

**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

SwissChO 2023 - Examen Final Théorique

SOLUTION



Les supraconducteurs à haute température (15.0 points)

Notez que la plupart des points doivent être attribués pour les calculs et non pour leurs résultats numériques. Faites également attention aux erreurs consécutives à des calculs erronés dans les exercices précédents.

1.1 **Determine** les formules chimiques des composés **A-C**. 1.5pt

A : BaSO_4 , **B** : Y_2O_3 , **C** : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

1.5pts total. 0.5pts par composé correct.

1.2 **Calcule** $\alpha - \delta$ en supposant qu'il s'agit d'entiers. 5.0pt

$M_{\text{BaSO}_4} = 233.39 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 225.82 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249.61 \text{ g mol}^{-1}$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$\rightarrow n_{\text{BaSO}_4} = 3.02 \text{ mmol} \rightarrow 3.02 \text{ mmol Ba}$$

$$\rightarrow n_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 0.75 \text{ mmol} \rightarrow 1.51 \text{ mmol Y}$$

$$\rightarrow n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 4.53 \text{ mmol} \rightarrow 4.53 \text{ mmol Cu}$$

$$1 \text{ g} - m_{\text{tot.metal}} = 0.163 \text{ g} \rightarrow 10.20 \text{ mmol O}$$

Selon les n respectifs, on peut déduire que Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3. Pour O, on obtient 6.75. Cependant, sachant que $\epsilon = 0.25$, on arrondit à 7.

$$\alpha = 1, \beta = 2, \gamma = 3, \delta = 7$$

5.0 pts total. 0.5 pts par coefficient correct. 3.0 pts pour les calculs.

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

Il y a 1 Y, 2 Ba, 3 Cu et 7 O par cellule unitaire.

Y est bleu. Ba est rose. Cu est orange. O est jaune.

2.5 pts total. 0.5pts pour la quantité correcte d'atomes par cellule unitaire. 0.5pts pour chaque association correcte.

1.4 **Calcule** la densité du crystal de YBCO en g cm^{-3} , en assumant $\epsilon = 0.25$. 4.0pt

$$V_{\text{cell}} = 3.82 \text{ Å} \cdot 3.89 \text{ Å} \cdot 11.68 \text{ Å} = 173.6 \text{ Å}^3 = 1.736 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

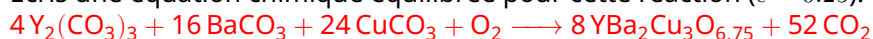
$$M_{\text{cell}} = N_A \cdot (M_Y \cdot \alpha + M_{\text{Ba}} \cdot \beta + M_{\text{Cu}} \cdot \gamma + M_{\text{O}} \cdot (\delta - \epsilon)) = 662.20 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m_{\text{cell}} = M_{\text{cell}} / N_A = 1.10 \times 10^{-21} \text{ g}$$

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{1.10 \times 10^{-21} \text{ g}}{1.736 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} = 6.336 \text{ g cm}^{-3}$$

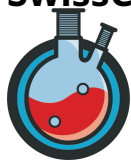
4.0pts total. 1.0pt pour chaque calcul.

1.5 **Ecris** une équation chimique équilibrée pour cette réaction ($\epsilon = 0.25$). 1.0pt



1.0pt total.

SwissChO Final Exam 2023 SOLUTIONS



CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

S1-2

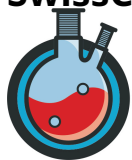
French (French Version)

- 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

Y^{3+} : transparent, Ba^{2+} : transparent, $[\text{Cu}^{2+}(\text{OH}_2)_6]$: bleu

Y^{3+} et Ba^{2+} n'ont pas de couleur parce qu'ils n'ont aucune transition électronique possible

1.0pt total. 0.5pts pour toutes les couleurs et pour toutes les raisons.



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

Les étudiants devront faire des hypothèses tout au long de ce problème. Si elles sont judicieuses, notez-les en conséquence.

- 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

Hypothèse : l'autoprotonation de l'eau peut être négligée à des concentrations si élevées.

A 20 °C le produit de solubilité K_{sp} de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est $5.02 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [\text{Ca}^{2+}] \cdot (2[\text{Ca}^{2+}])^2$.

En résolvant pour $[\text{Ca}^{2+}]$, on obtient que $[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 0.1079 \text{ mol L}^{-1} > 0.01 \text{ mol L}^{-1}$. Ainsi, notre solution d'hydroxide de calcium contient moins de calcium que le maximum possible, et il ne va pas précipiter.

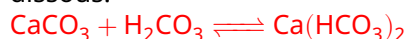
OU

En partant de $[\text{Ca}^{2+}] \cdot (2[\text{Ca}^{2+}])^2$, si on ajoute 0.01 mol L^{-1} , on obtient $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} < 5.02 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$. Ainsi, une telle concentration est possible.

$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log(0.02) = 1.70$, signifiant $\text{pH} = 12.30$.

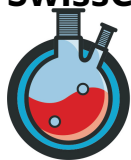
2.5pts total. 2.0pts pour le calcul de solubilité. 0.5pts pour le calcul de pOH et pH.

- 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



A cause de la charge plus faible sur HCO_3^- , les interactions de Coulomb entre cations et anion(s) sont faibles, menant ainsi à un sel plus soluble.

1.0pt total. 0.5pts pour l'équation. 0.5pts pour l'explication.



- 2.3** Calcule la quantité molaire de CO_2 qu'il faudrait théoriquement introduire dans 0,5 litre 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

Hypothèse : La protonation de OH^- est irréversible dans l'eau. CO_3^{2-} est seulement protoné par H_2CO_3 et toute protonation par l'eau peut être négligée.

0.5 L d'une solution à 0.01 mol L^{-1} signifie qu'il y a 0.005 mol de $Ca(OH)_2$ en solution.

$2 OH^- + H_2CO_3 \longrightarrow 2 H_2O + CO_3^{2-}$. Vu qu'il y a 0.01 mol OH^- , et que l'acide carbonique est diprotique, exactement 0.005 mol H_2CO_3 sont nécessaires.

L'équilibre d'hydratation peut être négligé, vu que la protonation de OH^- peut être perçue comme irréversible, signifiant que l'équilibre va forcément se déplacer vers la droite de toute manière.

De plus, il s'agit de la précipitation maximale car l'introduction de tout CO_2 supplémentaire commencerait de nouveau à créer du HCO_3^- .

1.5pts total. 1.0pt pour les calculs. 0.5pts pour le raisonnement correct.

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

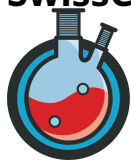
Hypothèse : le carbonate d'hydrogène est un acide tellement faible que sa déprotonation peut être négligée.

La solubilité de CO_2 est 1.7 g L^{-1} , signifiant qu'une solution saturée a une concentration de $\frac{1.7 \text{ g L}^{-1}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0386 \text{ mol L}^{-1}$.

En appliquant la règle d'Erlenmeyer, 1% de cela (dans ce cas $3.86 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) correspond à la concentration de H_2CO_3 .

En appliquant la formule du pH des acides faibles, on obtient que le $pH = \frac{6.46 - \log(3.86 \cdot 10^{-4})}{2} = 4.94$.

1.5pts total. 1.0pt pour le calcul de la concentration. 0.5pts pour le pH correct.



2.5 Calcule le pH de la solution restante

2.5pt

Hypothèse : CO_3^{2-} est seulement protoné par H_2CO_3 et toute protonation par l'eau peut être négligée. Seul du carbonate se forme. Le carbonate d'hydrogène est un acide tellement faible que sa déprotonation peut être négligée.

En supposant que seul CO_3^{2-} est formé, on obtient que $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. On néglige également toute eau éventuellement formée par réaction dans le nouveau volume d'eau.

$n_{\text{CO}_2\text{new}} = n_{\text{CO}_2\text{old}} - n_{\text{Ca(OH)}_2} = 7.73 \text{ mmol} - 5 \text{ mmol} = 2.72 \text{ mmol}$ of CO_2 are now in solution.

En appliquant la règle d'Erlenmeyer, on obtient une solution à $\frac{2.72 \text{ mmol} \cdot 0.01}{0.7 \text{ L}} = 3.90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{CO}_3$.

$\text{pH} = \frac{6.46 - \log(3.90 \cdot 10^{-5})}{2} = 5.43$

2.5pts total. 1.5pts pour la nouvelle concentration de CO_2 . 0.5pts pour la nouvelle concentration de H_2CO_3 . 0.5pts pour le pH de la solution.

2.6 Détermine la masse de tartre précipitée durant la réaction

3.0pt

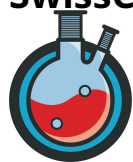
Hypothèse : L'eau n'intervient pas en tant qu'acide/base. Le ΔpK_a entre le carbonate et l'acide carbonique est suffisamment grand pour assister à la formation complète d'hydrogène de carbone. Le tartre n'est pas soluble dans l'eau. $\text{Ca(HCO}_3)_2$ est totalement soluble dans l'eau.

En partant de la solution précédente, on obtient 2.72 mmol CO_2 dans 0.7 L d'eau ainsi que 0.005 mol de tartre précipité. Le CO_2 va maintenant réagir complètement avec le tartre pour former du $\text{Ca(HCO}_3)_2$ soluble.

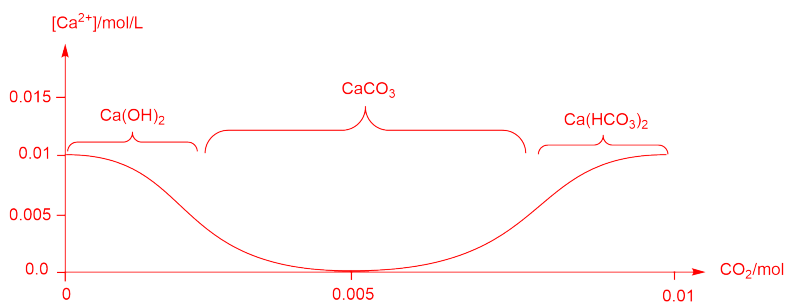
$n_{\text{lime.new}} = n_{\text{lime.old}} - n_{\text{CO}_2\text{remaining}} = 0.005 \text{ mol} - 0.00272 \text{ mol} = 0.00227 \text{ mol}$

$m = n \cdot M = 0.00227 \text{ mol} \cdot 100.09 \text{ g mol}^{-1} = 0.227 \text{ g}$

3.0pts total. 1.5pts pour les calculs du tartre restant. 1.5pts pour la masse correcte du précipité.



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



3.0pts total. 1.5pts pour la courbe. 1.5pts pour les espèces majeures.



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

- 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.



1.0pt total. 0.5pts pour la stoechiométrie correcte. 0.5pts pour la structure de Lewis (radical sur le O aussi accepté).

- 3.2** Explique pourquoi il est plus probable de dimériser le NO_2 que le NO . 0.5pt
 N_2O_4 est stabilisé par résonance alors que ça ne serait pas le cas pour N_2O_2 .

0.5pts total.

- 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.

$2H_{\text{NO}} - (H_{\text{O}_2} + H_{\text{N}_2}) = 2 \cdot 90 \text{ kJ mol}^{-1} - (0 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1}) = 180 \text{ kJ mol}^{-1}$.
Puisqu'il s'agit d'une réaction endothermique, on peut utiliser le principe de Le Châtelier et augmenter la température, déplaçant l'équilibre du côté des produits.

1.0pt total. 0.5pts pour le changement d'enthalpie. 0.5pts pour le raisonnement correct.

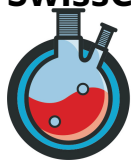
- 3.4** Calcule le changement d'entropie ΔS^0 pour la réaction qui a lieu en 3.1. 0.5pt
 $2 \cdot S_{\text{NO}} - (S_{\text{O}_2} + S_{\text{N}_2}) = 2 \cdot 211 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - (192 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

0.5pts total.

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

$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 172.55 \text{ kJ mol}^{-1}$ at $T = 298.15 \text{ K}$.
 $\Delta G = -RT \ln(K_p)$, ainsi $K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = 5.88 \cdot 10^{-31}$.

2.0pts total. 1.0pt pour ΔG . 1.0pt pour K_p .



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

La règle de Kirchhoff affirme que $\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_2} + \Delta C_p \cdot \Delta T$, si C_p est indépendant de T .

$$\Delta C_p = 2C_p(\text{NO}) - (C_p(\text{O}_2) + C_p(\text{N}_2)) = 1.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

$$\text{Ainsi : } \Delta H_{2173} = \Delta H_{298} + \Delta C_p \cdot \Delta T = 180 \text{ kJ mol}^{-1} + 1.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1875 \text{ K} = 182.25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{2173} = \Delta H_{2173} - T \cdot \Delta S = 127.92 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

$$K_p(2173) = 8.41 \cdot 10^{-4}.$$

3.0pts total. 2.0pts pour ΔH_{2173} . 1.0pt pour ΔG et K .

- 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

A l'origine, le contenant était rempli de 450 mL d'air atmosphérique. $V_0(\text{N}_2) = 0.8 \cdot 450 \text{ mL} = 360 \text{ mL}$, $V_0(\text{O}_2) = 0.2 \cdot 450 \text{ mL} = 90 \text{ mL}$.

$$\text{En appliquant } n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \times 10^5 \text{ Pa} V_{\text{gas}}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298.15 \text{ K}}$$

$$\rightarrow n_{\text{N}_2} = 0.0145 \text{ mol}$$

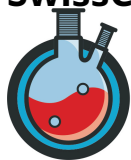
$$\rightarrow n_{\text{O}_2} = 0.0036 \text{ mol}$$

En appliquant $p = \frac{nRT}{V} = \frac{n \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 2137.15 \text{ K}}{0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$. **Remarque** que le volume égale maintenant 500 mL, parce que le liquide s'est également transformé en gaz. De plus, la moitié de l'oxygène a été consommé par la combustion.

$$\rightarrow p_c(\text{N}_2) = 5.2481 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\rightarrow p_c(\text{O}_2) = 6.560 \times 10^4 \text{ Pa}$$

2.0pts total. 0.5pts pour chaque calcul. 0.5pts pour chaque résultat correct.



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

on sait que $K_p = \frac{p(\text{NO})^2}{p(\text{N}_2)p(\text{O}_2)} = 8.41 \times 10^{-4}$.

Et puisque $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$, il s'ensuit que :

$K_p = \frac{(2x)^2}{(p_c(\text{N}_2)-x)(p_c(\text{O}_2)-x)}$, où x est la quantité d'oxygène (ou d'azote) consommée.

Une transformation algébrique donne :

$$(4 - K)x^2 + xK(p_c(\text{O}_2) + p_c(\text{N}_2)) - Kp_c(\text{N}_2)p_c(\text{O}_2) = 0$$

Avec $a = (4 - K)$, $b = K(p_c(\text{O}_2) + p_c(\text{N}_2))$ and $c = -Kp_c(\text{N}_2)p_c(\text{O}_2)$, puis

$$x = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = 2629.28 \text{ Pa}$$

$p(\text{NO}) = 2x = 5258.56 \text{ Pa}$

En appliquant la loi des gaz parfaits, on obtient

$n_{\text{NO}} = 1.455 \times 10^{-4} \text{ mol}$, ce qui correspond à 4.37 mg.

SI K'_p ETAIT UTILISE

$x = 2861.16 \text{ Pa}$ et $n_{\text{NO}} = 1.584 \text{ mol}$ et $m_{\text{NO}} = 4.75 \text{ mg}$

5.0pts total. 1.0pt pour l'expression de K with x . 1.0pt pour l'équation quadratique. 1.5pts pour résoudre l'équation quadratique. 1.0pt pour le n_{NO} correct. 0.5pts pour la masse correcte.



L'électrochimie du chrome (14.0 points)

- 4.1** Calcule les potentiels manquants a-d. 2.0pt

$a = 0.56 \text{ V}$, $b = 1.34 \text{ V}$, $c = 1.33 \text{ V}$, $d = -0.74 \text{ V}$

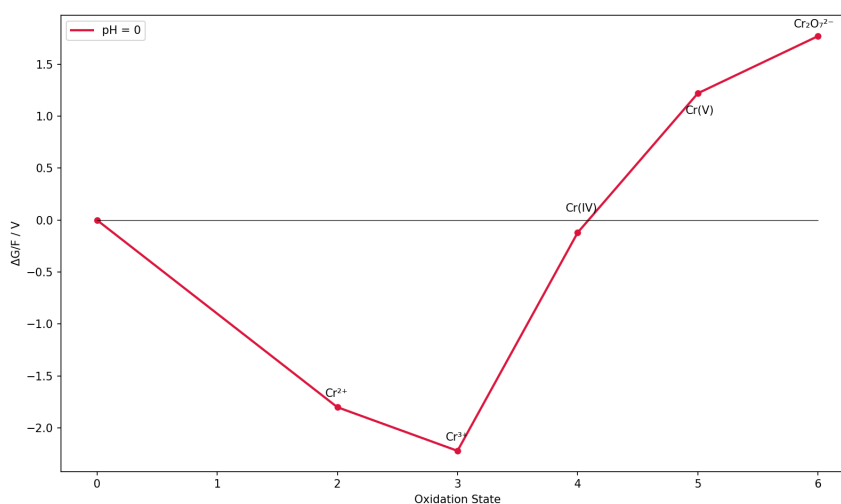
2.0pts total. 0.5pts pour chaque valeur correcte.

- 4.2** Détermine, pour les potentiels calculés, si les réductions correspondantes sont exergoniques ou endergoniques. 1.0pt

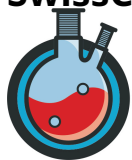
Tous les potentiels positifs sont exergoniques et vice versa, ce qui signifie qu'ils sont tous exergoniques - à l'exception de d.

1.0pt total.

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



1.5pts total. 1.0pt pour le point correct sur le diagramme. 0.5pt pour nommer correctement les axes et les points.



- 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

En solution acide :

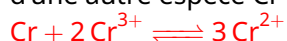
Aucun des deux états d'oxydation n'est stable, car le point le plus bas est Cr^{3+} .
Cr(II) ne peut pas être produit par disproportionnement (ou dismutation).
Cr(VI) est produit en disproportion de Cr(V).

En solution basique :

Cr(VI) est thermodynamiquement stable. Il ne peut être produit dans une réaction de disproportionnement.

3.0pts total. 0.5pts pour chaque évaluation de stabilité. 0.5pts pour chaque évaluation correcte de la possibilité/impossibilité d'être produit en disproportionnement.

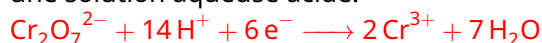
- 4.5** Calcule le potentiel cellulaire standard de la comproportionation de Cr^{3+} et d'une autre espèce Cr pour former Cr(II). 1.5pt



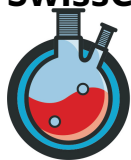
$$\Delta E_{\text{cell}} = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} = -0.42 \text{ V} - -0.9 \text{ V} = 0.48 \text{ V}.$$

1.5pts total. 0.5pts pour l'équation chimique correcte. 1.0pt pour le potentiel cellulaire correct.

- 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



1.0pt total.



- 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

L'équation de Nernst est utilisée ici.

A 25 °C, l'équation de Nernst peut être écrite avec un logarithme décimal comme suit :

$$E = E^0 - \frac{0.059 \text{ V}}{n} \cdot \log(Q) = 1.33 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{6} \cdot \log\left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}\right)$$

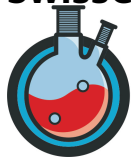
Avec $[\text{H}^+]^{14} = 10^{-14\text{pH}}$, ce qui donne $\log(Q) = \log\left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot 10^{-14\text{pH}}}\right) =$

$\log\left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}\right) + \log(10^{14\text{pH}})$

Ce qui donne

$$E = 1.33 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{6} \left(\log\left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}\right) + 14\text{pH} \right)$$

4.0pts total. 1.0pt pour l'équation de Nernst de la demi-équation. 1.0pt pour la substitution de $[\text{H}^+]^{14}$. 1.0pt pour "séparer" le log en deux. 1.0pt pour la formule finale.



La cinétique enzymatique (14.5 points)

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

L'énergie d'activation est réduite.

(0.5 pt pour énergie d'activation, 0.5 pt pour réduite)

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

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[E][S] + k_{-1}[ES]$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$$

1.0pt pour chaque

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

[ES] augmente pour une [S] plus élevée (déplace l'équilibre du côté de [ES])

- 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

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

$$k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$k_1([E]_0 + [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$k_1[E]_0[S] = (k_{-1} + k_2 + k_1[S])[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} = \frac{[E]_0[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

(0.5pt pour l'emploi correct de l'état stationnaire, 0.5pts for $[E]_0 = [E] + [ES]$, 1.0pt pour le réarrangement correct 0.5pt pour la simplification correcte à la fin)

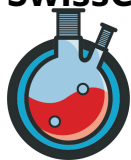
- 5.5** Réorganise l'équation que tu as obtenue en 5.4 de manière à obtenir une expression pour v qui ne dépend plus de [ES]. 1.0pt

$$\frac{v}{v_{\max}} = \frac{[ES]}{[E]_0} = \frac{[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]}$$

(0.5pt pour l'insertion correcte dans l'équation, 0.5pt pour le réarrangement correct)

SwissChO Final Exam 2023 SOLUTIONS



**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**
CHEMIE-OLYMPIADE
OLIMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

S5-2

French (French Version)

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

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_1} + [S]}$$

$$\frac{v_{\max}}{2} = \frac{v_{\max}K_M}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_1} + K_M}$$

$$\frac{k_{-1}+k_2}{k_1} + K_M = 2K_M$$

$$K_M = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1}$$

(0.5pt pour l'insertion correcte dans l'équation, 1.0pt pour le réarrangement correct)

- 5.7** Simplifie l'expression de v pour les trois cas suivants : 2.0pt

(i) $[S] \gg K_M$
 (ii) $[S] = K_M$
 (iii) $[S] \ll K_M$

$$(i) v = \frac{[S]v_{\max}}{K_M + [S]} \approx \frac{[S]v_{\max}}{[S]} = v_{\max}$$

$$(ii) v = \frac{[S]v_{\max}}{K_M + [S]} = \frac{[S]v_{\max}}{2[S]} = \frac{v_{\max}}{2}$$

$$(iii) v = \frac{[S]v_{\max}}{K_M + [S]} \approx \frac{[S]v_{\max}}{K_M}$$

0.5pt pour l'insertion correcte de K_M dans l'équation pour v , 0.5pt pour chaque résultat de (i) - (iii)

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

$$(i) [ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]} \approx [E]_0$$

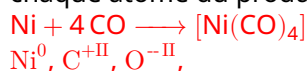
$$(ii) [ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]} = \frac{[E]_0[S]}{2[S]} = \frac{[E]_0}{2}$$

0.5pt pour l'emploi de l'équation correcte, 0.5pt pour chaque résultat (i) - (ii)



La diversité du nickel (14.0 points)

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



2.5pts total. 1.0pt pour chaque équation. 0.5pts pour chaque état d'oxydation.

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

L'entropie est la force motrice. Lorsque T augmente, le terme de l'entropie dans $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ augmente, poussant le système à favoriser plus de particules.

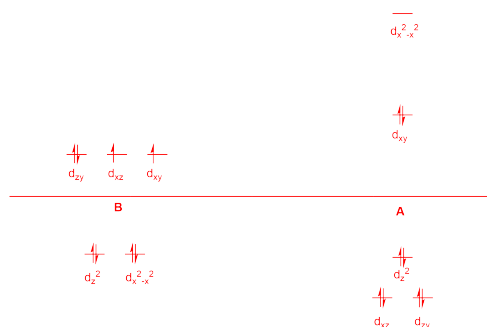
1.0pt total.

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

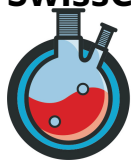
Puisque les deux sont des complexes de type $\text{Ni}^{+\text{II}}$, ils ont un système d^8 .

1.0pt total.

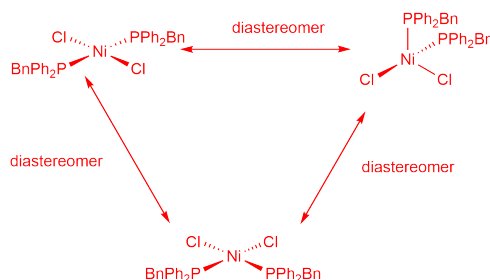
- 6.4 Dessine les diagrammes orbitaux avec tous les électrons d du centre métallique des composés A et B sur ta feuille de réponses, en étiquetant toutes les orbitales et en utilisant le même axe énergétique pour les deux composés. 3.0pt



3.0pts total. 1.5pts pour l'association correcte des composés. 1.0pt pour le positionnement correct des électrons et des niveaux d'orbitales. 0.5pts pour des différences de niveau d'énergie qualitativement correctes.



- 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



3.0pts total. 0.5pts pour chaque structure correcte. 0.5pts pour chaque relation correcte.

- 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

La couleur de **B** est plus proche du bleu car la transition en un complexe tétraédrique nécessite moins d'énergie comparé à un complexe à plan carré. Ce qui résulte dans l'absorption de lumière rouge, donnant une coloration bleue.

1.5pts total. 0.5pts pour la couleur correcte. 1.0pt pour un raisonnement correct.

- 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

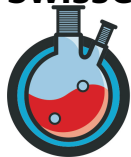
Les ligands à fort clivage favorisent les complexes à plan carré. Lorsque Cl^- était faible et PPh_2Bn était relativement fort strong, on se trouvait à la limite, donc les deux formes existaient. Maintenant que CN^- est très fort et PPh_2Bn est toujours relativement fors, il s'agit d'un clivage fort donc à plan carré.

1.0pt total.

- 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

A est rouge, ce qui signifie qu'il absorbe les photons "verts". En augmentant la division du champ, des photons encore plus énergétiques seront nécessaires pour les transitions électroniques. Ceux-ci tombent hors du spectre visible, rendant le nouveau complexe incolore (absorbant dans les UV) ou ils absorbent juste dans le spectre bleu, rendant le nouveau complexe orange.

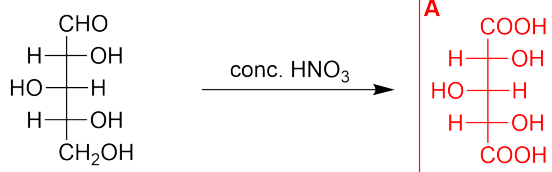
1.0pt total.



Biomolécules - Hydrates de carbone et peptides (14.0 points)

- 7.1 Calcule combien de stéréoisomères d'aldohexoses existent. 1.0pt
4 stéréocentres $\rightarrow 2^4 = 16$ stéréoisomères

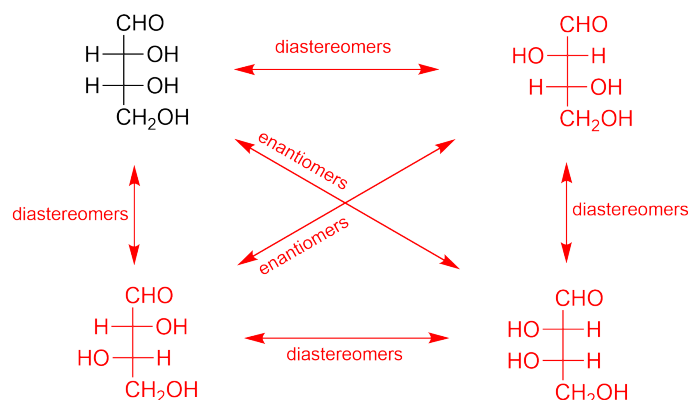
- 7.2 Dessine le produit A de la réaction présentée ci-dessous. 1.0pt



- 7.3 Explique l'activité optique de l'acide xylarique. Indique comment on appelle un tel composé. 1.5pt
Le composé possède un plan de réflexion interne et est donc symétrique. Une structure symétrique est optiquement inactive.
On dit d'un tel composé qu'il est méso.
(1,0pt pour l'explication correcte, 0,5pts pour le terme correct)



- 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



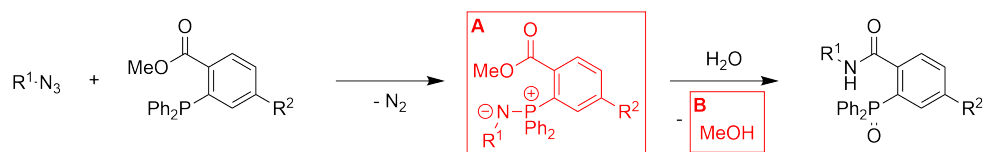
(1.5pts total pour les stéréoisomères :

0.5pts isomère correct (pas de point pour avoir copié le premier de la consigne),
-0.5pts par isomère supplémentaire erroné, pas moins de 0 pts pour les isomères ;

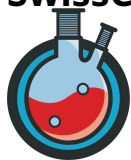
2.0pts total pour les relations :

0.5pts par relation correcte (jusqu'à un maximum de 2.0pts), -0.5pts par relation faussement assignée, pas de déduction pour les isomères faux qui ont déjà reçu une pénalité, pas en dessous de 0pts pour les relations)

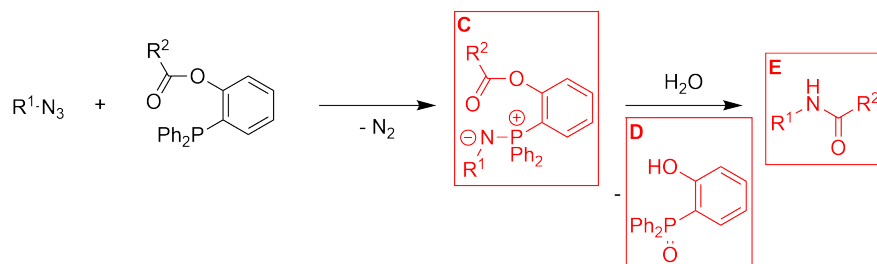
- 7.5** Dessine l'intermédiaire A et le composé B pour la ligature de Staudinger. 1.5pt



(1.0pt pour A, 0.5pts pour B)

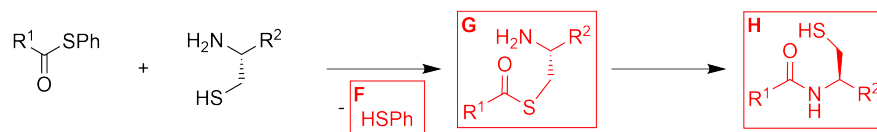


- 7.6** Dessine l'intermédiaire C, le composé D et le produit E de la ligature de Staudinger sans trace. 3.0pt



1.0pt pour chaque C, D, E

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



(0.5pts pour F, 1.0pt pour G, 1.0pt pour H)



Analyse d'un composé inconnu (15.5 points)

- 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

NaOH solution : absorbe le dioxyde de carbone

CaCl₂ : absorbe de l'eau

1 est CaCl₂, 2 est NaOH, puisque le second tube contient une solution aqueuse, l'eau ne peut plus être déterminée par la suite.

(0.5pts pour l'utilisation de chaque tube, 0.5pts pour l'explication de l'ordre)

- 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

Distiller l'ammoniac dans une solution acide de concentration connue. Titrer l'acide restant avec une base.

(OU)

Distiller l'ammoniac dans l'eau. Titrer l'ammoniac avec un acide.

(OU)

autre solution individuelle?

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

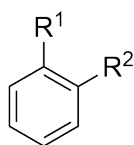
9 C, 11 H, 1 N

$$DBE = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} = 9 - \frac{11}{2} + \frac{1}{2} = 4$$

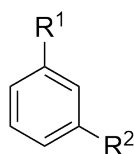
- 8.4** Note ce qui provoque cette vibration. 0.5pt

C=O vibration d'élongation

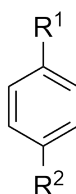
- 8.5** Quel est le schéma de substitution sur le cycle aromatique? Choisis l'un des cinq schémas ci-dessous. Explique ton choix. 1.5pt



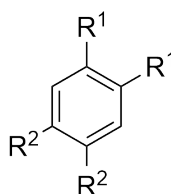
A



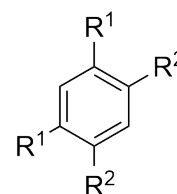
B



C



D



E

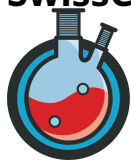
C (ou para).

- signal provenant de quatre protons

- chaque proton se couple à un autre proton (OU) deux doublets -> la structure doit être symétrique.

(0.5pts pour le choix correct, 1.0pt pour l'explication correcte)

SwissChO Final Exam 2023 SOLUTIONS



**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**
CHEMIE-OLYMPIADE
OLIMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

S8-2

French (French Version)

- 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

Azote

Le pic est élargi car les protons sont échangeables.

(0,5pts pour le choix correct de l'atome, 0,5pts pour l'explication correcte)

- 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

E se couple à C.

E est un triplet et se couple donc à 2 protons. C est un quartet et se couple donc à 3 protons.

(0,5 point pour le choix correct du pic, 0,5 point pour l'explication correcte).

- 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

Amine. Nous avons identifié auparavant que le signal D provient de deux protons sur un atome d'azote, nous pouvons donc exclure un groupe nitro. Le décalage (<5 ppm) nous indique qu'il s'agit d'une amine.

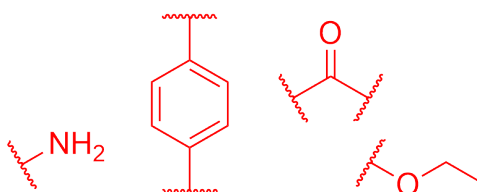
(0.5pts pour le groupe fonctionnel correct, 1.0pt pour l'explication correcte)

- 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

Un hétéroatome à côté du carbone portant les protons augmentera le déplacement chimique de ces protons. L'hétéroatome est l'oxygène.

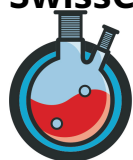
(1,0pt pour l'explication correcte, 0,5pts pour le choix correct de l'hétéroatome)

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



Si l'amine est déjà reliée au cycle benzénique -> aussi bien
(0,5pts par fragment)

SwissChO Final Exam 2023 SOLUTIONS

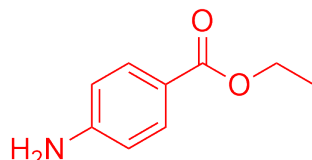


CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

S8-3

French (French Version)

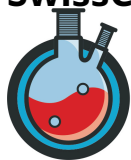
- 8.11** Dessine le composé final en te basant sur les fragments que te as listés en 8.10 et en utilisant toutes les informations que te as obtenues en résolvant les tâches 8.3 à 8.9. 1.0pt



Comme on peut le constater à partir de 8.6 et 8.8, l'azote doit être relié à un carbone et ne doit pas être un amide → l'azote doit être lié à un cycle aromatique. Il n'y a qu'une seule façon de relier les fragments restants. (PAS d'explication nécessaire pour obtenir tous les points)

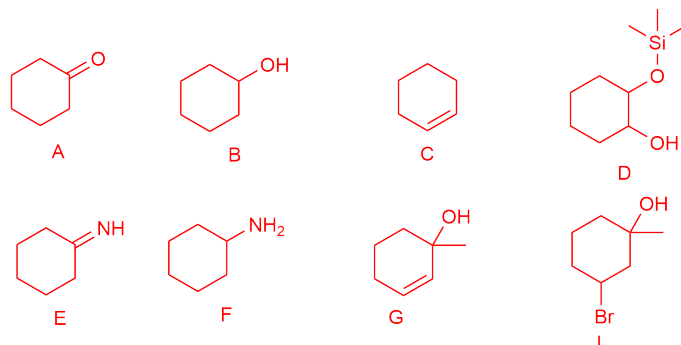
- 8.12** Note ce qui cause le pic à 7.26 ppm. 0.5pt
CHCl₃
(OR)
remaining undeuterated solvent

- 8.13** Note ce qui cause le pic à 0.00 ppm. 0.5pt
TMS
(OU)
référence



Jouer avec un cyclohexenone (14.0 points)

- 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



8.0pts total. 1.0pts pour chaque structure correcte.

- 9.2** Dessine la structure de H et de son tautomère H*. 1.0pt



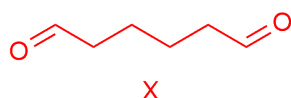
1.0pt total. 0.5pts pour chaque structure.

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

1) H_2SO_4
2) H_2O
3) H^+ (cat.)
4) 1. O_3 , (DCM, -78°C) 2. H_2O_2

2.0pts total. 0.5pts pour chaque condition de réaction correcte.

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



Condensation d'un aldol.

1.5pts total. 1.0pt pour la structure correcte. 0.5pts pour le nom de la réaction.



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

Il existe trois solutions possibles à ce problème.

1) LiAlH_4 or NaBH_4 ou un quelconque agent réducteur 2) PCC, oxidation de Swern, ou toute autre oxidation visant sélectivement l'aldéhyde
Pas de points si l'oxydation est faite trop fortement., par exemple par KMnO_4 .

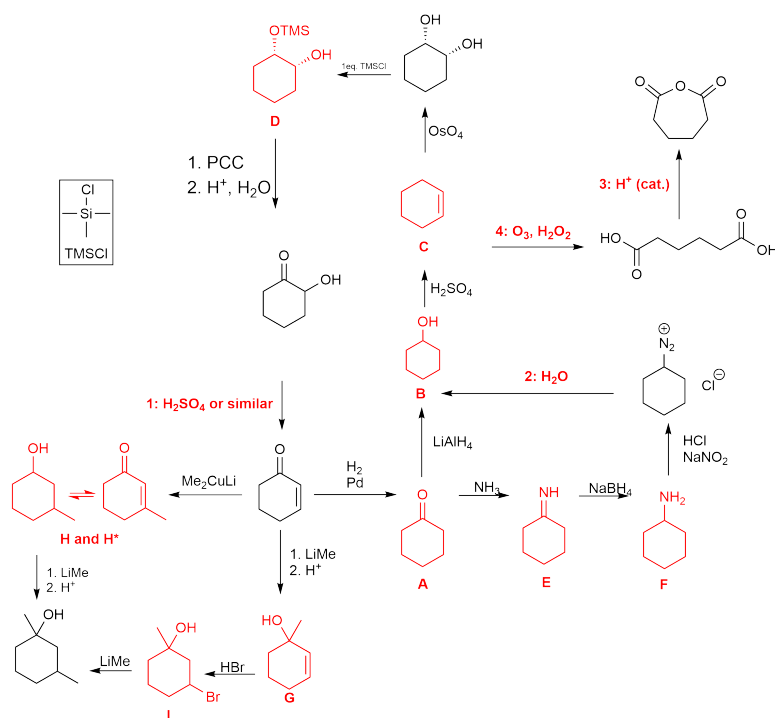
b) Cyclohexène

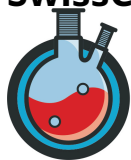
1) O_3 (DCM, -78°C) 2) Me_2S

c) Cyclohexane-1,2-diol

1) NaIO_4

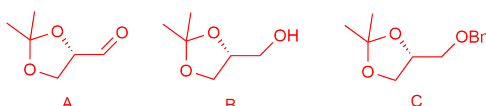
1.5pts total. 0.5pts pour le nom. 1.0pt pour les conditions de réaction. Pas de point supplémentaire si plusieurs voies sont suggérées.





Synthèse complète du cidofovir (16.0 points)

- 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

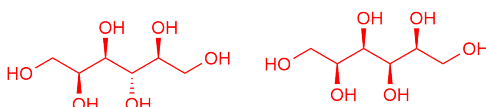


3.0pts total. 1.0pt pour chaque structure correcte.

- 10.2** Propose des conditions pour la transformation en a. 1.5pt
Acétone, H^+

1.5pts total. -0.5pts si une base est suggérée au lieu de l'acide, puisque ça ne formera qu'un hémicétal.

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

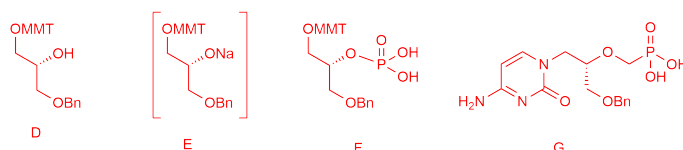


2.0pts total.

- 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

1) Une benzylation non sélective de l'alcool.
2) Cela donnerait un mélange racémique.
2.0pts au total.

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



4.0pts total. 1.0pt pour chaque structure correcte.

SwissChO Final Exam 2023 SOLUTIONS



CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH
CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

S10-2

French (French Version)

- 10.6** Propose des conditions pour la réaction b. 1.5pt
MsCl ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) + base faible (NEt_3 ou pyridine)

1.5pts total. 1.0pt pour le MsCl. 0.5pts pour la base.

- 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
Hydrogénation (déprotection).
Le Bn était un groupe protecteur.

2.0pts total. 1.0pt pour le nom de la réaction (0.5 seulement si "déprotection"). 1.0pt pour l'idée correcte.