

FRA-1 C-0 C-1

**FRA-1 C-0 C**  
Théodore Halley

**IChO**  
**General instructions**  
**Cover sheet**

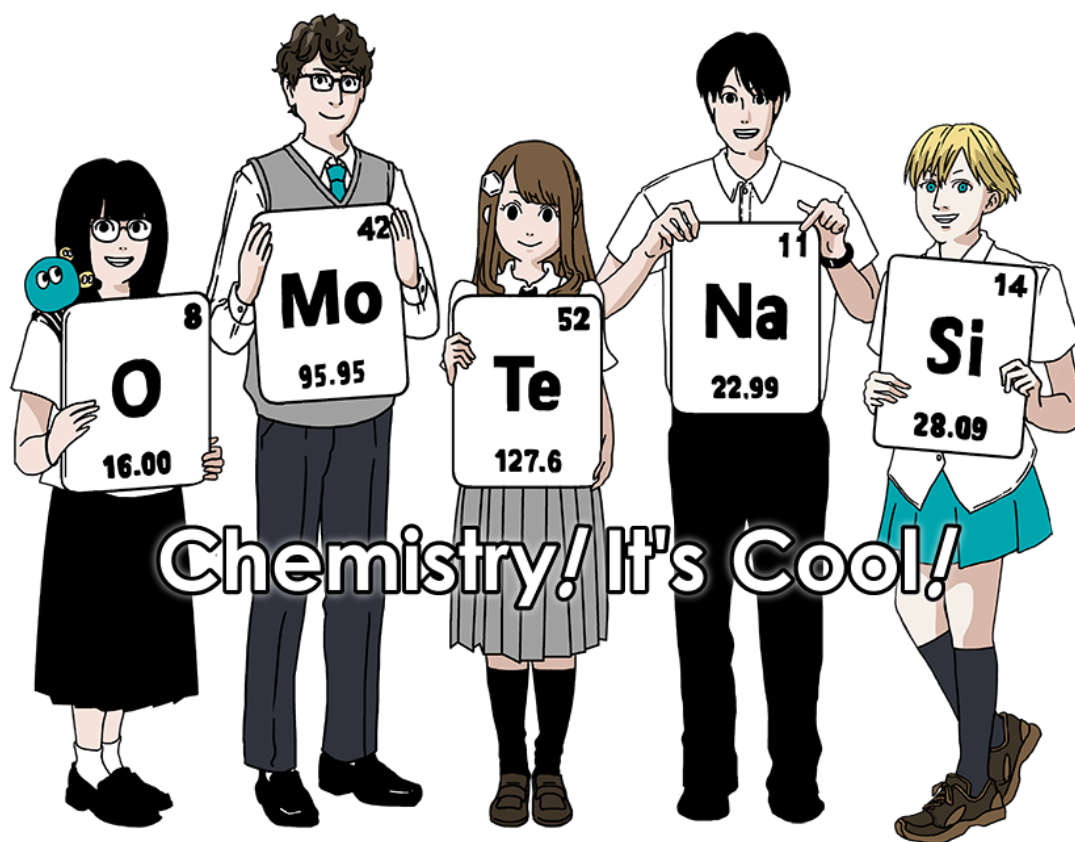
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Olympiade Internationale de Chimie 2021 Japon

53e IChO2021 Japon

25 Juillet - 2 Août 2021

<https://www.icho2021.org>





## Consignes générales

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

**BONNE CHANCE ET AMUSEZ-VOUS BIEN, PETITS VEINARDS!**

## Informations sur les problèmes et le barème

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



## Constantes Physiques et Équations

### Constantes

Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Charge élémentaire	$e = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = N_A \times e = 9,64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = N_A \times k_B = 8,31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8,2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unité de masse atomique unifiée	$u = 1 \text{ Da} = 1,66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Pression standard	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pression atmosphérique	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zéro degrés Celsius	$0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picomètre	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Électronvolt	$1 \text{ eV} = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Parties par million	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Parties par milliard	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Parties par milliers de milliards	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3,141592653589793$
Base du logarithme naturel (nombre d'Euler)	$e = 2,718281828459045$

## Équations

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

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

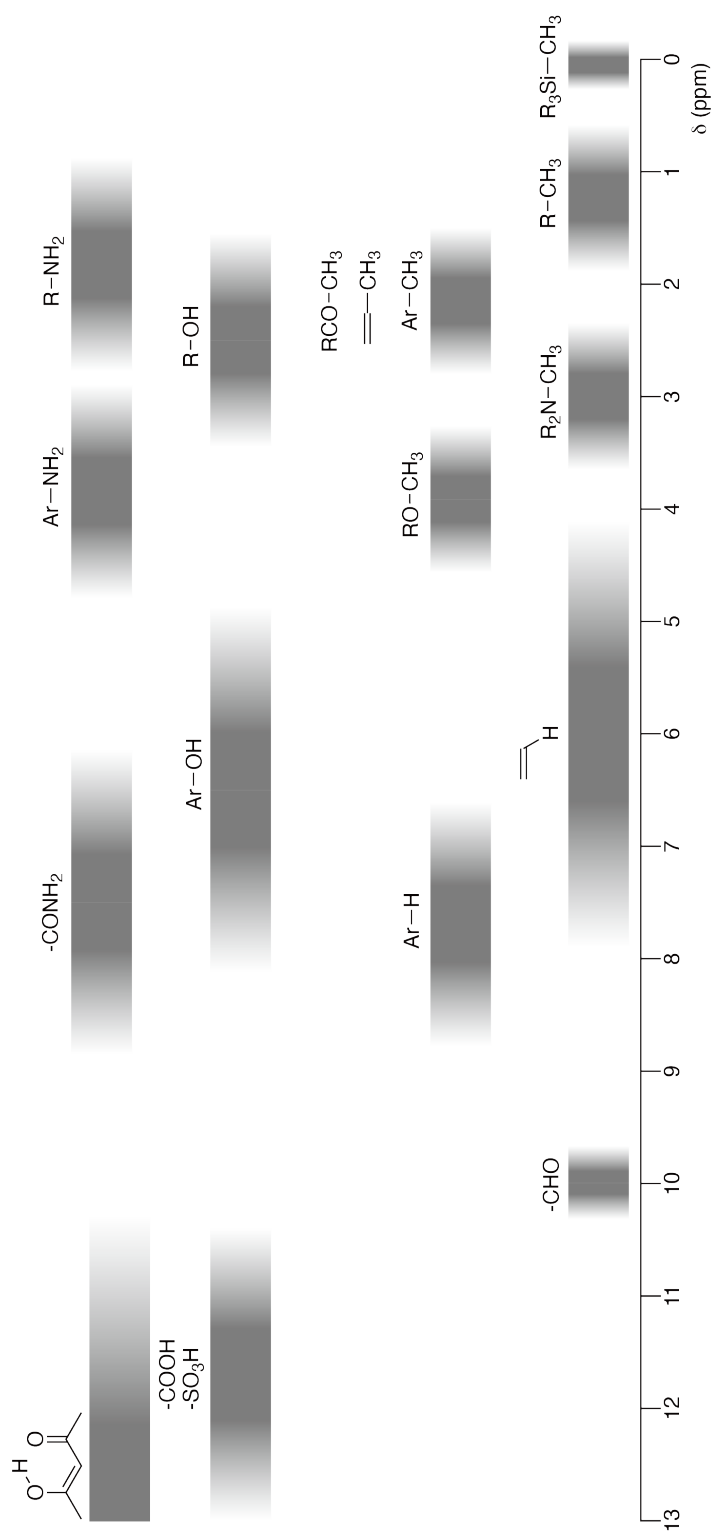
## Classification périodique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]	
57-71 La-Lu Lanthanoids	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967			
89-103 Ac-Lr Actinoids	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]			

Key:

113 Nh Nihonium [278]	atomic number
Symbol	Symbol
name	name
atomic weight (in parenthesis for the radioactive element)	atomic weight (in parenthesis for the radioactive element)

Déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H







FRA-1 C-0 G-8

**G0-8**  
French (France)

---

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

FRA-1 C-1 C-1

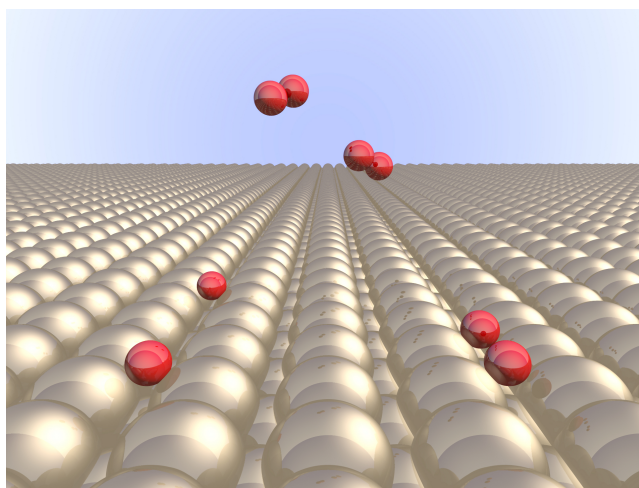
**FRA-1 C-1 C**  
Théodore Halley

**ICHO**  
**Problem 1**  
**Cover sheet**

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

## Hydrogène à la surface d'un métal

11 % du total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Barème	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Points							



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

### Partie A

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

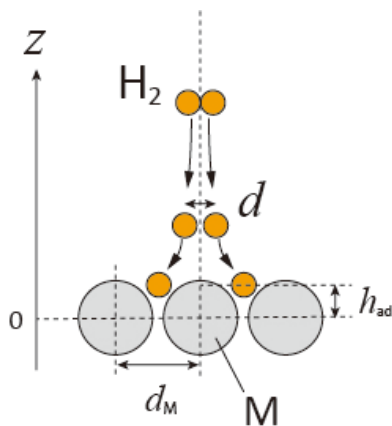


Fig.1 Définition des variables. Le schéma n'est pas à l'échelle.

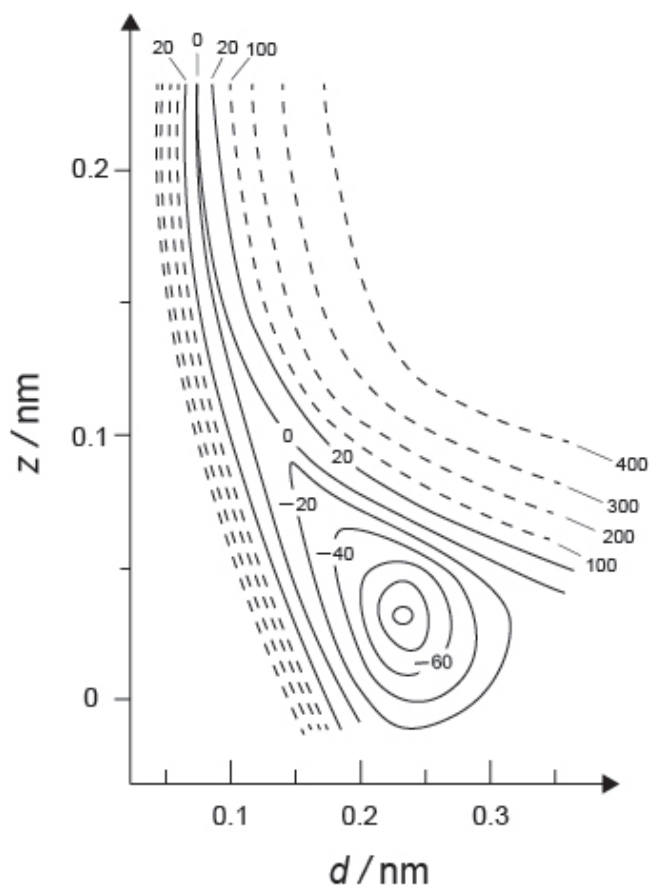


Fig.2

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

- (i) La distance interatomique dans une molécule de  $\text{H}_2$  gazeuse
- (ii) La distance interatomique entre les atomes de métal ( $d_M$  dans la Fig. 1)
- (iii) La distance entre la surface et les atomes de H adsorbés ( $h_{ad}$  dans la Fig. 1)

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

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

- (i) l'énergie nécessaire à la dissociation de  $\text{H}_2$  gazeux en H gazeux  
[ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$ ]
- (ii) l'énergie libérée lors de l'adsorption d'une molécule gazeuse de  $\text{H}_2$   
[ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ ]

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

## Partie B

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



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

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

où  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  et  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  sont les constantes de vitesse de réaction et  $P_{\text{H}_2}$  est la pression en  $\text{H}_2$ .

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

**B.1**  $r_3$  peut s'écrire :

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

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

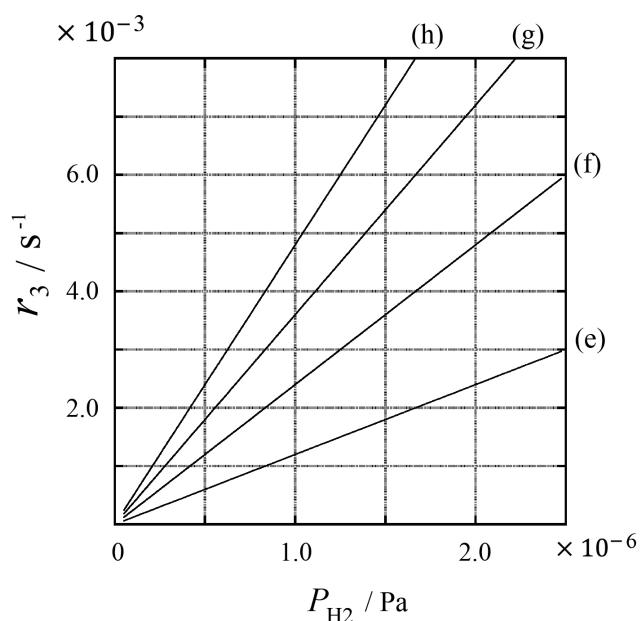
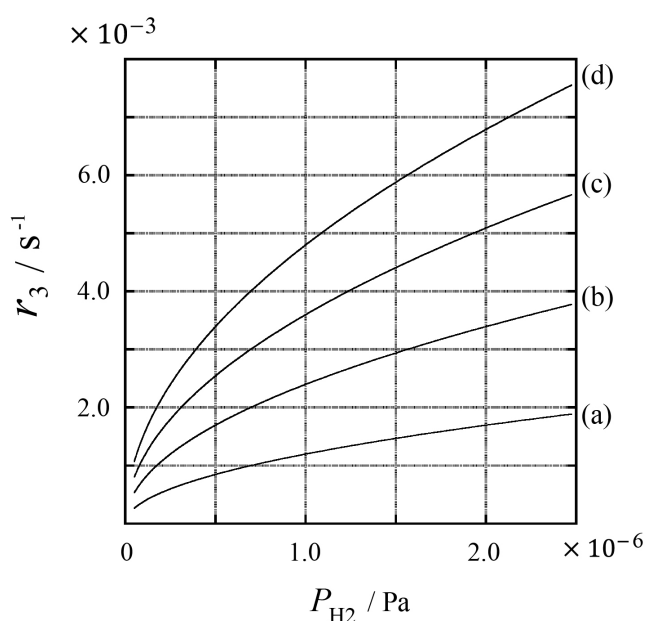
Un échantillon métallique de surface  $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  est placé dans une enceinte ( $1 \text{ L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) sous  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1,0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ).

La densité surfacique des sites d'adsorption d'atomes d'hydrogène vaut  $N = 1,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$  et la température de surface est maintenue à  $T = 400 \text{ K}$ . Au cours de la réaction (1),  $P_{\text{H}_2}$  diminue à une vitesse constante de  $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . On considère que  $\text{H}_2$  est un gaz parfait et que le volume de l'échantillon métallique est négligeable.

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

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

**B.4** À une température  $T$  différente, on donne  $C = 2,5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  et  $k_3 = 4,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Pour la représentation de  $r_3$  en fonction de  $P_{\text{H}_2}$  à cette température, **sélectionner** la courbe correcte parmi les propositions (a)–(h). 3pt





FRA-1 C-1 A-1

**A1-1**  
French (France)

## Hydrogène à la surface d'un métal

### Partie A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)





FRA-1 C-1 A-2

**A1-2**  
French (France)

**Partie B**

**B.1** (5 pt)

$C =$  \_\_\_\_\_

**B.2** (3 pt)

$A =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$



FRA-1 C-1 A-3

**A1-3**  
French (France)

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_  $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

FRA-1 C-2 C-1

**FRA-1 C-2 C**  
Théodore Halley

**ICHO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

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

## Capsule temporelle d'isotopes

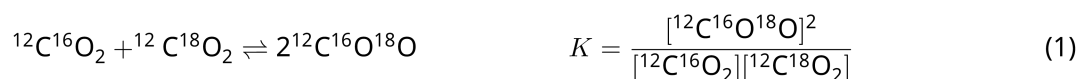
11 % du total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Barème	8	8	10	9	<b>35</b>
Points					



Les entités moléculaires qui ne diffèrent que par leur composition isotopique, comme CH<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub>D, sont appelées isotopologues. On considère que les isotopologues ont les mêmes caractéristiques chimiques. En réalité, il existe une légère différence.

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

On considère l'équilibre suivant :



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

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

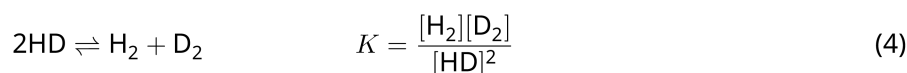
$W = 1$  pour  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . En revanche,  $W = 2$  pour une molécule de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  car les atomes d'oxygène sont discernables dans cette molécule. Comme le membre de droite de l'équilibre représenté dans l'éq. 1 comporte deux molécules de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , on a :  $W = 2^2 = 4$ .

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



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

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



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

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

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

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

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

**A.2** Le nombre d'onde associé à la vibration de  $\text{H}_2$  vaut  $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ . **Calculer**  $\Delta_r H$  pour l'équation suivante à  $T = 0$  K en  $\text{J mol}^{-1}$ . 8pt



On suppose que :

- seule l'énergie vibrationnelle contribue à  $\Delta_r H$ .
- les valeurs de  $k$  pour  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  et  $\text{D}_2$  sont identiques.
- la masse de H vaut 1 Da et la masse de D vaut 2 Da.

Les fractions molaires en  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  et  $\text{D}_2$  dépendent de la température dans un système en équilibre. Ici,  $\Delta_{\text{D}_2}$  est défini à partir de la variation de la fraction molaire en  $\text{D}_2$ .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Ici,  $R_{\text{D}_2}$  représente  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  dans l'échantillon et  $R_{\text{D}_2}^*$  représente  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  quand  $T \rightarrow +\infty$ . À noter : la distribution des isotopes devient statistique quand  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** À l'aide de l'abondance naturelle de D, **calculer**  $\Delta_{\text{D}_2}$  lorsque l'échange isotopique est à l'équilibre à la température à laquelle  $K^\circ$  de l'éq. 4 vaut 0,300. On suppose que les abondances naturelles de D et de H valent respectivement  $1,5576 \times 10^{-4}$  et  $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$ . 10pt

En général, la fraction molaire de l'isotopologue doublement substitué, qui contient deux atomes d'isotopes lourds par molécule, augmente quand la température diminue. On considère la fraction molaire des molécules de  $\text{CO}_2$  de masse molaire 44 et 47, notées  $\text{CO}_2[44]$  et  $\text{CO}_2[47]$  ci-dessous. La grandeur  $\Delta_{47}$  est définie comme :

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

$R_{47}$  représente  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  dans l'échantillon et  $R_{47}^*$  représente  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  quand  $T \rightarrow +\infty$ . Les abondances naturelles des atomes de carbone et d'oxygène sont indiquées ci-dessous; on ne considèrera que les isotopes cités ici.

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

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

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

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

**A.4** Le  $R_{47}$  de plancton fossile prélevé dans les fonds marins de l'Antarctique vaut  $4,50865 \times 10^{-5}$ . **Déterminer** la température à l'aide de cette valeur de  $R_{47}$ . Cette température peut-être interprétée comme la température de l'air à l'époque où le plancton vivait. On ne considèrera que l'isotopologue le plus abondant  $\text{CO}_2[47]$  pour ce calcul. 9pt



FRA-1 C-2 A-1

**A2-1**  
French (France)

## Capsule temporelle d'isotopes

**A.1** (8 pt)

$T \rightarrow 0 : K^\circ =$  \_\_\_\_\_ ,  $T \rightarrow +\infty : K^\circ =$  \_\_\_\_\_





FRA-1 C-2 A-2

**A2-2**  
French (France)

**A.2** (8 pt)

$\Delta_r H =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$



FRA-1 C-2 A-3

**A2-3**  
French (France)

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$  \_\_\_\_\_



FRA-1 C-2 A-4

**A2-4**  
French (France)

**A.4** (9 pt)

$T =$  \_\_\_\_\_  $K$

FRA-1 C-3 C-1

**FRA-1 C-3 C**  
Théodore Halley

**ICHO**  
**Problem 3**  
Cover sheet

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

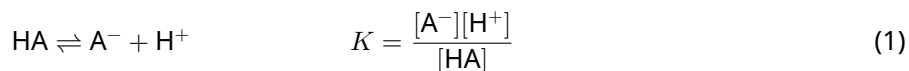
## Loi de Beer-Lambert

8 % du total				
Question	A.1	B.1	B.2	Total
Barème	10	6	6	<b>22</b>
Points				

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

### Partie A

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



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

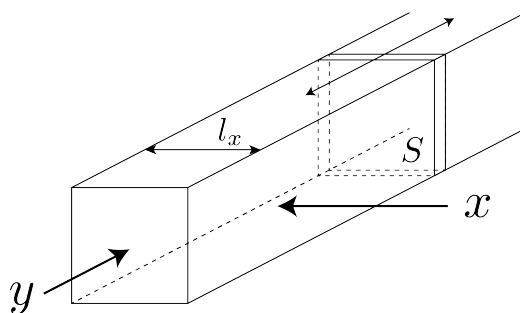
- |            |   |      |
|------------|---|------|
| <b>A.1</b> | La solution <b>X</b> présente une absorbance $A_1$ à la longueur d'onde $\lambda_1$ . Ensuite, la solution <b>X</b> est diluée deux fois (volume double du volume initial) à l'aide d'acide chlorhydrique de pH = 2,500. Après la dilution, l'absorbance vaut toujours $A_1$ à $\lambda_1$ .<br><b>Déterminer</b> le rapport $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , où $\varepsilon_{HA}$ et $\varepsilon_{A^-}$ représentent respectivement les coefficients d'absorption molaires de HA et de $A^-$ , à $\lambda_1$ . | 10pt |
|------------|---|------|

**Partie B**

Considérons l'équilibre suivant en phase gaz :



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



Utiliser les notations suivantes si nécessaire :

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

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

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



FRA-1 C-3 A-1

**A3-1**  
French (France)

## Loi de Beer-Lambert

### Partie A

**A.1** (10 pt)

(suite page suivante)



FRA-1 C-3 A-2

**A3-2**  
French (France)

A.1 (cont.)

$\epsilon_{\text{HA}}/\epsilon_{\text{A}^-} =$   
\_\_\_\_\_





FRA-1 C-3 A-3

**A3-3**  
French (France)

**Partie B**

**B.1** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$  \_\_\_\_\_



FRA-1 C-3 A-4

**A3-4**  
French (France)

**B.2** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$   
\_\_\_\_\_

FRA-1 C-4 C-1

**FRA-1 C-4 C**  
Théodore Halley

**ICHO**  
**Problem 4**  
**Cover sheet**

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

## L'oxydo-réduction du zinc

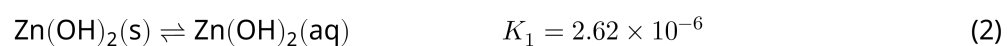
11 % du total							
Question	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Barème	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Points							



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

### Partie A

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



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

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

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

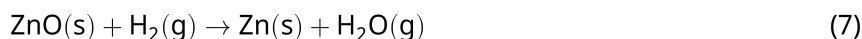
**A.2** On prépare une solution saturée de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  à  $\text{pH} = 7,00$  puis on la filtre. On ajoute  $\text{NaOH}$  au filtrat pour ajuster le  $\text{pH}$  à  $12,00$ . **Calculer** le pourcentage molaire du zinc qui précipite lors de l'augmentation du  $\text{pH}$  de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

## Partie B

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



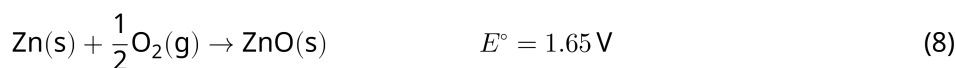
Puis, l'oxyde de zinc est réduit par réaction avec le dihydrogène :



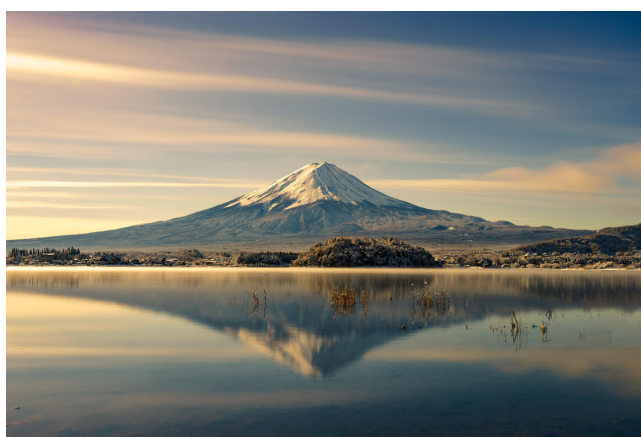
**B.1** Pour que la réaction (7) soit favorable sous une pression en dihydrogène maintenue constante à 1 bar, il est nécessaire de diminuer la pression partielle en eau formée. **Calculer** la valeur maximale que peut atteindre la pression partielle en eau pour que la réaction (7) demeure favorable à  $300^\circ\text{C}$ . Les enthalpies libres de formation de l'oxyde de zinc et de l'eau gaz à  $300^\circ\text{C}$  et sous 1 bar sont respectivement :

$\Delta_f G^\circ_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta_f G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2,20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$

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



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



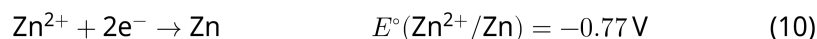
Mont Fuji

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

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

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

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





FRA-1 C-4 A-1

**A4-1**  
French (France)

## L'oxydo-réduction du zinc

### Partie A

**A.1** (6 pt)

< pH <



FRA-1 C-4 A-2

**A4-2**  
French (France)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %





FRA-1 C-4 A-3

**A4-3**  
French (France)

**Partie B**

**B.1** (4 pt)

$p_{\text{H}_2\text{O}} =$  \_\_\_\_\_ bar

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



FRA-1 C-4 A-4

**A4-4**  
French (France)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v



FRA-1 C-4 A-5

**A4-5**  
French (France)

**B.4** (9 pt)

$\Delta_r G^\circ =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$

FRA-1 C-5 C-1

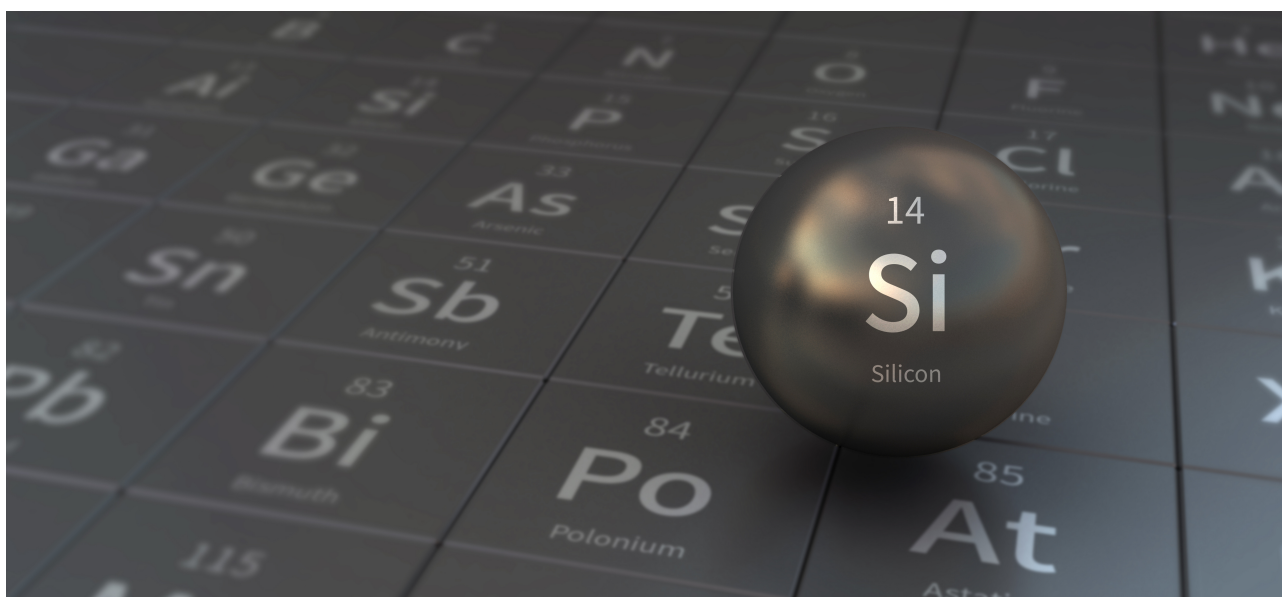
**FRA-1 C-5 C**  
Théodore Halley

**ICHO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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

## Mystérieux silicium

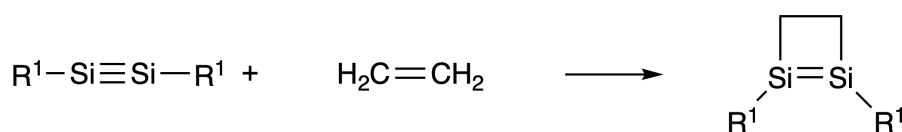
12 % du total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Barème	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Points								



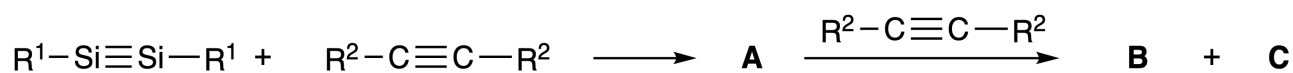
Bien que le silicium soit, comme le carbone, un élément du groupe 14, leurs propriétés diffèrent considérablement.

### Partie A

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



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



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

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

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

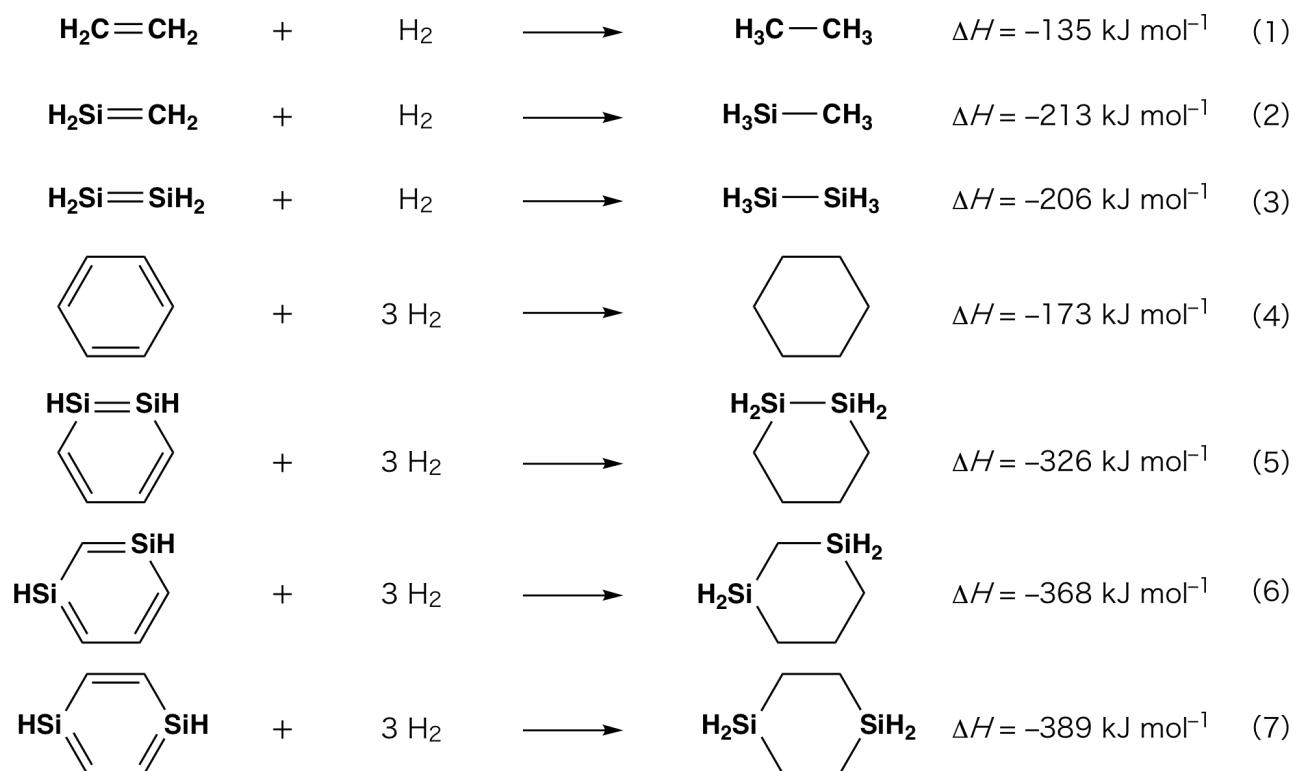


Fig. 1

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

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

L'isomérisation de **C** en **D** et en **E** met en jeu la transformation de liaisons  $\pi$  en liaisons  $\sigma$  sans aucune rupture de liaison  $\sigma$ . L'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  des squelettes  $\text{Si}_2\text{C}_4$  met en évidence un signal pour **D** et deux signaux **E**. Le squelette de **D** ne contient pas de cycle à trois atomes, tandis que **E** en a deux qui partagent un côté.

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

## Partie B

Le silicium est capable de former des composés hautement coordonnés (> quatre substituants) avec des éléments électronégatifs tels que le fluor. Tout comme les fluorures liés à un métal, les fluorures de silicium hautement coordonnés peuvent servir de réactifs de fluoration. La réaction de fluoration de  $\text{CCl}_4$  à l'aide de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  est réalisée comme suit.

- **Préparation d'une solution étalon de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$**  :

- Préparation

Solution aqueuse **F** : 0,855 g de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (188,053 g mol $^{-1}$ ) dissous dans l'eau (volume total = 200 mL).

Solution aqueuse **G** : 6,86 g de  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  (568,424 g mol $^{-1}$ ) dissous dans l'eau (volume total = 200 mL).

- Mode opératoire

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

**B.1** **Écrire** l'équation ajustée de la réaction entre  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  et  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Réaction de  $\text{CCl}_4$  avec  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$**  :

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

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  est introduit dans  $\text{CCl}_4$  (500,0 g) et chauffé à 300 °C dans un récipient étanche résistant à la pression. L'excès de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ainsi que le  $\text{NaCl}$  généré sont éliminés par filtration. Le filtrat est dilué jusqu'à un volume total de 1,00 L avec du  $\text{CCl}_4$  (solution **H**). Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  et  $^{19}\text{F}$  de la solution **H** montrent que  $\text{SiF}_4$  est le seul composé silylé. Sur le spectre RMN  $^{19}\text{F}$ , en plus de ceux de  $\text{SiF}_4$ , des signaux correspondant à  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  et  $\text{CF}_4$  sont observés (cf. Tableau 1). Les rapports d'intégration dans le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  sont proportionnels au nombre de noyaux de fluor.

Tableau 1

Données RMN $^{19}\text{F}$	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Rapport d'intégration	45,0	65,0	18,0	2,0

$\text{SiF}_4$  s'hydrolyse en  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  selon l'éq. 8 suivante :



La solution **H** (10 mL) est versée dans un excès d'eau, entraînant l'hydrolyse complète de  $\text{SiF}_4$ . Après séparation, le  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  généré par l'hydrolyse dans la solution aqueuse est neutralisé et complètement converti en  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (solution aqueuse **J**).

Le précipité de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  n'ayant pas réagi et de  $\text{NaCl}$ , éliminé par filtration dans l'étape initiale (souligné), est complètement dissous dans l'eau pour donner une solution aqueuse (solution **K**; 10,0 L).

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

- Pour la solution **J** (quantité totale) : 61,6 mL.
- Pour 100 mL de la solution **K** : 44,4 mL.

Il faut noter ici que la présence de  $\text{NaCl}$  ou de  $\text{SiO}_2$  n'a aucun effet sur le titrage par précipitation.

<b>B.2</b>	<b>Calculer</b> la masse du $\text{NaCl}$ produit dans le récipient de réaction (information soulignée), et <b>calculer</b> la masse ( $x$ [g]) de $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ utilisé comme réactif initial.	15pt
------------	---	------

<b>B.3</b>	77,8 % du $\text{CCl}_4$ initialement introduit n'a pas réagi. <b>Calculer</b> la masse de $\text{CF}_3\text{Cl}$ générée.	8pt
------------	--	-----





FRA-1 C-5 A-1

**A5-1**  
French (France)

## Mystérieux silicium

### Partie A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  :

$\text{kJ mol}^{-1}$ , **C** :

$\text{kJ mol}^{-1}$



FRA-1 C-5 A-2

# A5-2

French (France)

**A.3** (6 pt)

$\Delta_r H =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



FRA-1 C-5 A-3

**A5-3**  
French (France)

**Partie B**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Suite à la page suivante)



FRA-1 C-5 A-4

**A5-4**  
French (France)

**B.2 (cont.)**

NaCl : \_\_\_\_\_ g ; Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : \_\_\_\_\_ g



FRA-1 C-5 A-5

**A5-5**  
French (France)

**B.3** (8 pt)

$\text{CF}_3\text{Cl}$  : \_\_\_\_\_ g

FRA-1 C-6 C-1

**FRA-1 C-6 C**  
Théodore Halley

**ICHO**  
**Problem 6**  
**Cover sheet**

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

## Chimie du solide et métaux de transition

13 % du total											
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Total
Barème	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Points											



Volcan sur l'île de Sakurajima

### Partie A

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

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

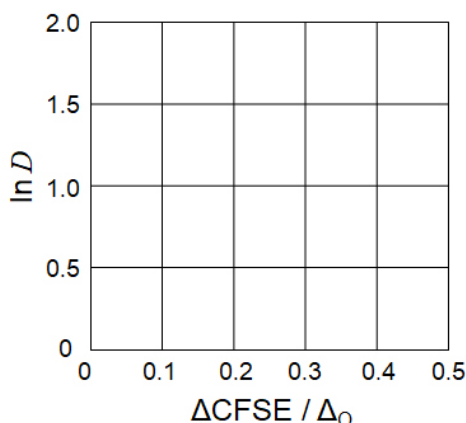
où  $[M]_s$  et  $[M]_l$  sont respectivement les concentrations en  $M^{n+}$  dans les minéraux silicatés et dans le magma. Le tableau ci-dessous présente en exemple les valeurs de  $D$  pour les ions  $Cr^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ .

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

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

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

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



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

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

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



**Partie B**

Un oxyde mixte **A** qui contient des ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  cristallise dans une maille quadratique représentée en Fig. 1. Dans l'octaèdre  $[\text{CuO}_6]$ , la distance Cu-O le long de l'axe  $z$  ( $l_z$ ) est plus grande que la distance le long de l'axe  $x$  ( $l_x$ ) et  $[\text{CuO}_6]$  est déformé par rapport à la géométrie  $O_h$ . Cette déformation lève la dégénérescence des orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ).

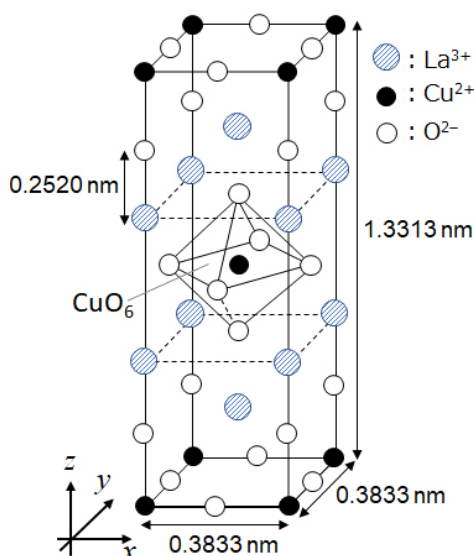


Fig. 1

**A** peut être synthétisé par décomposition thermique (ou pyrolyse) d'un complexe **B**, lui-même formé par mélange de chlorures métalliques en milieu ammoniacal dilué et d'une solution contenant de l'acide squarique, un diacide de formule  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . La pyrolyse sous air sec de **B** donne lieu, en chauffant jusqu'à 200 °C, à une perte d'eau de cristallisation correspondant à 29,1 % en masse. Puis, jusqu'à 700°C, un dégagement de  $\text{CO}_2$  provoque une seconde perte de masse. La masse totale perdue au cours de la formation de **A** à partir de **B** est de 63,6 %. On précise que seuls de l'eau et du  $\text{CO}_2$  sont éliminés lors de la pyrolyse.

<b>B.1</b>	<b>Écrire</b> les formules de <b>A</b> et <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	<b>Calculer</b> $l_x$ and $l_z$ à partir de la Fig. 1.	4pt
<b>B.3</b>	Pour l'ion $\text{Cu}^{2+}$ dans l'octaèdre déformé $[\text{CuO}_6]$ de <b>A</b> représenté en Fig. 1, <b>écrire</b> à droite de (i) et (ii) le nom adéquat de chaque orbitale $e_g$ ( $d_{x^2-y^2}$ et $d_{z^2}$ ) après leur séparation, et <b>compléter</b> la configuration électronique dans la case en pointillés de la feuille réponse.	4pt

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

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

### Partie C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  est formé de quatre  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordonnés à deux  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  présente un haut degré de symétrie, avec deux axes qui passent par les atomes de carbone des  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et un axe qui passe par les deux  $\text{Cu}^{2+}$ , ces éléments étant orientés de manière orthogonale les uns par rapport aux autres. Quand un ligand dicarboxylique est utilisé à la place de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , un *complexe-cage* est formé. Le complexe-cage  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  est constitué d'un dicarboxylate plan **L1** (Fig. 2B) et d'un  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). L'angle  $\theta$  entre les directions des liaisons de coordination, symbolisées par des flèches dans la Fig. 2B, détermine la structure du complexe-cage.  $\theta$  vaut  $0^\circ$  dans le cas de **L1**. On notera que les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés dans la Fig. 2.

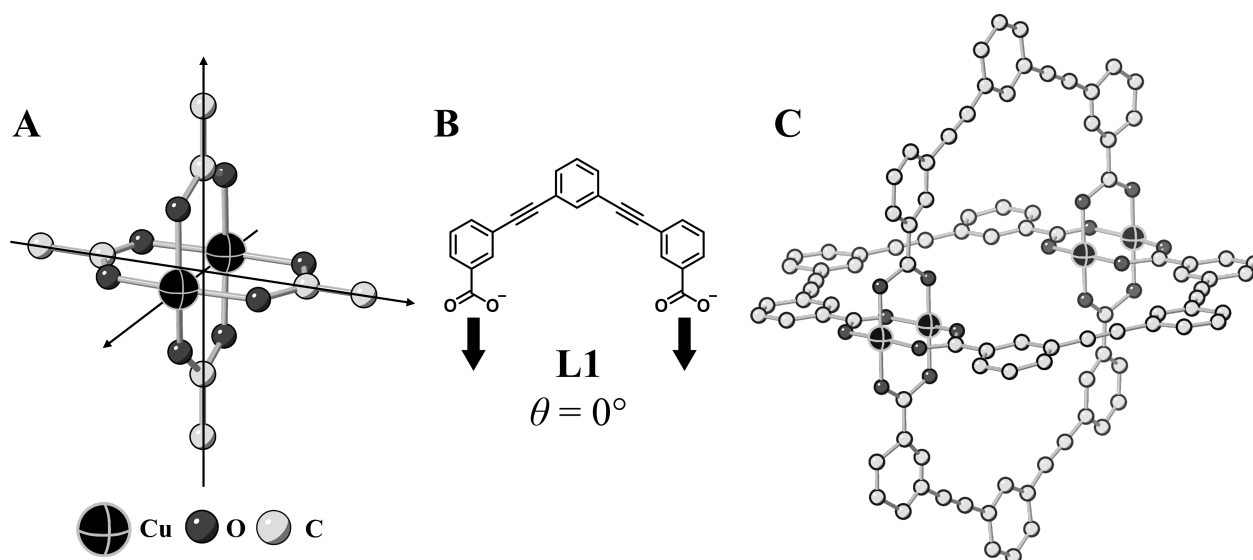
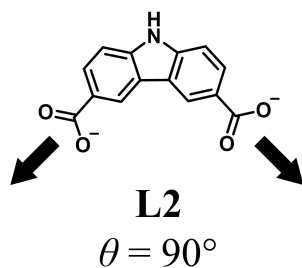


Fig. 2

- C.1** L'angle  $\theta$  du dicarboxylate plan **L2** ci-dessous est bloqué à  $90^\circ$ . En notant  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$  la composition de la cage formée à partir de **L2** et de  $\text{Cu}^{2+}$ , **donner** 5pt  
 les valeurs des plus petits entiers possibles pour  $n$  et  $m$ . On considèrera que seuls les groupes  $\text{CO}_2^-$  de **L2** forment des liaisons de coordination avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .



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

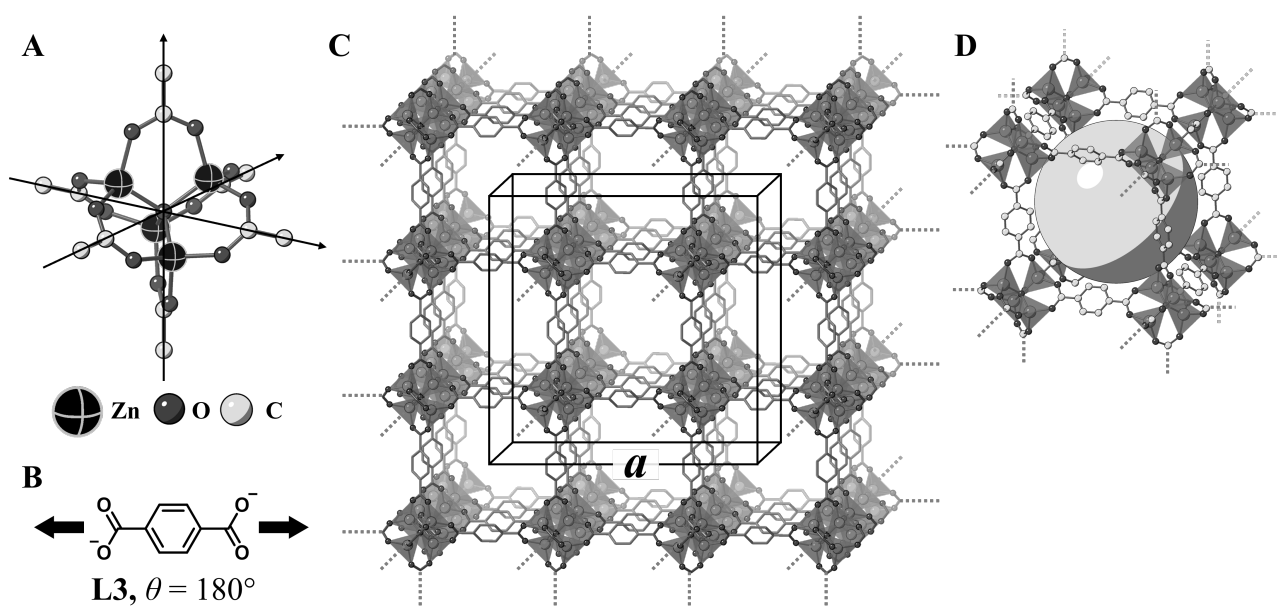


Fig. 3

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

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



FRA-1 C-6 A-1

**A6-1**  
French (France)

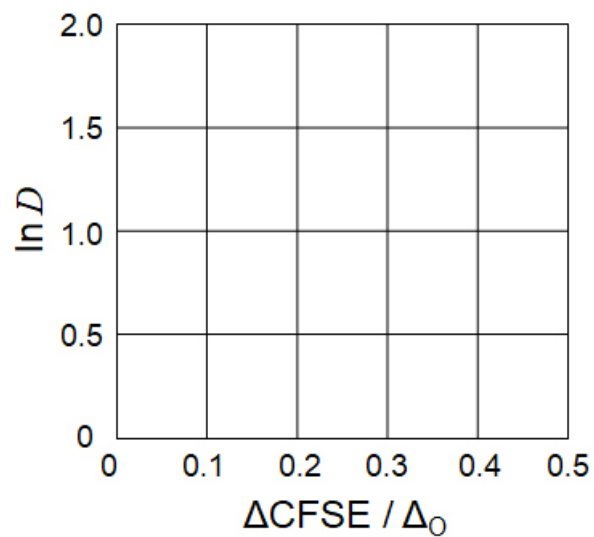
## Chimie du solide et métaux de transition

### Partie A

**A.1** (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_o$

**A.2** (3 pt)



$D$ : \_\_\_\_\_

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



FRA-1 C-6 A-3

# A6-3

French (France)

## Partie B

**B.1** (6 pt)

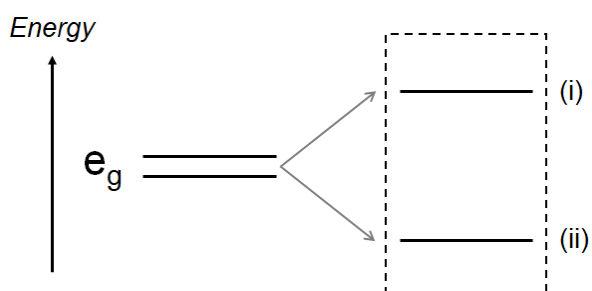
A : \_\_\_\_\_, B : \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

$l_x =$  \_\_\_\_\_ nm,  $l_z =$  \_\_\_\_\_ nm

**B.3** (4 pt)

(i) : \_\_\_\_\_ , (ii) : \_\_\_\_\_



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %





FRA-1 C-6 A-5

**A6-5**  
French (France)

**Partie C**

**C.1** (5 pt)

$n =$  \_\_\_\_\_,  $m =$  \_\_\_\_\_

**C.2** (5 pt)

$a =$  \_\_\_\_\_ cm



FRA-1 C-6 A-6

**A6-6**  
French (France)

**C.3** (5 pt)

---

FRA-1 C-7 C-1

**FRA-1 C-7 C**  
Théodore Halley

**ICHO**  
**Problem 7**  
**Cover sheet**

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

## Jouons avec l'aromaticité de composés non benzéniques

13 % du total					
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	Total
Barème	5	2	19	10	<b>36</b>
Points					

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



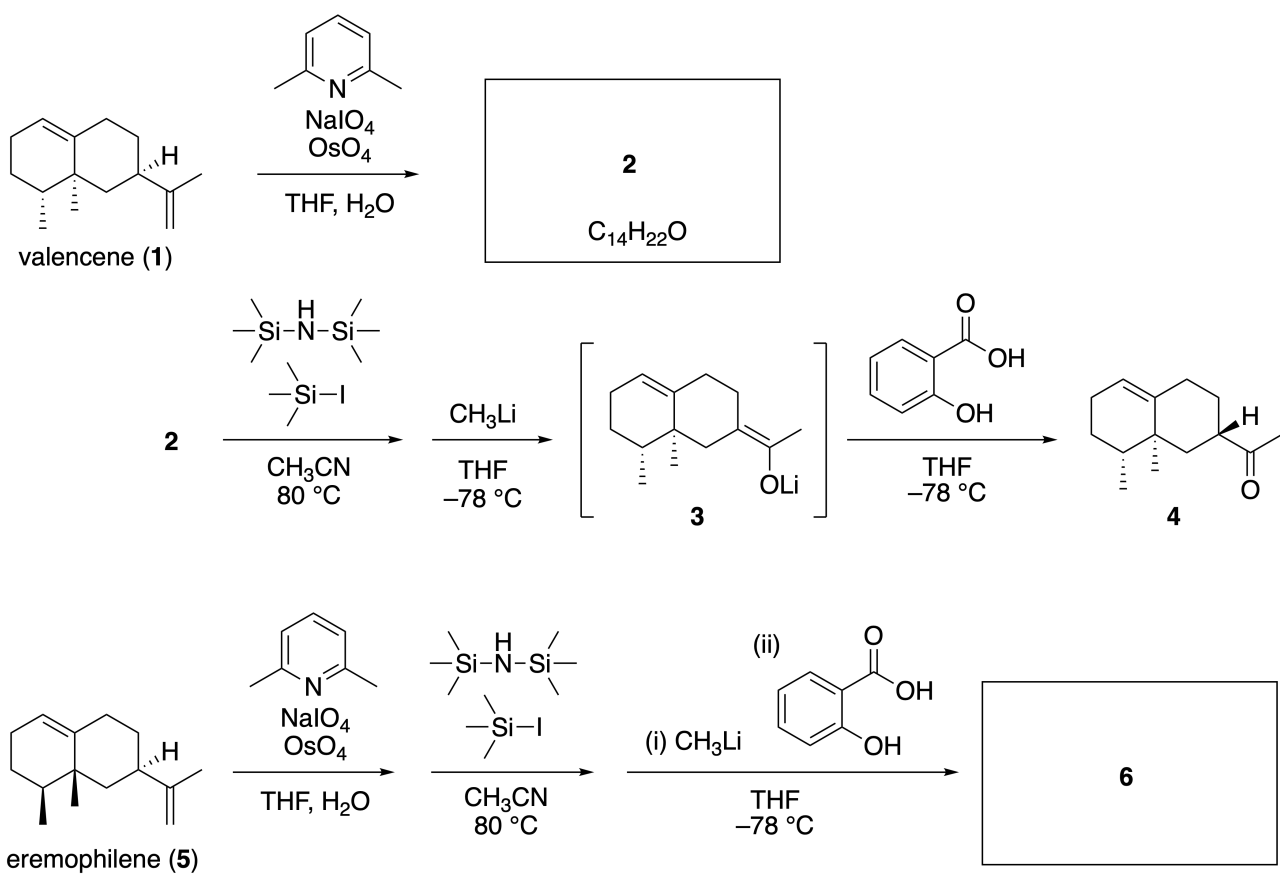
Crédits Photo : Tohoku Univ.

### Partie A

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



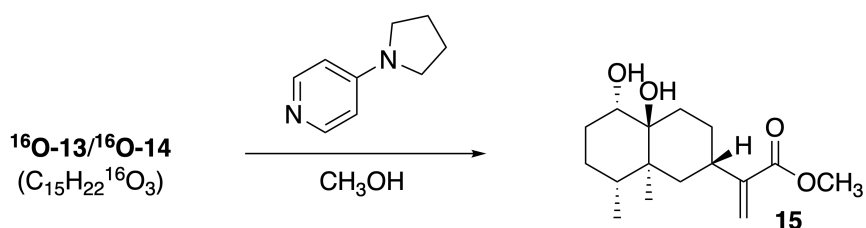
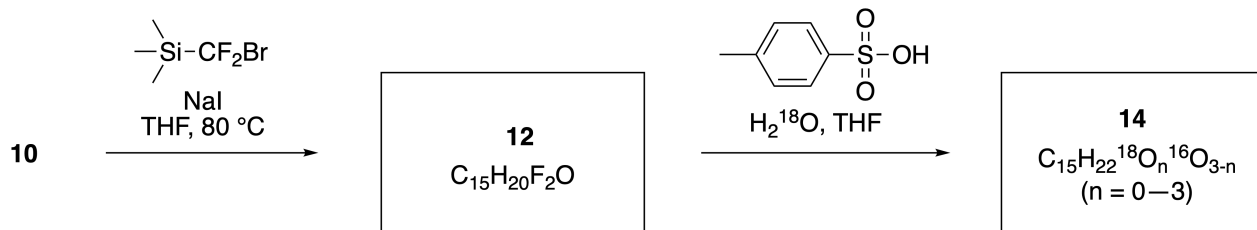
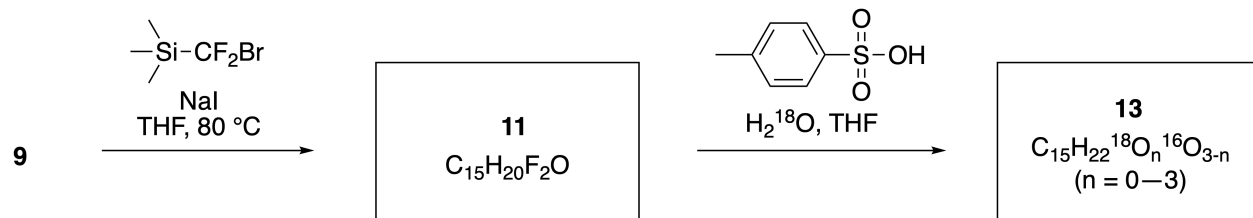
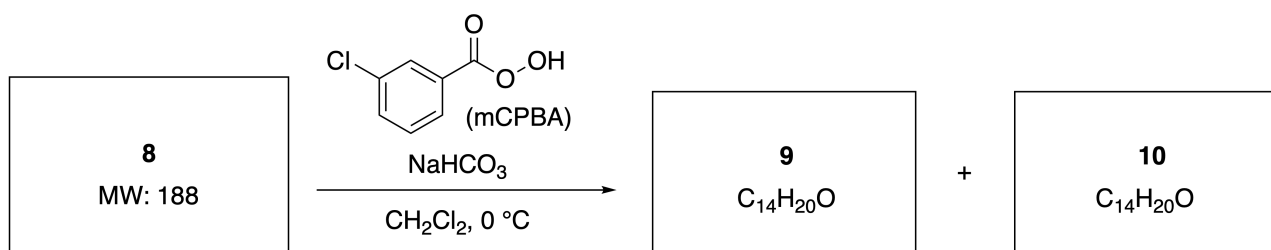
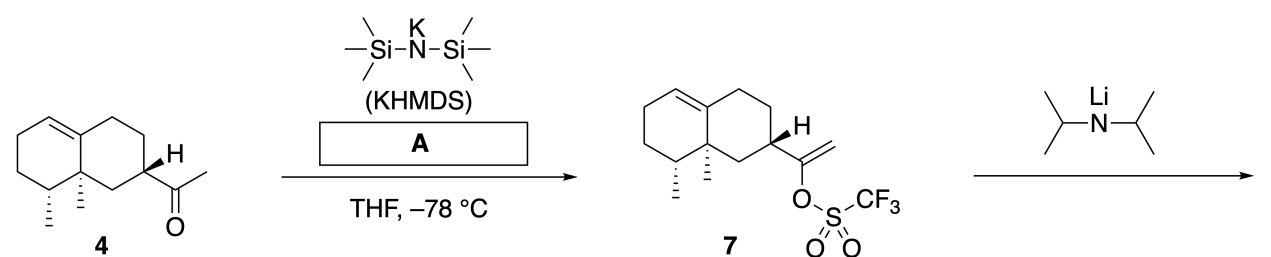
*Inula linariifolia*



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

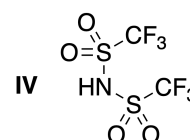
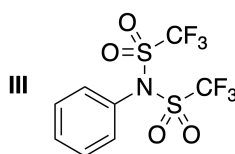
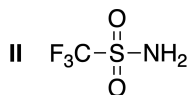
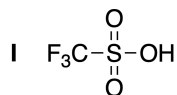
La cétone **4** est ensuite convertie en ester **15**. Le composé **8** (masse molaire MW : 188) conserve tous les centres stéréogènes de **7**. Les composés **9** et **10** ont cinq centres stéréogènes et aucune double liaison

carbone-carbone. On utilise  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  au lieu de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  pour synthétiser les linériioliolanes **13** et **14** marquées au  $^{18}\text{O}$ , à partir de **11** et **12** respectivement. Les composés **13** et **14** sont deux isotopomères marqués au  $^{18}\text{O}$ . Si l'on ignore le marquage isotopique, les deux composés **13** et **14** donnent le même produit **15** avec une stéréochimie identique.



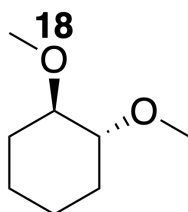
**A.2** **Choisir** la structure appropriée pour **A**.

2pt



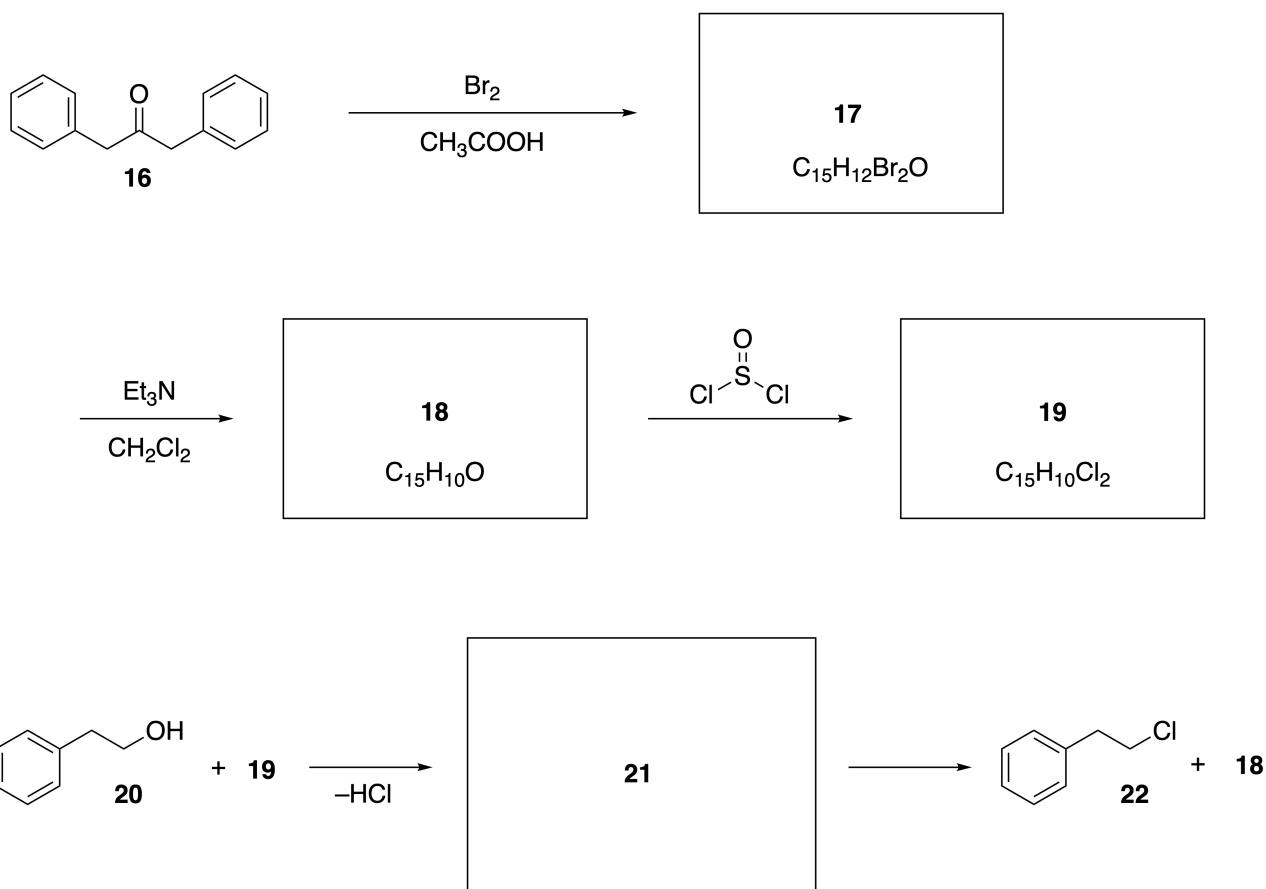
**A.3** **Dessiner** les structures des composés **8** à **14** en identifiant clairement la stéréochimie lorsque c'est nécessaire. **Indiquer** également pour **13** et **14** les atomes  $^{18}\text{O}$  introduits, comme illustré dans l'exemple ci-dessous.

19pt



**Partie B**

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



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) **20**:  $\delta$  7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

**21**:  $\delta$  8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

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





FRA-1 C-7 A-1

**A7-1**  
French (France)

## Jouons avec l'aromaticité de composés non benzéniques

### Partie A

**A.1** (5 pt)

**2** (2 pt)

**6** (3 pt)

**A.2** (2 pt)

**A.3** (19 pt)

**8** (3 pt)



**9** (2 pt)

**10** (2 pt)



**11** (2 pt)

**12** (2 pt)



**13** (4 pt)

**14** (4 pt)



FRA-1 C-7 A-3

**A7-3**  
French (France)

**Partie B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

FRA-1 C-8 C-1

**FRA-1 C-8 C**  
Théodore Halley

**ICHO**  
**Problem 8**  
**Cover sheet**

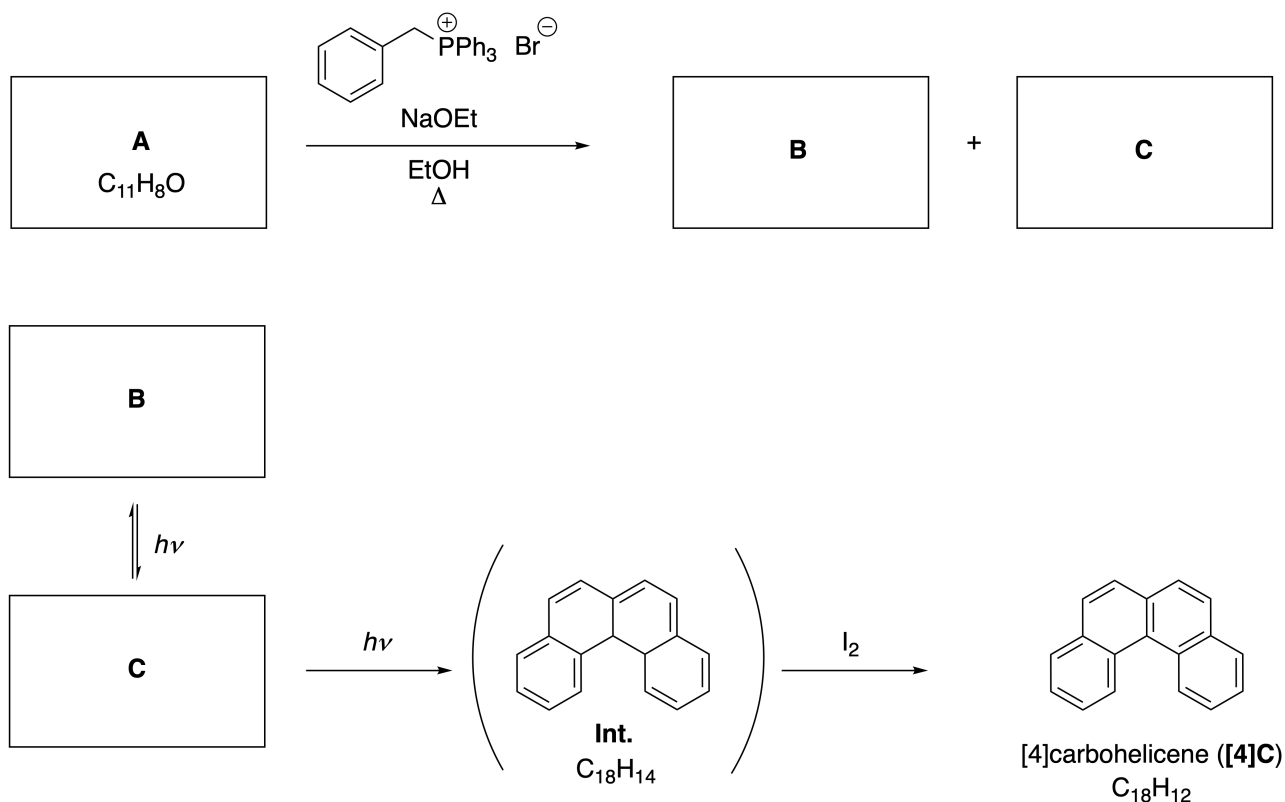
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Molécules organiques dynamiques et leur chiralité

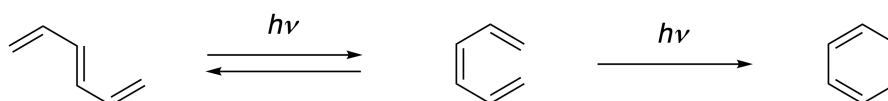
11 % du total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Barème	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Points						

### Partie A

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



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

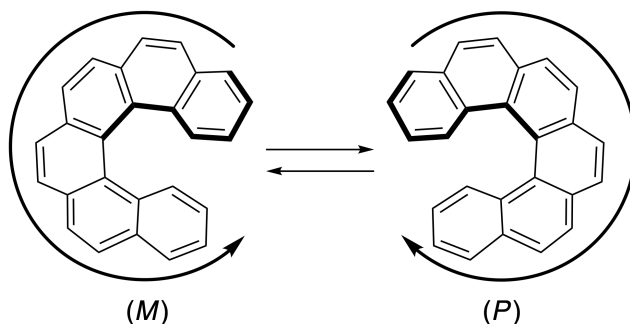


**Note :** Pour l'ensemble du Problème 8, veuillez dessiner des alternances de simples et doubles liaisons, comme représenté dans les exemples du carbohéliène. Ne pas utiliser de cercles pour les systèmes conjugués  $\pi$ .

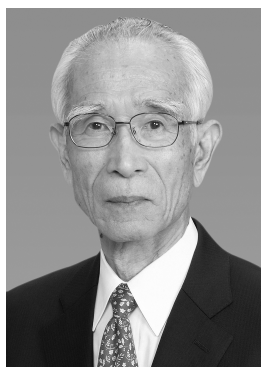
**A.1** **Dessinez** les structures de **A** à **C**. Les stéréoisomères doivent être distingués. 9pt

**A.2** Les tentatives de synthèse du [5]carbohéliène à partir du même sel de phosphonium et d'un composé de départ approprié n'ont abouti qu'à la formation d'une quantité infime de [5]carbohéliène. À la place, on obtient le produit **D** dont la masse moléculaire est inférieure de 2 Da à celle du [5]carbohéliène. Les déplacements chimiques en RMN<sup>1</sup>H de **D** sont indiqués ci-dessous. **Dessiner** la structure de **D**.  
**[D** ( $\delta$ , ppm dans CS<sub>2</sub>, *T<sub>ambiante</sub>*) : 8,85 (2H); 8,23 (2H); 8,07 (2H); 8,01 (2H); 7,97 (2H); 7,91 (2H)]

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

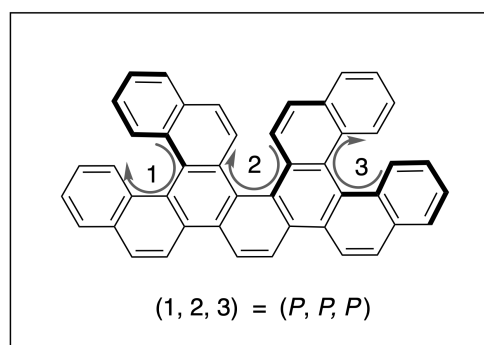
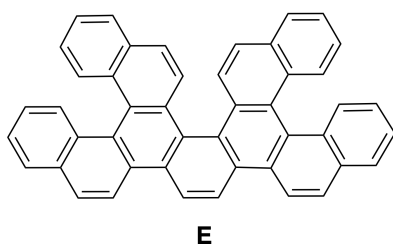


Les énantiomères des [n]carbohéliènes dont l'indice n est supérieur à 4 peuvent être séparés par chromatographie sur colonne chirale, méthode mise au point par le professeur Yoshio Okamoto.

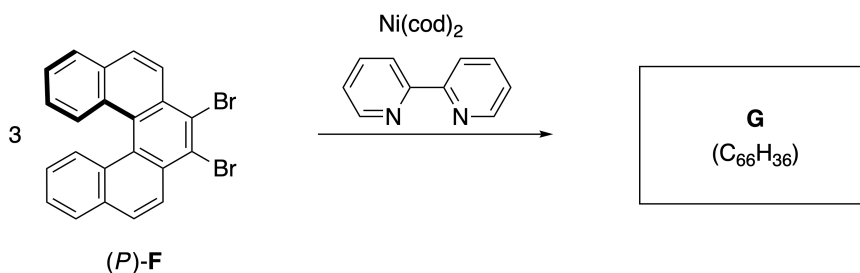
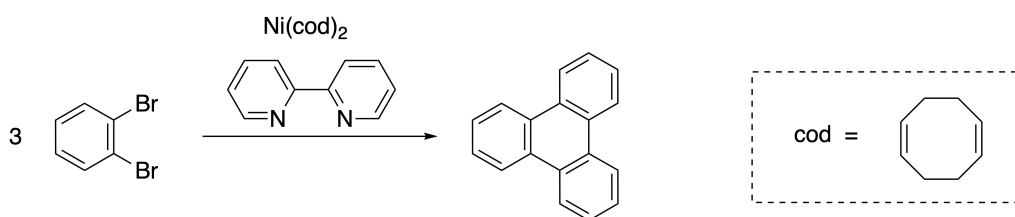


Crédit photo : The Japan Prize Foundation

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



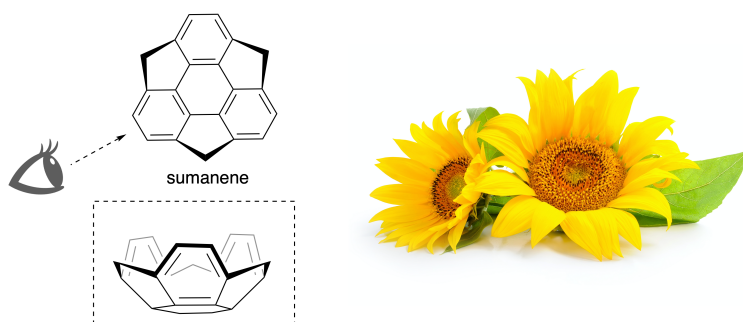
- A.3** Comme présenté ci-dessous, la trimérisation du 1,2-dibromobenzène induite par le nickel génère du triphénylène. Lorsque la même réaction est appliquée à un énantiomère de **F**,  $(P)$ -**F**, on obtient l'hélicène multiple **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Étant donné qu'il n'y a pas d'interconversion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



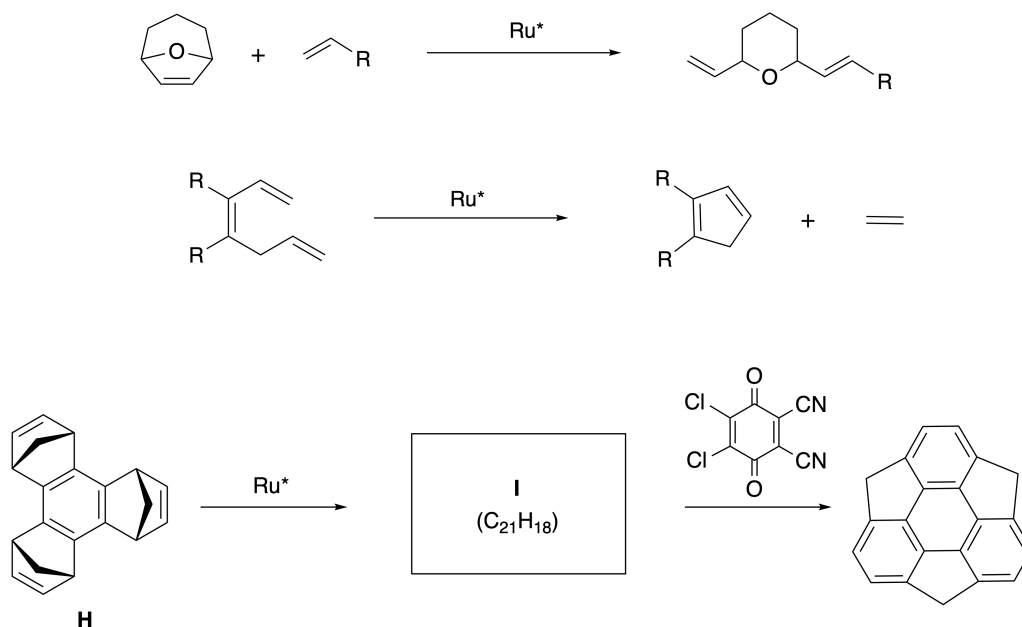
**Partie B**

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

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

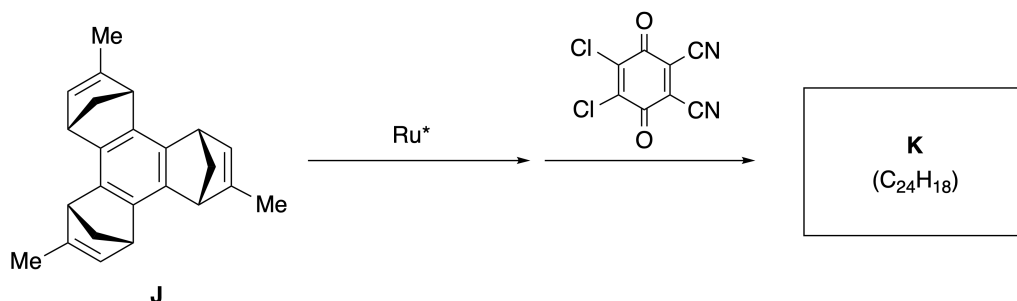


Des exemples de réactions de métathèse catalysées par un catalyseur au ruthénium ( $\text{Ru}^*$ ) sont présentées ci-dessous.



**B.1 Dessiner** la structure de l'intermédiaire **I** (sa stéréochimie n'est pas attendue). 3pt





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



FRA-1 C-8 A-1

**A8-1**  
French (France)

## Molécules organiques dynamiques et leur chiralité

### Partie A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



FRA-1 C-8 A-2

**A8-2**  
French (France)

**A.3** (7 pt)



FRA-1 C-8 A-3

**A8-3**  
French (France)

**Partie B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

FRA-1 C-9 C-1

**FRA-1 C-9 C**  
Théodore Halley

**ICHO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

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

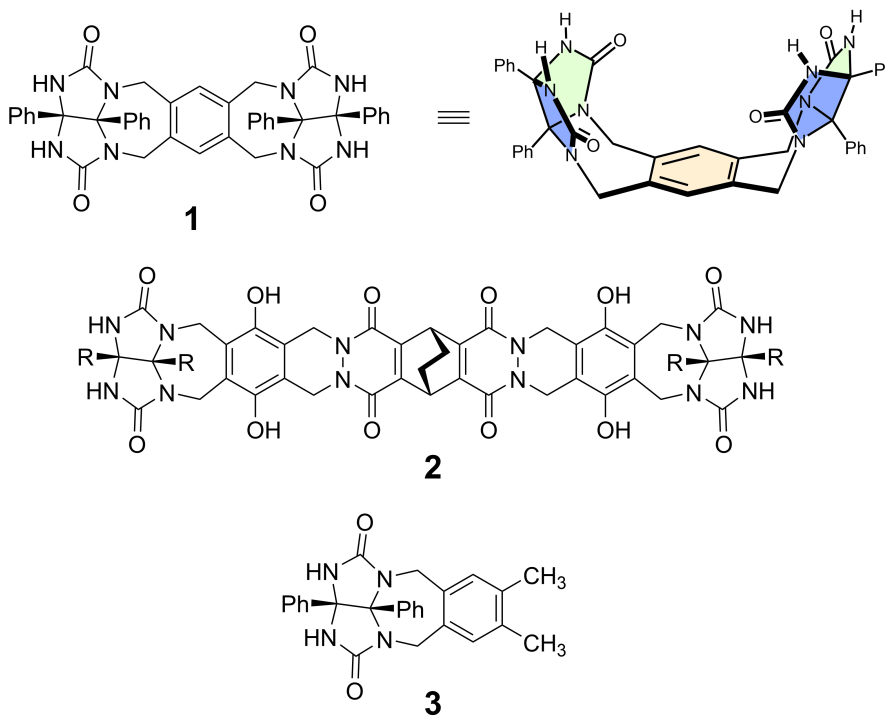
## Liaisons dangereuses dans les capsules

10 % du total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Barème	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Points						

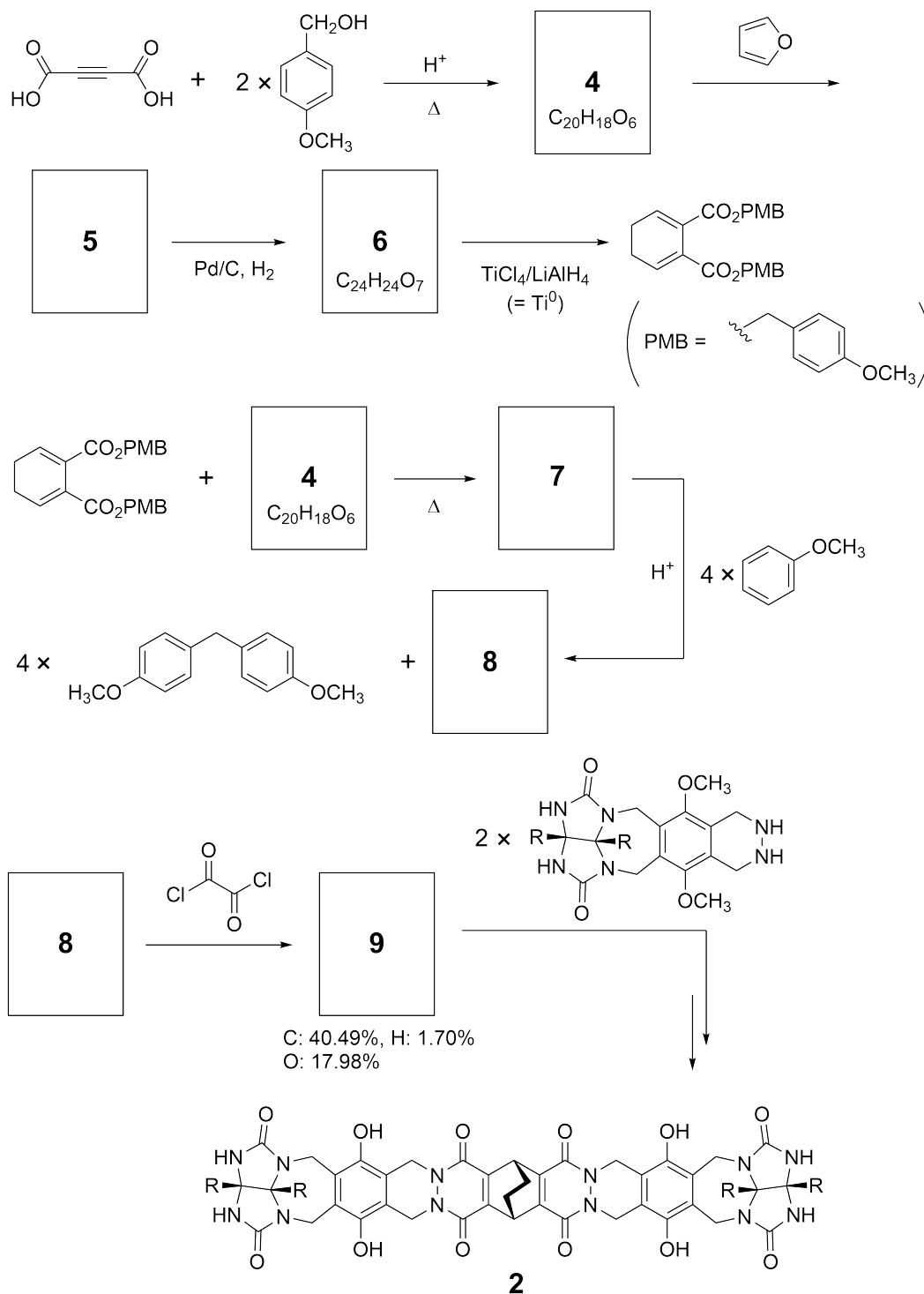
Les enfants sages ne font pas ça, mais si vous découpez une balle de tennis, vous pouvez la désassembler en deux morceaux en forme de "U".



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



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



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





FRA-1 C-9 Q-4

# Q9-4

French (France)

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

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

2pt

**A.3** Donner le nombre de liaisons hydrogène dans la capsule dimère ( $1_2$ ).

2pt

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

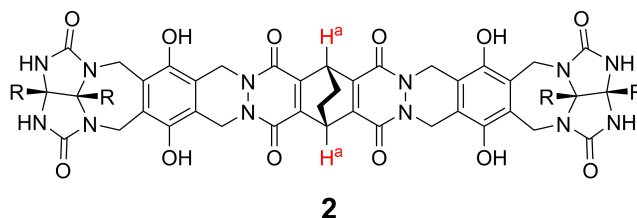


La constante thermodynamique de l'équilibre d'encapsulation de **Z** dans  $1_2$  est la suivante :

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

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

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



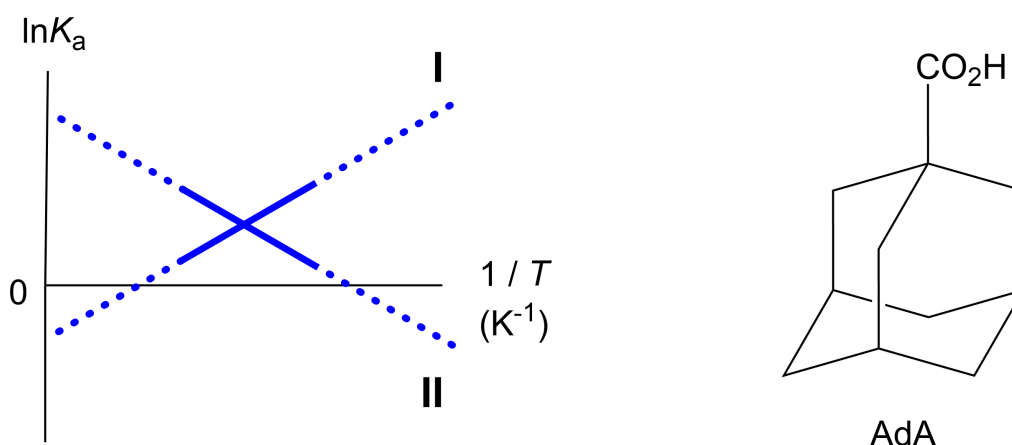
solvant	$\delta$ (ppm) de $H^a$
$C_6D_6$	4,60
$C_6D_5F$	4,71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4,60 ; 4,71 ; 4,82

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

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  révèlent que  $\mathbf{2}_2$  peut incorporer une molécule d'acide 1-adamantanecarboxylique (AdA). Les constantes d'association ( $K_a$ ) qui sont exprimées ci-dessous ont été déterminées à différentes températures. [solvent@ $\mathbf{2}_2$ ] représente une espèce contenant une ou plusieurs molécules de solvant.

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

Des mesures RMN  $^1\text{H}$  ont permis de déterminer également les valeurs de  $K_a$  à différentes températures pour l'équilibre entre  $\text{CH}_4$  et  $\mathbf{1}_2$  (équation (2)). L'évolution en température des deux constantes d'association ( $\ln K_a$  en fonction de  $1/T$ ) est représentée ci-dessous.



Aucune molécule  $\text{C}_6\text{D}_6$  n'est encapsulée dans  $\mathbf{1}_2$ . Pour la courbe **II**, l'entropie de réaction ( $\Delta_r S^\circ$ ) est .....(1) et l'enthalpie de réaction ( $\Delta_r H^\circ$ ) est .....(2). La force motrice de l'encapsulation dans la courbe **II** est donc .....(3). Par conséquent, la courbe **I** correspond à .....(4), et la courbe **II** correspond à .....(5).

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

	A	B
(1)	positive	négative
(2)	positive	négative
(3)	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r H^\circ$
(4)	$\mathbf{1}_2$ et $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ et AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ et $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ et AdA



FRA-1 C-9 A-1

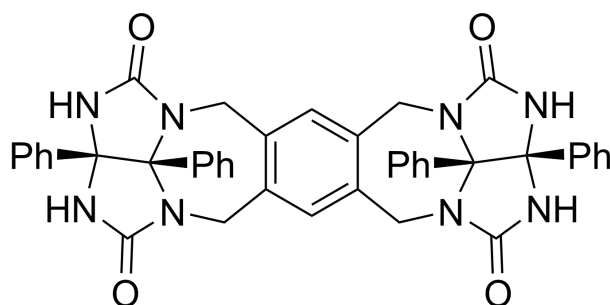
**A9-1**  
French (France)

## Liaisons dangereuses dans les capsules

**A.1** (13 pt)

<b>4</b> (2 pt)	<b>5</b> (3 pt)
<b>6</b> (2 pt)	<b>7</b> (2 pt)
<b>8</b> (2 pt)	<b>9</b> (2 pt)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (ppm) de H <sup>a</sup>	nombre de C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	nombre de C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F
4,60 ppm		
4,71 ppm		
4,82 ppm		

**A.5** (3 pt)

(1) : \_\_\_\_\_ (2) : \_\_\_\_\_ (3) : \_\_\_\_\_

(4) : \_\_\_\_\_ (5) : \_\_\_\_\_