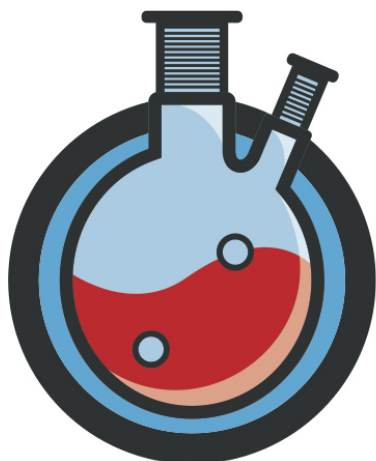
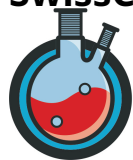




**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

SwissChO 2023 - Examen Final Théorique



Informations générales

Instructions

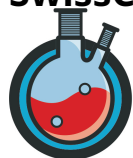
- Ecris ton nom sur chaque page et numérote-les.
- Tu as trois heures pour résoudre les problèmes. Attends le signal **START** avant de commencer.
- Utilise une nouvelle page pour chaque problème.
- Ecris tous les calculs nécessaires de manière lisible.
- Mets tes feuilles dans l'enveloppe fournie à la fin de l'examen. Ne referme pas l'enveloppe.
- Cesse immédiatement ton travail lorsque le signal **STOP** est donné.
- Ne quitte pas ta place avant d'y avoir été autorisé.
- Seules **les réponses écrites sur les feuilles réponses** sont prises en considération.
- Cet examen compte **10** problèmes.

Viel Erfolg!

Bonne chance!

Buona fortuna!

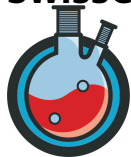
Good luck!



Constantes physiques et formules

Constantes

Constante de Planck	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Vitesse de la lumière	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante d'Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de gaz universelle	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Pression standard	$p_0 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$
Électronvolt	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Zéro absolu	$0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Pi (π)	$\pi \approx 3.141592$
Nombre d'Euler	$e \approx 2.718281$



Formules et équations

Loi des gaz parfaits	$pV = nRT = Nk_B T$
Energie libre de Gibbs	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
Relation entre ΔG et K	$\Delta G = -RT \ln(K)$
Relation entre ΔG et ΔE_{cell}	$\Delta_r G^0 = -nF\Delta E_{cell}^0$
ΔG no-standard	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$
Quotient de réaction 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	$I = \frac{Q}{t}$
Loi d'Arrhenius	$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$
Loi de Lambert-Beer	$A = \epsilon Lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$
Equation tampon	$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Energie d'un photon	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Demi-vie d'une réaction de premier ordre	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$
Activité d'un échantillon radioactif	$A = kN$
Surface d'une sphère	$A = 4\pi R^2$
Volume d'une sphère	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

Pour les calculs des constantes d'équilibre et de toutes les concentrations, réfère-toi aux concentrations standards $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Sauf indication contraire dans l'exercice, considère tous les gaz comme parfaits durant cet examen.



Tableau périodique des éléments

Periodic Table of Elements

1 H 1.008																		2 He 4.003	
3 Li 6.94		4 Be 9.01																9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99		12 Mg 24.31																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					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 La 138.91		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 Ac [227]		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]					

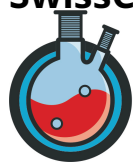
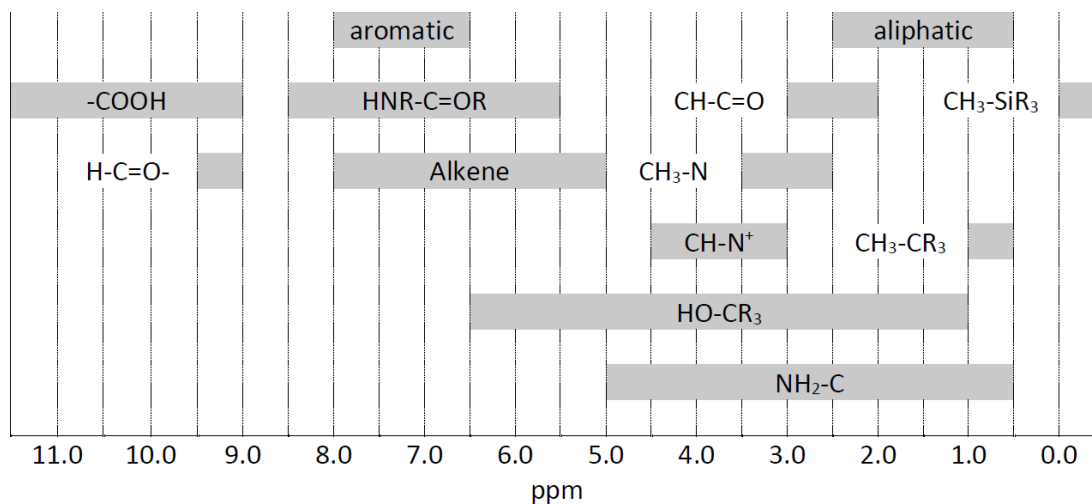
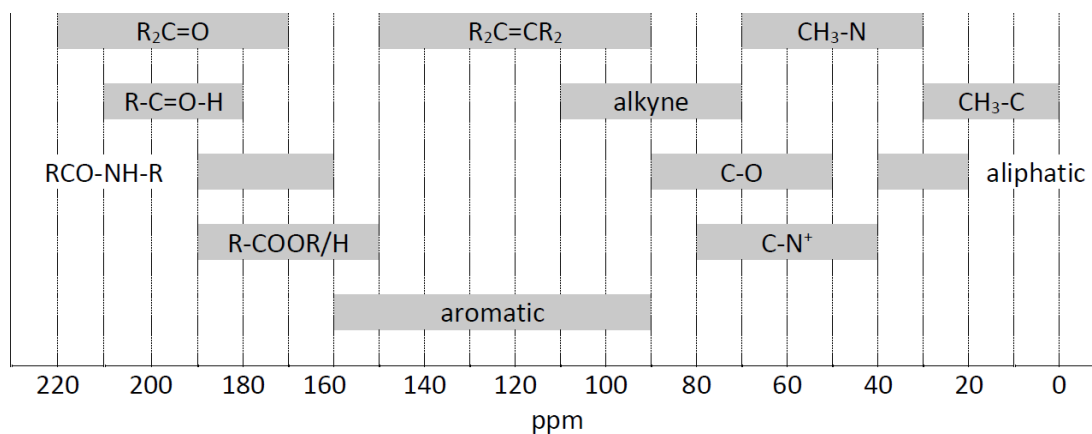


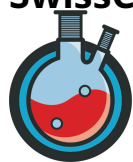
Tableau des déplacements chimiques de RMN

Déplacements chimiques de ^1H



Déplacements chimiques de ^{13}C





Constante de couplage de

Connectivité	Spécification	$ J_{ab} /\text{Hz}$
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	-	4 - 20
$\text{R}_2\text{CH}_a-\text{CR}_2\text{H}_b$	Rotation libre ax-ax in C_6H_{12} ax-eq in C_6H_{12} eq-eq in C_6H_{12}	6 - 8 10 - 12 3 - 5 2 - 3
$\text{R}_2\text{CH}_a-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	Rotation libre rigide	<0.1 1 - 8
$\text{RCH}_a=\text{CRH}_b$	<i>cis</i> <i>trans</i>	7 - 12 12 - 18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	-	0.5 - 3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	-	1 - 3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	-	0.5 - 2.5

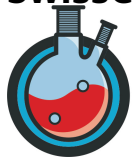
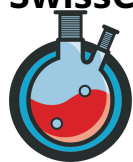


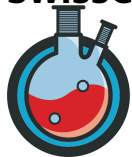
Table de spectroscopie IR

Mode de vibration	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Intensité
alcool O—H (étirement)	3600 - 3200	fort
acide carboxylique O—H (étirement)	3600 - 2500	fort
amine; amide N—H (étirement)	3500 - 3350	fort
alcyne $\text{R}\equiv\text{C}-\text{H}$ (étirement)	3300	fort
alcène $\text{R}=\text{C}-\text{H}$ (étirement)	3100 - 3000	faible
alcane $\text{R}-\text{C}-\text{H}$ (étirement)	2950 - 2840	faible
aldéhyde $\text{R}-\text{(CO)}-\text{H}$ (étirement)	2900 - 2800	faible
nitrile $\text{C}\equiv\text{N}$ (étirement)	2250	fort
alcyne $\text{C}\equiv\text{C}$ (étirement)	2260 - 2100	variable
aldéhyde $\text{C}=\text{O}$ (étirement)	1740 - 1720	fort
anhydride $\text{C}=\text{O}$ (étirement 1)	1840 - 1800	faible
anhydride $\text{C}=\text{O}$ (étirement 2)	1780 - 1740	fort
ester $\text{C}=\text{O}$ (étirement)	1750 - 1720	fort
cétone $\text{C}=\text{O}$ (étirement)	1750 - 1710	fort
amide $\text{C}=\text{O}$ (étirement)	1700 - 1500	fort
alcène $\text{C}=\text{C}$ (étirement)	1680 - 1600	faible
aromatique $\text{C}=\text{C}$ (étirement)	1600 - 1400	faible
amine N—H (déformation)	1800 - 1600	moyenne
aliphatique CH_2 (déformation)	1480 - 1440	moyenne
aliphatique CH_3 (déformation 1)	1470 - 1440	moyenne
aliphatique CH_3 (déformation 2)	1390 - 1360	moyenne
ester; éther $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (étirement)	1250 - 1050	fort
alcool $\text{C}-\text{OH}$ (étirement)	1200 - 1020	fort
nitro NO_2 (étirement 1)	1600 - 1500	fort
nitro NO_2 (étirement 2)	1400 - 1300	fort
sulfonate $\text{S}=\text{O}$ (étirement 1)	1400 - 1200	fort
sulfonate $\text{S}=\text{O}$ (étirement 2)	1100 - 1000	fort
halide $\text{C}-\text{F}$ (étirement)	1400 - 1000	fort
halide $\text{C}-\text{Cl}$ (étirement)	800 - 600	fort
halide $\text{C}-\text{Br}$ (étirement)	600 - 500	fort
halide $\text{C}-\text{I}$ (étirement)	500	fort

**Feuille des résultats****NE DOIT PAS ETRE REMPLI PAR LE PARTICIPANT**

Nom du participant

Problème	Titre	Maximum de points	Points obtenus	Pages
Q1	Les supraconducteurs à haute température	15.0		2
Q2	Équilibre de la formation du tartre dans l'eau dure	15.0		2
Q3	Thermodynamique dans un moteur de voiture	15.0		2
Q4	Electrochimie du chrome	14.0		2
Q5	Cinétique enzymatique	14.5		2
Q6	La diversité du nickel	14.0		2
Q7	Biomolécules - Glucides et peptides	14.0		2
Q8	Analyse d'un composé inconnu	15.5		3
Q9	Jouer avec de cyclohexénone	14.0		2
Q10	Synthèse complète de Cidofovir	16.0		2
Total		147.0		21



Les supraconducteurs à haute température (15.0 points)

L'oxyde de cuivre baryté à l'yttrium (YBCO) est un supraconducteur céramique à haute température. C'est le premier matériau à atteindre une supraconductivité supérieure à la température de l'azote liquide et il est basé sur des recherches effectuées au laboratoire IBM de Zurich. Une variante du YBCO a la composition chimique suivante : $Y_{\alpha}Ba_{\beta}Cu_{\gamma}O_{\delta-\epsilon}$ (avec $0 \leq \epsilon \leq 0.5$). L'image suivante représente une cellule unitaire rectangulaire idéalisée (paramètres du réseau : $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.89 \text{ \AA}$, $c = 11.68 \text{ \AA}$ d'un cristal de YBCO avec $\epsilon = 0.0$.

Remarque : Si vous ne pouvez pas déterminer les coefficients $\alpha-\delta$ dans les exercices suivants, la majorité des points seront encore attribués si vous utilisez les variables au lieu de leurs valeurs numériques dans les calculs.

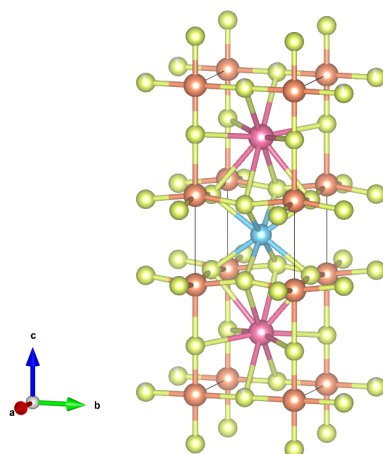
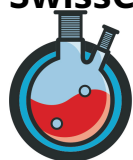


Figure 1.1 : Cellule unitaire idéalisée d'un cristal de YBCO avec $\epsilon = 0.0$. Note que tous les atomes représentés ne font pas partie de la cellule unitaire.

1.00 g d'une céramique YBCO dont le $\epsilon = 0.25$ est connu, est dissous dans un excès d'acide sulfurique. Il ne reste qu'un précipité blanc **A** (0.70 g), qui est éliminé. A la solution restante, on ajoute NH_3 en excès. Il se forme d'abord un précipité gélatineux, dont une partie se redissout lors d'une nouvelle addition de NH_3 . Le précipité restant est cependant éliminé et chauffé fortement, et un nouveau composé contenant du Y, le **B** (0.17 g) se forme avec la perte de 19% de son poids dans H_2O . La solution restante, d'un bleu intense, est ensuite chauffée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des cristaux bleu foncé. Lors d'un nouveau chauffage, la couleur bleue devient d'abord plus claire et disparaît enfin complètement, donnant des cristaux blancs. Ceux-ci sont laissés à l'air libre pendant quelques jours, gagnent 56 % de leur poids et se transforment à nouveau en cristaux bleus **C** (1.13 g).

1.1	Determine les formules chimiques des composés A-C.	1.5pt
1.2	Calcule $\alpha - \delta$ en supposant qu'il s'agit d'entiers.	5.0pt
1.3	Note le nombre d'atomes de chaque élément par cellule unitaire. Attribue les couleurs à chacun des éléments Y, Ba, Cu, O.	2.5pt



1.4 **Calcule** la densité du crystal de YBCO en g cm^{-3} , en assumant $\epsilon = 0.25$.

4.0pt

La première synthèse de YBCO a été réalisée en chauffant les carbonates métalliques correspondants dans une atmosphère d'oxygène à environ 1300 °C.

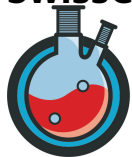
1.5 **Ecris** une équation chimique équilibrée pour cette réaction ($\epsilon = 0.25$).

1.0pt

Des méthodes plus récentes pour la synthèse de YBCO font souvent appel à des sels de nitrate, qui sont dissous dans l'eau pour mieux mélanger les métaux. Cette solution est ensuite éliminée par ébullition, et la poudre restante est cuite. Cette solution est d'une couleur bleu clair.

1.6 **Assigne** à chaque ion métallique en solution une couleur et **propose** une raison pour laquelle certaines d'entre elles manquent de couleur.

1.0pt



Équilibre de la formation du tartre dans l'eau dure (15.0 points)

Le phénomène apparemment anodin de l'eau dure, que connaissent les habitants des cantons situés sur des gisements de craie ou de calcaire, est en fait lié à plusieurs équilibres. Il s'agit tout d'abord de la solubilité du dioxyde de carbone et du calcaire (carbonate de calcium) dans l'eau et de multiples équilibres différents, mais liés, de formation et de déprotonation de l'acide carbonique.

Dans des conditions de laboratoire, la chaux ($K_{sp} = 3.36 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) doit être précipité fraîchement et en petites particules à partir d'une solution d'hydroxyde de calcium fraîchement préparée et filtrée ($K_{sp} = 5.02 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$) en y faisant barboter une quantité dosée de dioxyde de carbone.

Les conditions initiales sont données comme suit : solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec une concentration de 0.01 mol L^{-1} .

Remarque : tu devras faire certaines hypothèses tout au long de ce problème. **Indique** clairement quelles hypothèses tu fais et pourquoi elles sont judicieuses dans ce contexte.

2.1 Détermine si une telle concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est théoriquement possible dans des conditions normales. **Calcule** également le pH initial et le pOH de cette solution. 2.5pt

2.2 Formule une équation chimique équilibrée pour la réaction de la chaux avec l'acide carbonique - telle qu'elle peut se produire lors de la décomposition d'une roche contenant de la chaux. **Explique** pourquoi le produit est facilement dissous. 1.0pt

La règle d'Erlenmeyer (d'après Emil Erlenmeyer - oui, celui avec la fiole!), qui a été postulée vers 1885, stipule que les molécules avec deux groupes OH attachés au même atome C sont généralement instables et se décomposent rapidement. Par conséquent, seulement 1 % de la totalité des CO_2 dissous forme réellement de l'acide carbonique.

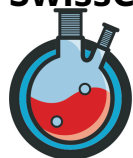
2.3 Calcule la quantité molaire de CO_2 qu'il faudrait théoriquement introduire dans 0.5 L de notre solution pour une précipitation maximale du calcaire. **Explique** pourquoi le principe de l'équilibre de la solution l'équilibre n'est pas pertinent dans cette réaction. 1.5pt

Le CO_2 est plutôt soluble dans l'eau, avec 1.7 g L^{-1} et 3.3 g L^{-1} à 20°C et 0°C , respectivement.

Equilibre	pK_a
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	6,46
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	10,40

2.4 Calcule à la fois la concentration maximale de CO_2 à 20°C et le pH d'une telle solution (en appliquant la règle d'Erlenmeyer). 1.5pt

0.5 L de notre solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est ajoutée à 0.2 L d'une solution saturée de CO_2 à 20°C et on observe la précipitation de chaux finement divisée. Pour l'instant, tu peux supposer que H_2CO_3 et OH^- réagissent directement pour ne former que la CO_3^{2-} et qu'aucune HCO_3^- ne se forme.



2.5 **Calcule** le pH de la solution restante.

2.5pt

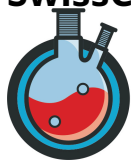
Cependant, en réalité, lors du mélange des deux solutions, une partie de la chaux fraîchement précipitée réagira déjà avec l'excès d'acide carbonique, se dissolvant à nouveau (voir **2.2**).

2.6 **Détermine** la masse de tartre précipitée durant la réaction.

3.0pt

Si la précipitation du calcaire est fraîche et sans cristallisation appropriée, le calcaire peut être redissous en ajoutant plus de CO_2 à la solution.

2.7 **Dessine** la concentration de notre solution initiale en fonction de l'ajout de CO_2 3.0pt
en **indiquant** tous les sels principaux contenant de Ca^{2+} (dissous ou précipités)
à leurs intervalles d'apparition respectifs.



La thermodynamique d'un moteur de voiture (15.0 points)

Dans un moteur de voiture, outre l'oxydation familière du mélange d'hydrocarbures, l'oxygène atmosphérique réagit également avec l'azote inévitablement présent pour former des oxydes d'azote.

Ces oxydes sont souvent appelés "NO_x" avec x étant soit 1 ou 2.

3.1 Écris l'équation de la réaction pour la formation de l'oxyde d'azote le plus simple, 1.0pt
en **dessinant** la formule de Lewis complète du produit.

3.2 Explique pourquoi il est plus probable de dimériser le NO₂ que le NO. 0.5pt

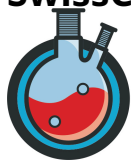
Le tableau suivant présente les enthalpies de formation standard $\Delta_f H^0$, les entropies standard S^0 et la capacité thermique C_p pour diverses espèces contenant de l'azote et de l'oxygène.

Composé	$\Delta_f H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_p / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
N ₂ (g)	0	192	29.12
N (g)	473	153	
NH ₃ (g)	-46	192	35.06
NH ₃ (l)	264		
NH ₃ (aq)	-80	111	
NO (g)	90	211	29.84
NO ₂ (g)	33	240	37.20
N ₂ O (g)	82	220	38.45
N ₂ O ₄ (g)	9	304	77.28
N ₂ O ₅ (s)	-43	178	
O ₂ (g)	0	205	29.36
O (g)	249	161	
O ₃ (g)	143	239	39.29

3.3 Calcule le changement d'enthalpie de la réaction décrite en **3.1** à 25 °C 1.0pt
et **suggère** comment tu devrais modifier la température pour diminuer le rendement du produit.

3.4 Calcule le changement d'entropie ΔS^0 pour la réaction qui a lieu en **3.1**. 0.5pt

3.5 Détermine la constante d'équilibre de la formation de K_p de NO à 25 °C. 2.0pt



Pour simuler la combustion dans un cylindre, un récipient robuste (500 mL) est rempli de 10% de carburant et de 90% d'air atmosphérique (80% d'azote, 20% d'oxygène) à 25 °C. Il est ensuite fermé hermétiquement et chauffé à 1900 °C. Pendant la combustion, tout le combustible et la moitié de l'oxygène sont consommés. Tu peux supposer que les produits de la combustion occupent le même volume que les réactifs consommés. Plus loin, suppose que la formation d'oxyde d'azote ne commence qu'après la fin de la combustion.

3.6 **Calcule** à la fois le nouveau changement d'enthalpie $\Delta_r H$ et le nouveau K_p dans ces conditions. 3.0pt

3.7 **Calcule** les pressions partielles $p_c()$ de l'azote et de l'oxygène dans le cylindre après la combustion, mais avant la formation d'oxyde d'azote. 2.0pt

3.8 **Calcule** la masse d'oxyde d'azote que l'on peut s'attendre à produire par combustion. **Remarque** : Si tu n'as pas pu déterminer K_p en **3.6**, tu peux utiliser l'approximation $K_p' = 1.0 \times 10^{-3}$. 5.0pt



L'électrochimie du chrome (14.0 points)

Les diagrammes de Latimer sont particulièrement utiles lorsqu'il s'agit de résumer l'électrochimie des éléments. Ci-dessous, tu trouveras le diagramme de Latimer du chrome en solution acide.

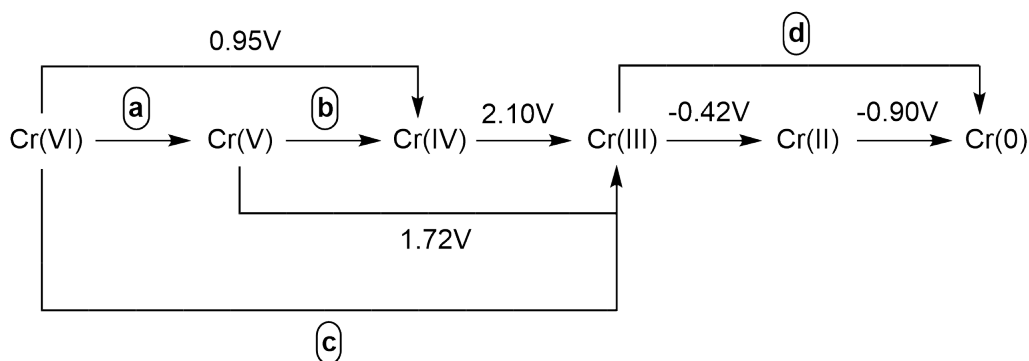


Figure 4.1 : Diagramme de Latimer pour le Cr en solution acide.

4.1 Calcule les potentiels manquants a-d.

2.0pt

4.2 Détermine, pour les potentiels calculés, si les réductions correspondantes sont exergoniques ou endergoniques.

1.0pt

Les mêmes informations que dans un diagramme de Latimer peuvent également être représentées par un diagramme de Frost où $\frac{\Delta G}{F}$ est tracé en fonction du nombre d'oxydation. Les diagrammes de Frost montrent les pics et les vallées dans un "paysage énergétique".

Un diagramme de Frost pour le Cr dans des solutions acides et basiques est donné ci-dessous.

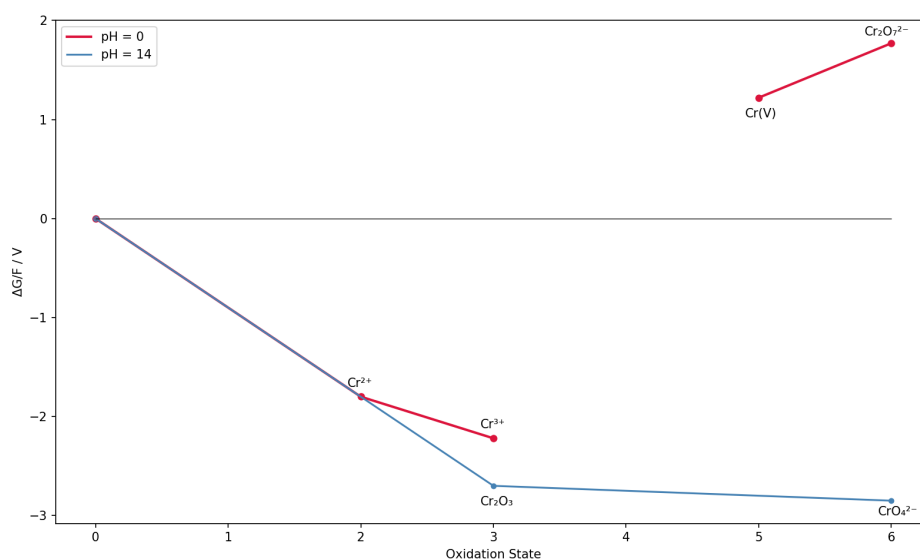
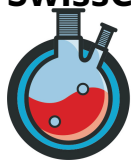


Figure 4.2 : Diagramme de Frost double incomplet du Cr dans des solutions aqueuses basiques et acides.



- 4.3 Dessine** un diagramme de Frost complet Cr en solution acide, **en ajoutant** le point manquant Cr(IV). 1.5pt

Les diagrammes de Frost sont pratiques pour déterminer la stabilité thermodynamique d'un état d'oxydation.

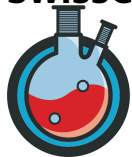
- 4.4 Explique** la stabilité thermodynamique de Cr(II) et Cr(VI) et **détermine** si ces états d'oxydation peuvent être produits à la suite d'une disproportion. 3.0pt

- 4.5 Calcule** le potentiel cellulaire standard de la comproportionation de Cr^{3+} et d'une autre espèce Cr pour former Cr(II). 1.5pt

Cr(VI) est un oxydant fort en solution acide. Cependant, il est remarquablement stable en solution basique. Cela signifie que le potentiel de réduction E_{red} dépend du pH.

- 4.6 Donne** la demi-équation complète pour la réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en Cr^{3+} dans une solution aqueuse acide. 1.0pt

- 4.7 Donne** une équation pour le potentiel de réduction non-standard de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en Cr^{3+} , qui est linéairement dépendant du pH à 25 °C. 4.0pt



La cinétique enzymatique (14.5 points)

Les enzymes constituent une classe importante de biomolécules. Elles catalysent des réactions biologiques qui, autrement, ne pourraient pas se dérouler assez rapidement pour maintenir la vie. Une fois la réaction terminée, une enzyme est à nouveau présente sous la même forme qu'avant la réaction. Une enzyme peut donc catalyser de nombreux tours d'une réaction.

- 5.1 Indique** quel paramètre d'une réaction est modifié par l'enzyme. En quelques mots-clés, **note** quel est le changement. 1.0pt

Dans l'exemple suivant, tu peux voir l'équation d'une réaction catalysée par une enzyme.



dans laquelle E désigne l'enzyme, S le substrat, ES le complexe enzyme-substrat et P le produit. k_i sont les constantes de vitesse de réaction.

- 5.2 Ecris** les lois de vitesse différentielle pour les trois concentrations suivantes : [S], [ES] et [P]. 3.0pt

L'hypothèse de l'état stationnaire suppose que la concentration d'un certain intermédiaire dans une réaction est constante dans le temps, ce qui permet de simplifier les lois de vitesse. La condition d'une concentration (plus ou moins) constante d'un intermédiaire est ce que nous observons généralement dans une réaction enzymatique. Pour les tâches suivantes, considérez que l'enzyme peut être présente sous deux formes différentes, E et ES, et que la concentration totale de l'enzyme $[E]_0$ doit rester constante.

- 5.3 Explique** quel changement tu attends pour [ES], si la concentration du substrat est augmentée. 1.0pt

- 5.4** En appliquant l'hypothèse de l'état d'équilibre pour le complexe enzyme-substrat, **écris** l'expression pour [ES] en te basant sur la loi de vitesse correcte que te as trouvée en **5.2**. E_0 et ES doivent être la seule espèce contenant de l'enzyme dans ton équation finale. 3.0pt

Pour l'étape suivante, considérons que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du complexe enzyme-substrat selon

$$\frac{v}{v_{\max}} = \frac{[ES]}{[E]_0} \quad (2)$$

- 5.5 Réorganise** l'équation que tu as obtenue en **5.4** de manière à obtenir une expression pour v qui ne dépend plus de [ES]. 1.0pt

Le paramètre K_M (constante de Michaelis) correspond à la concentration de substrat qui conduit à une vitesse de réaction semi-maximale.

- 5.6 Développe** une expression simplifiée pour K_M qui ne contient que des constantes de vitesse. Montre ton travail. 2.0pt



5.7 **Simplifie** l'expression de v pour les trois cas suivants :

2.0pt

(i) $[S] \gg K_M$

(ii) $[S] = K_M$

(iii) $[S] \ll K_M$

5.8 Pour les cas (i) et (ii) de la question **5.7** : **Ecris** l'expression de la concentration du complexe enzyme-substrat en fonction de la concentration totale de l'enzyme. 1.5pt



La diversité du nickel (14.0 points)

Le nickel forme une variété de composés de coordination aux caractéristiques différentes. Le nickel métallique a été l'un des premiers métaux à pouvoir être purifié à un degré très élevé (>99,99%) grâce au procédé Mond inventé par Ludwig Mond en 1890. Dans ce procédé, le nickel métallique réagit avec quatre équivalents de monoxyde de carbone pour ne produire qu'un complexe de coordination **C** liquide et volatil (MW : 170.73 g mol⁻¹), qui peut ensuite être distillé. En chauffant, on obtient à nouveau du nickel métallique.

6.1 **Ecris** la réaction directe décrite ci-dessus. **Assigne** un nombre d'oxydation à chaque atome du produit. 2.5pt

6.2 **Explique** la force thermodynamique déterminante de la décomposition du complexe **C** à des températures plus élevées. 1.0pt

Selon la nature et la géométrie des ligands autour du centre métallique, les 5 différentes orbitales d sont réparties en différents niveaux d'énergie, conformément à la théorie du champ cristallin. Les différents fractionnements sont décrits ci-dessous.

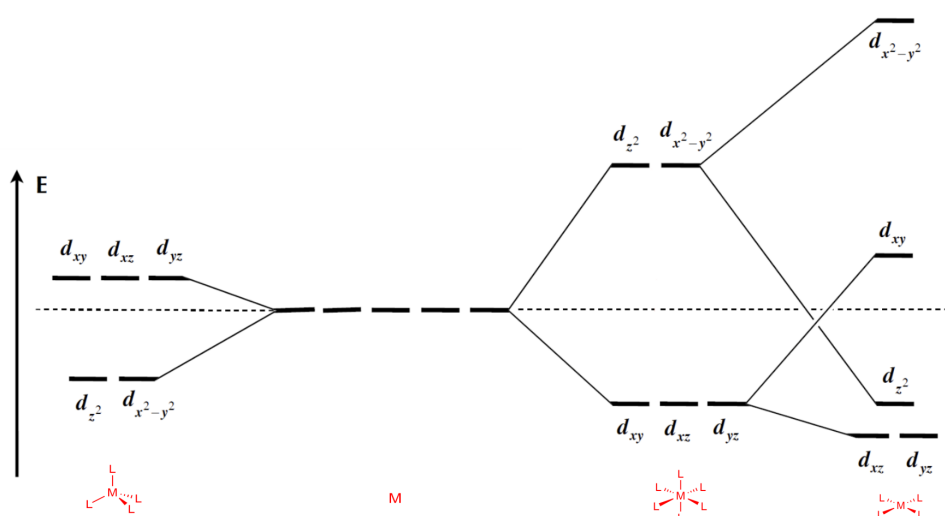
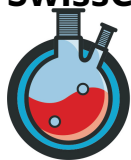


Figure 6.1 : Différents niveaux d'énergie des orbitales d en fonction de la géométrie de coordination.

Certain types de complexes de nickel comme le $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Bn})_2\text{Cl}_2]$ existent sous deux formes **A** et **B**. **A** est diamagnétique et de couleur rouge foncé, alors que **B** est paramagnétique.

6.3 **Détermine** le nombre d'électrons d dans ces complexes. 1.0pt

6.4 **Dessine** les diagrammes orbitaux avec tous les électrons d du centre métallique des composés **A** et **B** sur ta feuille de réponses, en étiquetant toutes les orbitales et en utilisant le même axe énergétique pour les deux composés. 3.0pt



- 6.5** Dessine toutes les structures possibles de **A** ainsi que de **B**. Établis toutes les relations entre les isomères (isomère constitutionnel, énantiomère, diastéréomère...). 3.0pt

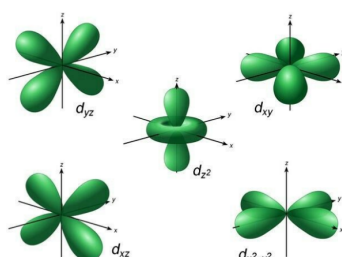
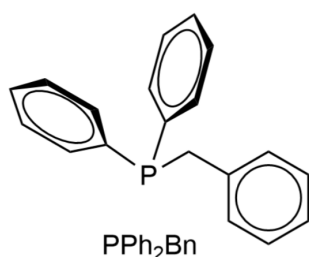
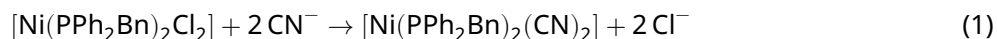


Figure 6.2 : *gauche* : Structure du ligand PPh₂Bn. *droite* : Formes des orbitales d.

- 6.6** Explique si tu penses que la couleur de **B** est plus proche du bleu ou du rouge que celle de **A**. 1.5pt

Dans une réaction d'échange de ligands, les ligands chloro sont remplacés par des ligands cyano comme suit :

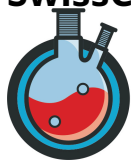


Ce nouveau complexe n'existe que sous la forme d'un complexe à plan carré. Le fractionnement dans le champ cristallin augmente en fonction de la série spectrale des ligands comme suit :



- 6.7** **Donne** une raison pourquoi il n'existe qu'un seul isomère de $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Bn})_2(\text{CN})_2]$ 1.0pt

- 6.8** En jugeant de la couleur de **A**, **fais une supposition** raisonnable au sujet de la couleur de $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{Bn})_2(\text{CN})_2]$. 1.0pt



Biomolécules - Hydrates de carbone et peptides (14.0 points)

Les sucres contiennent du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans un ratio atomique 1 : 2 : 1 (C : H : O). Lorsque Emil Fischer commença ses recherches sur les sucres en 1884, seuls trois sucres avec la formule moléculaire $C_6H_{12}O_6$ étaient connus. Deux d'entre eux, le glucose et le galactose, étaient connus en tant qu'aldohexoses avec la même constitution : $CHO-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH_2OH$.

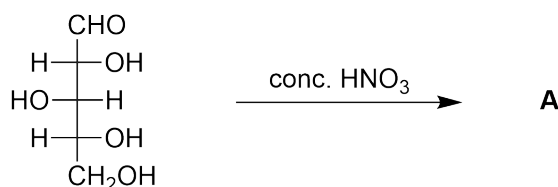
7.1 Calcule combien de stéréoisomères d'aldohexoses existent.

1.0pt

Le groupe aldéhyde et le groupe hydroxy d'un aldose peuvent tous deux être oxydés par l'acide nitrique concentré pour donner un acide carboxylique. L'oxydation du xylose conduit à l'acide xylarique.

7.2 Dessine le produit **A** de la réaction présentée ci-dessous.

1.0pt

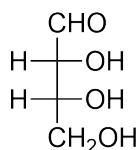


7.3 Explique l'activité optique de l'acide xylarique. Indique comment on appelle un tel composé.

1.5pt

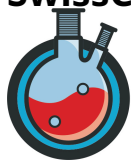
7.4 Ci-dessous, vous pouvez voir la structure du D-érythrose. Copie la structure sur ta feuille de réponses et dessine tous les stéréoisomères. Note la relation (énantiomère, diastéréoisomère) entre chaque combinaison de deux structures.

3.5pt



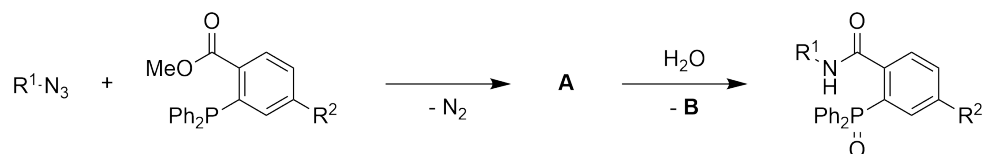
Les peptides sont des polymères composés d'acides aminés. Formellement, un peptide est formé par condensation d'acides aminés sous perte d'eau. Il existe de nombreuses méthodes de ligature pour joindre deux fragments de peptides. Nous allons en examiner quelques-unes dans ce qui suit.

La ligature de Staudinger réunit un azide et un réactif phosphine.



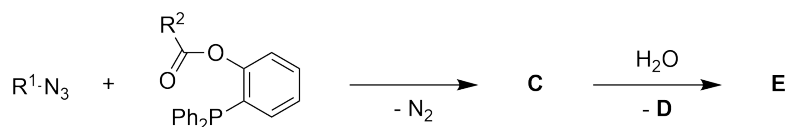
7.5 Dessine l'intermédiaire **A** et le composé **B** pour la ligature de Staudinger.

1.5pt



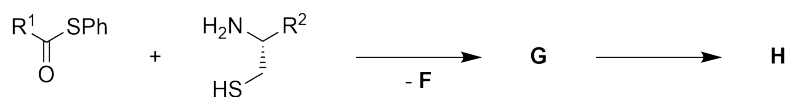
Avec un mécanisme similaire à celui décrit ci-dessus, la ligature de Staudinger sans trace joint deux peptides avec une liaison amide native.

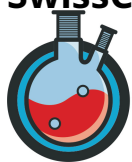
7.6 Dessine l'intermédiaire **C**, le composé **D** et le produit **E** de la ligature de Staudinger sans trace. 3.0pt



Une autre méthode de ligature qui conduit à une liaison amide native est la ligature chimique native, qui nécessite nécessairement une cystéine N-terminale dans un fragment. Cette méthode a été rapportée en 1994 et marque le point de départ du développement de nombreuses réactions telles que les deux ci-dessus.

7.7 Dessine le composé **F**, l'intermédiaire **G** et le produit **H** de la ligature chimique native. 2.5pt





Analyse d'un composé inconnu (15.5 points)

Tu trouves un échantillon inconnu dans ton laboratoire et tu décides d'identifier cette substance. Pour toute la tâche, garde à l'esprit que tu as **UN composé** et qu'il n'y a **AUCUNE charge** présente sur la molécule!

Pour commencer l'analyse, tu dois déterminer la teneur en éléments individuels de ton échantillon. Dans un premier temps, tu détermines la teneur en carbone et en hydrogène à l'aide du dispositif illustré ci-dessous. Un échantillon de masse connue est brûlé dans un tube de verre alimenté en oxygène pur, ce qui donne les substances suivantes après la combustion : dioxyde de carbone, eau, divers oxydes nitreux et oxygène en excès. Les gaz passent ensuite dans deux tubes en U consécutifs.

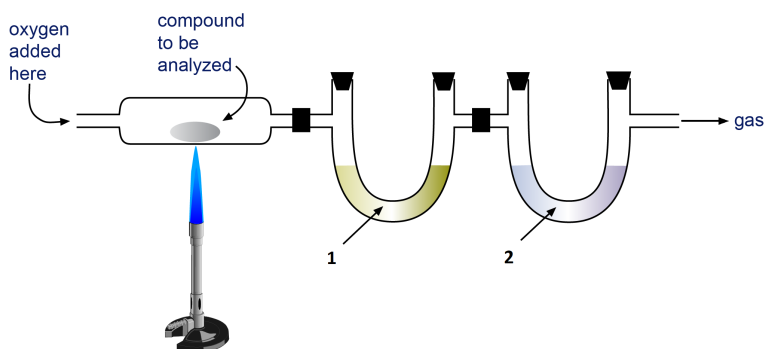


Figure 8.1 : Montage pour l'analyse de la combustion.

- 8.1** L'un des deux tubes en U contient une solution d'hydroxyde de sodium et l'autre du chlorure de calcium sec. **Explique** l'utilisation de chacun des deux tubes et **indique** (si nécessaire) l'ordre correct des tubes. 1.5pt

Dans l'étape suivante, tu détermines la teneur en azote. Tu commences avec un nouvel échantillon pesé et ajoute de l'acide sulfurique concentré, puis tu chauffes l'échantillon. Tout l'azote organique de l'échantillon est converti en ions ammonium. Tu ajoutes de l'hydroxyde de sodium pour abaisser le pH, ce qui convertit les ions ammonium en ammoniac.

- 8.2** Tu as maintenant de l'ammoniac dans une solution aqueuse alcaline, mais tu ne connais pas les quantités exactes d'acide sulfurique ou de solution d'hydroxyde de sodium que tu as utilisées dans ton expérience. **Décris** une procédure permettant de quantifier l'ammoniac. 1.5pt

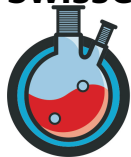
En utilisant la méthode de ton choix et quelques informations supplémentaires, tu pourrais déduire que la formule de somme de ton composé est $C_9H_{11}NO_2$.

- 8.3** **Calcule** le nombre d'équivalents de double liaison. 1.5pt

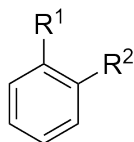
Ton composé montre une forte bande dans le spectre IR (non représenté) à environ 1700 cm^{-1} .

- 8.4** **Note** ce qui provoque cette vibration. 0.5pt

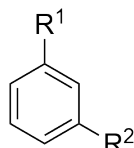
A la fin de cette tâche (page **Q8-3**), tu trouveras le spectre NMR ^1H de ton composé.



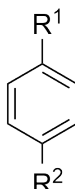
- 8.5 Quel est le schéma de substitution sur le cycle aromatique? **Choisis** l'un des cinq schémas ci-dessous. **Explique** ton choix. 1.5pt



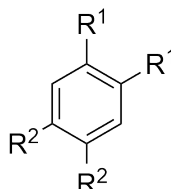
A



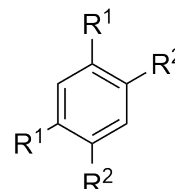
B



C



D



E

- 8.6 En considérant le pic D : Ce signal provient d'un ou plusieurs protons liés à un seul atome. **Donne** l'élément de cet atome. **Commente** la largeur du pic. 1.0pt

- 8.7 En considérant le pic E : **donne** la lettre de l'autre pic auquel ce(s) proton(s) se couple(nt)? **Explique** ta réponse. 1.0pt

- 8.8 Sous laquelle des formes suivantes l'atome d'azote est-il présent? **Choisis** l'une des formes suivantes : amide, amine ou groupe nitro. **Explique** ton choix. 1.5pt

- 8.9 D'après le déplacement chimique du pic C, tu constates que l'atome de carbone portant ce ou ces proton(s) est relié à un hétéroatome. **Explique** quelle influence tu attends sur le déplacement chimique du proton dû à un hétéroatome dans cette position. **Décide** de quel élément est l'hétéroatome. 1.5pt

- 8.10 **Dessine** tous les fragments que tu as pu identifier jusqu'à présent. S'il reste des atomes, liste-les également. 2.0pt

- 8.11 **Dessine** le composé final en te basant sur les fragments que te as listés en 8.10 et en utilisant toutes les informations que te as obtenues en résolvant les tâches 8.3 à 8.9. 1.0pt

- 8.12 **Note** ce qui cause le pic à 7.26 ppm. 0.5pt

- 8.13 **Note** ce qui cause le pic à 0.00 ppm. 0.5pt

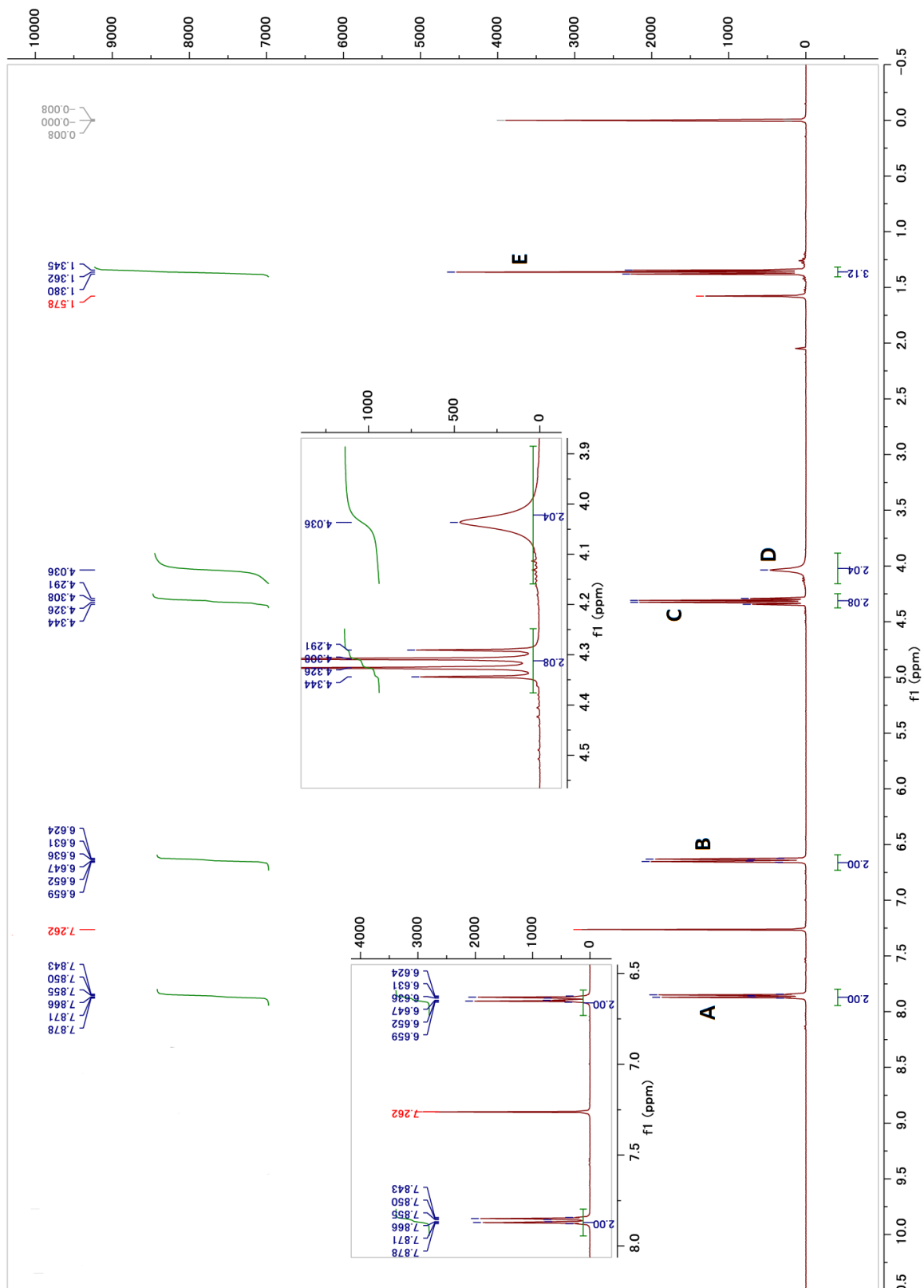
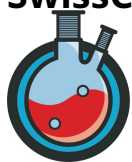


Figure 8.2 : Spectre NMR 400 MHz ^1H en CDCl_3 , l'axe x indique le déplacement chimique δ .

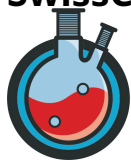
The reaction scheme shows the synthesis of compound 3 from cyclohexanone. The starting material, cyclohexanone, is converted to 2-cyclohexenone (1) via a series of steps. 1 is then converted to cyclohexanone (2) via a series of steps. 2 is then converted to cyclohexanone (3) via a series of steps. The final product, 3, is a cyclohexanone derivative.

9.1 Dessine la structure de tous les produits **A-I** et **G**. **Dessine** le produit principal s'il y en a plusieurs. Tu peux négliger toute la stéréochimie. 8.0pt

1.0pt

9.3 Suggère des réactifs appropriés pour les transformations **1 – 4**, qui donnent les produits désirés. 2.0pt

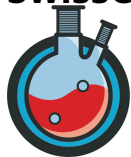
X $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$ **Y**



9.4	Dessine la structure de X et nomme correctement la réaction qui a lieu.	1.5pt
------------	--	-------

La molécule **X** peut être synthétisée très facilement à partir de certains des composés figurant sur le tableau.

9.5	Donne le nom UICPA de l'un de ces composés et propose un chemin pour le convertir en X .	1.5pt
------------	---	-------



Synthèse complète du cidofovir (16.0 points)

Le cidofovir, ou Vistide, est un médicament synthétique aux multiples usages, qui a été synthétisé pour la première fois par Antonín Holý. Non seulement il est appliqué par voie topique pour traiter les verrues, mais il s'est également avéré efficace pour traiter les infections virales chez les personnes atteintes du VIH.

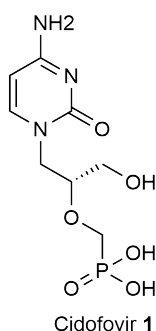


Figure 10.1 : Structure du Cidofovir.

Le précurseur clé de la synthèse est le diol protégé énantiopur **4**. Ce produit est obtenu à partir de *L*-mannitol disponible dans le commerce. La voie de synthèse est présentée ci-dessous.

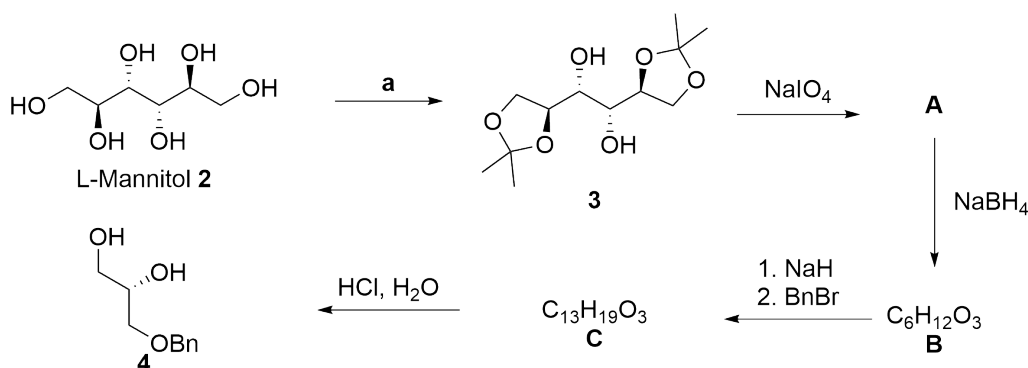
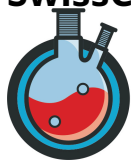


Figure 10.2 : Premières étapes de la synthèse du Cidofovir.

10.1 Dessine toutes les structures **A-C** en donnant toutes les informations stéréochimiques nécessaires. **Note** : Un équivalent de **3** donnera deux équivalents de **A**. 3.0pt

10.2 Propose des conditions pour la transformation en **a**. 1.5pt

10.3 Dessine tous les stéréoisomères du **2** qui pourraient également être utilisés pour obtenir le produit **4**. 2.0pt



10.4 Cite deux raisons pour lesquelles les étapes de **B à C** et de **C à 4** doivent être effectuées dans cet ordre. 2.0pt

Le produit **4** est ensuite utilisé dans d'autres étapes pour synthétiser le Cidofovir.

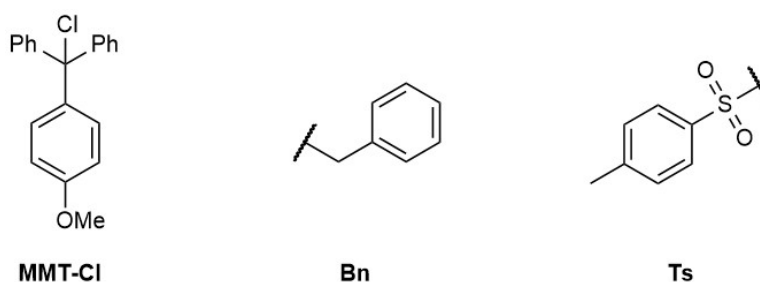


Figure 10.3 : Structure complète de certaines abréviations.

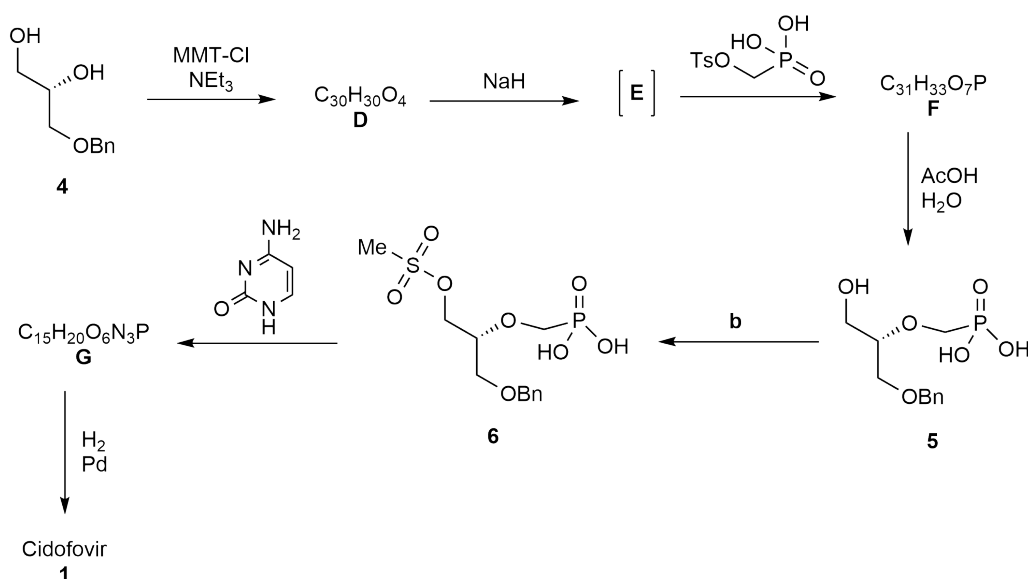


Figure 10.4 : Etapes finales de la synthèse du Cidofovir.

10.5 Dessine les structures des composés **D**, **F**, **G** ainsi que de l'intermédiaire **E** avec la stéréochimie correcte. 4.0pt

10.6 Propose des conditions pour la réaction **b**. 1.5pt

10.7 Donne le nom de la réaction qui se produit entre **G** et **1**. A quoi sert le fragment perdu dans cette réaction? 2.0pt