

CONCOURS CANADIEN DE CHIMIE 2016
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 2016

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

Enseignant _____ Courriel de l'enseignant _____

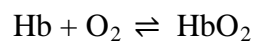
1. (a). La pression partielle d'oxygène dans l'air qu'on inspire ($p_{O_2}(\text{in})$) est de 159 mmHg, et celle dans l'air qu'on expire ($p_{O_2}(\text{ex})$), de 116 mmHg. Si la pression de l'air ambiant est de 760 mmHg, calculez le nombre de grammes d' O_2 transférés de l'atmosphère à nos alvéoles, chaque minute, à 298 K. On suppose 10 inhalations de 2,0 L chacune par minute.

3 points

(b). L'oxygène entre dans notre sang à partir de nos alvéoles, où il se lie à l'hémoglobine (Hb), une protéine. Une molécule d'hémoglobine peut lier quatre molécules d'oxygène. Un litre de sang saturé en oxygène en contient 0,18 L, à 310 K et 1 atm. Calculez combien de molécules d'hémoglobine sont requises pour transporter l'oxygène dans 1,0 L de sang saturé en oxygène.

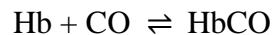
3 points

(c). L'équilibre entre l'hémoglobine et l'oxygène dans le sang peut être représenté selon:



La constante d'équilibre de cette réaction est $9,2 \times 10^{18}$.

Le monoxyde de carbone (CO) peut aussi se lier à l'hémoglobine:



La constante d'équilibre de cette réaction est $2,3 \times 10^{23}$.

Déterminez l'énergie de Gibbs de réaction pour les deux procédés ci-haut à 37 °C, et indiquez si chacun d'entre eux favorise la réaction directe ou inverse.

4 points

(d). Quel équilibre en (c) favorise le plus la formation des produits ? Est-ce que votre réponse supporte l'argument que le monoxyde de carbone soit toxique? Expliquez votre réponse.

2 points

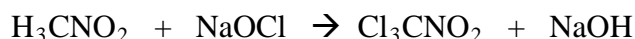
2. La chloropicrine, Cl_3CNO_2 , est un pesticide volatil utilisé en agriculture. En général, on place une toile étanche sur le sol, en-dessous de laquelle la chloropicrine est introduite pour y être maintenue de trois à sept jours. Durant la Première Guerre mondiale, la chloropicrine fut utilisée comme arme chimique, étant moins létale que le phosgène (COCl_2).

La chloropicrine est préparée par la réaction du nitrométhane avec l'hypochlorite de sodium (NaOCl).

(a). Déterminez le degré d'oxydation du chlore dans l'hypochlorite de sodium (NaOCl).

1 point

(b). Équilibrez l'équation chimique ci-dessous.



1 point

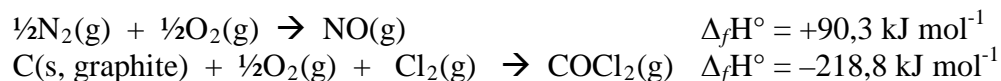
(c). De quel type de réaction chimique (en (b)) s'agit-il?

1 point

(d). En 1937, à l'Université Queen's, le professeur canadien E.W.R. Steacie et son étudiant Walter MacFarlane Smith ont démontré que la chloropicrine se décompose sous l'effet de la chaleur pour former trois gaz : le phosgène, l'oxyde d'azote (II) et le chlore. Écrivez une équation chimique équilibrée pour cette réaction.

1 point

(e). L'enthalpie standard de formation de la chloropicrine est de $-78,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. À partir des données ci-dessous, calculez le changement d'enthalpie pour la décomposition thermique de la chloropicrine.



2 points

(f). En 2009, un groupe de recherche mené par le Dr. Abdelwahid Mellouki a rapporté que la chloropicrine, lorsqu'exposée à la lumière, à température et pression ambiantes, subit un bris *homolytique* de la liaison C–N pour former CCl_3 et NO_2 . Dessinez la structure de Lewis (avec paires d'électrons) de CCl_3 et NO_2 .

1 point

(g). En utilisant la théorie RPEV (répulsion des paires d'électrons de valence; acronyme anglais: VSEPR), dessinez les structure moléculaires les plus probables pour CCl_3 et NO_2 .

1 point

(h). La chloropicrine peut être mélangée avec un autre pesticide fumigant (**C**) pour usage résidentiel. Le composé **C** est préparé selon le procédé industriel suivant:

La combustion dans l'air de l'élément **A** finement divisé donne un composé binaire gazeux (**B**) qui est un produit chimique d'importance en termes économiques. À 325 °C, en présence d'un catalyseur, de chlore gazeux et de fluorure d'hydrogène, **B** est converti en **C** selon l'équation chimique équilibrée suivante :



Selon la convention AX_E de la théorie RPEV (où E représente une paire d'électrons libres), **C** a la géométrie moléculaire AX₄ avec un axe de symétrie de rotation du deuxième ordre et deux plans de symétrie perpendiculaires (contenant l'axe de symétrie de rotation). **C** contient 37,23% de fluor par masse.

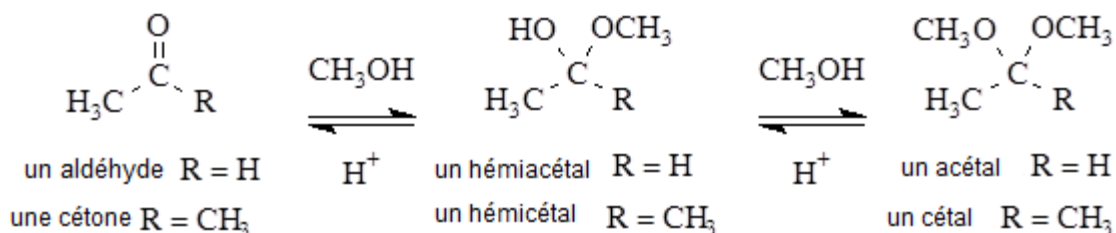
Déterminez la formule moléculaire de **A**, **B** et **C**.

3 points

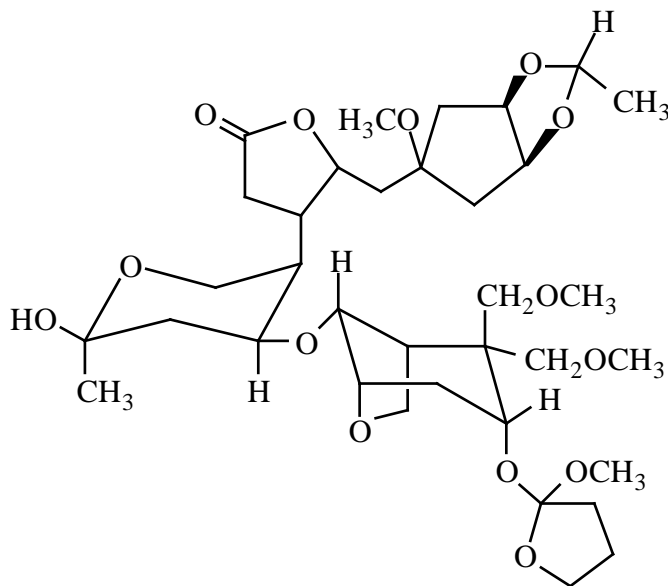
(i). En utilisant la théorie RPEV, esquissez la structure moléculaire de **C**.

1 point

3. (a). Les aldéhydes et les cétones réagissent avec les alcools pour former des acétals et des cétals.

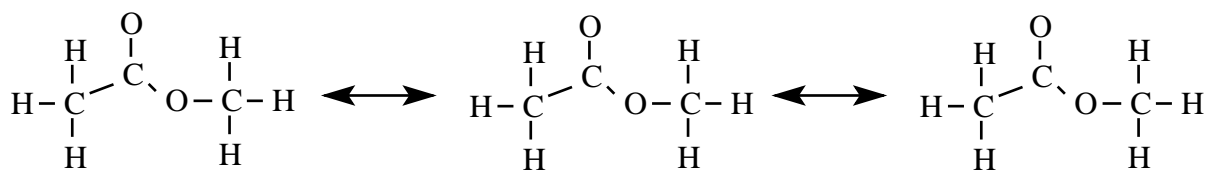


La structure ci-dessous contient un certain nombre de groupes fonctionnels oxygénés. En utilisant le schéma ci-haut comme guide, indiquez la position des DEUX dérivés d'un aldéhyde et/ou d'une cétone en pointant avec une flèche le carbone qui faisait partie du carbonyle (C=O). Dites si le groupe s'agit d'un hémiacétal, hémicétal, acétal ou cétal.



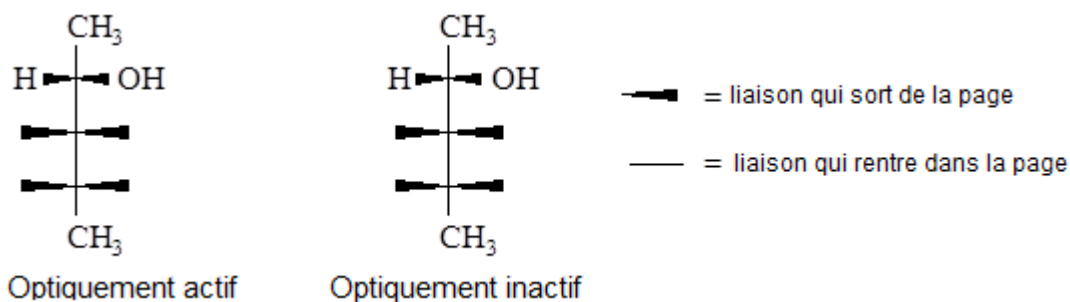
2 points

(b). Une structure de résonance est une structure parmi d'autres avec des électrons localisés qui constitue une approximation de la vraie structure d'un composé avec des électrons délocalisés. Complétez les structures ci-dessous pour montrer les trois structures de résonance majeures de l'ester en question en ajoutant clairement toute liaison manquante, paire d'électrons ou charge formelle nécessaire.



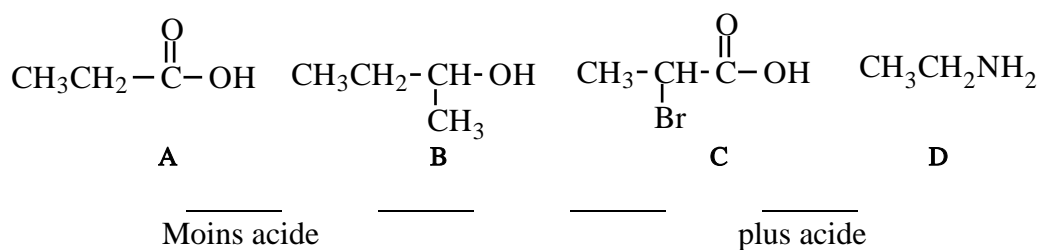
3 points

(c). Les composés optiquement actifs ne sont pas superposables sur leur image miroir. Comprendre la structure tridimensionnelle des molécules est important afin de prédire l'activité optique. Complétez les structures suivantes en ajoutant des H et des groupes OH au bout de chaque liaison non-spécifiée afin de générer un composé optiquement actif et un optiquement inactif.



2 points

(d). Classez les composés suivants en ordre croissant d'acidité:



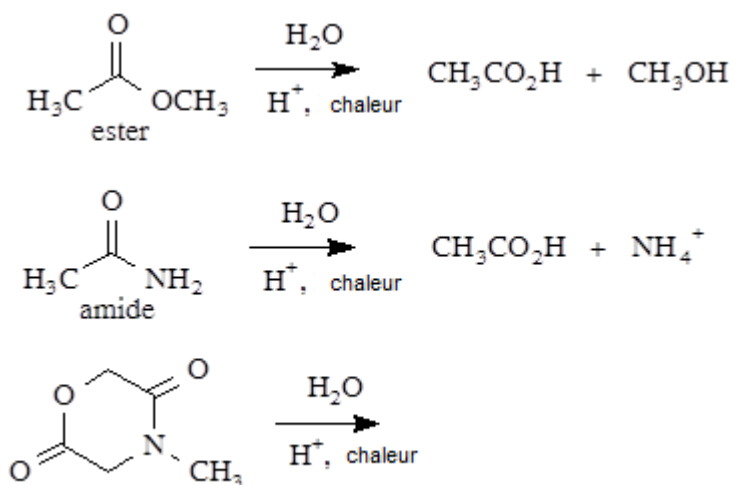
1 point

(e). Un composé qui ne possède pas de groupe carbonyle (C=O) et de formule $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ réagit rapidement avec un excès de H_2 en présence d'un catalyseur pour former un nouveau composé, de formule $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$. La formule générale d'un alcane non-cyclique est $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}$.

Le composé DE DÉPART contenait _____ cycle(s) et _____ liaison(s) double(s)

2 points

(f). Les esters s'hydrolysent pour former des alcools et des acides carboxyliques, alors que les amides s'hydrolysent en amines et acides carboxyliques. Écrivez les produits de l'hydrolyse acide du composé ci-dessous, qui contient à la fois un ester et un amide.



2 points

4. Le protocole suivant est employé pour déterminer le contenu en manganèse de différents types d'acier, à condition que le contenu en chrome soit faible:

- i. Une solution d'hydrogéoarsénite de sodium (Na_2HAsO_3) est préparée en dissolvant 1,230 g de As_2O_3 ($M_m 197,841 \text{ g mol}^{-1}$) dans une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium, puis neutralisée avec de l'acide chlorhydrique, tamponnée avec du bicarbonate de sodium, et finalement, diluée à 1,000 L dans une fiole jaugée.
- ii. Approximativement 1 g d'un échantillon d'acier est précisément pesé puis ajouté à un erlenmeyer, dans lequel on introduit un mélange d'acides sulfurique, phosphorique et nitrique. La solution est chauffée jusqu'à dissolution complète de l'acier et que l'émission de vapeurs brunes cesse.
- iii. La solution est diluée avec 50 mL d'eau, puis on ajoute 5 mL d'une solution 0,1 M de nitrate d'argent et 2,5 g de persulfate d'ammonium. Le mélange est porté à ébullition et maintenu pour 30 secondes, puis rapidement refroidi sous 25°C . Tout le manganèse de l'échantillon est maintenant présent sous la forme de MnO_4^- .
- iv. 75 mL d'eau sont ajoutés immédiatement, ainsi que 5 mL d'une solution 0,2 M de chlorure de sodium.
- v. L'échantillon est immédiatement titré avec la solution d'hydrogéoarsénite de sodium jusqu'au point d'équivalence jaune clair, lequel ne change pas après l'ajout de solution titrante supplémentaire.

(a). Calculez la concentration de Na_2HAsO_3 de la solution titrante préparée en (i), avec le bon nombre de chiffres significatifs.

2 points

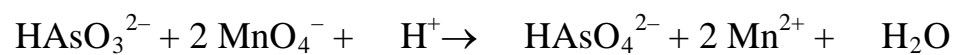
(b). L'ion argent dans l'étape (iii) agit comme catalyseur pour le persulfate d'ammonium. Pourquoi ajoute-t-on du chlorure après avoir détruit tout persulfate résiduel?

2 points

(c). Pourquoi un contenu *élevé* en chrome interférerait-il avec cette méthode?

2 points

(d). Équilibrez l'équation chimique du titrage:

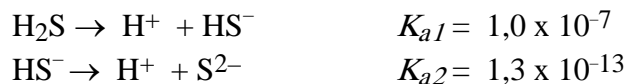


2 points

(e). Un analyste teste un échantillon d'acier de 0,9875 g avec ce protocole et obtient un volume d'équivalence de 25,32 mL. Quelle est la masse de manganèse dans cet échantillon d'acier? Montrez vos calculs pour obtenir tous les points.

4 points

5. Lorsque du H_2S est dissous dans l'eau, la solution est presque saturée à une concentration d'environ 0,1 M. Trois espèces sulfurées existent en solution (H_2S , HS^- et S^{2-}). La concentration de chacune dépend de l'acidité de la solution. Soit les constantes d'équilibre suivantes:

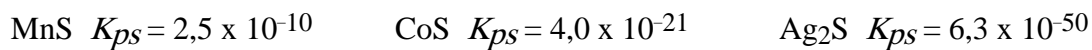


(a). Quelle est la concentration de l'ion sulfure, $[\text{S}^{2-}]$, dans une solution saturée à 0,100 M de H_2S lorsque le pH de la solution est de 2,0?

5 points

(b). Une solution contient les cations Mn^{2+} , Co^{2+} et Ag^+ à une concentration initiale de 0,010 M chacun. Lequel ou lesquels de ces ions va précipiter lorsque la solution est saturée en H_2S et que le pH est ajusté à 2,0 par l'ajout de HCl? Expliquez votre réponse.

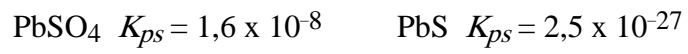
Soit:



3 points

(c). Combien de grammes de sulfure de plomb(II), PbS, précipiterait de 1,00 L d'une solution saturée de sulfate de plomb(II), PbSO₄, si la concentration d'ion sulfure, [S²⁻], est ajustée à 1,00 x 10⁻¹⁷ M?

Soit:



4 points

--FIN DE LA PARTIE C--



1 H 1.008																	2 He 4.003					
3 Li 6.941	4 Be 9.012	Relative Atomic Masses (2012, IUPAC) *For the radioactive elements the atomic mass of an important isotope is given										Masses Atomiques Relatives (IUPAC, 2012) *Dans le cas des éléments radioactifs, la masse atomique fournie est celle d'un isotope important					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>	1.66054×10^{-27} kg	<i>Unité de masse atomique</i>
Avogadro's number	<i>N</i>	6.02214×10^{23} mol ⁻¹	<i>Nombre d'Avogadro</i>
Charge of an electron	<i>e</i>	1.60218×10^{-19} C	<i>Charge d'un électron</i>
Dissociation constant (H ₂ O)	<i>K_w</i>	1.00×10^{-14} (25°C)	<i>Constante de dissociation de l'eau (H₂O)</i>
Faraday's constant	<i>F</i>	96 485 C mol ⁻¹	<i>Constante de Faraday</i>
Gas constant	<i>R</i>	8.31451 J K ⁻¹ mol ⁻¹ 0.08206 L atm K ⁻¹ mol ⁻¹	<i>Constante des gaz</i>
Mass of an electron	<i>m_e</i>	9.10939×10^{-31} kg	<i>Masse d'un électron</i>
Mass of a neutron	<i>m_n</i>	1.67493×10^{-27} kg	<i>Masse d'un neutron</i>
Mass of a proton	<i>m_p</i>	1.67262×10^{-27} kg	<i>Masse d'un proton</i>
Planck's constant	<i>h</i>	6.62608×10^{-34} J s	<i>Constante de Planck</i>
Speed of light	<i>c</i>	2.997925×10^8 m s ⁻¹	<i>Vitesse de la lumière</i>
Rydberg constant	<i>R_∞</i>	1.097×10^7 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