LE CONCOURS CANADIEN DE CHIMIE 2007

Pour les étudiants d'écoles secondaires et de CÉGEPs
(auparavant appelé Examen National de Chimie pour les Écoles Secondaires)

PARTIE C: OLYMPIADE CANADIENNE DE CHIMIE
Examen de sélection pour la Finale Nationale 2007

Questions à développement (90 minutes)

Cette section comprend cinq (5) questions. Les étudiant(e)s doivent répondre à **toutes** les questions en 1,5 heures. Toutefois, il est admis que les connaissances théoriques des étudiant(e)s peuvent varier. De ce fait, ceux et celles qui auront manqué certaines parties de cet examen ne seront pas automatiquement éliminé(e)s des compétitions ultérieures.

Vous devez répondre dans les espaces qui suivent chaque question. Toutes les pages de l'examen, y compris la présente page couverture, ainsi qu'une photocopie de la Partie A de l'examen, doivent être promptement acheminées à votre coordonnateur régional de l'Olympiade Canadienne de Chimie.

— IMPORTANT, LISEZ S.V.P. —

1. ASSUREZ–VOUS D'AVOIR FOURNI TOUTE L'INFORMATION REQUISE AU BAS DE CETTE PAGE AVANT DE COMMENCER LA PARTIE C DE CET EXAMEN.
2. LES ÉTUDIANT(E)S DOIVENT RÉPONDRE À TOUTES LES QUESTIONS DE LA **PARTIE A** ET DE LA **PARTIE C**. LA QUALITÉ DU TRAVAIL EFFECTUÉ SUR UN NOMBRE LIMITÉ DE QUESTIONS PEUT ÊTRE SUFFISANTE POUR QUE L'ÉTUDIANT(E) SOIT INVITÉ(E) À PARTICIPER AUX AUTRES NIVEAUX DU PROCESSUS DE SÉLECTION.
3. DANS LES QUESTIONS NÉCESSITANT DES CALCULS NUMÉRIQUES, ASSUREZ–VOUS DE BIEN MONTRER VOTRE RAISONNEMENT ET VOS CALCULS.
4. SEULES DES CALCULATRICES NON–PROGRAMMABLES PEUVENT ÊTRE UTILISÉES PENDANT CET EXAMEN.
5. VEUILLEZ NOTER QU'UN TABLEAU PÉRIODIQUE ET UNE LISTE DE QUELQUES CONSTANTES PHYSIQUES POUVANT ÊTRE UTILES, APPARAISSENT SUR LA FEUILLE DE DONNÉES QUI ACCOMPAGNE CE QUESTIONNAIRE.

PARTIE A ( )
bonnes réponses

25 x 1,6 = .../040

PARTIE C

1. ...../012
2. ...../012
3. ...../012
4. ...../012
5. ...../012

TOTAL ...../100

Nom : _____ École : _____
(NOM DE FAMILLE, Prénom; Lettres moulées)

Ville : _____ Province : _____

Date de naissance : _____ Courriel : _____

Téléphone (résidence): ( ) – _____ Années dans une école secondaire canadienne : _____

Nombre de cours de chimie dans un CÉGEP québécois : _____

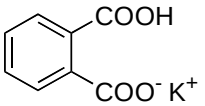
Masculin ☐ Citoyen canadien ☐ Immigrant reçu ☐ Visa étudiant ☐

Féminin ☐ Passeport valide jusqu'en novembre 2007 ☐

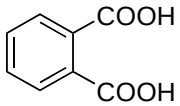
Nationalité du Passeport _____

CHIMIE ANALYTIQUE

1a. Les acides et bases utilisés dans des titrages acido-basiques (ex.: acide chlorhydrique et hydroxyde de sodium) doivent d'abord être étalonés, c'est-à-dire que leur concentration exacte doit être déterminée avant le titrage. Ceci est effectué par le titrage d'un *étalon primaire* tel que le l'hydrogénophthalate de potassium ($KHC_8H_4O_4$ ou KHP, structure ci-dessous). Les étalons primaires sont des solides faciles à sécher, très purs, chimiquement et physiquement stables, et possédant une masse moléculaire relativement élevée. Le KHP en particulier est fréquemment utilisé pour étalonner l'hydroxyde de sodium. Le KHP est d'abord séché au four à 110˚C pendant deux heures pour éliminer toute humidité absorbée, et est ensuite refroidi dans un dessicateur avant usage.



hydrogénophthalate de potassium (KHP)



acide phthalique

(i) Calculez la masse molaire du KHP à partir de sa formule moléculaire.

1 point

(ii) Quelle masse de KHP devra-t-on dissoudre dans 100,0 mL d'eau pour obtenir une solution à 0,100 mol·L^{-1} en KHP?

1 point

(iii) Donnez l'équation ionique nette et balancée pour la réaction de titrage entre le KHP et l'hydroxyde de sodium. Utilisez HP^- pour représenter l'anion hydrogénophthalate et P^{2-} pour le dianion phthalate.

1 point

(iv) Lequel des énoncés suivants indique la meilleure raison pour utiliser le KHP comme étalon primaire plutôt que l'acide phthalique, un acide diprotique apparenté? Encerclez votre réponse.

1 point

(1) L'acide phthalique est hydroscopique et forme un anhydride au séchage.
(2) Il est difficile de calculer un équivalent molaire d'un acide diprotique.
(3) L'acide phthalique est un acide faible.
(4) L'acide phthalique a une masse molaire moins élevée.

(v) Une solution d'hydroxyde de sodium est étalonnée en transférant précisément 25,00 mL d'une solution à 0,1006 mol·L^{-1} en KHP dans un erlenmeyer, puis en y ajoutant 3 gouttes de l'indicateur phénolphthaléine. Le tout est titré avec la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'au point de virage de l'indicateur, charactérisé par une faible teinte rose persistante. Calculez la concentration molaire de la solution de NaOH sachant qu'il faut 24,05 mL de cette solution pour atteindre le point de virage.

2 points

1b. La solution d'hydroxyde de sodium étalonnée précedemment (question **1a.** (v)) est ensuite utilisée pour la déterminer la concentration d'une solution d'acide phosphorique de concentration inconnue. Un échantillion de 10,00 mL de l'acide est transféré dans un erlenmeyer puis trois gouttes de l'indicateur phénolphthaléine y sont ajoutés. Le tout est titré avec la solution étalonnée d'hydroxyde de sodium.

(i) Les constantes de dissociation pour les trois protons de l'acide phosphorique sont indiqués ci-dessous:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = 1{,}1 \times 10^{-2}$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 7{,}5 \times 10^{-8}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = 4{,}8 \times 10^{-13}$$

À partir ce ces informations, donnez l'équation moléculaire balancée pour la réaction de titrage entre l'acide phosphorique et l'hydroxyde de sodium telle qu'elle sera observée au point de virage. (Note: l'indicateur phénolphthaléine change de couleur entre un pH de 8,2 et de 9,8).

2 points

(ii) Calculez la concentration molaire de la solution d'acide phosphorique sachant qu'il faut 25,45 mL de la solution de NaOH pour atteindre le point de virage.

2 points

(iii) Il est également possible de titrer l'acide phosphorique avec l'hydroxyde de sodium en mesurant le pH de la solution titrée tout au long du titrage. Le point d'équivalence peut alors être déterminé à partir du graphique du pH en fonction du volume de solution titrante ajoutée. Quel est alors la différence entre le point d'équivalence et le point de virage?

1 point

(iv) Si la solution d'acide est titrée tel qu'en **1b.** (iii), combien de points d'équivalence seront-ils observés?

1 point

2. Cette question concerne la réaction en milieu aqueux entre des ions peroxodisulfate(VI) et des ions iodure ; l'équation de cette réaction est:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\,I^-(aq) \rightarrow 2\,SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq) \quad . \quad . \quad . \quad . \textbf{ Équation 1}$$

Il s'agit d'une réaction d'ordre 2 ayant une énergie d'activation élevée.

En plus de l'information apparaissant sur votre feuille de données, vous aurez besoin de l'information suivante pour résoudre ce problème:

<u>Potentiels de réduction standard</u>

$$I_2(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,I^-(aq); \qquad E^\ominus = +\,0{,}536\ \text{V}$$

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq); \qquad E^\ominus = +\,0{,}771\ \text{V}$$

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-}(aq); \quad E^\ominus = +\,2{,}010\ \text{V}$$

<u>Énergie libre de formation standard</u>

$\Delta G^\ominus_f\{S_2O_8^{2-}(aq)\} = -1114{,}9\ \text{kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\ominus_f\{I^-(aq)\} = -\,51{,}6\ \text{kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\ominus_f\{SO_4^{2-}(aq)\} = -744{,}5\ \text{kJ mol}^{-1}$

<u>Formule pour les calculs</u>

$\Delta G^\ominus = -\,n F E^\ominus$, $1\ \text{Volt} = 1\ \text{J C}^{-1}$

et $\log_{10} k = \log_{10} A - E_a/2{,}3\,R\,T$ (où k est une constante de vitesse, A est une constante, E_a est l'énergie d'activation et T est la température absolue en K)

(a) Considérez la réaction représentée par l' **Équation 1**:

(i) Proposez une **raison** pour laquelle l'énergie d'activation de cette réaction est élevée.

1 point

(ii) Calculez le potentiel standard, $E^\ominus$, de cette réaction:

1 point

(iii) Calculez l'énergie libre standard, $\Delta G^\ominus$, de cette réaction:

2 points

(iv) Utilisez la valeur que vous avez obtenue en (iii) ci-dessus pour calculer $\Delta G^\ominus_f\{I_2(aq)\}$:

2 points

(v) Après avoir effectué une série d'expériences à différentes températures avec cette réaction, un graphique du $\log_{10} k$ (axe y) en fonction de $1/T$ (axe x) a été tracé. La pente de la droite sur ce graphique est de $-9{,}76 \times 10^3$ K. Calculez l'énergie d'activation, E_a, de cette réaction:

2 points

(b) La vitesse de la réaction représentée par l'**Équation 1** peut être augmentée significativement en utilisant des ions $Fe^{3+}(aq)$ comme catalyseur. La réaction procède alors en deux étapes.

(i) Écrivez les équations stoechiométriques équilibrées de ces deux étapes, dans le bon ordre:

<u>Première étape</u>

1 point

<u>Deuxième étape</u>

1 point

(ii) Quelle est la valeur du $\Delta G^{\ominus}$ pour la réaction globale catalysée?

1 point

(iii) Comment la valeur de l'énergie d'activation d'une réaction change-t-elle lorsqu'un catalyseur est ajouté au mélange réactionnel?

1 point

3a. La précipitation de l'hydroxyde de fer(III) est utilisé pour clarifier les eaux usées en raison du précipité gélatineux formé par ce composé. En s'agglomérant, ce précipité trappe une grande partie des contaminants. En négligeant les multiples espèces de fer(III) qui peuvent être formées, on peut représenter ce processus par l'équilibre simplifié suivant:

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ H_2O(l) \rightleftharpoons Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+(aq)$$

(i) En utilisant la constante d'autoionisation de l'eau ($1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25°C), et la constante du produit de solubilité de l'hydroxyde de fer(III) ($2{,}0 \times 10^{-39}$), dérivez une expression mathématique représentant la relation entre $[Fe^{3+}]$ et $[H^+]$.

2 points

(ii) Si l'hydroxide de fer(III) est utilisé pour clarifier un échantillon d'eau, quelle concentration d'ions fer(III) libres restera dans l'eau si l'échantillon est à pH 6,00 ?

1 point

(iii) Quelle masse d'hydroxyde de fer(III) sera dissoute pendant le traitement de 1×10^6 L d'eau?

1 point

3b. N.B.: *Lisez attentivement toute la question avant de commencer à résoudre ce problème.* De l'acide chlorhydrique dilué est ajouté à un composé **A** ayant une apparence métallique (la masse molaire de ce composé **A** est de 90,756). Un gaz incolore **B** (ayant une odeur caractéristique et désagréable) est dégagé en même temps que se forme une solution vert pâle contenant des cations **C**.

Le gaz **B** est brûlé dans l'air pour donner un autre gaz incolore **D** qui fait tourner au vert un papier indicateur d'ions dichromate originalement jaune. En mélangeant **B** avec **D**, un élément solide jaune **E** est formé. Selon les proportions molaires utilisées, la réaction de **E** avec du dichlore gazeux produit deux composés à base de chlorures, **F** et **G**, ainsi que du chlorure d'hydrogène (HCl).

L'addition de zinc métallique à un échantillon de la solution verte contenant le cation **C** donne un métal **H** (qui a la configuration électronique [Ar]$3d^8 4s^2$).

Identifiez chacune des substance correspondant à une lettre et écrivez les équations de chaque réaction impliquée dans ce problème.

A = **B =** **C =** **D =**

4 points

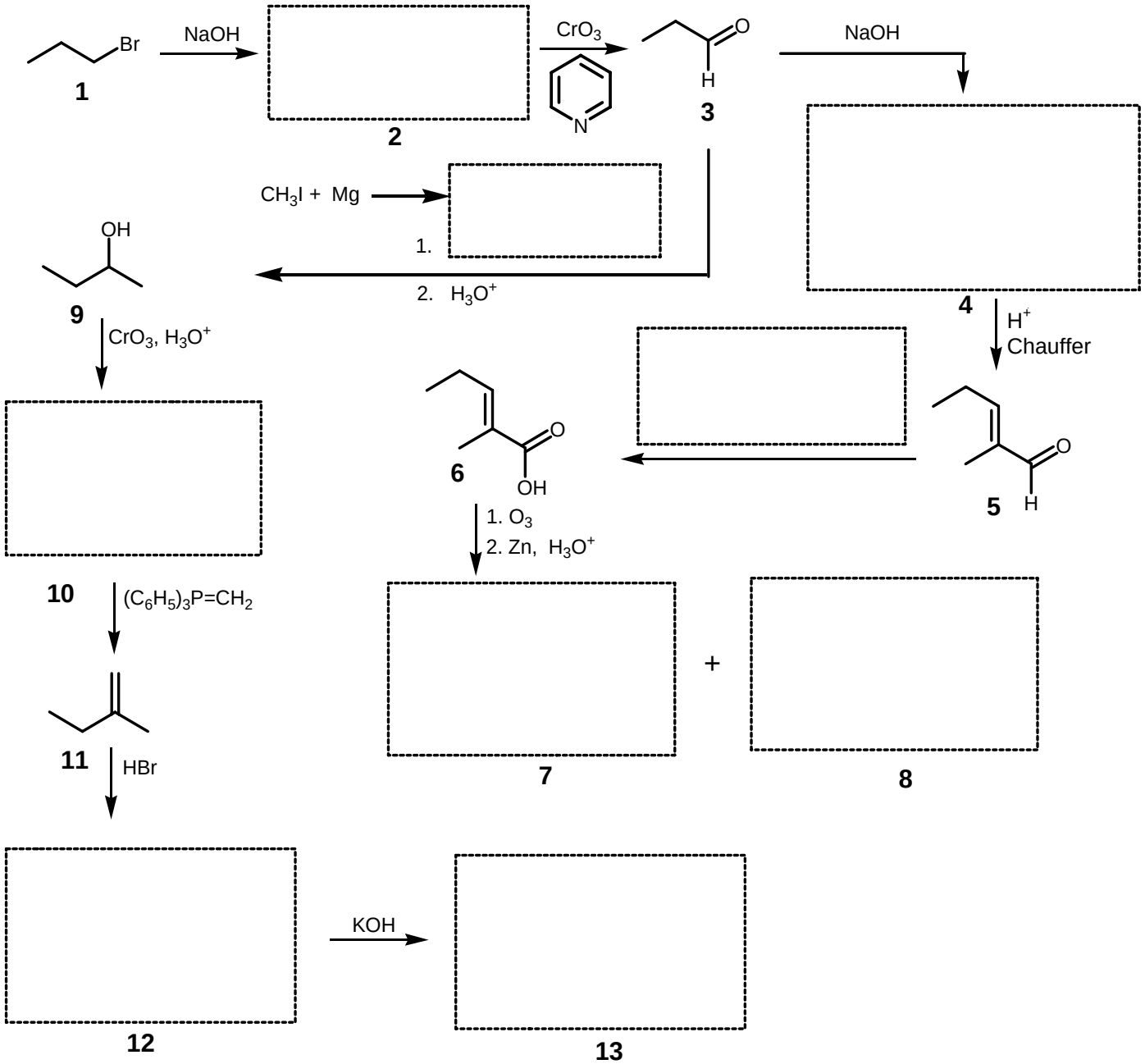
E = **F =** **G =** **H =**

Réactions:

4 points

CHIMIE ORGANIQUE

4a. Donner la structure des intermédiaires et réactifs manquant dans la séquence de réaction suivante: (*1 point par boîte*):



4b. Donner le nom IUPAC pour les composés suivants: (*1 point* chaque) :

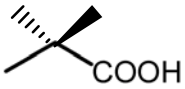
3 –

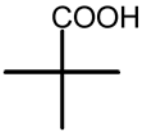
9 –

11 –

CHIMIE BIOLOGIQUE

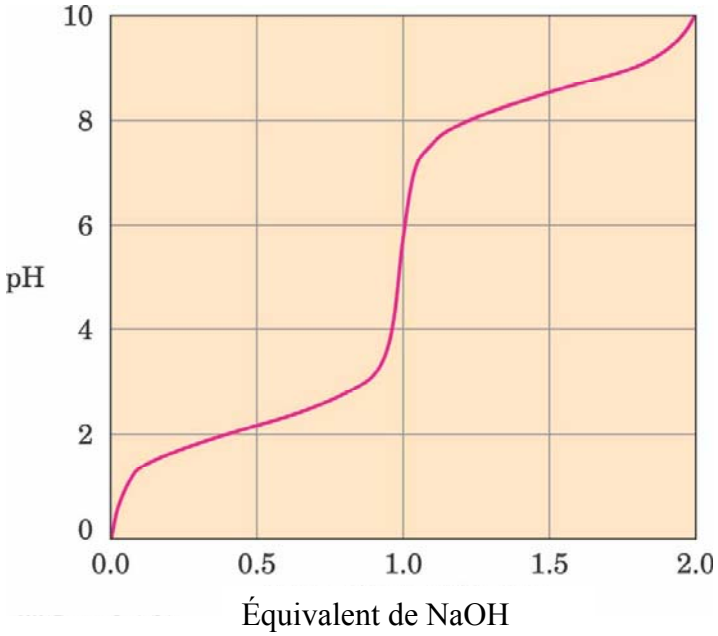
5a. (i) Alanine (Ala) est un acide aminé simple [$CH_3CH(NH_2)COOH$] de configuration *S*. Donner la structure tridimensionnelle et la projection de Fisher de l'Alanine en complétant les structures partielles suivantes.





(*2 points*)

(ii) Le graphique suivant montre la courbe de titrage d'un acide aminé. Quelles sont les valeurs approximatives du pK_{a1} et pK_{a2}? Quelle est le point isoélectrique (pI) de cet acide aminé? (*3 points*)



pK_{a1} =

pK_{a2} =

pI =

5b. Les enzymes sont des catalyseurs très efficaces présents dans presque tous les systèmes biologiques. Presque tous les enzymes connus sont des protéines, classe de macromolécules essentielles à la vie sur terre. Une réaction enzymatique simple peut être représenté de la façon suivante :

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

Où:

S = concentration de substrat,
E = concentration d'enzyme,
ES = complexe enzyme-substrat,
P = concentration de produit.

(i) Donner les équations définissant a) la loi de vitesse de formation du produit et b) la constante de vitesse de l'état stationnaire.

(*2 points*)

(ii) [ET] (la concentration d'enzyme totale) est la somme des concentrations d'enzymes liés et non liés au substrat. Trouver une expression alternative pour la vitesse de formation du produit en utilisant ET.

(*2 points*)

(iii) Donner l'équation balancée pour la réaction d'hydrolyse du dipeptide simple Ala-Ala.

(*3 points*)

- Fin -