	6	2	39
Points								

Le Pasiréotide (**1**) est un médicament à base de peptides développé par la société pharmaceutique suisse Novartis pour soigner la maladie de Cushing.



- 10.1** Déterminer le nombre de centres stéréogènes (n) dans le Pasiréotide (**1**). 2pt
Calculer le nombre total de stéréoisomères possibles (t) du Pasiréotide (**1**).

Le Pasiréotide (**1**) est un peptide cyclique. Il est possible de préparer un intermédiaire de synthèse (peptide linéaire **2**) par synthèse peptidique en phase solide (SPPS) en utilisant la stratégie Fmoc/^tBu comme indiqué dans le **Schéma 1**.

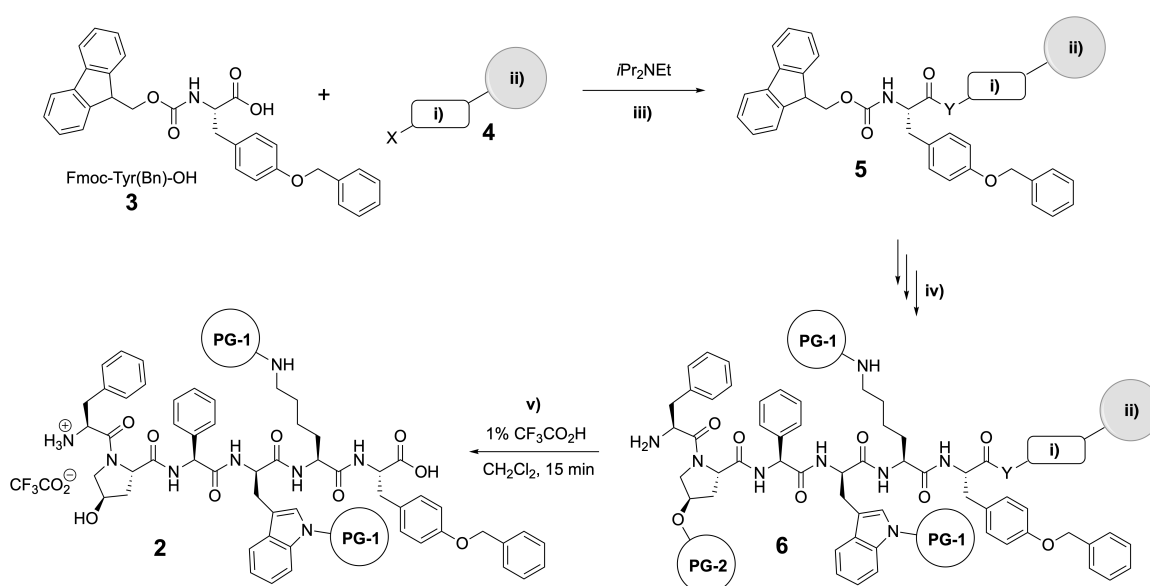
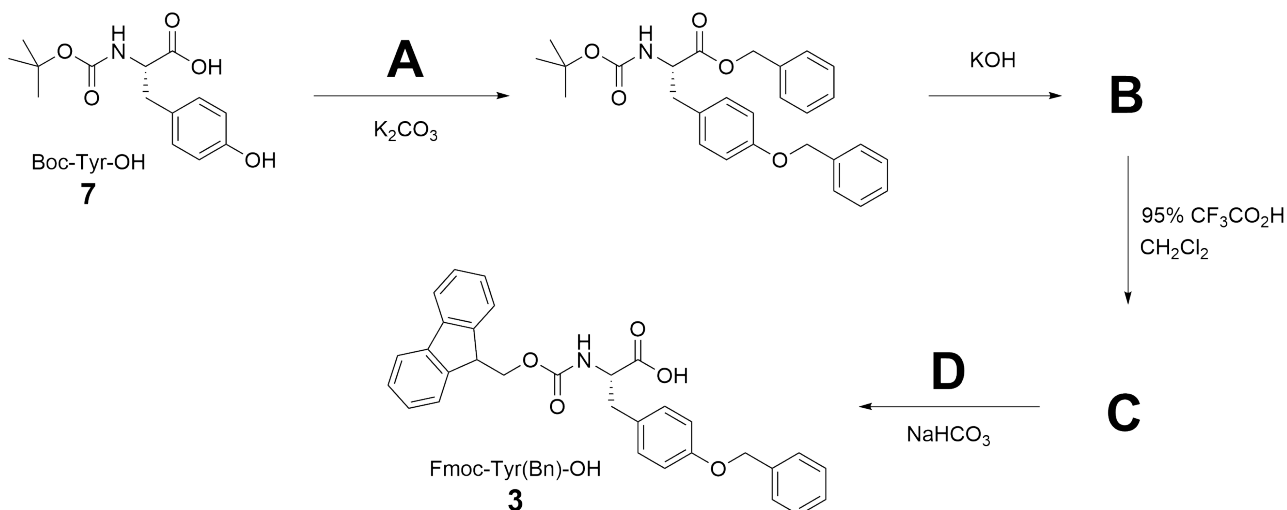


Schéma 1. SPPS du peptide i) Linker (lien espaceur); ii) Résine; iii) Charge de la résine; iv) SPPS : répétition de 1. déprotection de Fmoc et de 2. couplage peptidique + déprotection du Fmoc terminal; v) Séparation du peptide de la résine et déprotection de **PG-2**.

La synthèse commence par la préparation de Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) à partir de Boc-Tyr-OH (**7**).



10.2 Représenter les réactifs **A** et **D** et les intermédiaires **B** et **C** dans la synthèse de Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) illustrée ci-dessus. 11pt

Le début de la SPPS de l'intermédiaire **2** consiste à fixer le Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) à un linker (= lien espaceur) approprié, lui-même accroché à la résine.

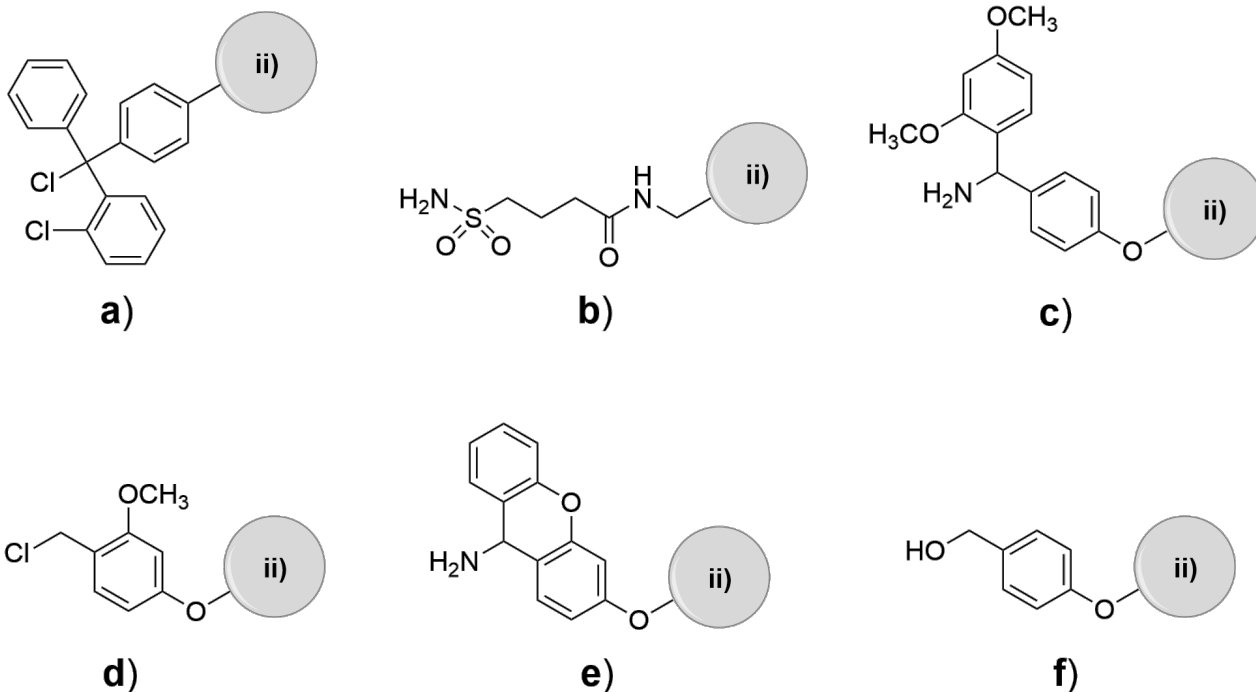


Schéma 2. Structures proposées pour les linkers **4**. ii) Résine; a) linker chlorure de 2-chlorotriptyle; b) linker cran de sûreté; c) linker amide de Rink; d) linker chlorure de SASRIN; e) linker amide de Sieber amide; f) linker de Wang.

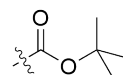
10.3 Choisir le(s) linker(s) **4** qui conviennent pour la SPPS du peptide **2** selon le **Schéma 1**. Les réponses incorrectes entraîneront des pénalités, mais le score total ne pourra pas être négatif. 6pt



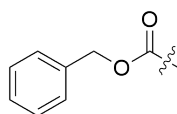
g



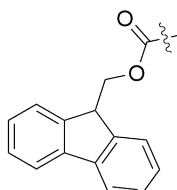
h



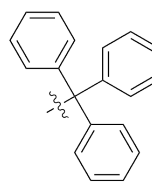
i



j



k



l

- 10.4** Choisir les groupes protecteurs **PG-1** et **PG-2** les plus adaptés pour la SPPS de **2** selon le **Schéma 1** qui peuvent être déprotégés de manière orthogonale en présence de tous les autres groupes fonctionnels présents dans le Pasiréotide (**1**). Une seule réponse est correcte pour chacun des groupes protecteurs. 6pt

Le peptide linéaire **2** subit ensuite une réaction de couplage intramoléculaire pour former le peptide cyclique **8** comme représenté ci-dessous :

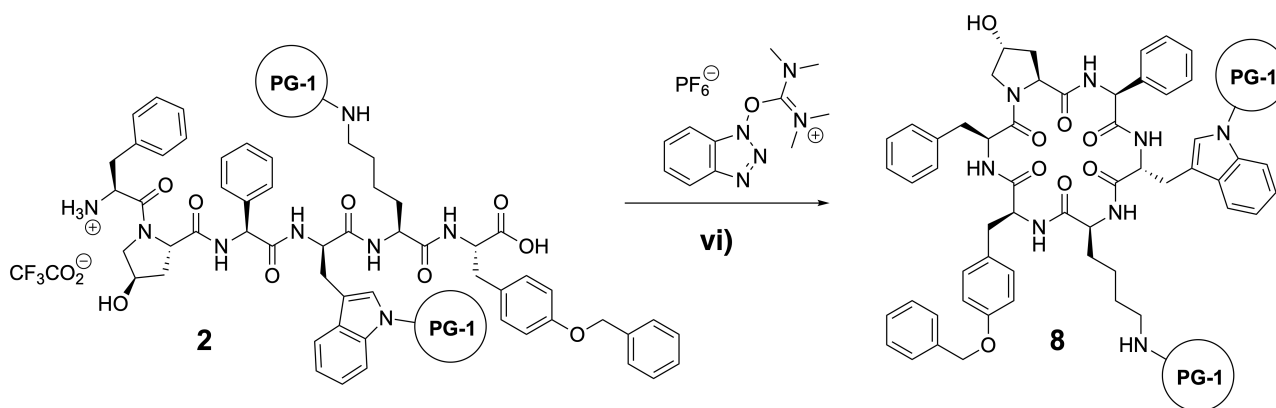


Schéma 3. vi) Base.

- 10.5** Choisir la(les) affirmation(s) correcte(s) sur le document-réponse concernant la cyclisation du peptide **2** en **8** représentée ci-dessus. Les structures utiles sont présentées dans le **Schéma 4** ci-dessous. Les réponses incorrectes entraîneront des pénalités, mais le score total ne pourra pas être négatif. 6pt

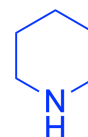
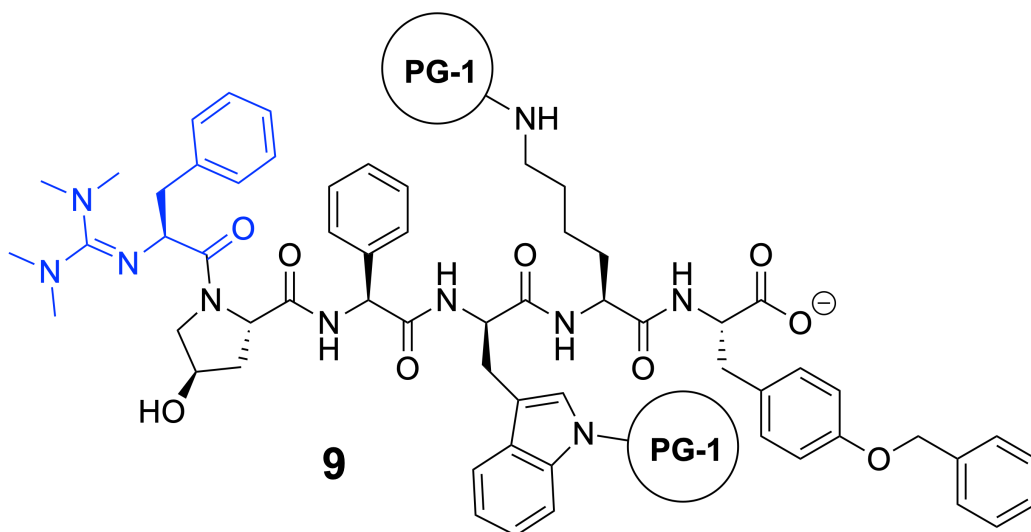
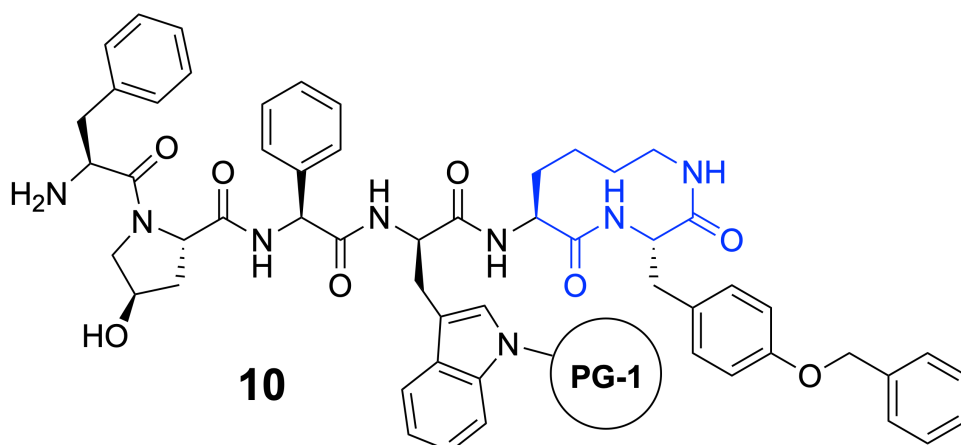
**11**

Schéma 4. Structures relatives à la question 10.5.

Les dernières étapes de la synthèse impliquent la fonctionnalisation du groupe OH du résidu 4-hydroxyproline dans **8**, suivie par la déprotection de tous les groupes protecteurs pour donner le Pasiréotide (**1**).

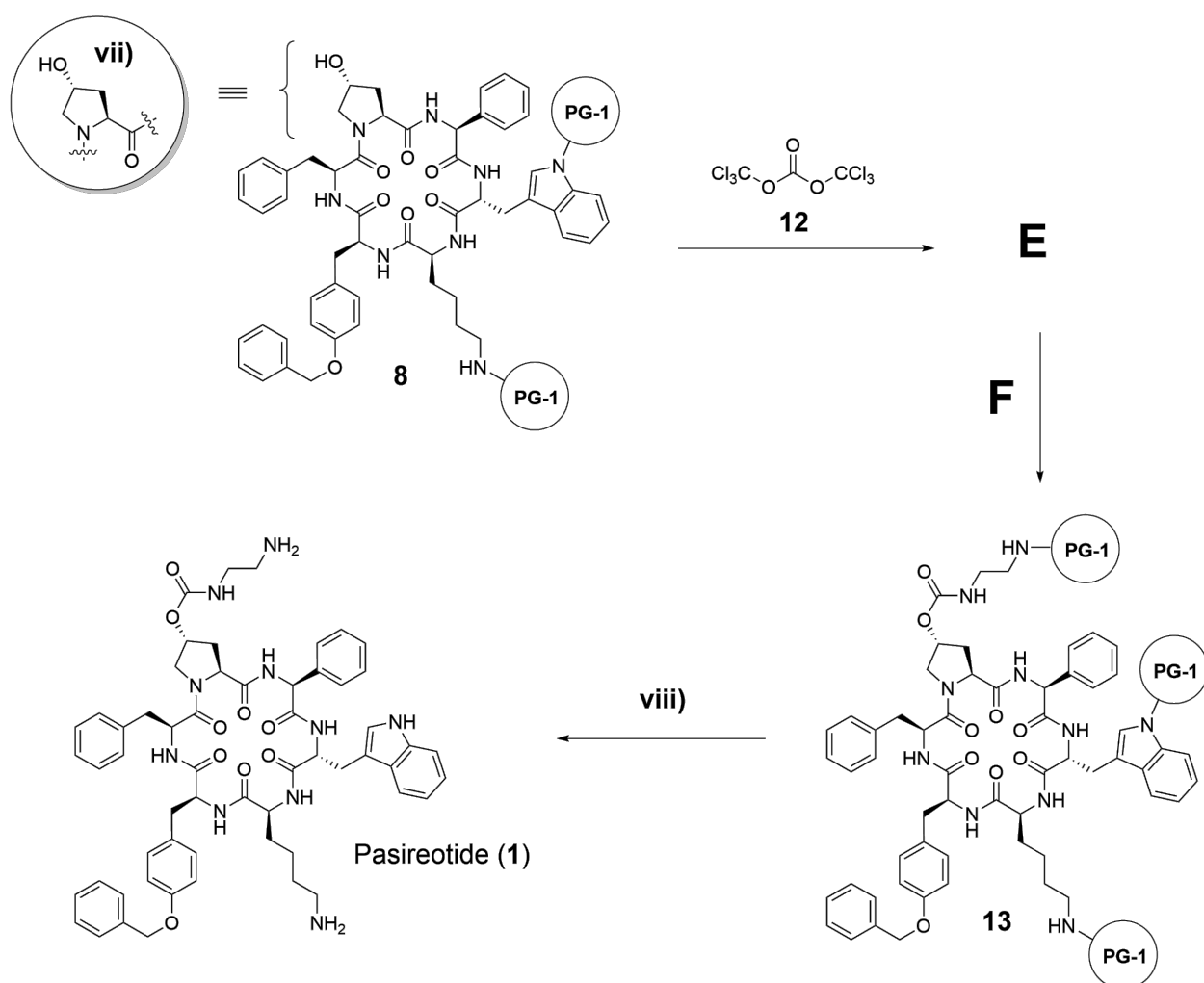


Schéma 5. vii) notation simplifiée qui peut être utilisée pour **8**; viii) Déprotection des groupes protecteurs.

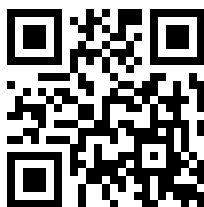
10.6 Dessiner la structure de l'intermédiaire **E** (en représentant la stéréochimie) et du réactif **F**. On utilisera la notation simplifiée proposée en **(vii)** pour l'intermédiaire **8**, et **PG-1** pour le groupe protecteur, comme indiqué sur le **Schéma 5**. 6pt

10.7 Déterminer le plus petit nombre d'équivalents du composé **12** nécessaires pour transformer complètement **8** en **13**. 2pt

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



FRA-1 T-10 A-1

A10-1

Français (France)

La Suisse - Le pays des médicaments - document réponse

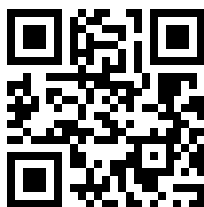
6 % du total								
Question	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	Total
Barème	2	11	6	6	6	6	2	39
Points								

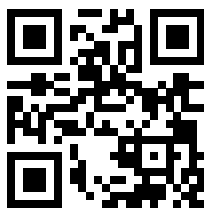
10.1 (2 pt)

Déterminer le nombre de centres stéréogènes (n) dans le Pasiréotide (1). **Calculer** le nombre total de stéréoisomères possibles (t) du Pasiréotide (1).

$n =$ _____

$t =$ _____

**10.2** (11 pt)**Représenter** les réactifs **A** et **D** et les intermédiaires **B** et **C** dans la synthèse de Fmoc-Tyr(Bn)-OH**A****B****C****D**

**10.3** (6 pt)

Choisir le(s) linker(s) **4** qui conviennent pour la SPPS du peptide **2** selon le **Schéma 1**. Les réponses incorrectes entraîneront des pénalités, mais le score total ne pourra pas être négatif.

- linker chlorure de 2-chlorotriyle (**a**)
- linker cran de sûreté (**b**)
- linker amide de Rink (**c**)
- linker chlorure de SASRIN (**d**)
- linker amide de Sieber (**e**)
- linker de Wang (**f**)

10.4 (6 pt)

Choisir les groupes protecteurs **PG-1** et **PG-2** les plus adaptés pour la SPPS de **2** selon le **Schéma 1** qui peuvent être déprotégés de manière orthogonale en présence de tous les autres groupes fonctionnels présents dans le Pasiréotide (**1**). Une seule réponse est correcte pour chacun des groupes protecteurs.

PG-1

- **g**
- **h**
- **i**
- **j**
- **k**
- **l**

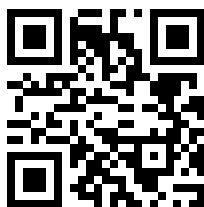
PG-2

- **g**
- **h**
- **i**
- **j**
- **k**
- **l**

10.5 (6 pt)

Choisir la(les) affirmation(s) correcte(s) concernant la cyclisation du peptide **2** en **8**. Les réponses incorrectes entraîneront des pénalités, mais le score total ne pourra pas être négatif.

- Un sous-produit possible de la réaction résulte de la tétraméthylguanidylation du N terminal du résidu phénylalanine qui donne le composé **9**.
- Un sous-produit possible de la réaction résulte de la déprotection du groupe protecteur **PG-1** et de la cyclisation *via* le groupe amine du résidu lysine qui donne le composé **10**.
- La réaction doit être réalisée à concentration de peptide élevée pour atteindre une vitesse de réaction suffisante.
- La réaction doit être réalisée à faible concentration de peptide pour éviter la polycondensation.
- La pipéridine (**11**) est une base adaptée pour faire cette réaction.

**10.6** (6 pt)

Dessiner la structure de l'intermédiaire **E** (en représentant la stéréochimie) et du réactif **F**. On utilisera la notation simplifiée proposée en (vii) pour l'intermédiaire **8**, et **PG-1** pour le groupe protecteur, comme indiqué sur le **Schéma 5** de l'énoncé.

E**F****10.7** (2 pt)

Déterminer le plus petit nombre d'équivalents du composé **12** nécessaires pour transformer complètement **8** en **13**.