

CONCOURS CANADIEN DE CHIMIE 2015
Pour les étudiants du secondaire et du CÉGEP
(Remplace l'examen national de chimie des écoles secondaires)

PARTIE C: L'OLYMPIADE CANADIENNE DE CHIMIE
Examen final de sélection 2015

Questions à développement (90 minutes)

Cette section comprend cinq (5) questions. Les étudiants doivent tenter de répondre à **toutes** les questions en 1,5 heure. Toutefois, il est admis que les connaissances théoriques diffèrent d'un étudiant à l'autre et donc **les étudiants qui manqueront certaines questions ne seront pas nécessairement éliminés des compétitions ultérieures.**

Vous devez répondre aux questions dans l'espace donné sur ce formulaire. Toutes les pages de l'examen, y compris cette page couverture, ainsi qu'une photocopie de la Partie A de l'examen, doivent être remises **immédiatement** à votre coordonnateur de l'Olympiade canadienne de chimie par courrier.

— LISEZ ATTENTIVEMENT —
1. ASSUREZ-VOUS D'AVOIR COMPLÉTÉ TOUTES LES INFORMATIONS REQUISES AU BAS DE CETTE PAGE AVANT DE COMMENCER LA PARTIE C DE L'EXAMEN.
2. LES ÉTUDIANTS DOIVENT TENTER DE RÉPONDRE À TOUTES LES QUESTIONS DE LA PARTIE A ET DE LA PARTIE C . DES RÉPONSES DE HAUTES QUALITÉS SUR UN NOMBRE LIMITÉ DE QUESTIONS PEUVENT ÊTRE SUFFISANTES POUR OBTENIR UNE INVITATION AU NIVEAU SUPÉRIEUR DU PROCESSUS DE SÉLECTION.
3. POUR LES QUESTIONS NÉCESSITANT DES CALCULS NUMÉRIQUES, ASSUREZ-VOUS DE MONTRER CLAIREMENT LA DEMARCHE DE VOS CALCULS.
4. SEULEMENT LES CALCULATRICES NON PROGRAMMABLES SONT AUTORISÉES LORS DE CET EXAMEN.
5. NOTEZ QU'UN TABLEAU PÉRIODIQUE AINSI QU'UNE LISTE DE CONSTANTES PHYSIQUES SONT FOURNIS SUR UNE FEUILLE DE DONNÉES ACCOMPAGNANT CET EXAMEN.

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, Prénom; écrivez lisiblement)

Ville, Province _____ Téléphone ()- _____

Date de naissance _____ Courriel _____

Nombre d'années dans une école secondaire canadienne _____

Nombre de cours de chimie dans un CÉGEP du Québec _____

Homme Citoyen canadien Immigrant reçu Étudiant avec visa

Femme Passeport valide en février 2016 Nationalité du passeport _____

Enseignant _____ Courriel de l'enseignant _____

CHIMIE PHYSIQUE

1. Le chlore dans l'atmosphère réagit facilement avec l'ozone. Voici l'une des réactions possible entre les radicaux chlore et l'ozone dans la troposphère :



(a). Écrivez une équation chimique équilibrée représentant la réaction globale prenant place dans la troposphère.

1 point

(b). Quel rôle les atomes de Cl jouent-ils dans la réaction globale?

1 point

Les parties (c). et (d). se réfèrent à l'étape 1:

Lors d'une expérience mesurant la réaction entre l'ozone et le chlore atomique, les données suivantes ont été recueillies :

[Cl] (molécule cm ⁻³)	[O ₃] (molécule cm ⁻³)	Vitesse (molécule cm ⁻³ s ⁻¹)
4,80 x 10 ¹¹	8,22 x 10 ⁹	4,75 x 10 ¹⁰
9,60 x 10 ¹¹	1,64 x 10 ¹⁰	1,91 x 10 ¹¹
9,66 x 10 ¹¹	3,25 x 10 ¹⁰	3,79 x 10 ¹¹

(c). Écrivez l'équation de vitesse pour cette réaction.

1 point

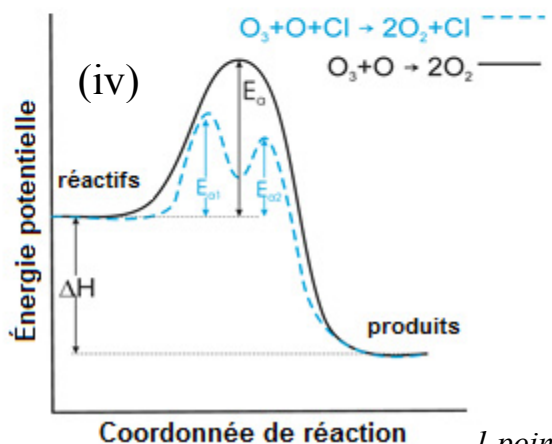
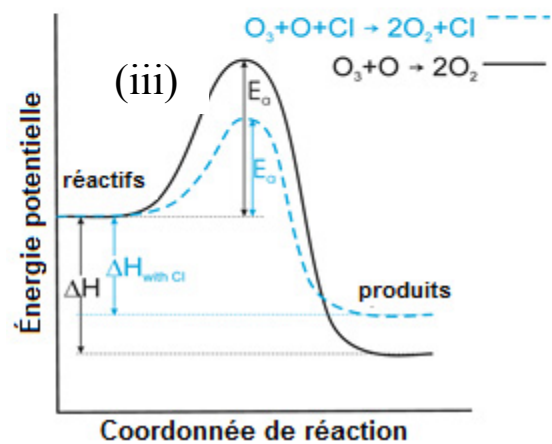
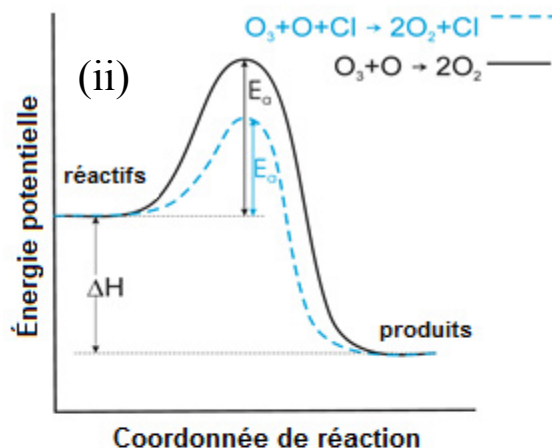
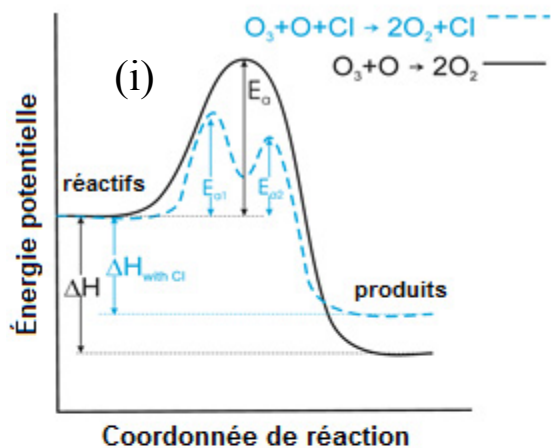
(d). Calculez la constante de vitesse k à 298 K et donnez ses unités.

1 point

(e). À 200 K, la constante de vitesse de l'étape 1 est 66% de sa valeur à 298 K. En montrant votre démarche, calculez l'énergie d'activation de cette réaction.

3 points

(f). Parmi les quatre graphiques ci-dessous, représentant la destruction de l'ozone par le chlore atomique, lequel représente mieux l'influence du chlore? (Encerclez (i), (ii), (iii) ou (iv)).



1 point

(g). Une façon de mesurer la concentration relative de chlore atomique est d'utiliser une méthode spectroscopique, pour laquelle l'émission de fluorescence de Cl est observée lorsqu'il réagit avec l'ozone. Ce signal de fluorescence est principalement dû à la transition $(4s^1 3p^4)^4P_{3/2} \rightarrow (3p^5)^2P_{3/2}$ de l'atome de chlore, avec une différence d'énergie de 9.0 eV. Quelle est la longueur d'ondes correspondant à cette transition? (charge de l'électron : $1.602 \times 10^{-19} \text{ C} = 1.0 \text{ eV}$).

1 point

(h). Autant l'ozone que l'oxygène moléculaire sont susceptibles à la photolyse. La photolyse d' O_2 nécessite un photon de 240 nm maximum; celle d' O_3 , un photon d'un maximum de 320 nm. Dessinez les structures de Lewis d' O_2 et O_3 en incluant les structures de résonance et la position de paires d'électrons libres. Quelle molécule possède les liaisons les plus fortes et pourquoi?

3 points

CHIMIE INORGANIQUE

2. Les batteries lithium-ion sont largement utilisées comme source d'énergie rechargeable dans les téléphones intelligents, tablettes électroniques et dans les outils électriques sans-fil. Ces batteries possèdent des avantages évidents par rapport à d'autres sources d'énergie, comme leur poids léger, leur format compact et une plus haute densité d'énergie. Leurs désavantages sont toutefois aussi bien documentés : la surchauffe des batteries lithium-ion causa des incendies qui ont mené à la mise hors service temporaire des avions Boeing 787 en 2013. Parmi les différents matériaux utilisés pour construire la cathode se trouve le disulfure de lithium et de fer, Li_2FeS_2 .

(a). Donnez la configuration électronique de l'ion sulfure.

1 point

(b). Déterminez le nombre d'oxydation du fer dans Li_2FeS_2 .

1 point

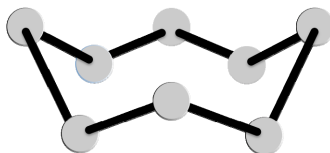
(c). Dans la batterie rechargeable, le lithium élémentaire réagit avec le disulfure de lithium et de fer pour produire du fer élémentaire et du sulfure de lithium. Écrivez une équation chimique équilibrée pour cette réaction.

2 points

(d). Nommez le procédé chimique par lequel le fer dans Li_2FeS_2 est transformé en fer élémentaire.

1 point

(e). Une propriété essentielle du carbone, appelée caténation, est sa capacité à former des longues chaînes d'atomes de carbone. Le soufre se comporte de la même façon, mais forme des chaînes plus courtes. L'état standard du soufre est S_8 (point de fusion = 119°C), dont la structure est représentée ci-dessous :



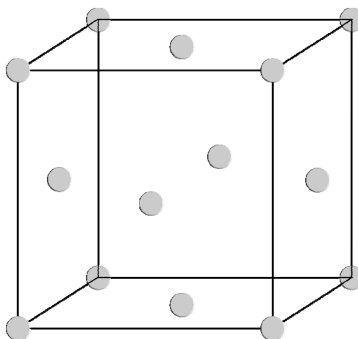
L'enthalpie moyenne de dissociation pour la liaison soufre-soufre dans S_8 est de $+266 \text{ kJ mol}^{-1}$ et l'enthalpie de sublimation pour cette même molécule est de $+100 \text{ kJ mol}^{-1}$. Déterminez le changement d'enthalpie lorsqu'une mole de soufre dans son état standard est décomposée en atomes de soufre gazeux.

2 points

Les composés disulfure de type MS_2 (M = métal de transition) se déclinent en deux classes distinctes, selon le type de liaisons en jeu. La première consiste en des composés faits de couches métalliques en sandwich entre deux couches d'ions sulfure. Par exemple, le molybdène (IV) forme MoS_2 , utilisé comme lubrifiant résistant aux hautes pressions et températures. L'autre classe consiste en des composés faits de réseaux tridimensionnels d'ions métalliques et d'ions disulfure distincts, S_2^{2-} , tel le composé de fer nommé pyrite.

Par souci de clarté, le fer et le soufre seront désignés comme atomes dans les parties (f) et (g).

La structure cristalline de la pyrite révèle une maille élémentaire de type cubique à faces centrées d'atomes de fer (voir ci-dessous). Dans la maille élémentaire, le centre de chaque atome de fer est situé soit sur l'un des huit sommets, ou au centre de l'une des six faces du cube (*les atomes de soufre sont omis par souci de clarté*).



(f). Selon la formule chimique de la *pyrite* et la maille élémentaire ci-haut, déterminez le nombre équivalent d'atomes de fer à l'intérieur de la maille et le nombre d'atomes de soufre correspondant qui doivent être situés à l'intérieur de la maille.

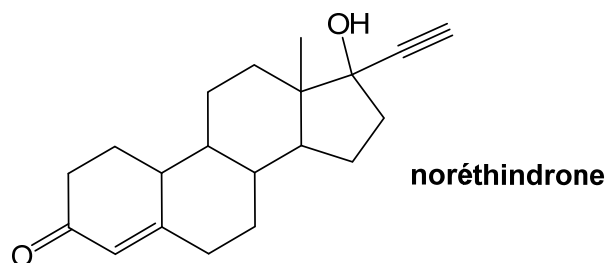
2 points

(g). À l'intérieur de la maille élémentaire, chaque atome de fer est entouré d'atomes de soufre, selon une géométrie de coordination locale octaédrique. Chaque atome de soufre a une coordination locale tétraédrique, entouré d'un atome de soufre, le reste étant des atomes de fer. Dessinez chacune de ces géométries ci-dessous, en identifiant clairement le soufre et le fer et en indiquant les angles de liaisons pertinents.

3 points

CHIMIE ORGANIQUE

3. La noréthindrone, représentée ci-dessous, est une hormone stéroïdienne formant la base du premier contraceptif oral. En 1951, elle fut synthétisée pour la première fois en laboratoire par Carl Djerassi et ses collaborateurs, au Mexique. (Djerassi est décédé le 30 janvier 2015, à l'âge de 91 ans).



(a). Combien de centre chiraux (stéréocentres) sont présents dans cette molécule? Quelle est la configuration absolue de la liaison double carbone-carbone? (utilisez les termes *R*, *Z*, *S* ou *E*).

Centres chiraux:

Configuration du lien double:

1 point

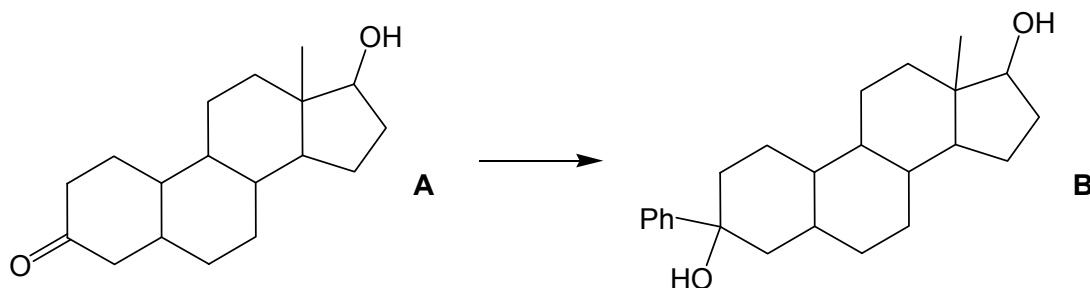
(b). Combien de degrés d'insaturation y a-t-il dans la noréthindrone?

1 point

(c). Nommez les différents groupements fonctionnels dans la noréthindrone.

2 points

(d). Une substance similaire (composé **B**, structure ci-dessous) fut étudiée par des chercheurs comme alternative à la noréthindrone. Le composé **B** est synthétisé à partir de **A** en trois étapes (i), (ii) et (iii). Deux composés intermédiaires (**X** et **Y**) sont formés sur le chemin réactionnel entre **A** et **B** (notez que "Ph" représente un cycle benzénique dans le composé **B**).



Dessinez la structure de **X** et **Y** et donnez les réactifs nécessaires pour accomplir chacune des trois étapes. Dessinez la structure du composé formé (**Z**) lorsque **A** est traité séparément avec du chlorochromate de pyridinium.

(i) \longrightarrow	(ii) \longrightarrow	(iii) \longrightarrow
X:	Y:	Z:

6 points

(d). Après avoir synthétisé **B** en laboratoire, un chimiste l'a laissé réagir en le chauffant dans l'acide phosphorique concentré toute la nuit. Le matin suivant, une nouvelle substance fut formée (**C**). Dessinez une structure possible pour **C**.

2 points

CHIMIE ANALYTIQUE

4. On désire déterminer la teneur en bromure d'un sel. Lors d'un premier essai, un échantillon de 1,0273 g du sel est dissous dans l'eau et traité avec un excès de nitrate d'argent. Une fois la réaction complétée, le précipité de bromure d'argent ainsi formé est filtré, lavé à l'eau froide, puis dissous dans une solution de 0,3 g de $K_2[Ni(CN)_4]$ dans un mélange tampon 1:1 d'ammoniaque/chlorure d'ammonium. Après dilution à ~150 mL et addition de l'indicateur murexide, la solution est titrée avec une solution standard d'EDTA à 0,1017 M, jusqu'au point d'équivalence, nécessitant un volume de 14,76 mL.

(a). Écrivez une équation chimique équilibrée pour la réaction *nette* entre le bromure d'argent solide et l'anion $[Ni(CN)_4]^{2-}$, considérant que l'un des produits est $[Ag(CN)_2]^-$. De quel type de réaction s'agit-il?

2 points

(b). Quelle est la relation entre le nombre de moles de bromure précipité par le nitrate d'argent et le nombre de moles d'EDTA nécessaire pour rejoindre le point d'équivalence du titrage, considérant que les cations métalliques forment un complexe 1 :1 avec l'EDTA?

1 point

(c). Utilisez cette information pour calculer le nombre de moles de bromure contenu dans la totalité de l'échantillon analysé dans cette expérience. Vos calculs sont nécessaires pour obtenir tous les points.

3 points

(d). Exprimez la quantité de bromure dans l'échantillon en tant que pourcentage massique (% m/m).

2 points

(e). Puisque le complexe nickel-EDTA est formé lentement, on doit être très attentif à la fin du titrage afin d'obtenir un point d'équivalence précis et reproductible. Le zinc forme un complexe plus stable avec l'EDTA et plus rapidement que le nickel. Cependant, le complexe $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ est *plus* stable que le complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Suggérez une façon par laquelle la réaction zinc-EDTA *pourrait* être exploitée pour donner un meilleur point d'équivalence qu'avec le nickel-EDTA.

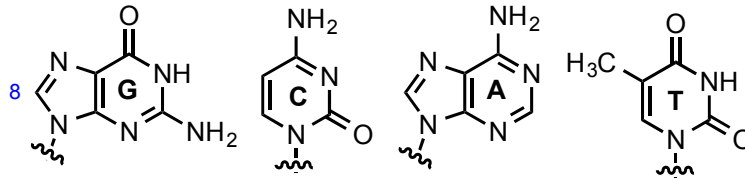
2 points

(f). On remarque que les espèces réductrices interfèrent dans ce titrage. Comment cela peut-il se produire et quel serait l'effet sur le résultat final?

2 points

CHIMIE BIOLOGIQUE

5. Cette question traite des enzymes qui polymérisent l'acide désoxyribonucléique. L'ADN est à la base de l'information transmissible héréditairement chez les êtres vivants. Cette information est transmise selon un code de seulement quatre lettres qui représentent quatre bases: G, C, A, T. Ces lettres sont combinés à une échelle éblouissante, formant le génome de différents organismes. Voici les structures de ces quatre bases :



(a). Une simple enzyme d'ADN polymérase peut répliquer un brin d'ADN de type B (3.4 nm par tour et approximativement 10 paires de bases par tour) au taux de 800 nucléotides par seconde. Combien de temps (en min) faudra-t-il à cette polymérase pour copier un chromosome spécifique (48 129 895 paires de bases)? À quelle vitesse se déplace-t-elle (en $\mu\text{m/s}$)?

2 points

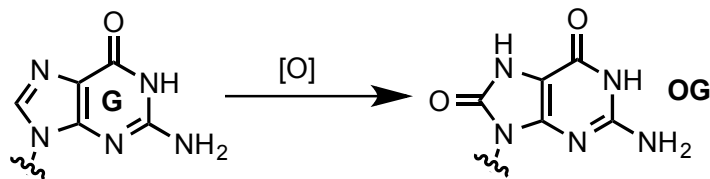
(b). Afin de mitiger l'impact d'erreurs dans la réplication, certaines polymérases ont développé un mécanisme de révision. Le taux d'erreurs de Taq, une polymérase couramment utilisée et qui ne possède pas de mécanisme de révision, est d'à peu près $3,0 \times 10^{-4}$ par base. Imaginons que Taq doit copier votre génome une fois. On suppose que toutes les mutations sont distribuées uniformément, qu'il y a 19 000 gènes humains et qu'à peu près seulement 2% de l'ADN génomique code ces protéines. Combien de mutations chaque gène recevrait?

1 point

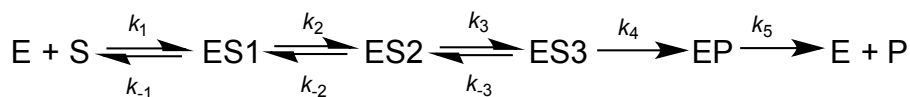
(c). Le mode de pairage de bases Watson-Crick est largement reconnu. Le pairage entre G et C implique trois liaisons hydrogène. Dessinez un paire de bases GC dans l'espace ci-dessous en indiquant clairement les liaisons hydrogène entre les deux bases.

3 points

(d). Comme toutes autres molécules, l'ADN est sensible à la dégradation chimique. Malheureusement pour nous, comme l'ADN est le messenger de notre information génétique, nos cellules doivent trouver une façon de réparer les dommages, sans quoi l'information génétique pourrait être perdue. Un exemple de dommage est l'oxydation de la guanosine (G) en 8-oxoguanosine (OG), formant une lésion (anormalité)



Chez les humains, une enzyme nommée hOGG1 est responsable de la reconnaissance et de la réparation d'une lésion de type OG. hOGG1 enlève la base endommagée, créant un site « abasique ». Le procédé est représenté par une expression cinétique relativement complexe (ci-dessous), pour laquelle les constantes de vitesses ont été individuellement déterminées.



Constante de vitesse (unité)	Valeur moyenne
k_1 (?)	$2,6 \times 10^8$
k_{-1} (s^{-1})	130
k_2 (s^{-1})	13,3
k_{-2} (s^{-1})	1,16
k_3 (s^{-1})	0,012
k_{-3} (s^{-1})	0,07
k_4 (s^{-1})	0,06
k_5 (s^{-1})	0,0064

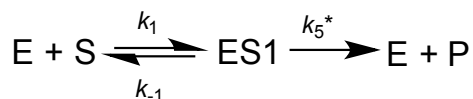
(e). Quelles sont les unités de k_1 ?

1 point

(f). Quel est l'étape déterminante pour la réparation d'une lésion OG par hOGG1 (identifiez la constante de vitesse et l'événement concret auquel cette étape correspond)?

2 points

(g). Une molécule, P2, a récemment été découverte et fonctionne comme un inhibiteur de hOGG1. Si on simplifie l'expression cinétique, on peut tenter de comprendre le mécanisme par lequel P2 opère :



(h). Donnez une expression pour la vitesse de réaction (V) en termes de $[ES1]$. De plus, donnez l'expression du bilan massique pour la concentration d'enzyme totale, $[E]_{\text{totale}}$.

2 points

(i). Si l'inhibiteur P2 est un inhibiteur compétitif (c'est-à-dire que sa fixation au site actif est mutuellement exclusive à celle du substrat S), devrait-on s'attendre à un changement de la vitesse maximale (V_{\max}) pour hOGG1 après ajout de l'inhibiteur? Expliquez brièvement.

1 point

--FIN DE LA PARTIE C--



1 H 1.008																	2 He 4.003					
3 Li 6.941	4 Be 9.012	<i>Relative Atomic Masses (2012, IUPAC)</i> <i>*For the radioactive elements the atomic mass of an important isotope is given</i>										<i>Masses Atomiques Relatives (UICPA, 2012)</i> <i>*Dans le cas des éléments radioactifs, la masse atomique fournie est celle d'un isotope important</i>					5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95					
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.96	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3					
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)					
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Ds (269)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Fl (289)	115 Uup (288)	116 Lv (292)	117 Uus	118 Uuo (294)					

58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
90 Th 232.0	91 Pa (231.0)	92 U (238.0)	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 (262)

Symbol **Value**
Symbole *Quantité numérique*

Atomic mass unit	<i>amu</i>	$1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$	<i>Unité de masse atomique</i>
Avogadro's number	<i>N</i>	$6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	<i>Nombre d'Avogadro</i>
Charge of an electron	<i>e</i>	$1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$	<i>Charge d'un électron</i>
Dissociation constant (H ₂ O)	<i>K_w</i>	$1.00 \times 10^{-14} \text{ (25°C)}$	<i>Constante de dissociation de l'eau (H₂O)</i>
Faraday's constant	<i>F</i>	$96\,485 \text{ C mol}^{-1}$	<i>Constante de Faraday</i>
Gas constant	<i>R</i>	$8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	<i>Constante des gaz</i>
Mass of an electron	<i>m_e</i>	$9.10939 \times 10^{-31} \text{ kg}$	<i>Masse d'un électron</i>
Mass of a neutron	<i>m_n</i>	$1.67493 \times 10^{-27} \text{ kg}$	<i>Masse d'un neutron</i>
Mass of a proton	<i>m_p</i>	$1.67262 \times 10^{-27} \text{ kg}$	<i>Masse d'un proton</i>
Planck's constant	<i>h</i>	$6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s}$	<i>Constante de Planck</i>
Speed of light	<i>c</i>	$2.997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	<i>Vitesse de la lumière</i>
Rydberg constant	<i>R_∞</i>	$1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$	<i>Constante de Rydberg</i>

1 Å	= 1 x 10 ⁻¹⁰ m
1 atm	= 101.325 kPa
1 bar	= 1 x 10 ⁵ Pa

STP/TPN	SATP/TPAN
273.15 K	298 K
100 kPa	100 kPa