

CONCOURS CANADIEN DE CHIMIE 2013
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 2013

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 novembre 2013 Nationalité du passeport _____

Enseignant _____ Courriel de l'enseignant _____

CHIMIE INORGANIQUE

1. En 1962, Neil Bartlett a synthétisé le premier composé contenant un gaz noble, XePtF_6 , à l'Université de la Colombie Britannique. Depuis cette découverte, les composés de xénon sont utilisés couramment en synthèse. Par exemple, le difluorure de xénon est utilisé dans la préparation du 5-fluorouracile, une drogue anti-cancer.

(a). Quelle est la configuration électronique de la couche de valence du xénon?

1 point

(b). La synthèse de Bartlett a donné un mélange de produits, dont le XePtF_6 lequel a plus tard été reformulé tant que sel $[\text{XeF}][\text{PtF}_5]$. En sachant, que ce sel contient du platine(IV), déterminez l'état d'oxydation du xénon.

1 point

(c). Après la découverte de Bartlett, Claassen, Selig et Malm ont publié la synthèse du XeF_4 . Lorsque le tétrafluorure de xénon est hydrolysé, il produit le trioxyde de xénon, un composé solide hautement réactif. En utilisant des structures de Lewis et la théorie RPECV (VSEPR en anglais), dessinez la géométrie moléculaire du XeO_3 , en indiquant toutes les paires d'électrons de valence.

1 point

Quel est le nom de la géométrie moléculaire du XeO_3 ?

1 point

Estimez les angles des liens O–Xe–O au degré près.

1 point

(d). Utilisez les données ci-dessous puis calculez l'enthalpie de dissociation d'un lien Xe–F. Le xénon se sublime à 117°C .

$$\begin{aligned} \text{Enthalpie standard de formation, } \text{XeF}_4 &= -267 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{Enthalpie standard de sublimation, } \text{XeF}_4 &= +61 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{Enthalpie de dissociation, } \text{F}_2 &= +155 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

3 points

(e). Comparativement aux autres gaz nobles, le xénon est approximativement 20 fois moins abondant dans l'atmosphère que prédit. Une théorie pour expliquer ce xénon manquant suggère que le xénon déplace le silicium du quartz (SiO_2) à hautes températures et à hautes pressions dans la croûte terrestre. En 2011, Schrobilgen et Brock ont publié la première synthèse du XeO_2 à l'Université de McMaster.

Le dioxyde de carbone se sublime à -78°C et le dioxyde de silicium fond entre 1600 and 1725°C . Expliquez cette différence en comparant et en contrastant les liens atomiques dans les molécules de CO_2 et de SiO_2 .

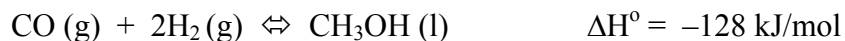
2'points

Le dioxyde de xénon est insoluble dans l'eau et a un point de fusion au-dessus de 0°C . Sur l'échelle de Pauling, le xénon a une électronégativité de 2.6 et l'oxygène a une électronégativité de 3.4. Dessinez une structure du XeO_2 qui est compatible avec l'information donnée.

2'points

CHIMIE PHYSIQUE

2. Répondez aux questions suivantes en utilisant la réaction chimique ci-dessous entre le monoxyde de carbone et le gaz d'hydrogène, laquelle produit du méthanol liquide.



(a). Si vous augmentez la température de la réaction de 200°C à 250°C, l'équilibre se déplacera vers les réactifs ou le produit ou restera inchangé?

1 point

(b). Si vous augmentez le volume du contenant de la réaction, l'équilibre se déplacera vers les réactifs ou le produit ou restera inchangé?

1 point

(c). Si vous enlever le méthanol du milieu réactionnel au cours de la réaction, l'équilibre se déplacera vers les réactifs ou le produit ou restera inchangé?

1 point

(d). Étant donné les valeurs standard d'entropie suivantes: $S^\circ_{\text{CO(g)}} = 198 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S^\circ_{\text{H}_2\text{(g)}} = 131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, et $S^\circ_{\text{CH}_3\text{OH(l)}} = 127 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, est-ce que cette réaction est spontanée à 25°C?

2 points

(e). Expliquez pourquoi la spontanéité de cette réaction dépend de la température.

2 points

(f). À quelles températures la réaction sera-t-elle spontanée ? *Montrez votre calcul pour tous les points.*

2 points

(g). Calculez la constante d'équilibre (K) de cette réaction à 25°C et à 200°C.

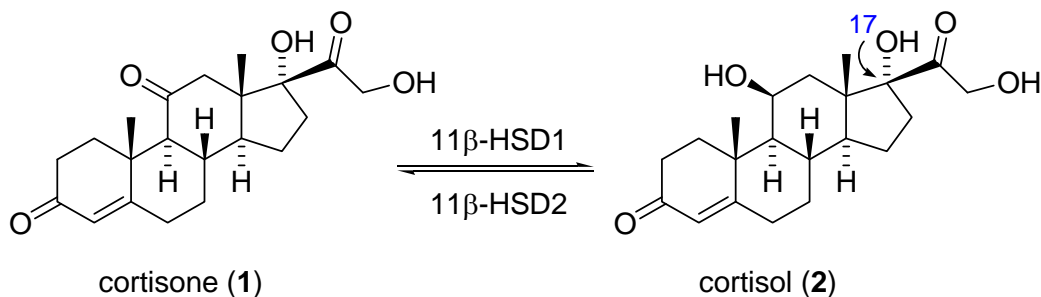
2 points

(h). Est-ce que la valeur de la constante d'équilibre à différentes températures est conforme à la spontanéité prévue de la réaction à différentes températures?

1 point

CHIMIE ORGANIQUE

3. Lorsque vous vous sentez stressé, (comme en ce moment, par exemple!), vos glandes surrénales sécrètent des hormones et des stéroïdes. Un de ces stéroïdes, le cortisol, (composé **2** ci-dessous) stimule la gluconéogenèse (la conversion du glycogène en glucose-1-phosphate) puis rend l'énergie stockée accessible à vos cellules.



(a). Combien de centres chiraux (stéréogéniques) sont présent dans la cortisol? Quelle est la configuration absolue du carbone C17?

Centres chiraux:

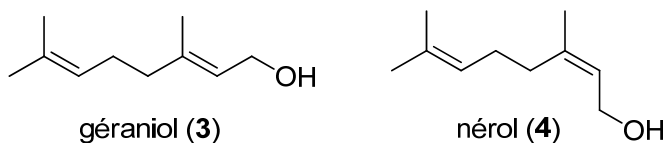
Configuration du C17:

2 points

(b). Quel **type** de réaction effectue l'enzyme 11β-hydroxystéroïde déshydrogénase Type 1 (11β-HSD1) lors de la conversion de **1** à **2**? Proposez un réactif de laboratoire que vous pourriez utiliser pour effectuer la même réaction.

2 points

En raison de sa grande disponibilité dans la nature, le géraniol (**3**), le composant primaire de l'huile essentielle de rose, est un produit de départ utilisé fréquemment en synthèse organique. Le nérol (**4**) est un isomère du géraniol.



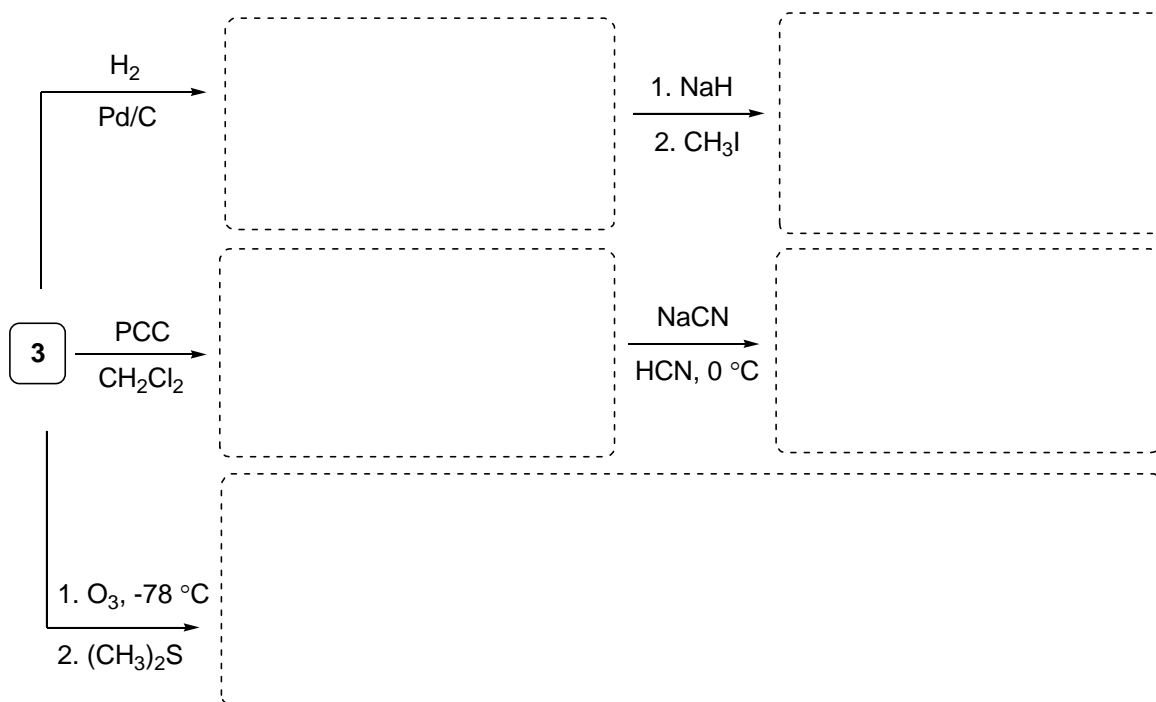
(c). Quelle est la relation stéréochimique entre le géraniol et le nérol?

1 point

(d). Lorsque **3** est traité avec un équivalent de *m*CPBA (acide *mé*ta-chloroperbenzoïque), un mélange de deux composés ayant des spectres RMN proton et infrarouges **identiques** sont produits dans un rapport de 1:1. Dessinez les structures de ces deux produits.

1 point

(e). Dessinez les produits pour chacune des réactions du géranol ci-dessous (il peut y avoir plus qu'un composé par boîte). Note : PCC = chlorochromate de pyridinium.



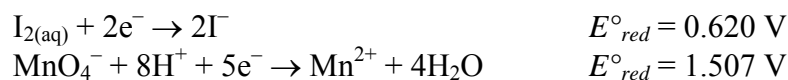
5 points

(f). Le nérol est facilement converti en composé cyclique achiral (formule $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) une fois exposé à une solution d'acide sulfurique. Dessinez la structure de ce composé. Indice: en conditions acides, les alcools peuvent se faire protoner, puis deviennent de bons groupements partant.

1 point

CHIMIE ANALYTIQUE

4. Plusieurs titrages d'oxydoréduction peuvent être suivis potentiométriquement en utilisant une électrode de mesure avec un fil de platine et une électrode de référence appropriée. Par exemple, il est possible de titrer l'iodure (I^-) dans une solution acide avec du permanganate (MnO_4^-), formant le manganèse(II) (Mn^{2+}) et l'iode (I_2). Lors du titrage, le potentiel enregistré par le fil de platine est initialement déterminé par le couple d'oxydoréduction I^-/I_2 ; après le point d'équivalence, il est déterminé principalement par le couple d'oxydoréduction MnO_4^-/Mn^{2+} . Les potentiels standards de réduction pour ces espèces sont :



(a). Écrivez une équation ionique nette équilibrée pour la réaction du permanganate avec de l'iodure.

1 point

(b). Quel changement de couleur observeriez-vous pendant ce titrage?

1 point

(c). En pratique, les chimistes analytiques préfèrent employer une mesure potentiométrique plutôt qu'un changement de couleur visuel pour déterminer le point final de cette réaction. Expliquez pourquoi c'est le cas.

1 point

(d). Afin d'effectuer ce titrage, le chimiste analytique doit ajouter de l'acide ou une solution tampon au milieu réactionnel. Pourquoi est-ce que c'est nécessaire?

2 points

Le titrage potentiométrique peut également être inversé, où l'iodure est employé comme titrant afin de déterminer le permanganate. Dans ce cas, une masse connue d'un échantillon contenant du manganèse est d'abord traitée avec du persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$), puis bouilli, et ensuite refroidit avant de titrer avec la solution standard d'iodure.

(e). Quel est le rôle du persulfate d'ammonium, et pourquoi la solution est bouilli avant le titrage?

2 points

Un échantillon de 0,5697 g d'un minéral contenant du manganèse est dissout dans de l'acide, traité avec du persulfate d'ammonium, bouillis, refroidis à 25°C, ajustés à pH 5,56 en ajoutant une solution tampon appropriée, et finalement titrés avec une solution de 1,012 M de KI rapportant un volume d'équivalence de 31,8 mL.

(f). En utilisant la forme de l'équation de Nernst donnée ci-dessous, estimez le potentiel de réduction enregistré par l'électrode de platine avant le point d'équivalence lorsqu' *exactement la moitié* du permanganate a été titré. Supposez que l'iode produit exerce un effet négligeable sur cette valeur. *Montrez votre calcul pour recevoir tous les points.*

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a} \right) \text{ for } a \text{ Ox} + n e^- \rightarrow b \text{ Red}$$

3'points

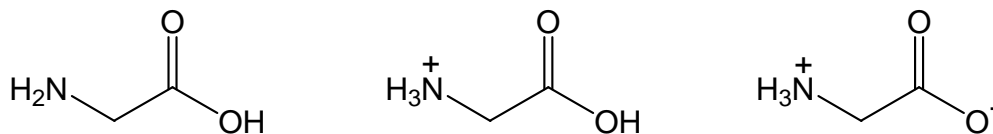
(g). Quelle est la teneur en manganèse de l'échantillon de minéral, exprimée en pourcentage massique ? *Montrez votre calcul pour recevoir tous les points.*

2 points

CHIMIE BIOLOGIQUE

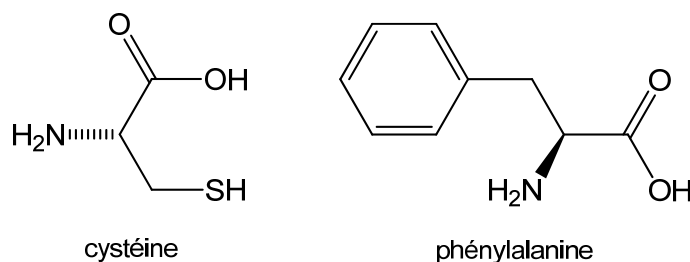
5. Les acides aminés sont des molécules simples qui remplissent plusieurs rôles importants dans les organismes vivants. Ils se polymérisent pour former des polypeptides et des protéines qui remplissent diverses fonctions.

(a). Quelle structure représente correctement l'acide aminé glycine en conditions physiologiques (pH = 7,4) ? Encerchez la bonne réponse.



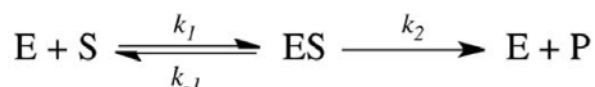
1 point

(b). Considérez les deux acides aminés ci-dessous. Si ces deux acides aminés forment un lien peptidique, deux dipeptides différents sont possible. Dessinez les deux dipeptides possibles et dessinez chaque dipeptide dans leur forme appropriée à pH 1,0.



4 points

Un groupe d'enzymes qui catalyse la formation de liens peptidiques maintient le contrôle de plusieurs fonctions physiologiques. Une façon d'étudier les effets cinétiques des molécules impliquées dans une réaction enzymatique est d'employer l'approximation des états quasi-stationnaires pour simplifier des constantes cinétiques. Considérez la réaction suivante où un enzyme (E) convertit un substrat particulier (S) en produit (P) par l'intermédiaire d'un état de transition (l'ES).



En supposant que l'approximation des états quasi-stationnaires est valide, une constante simplifiée (K_m) peut être décrit selon l'expression suivante :

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

(c). Qu'est-ce qu'un «état de transition»?

1 point

(d). Comment les valeurs de K_m diffèrent pour un enzyme de basse-affinité et pour un enzyme de haute-affinité ?

1 point

(e). Si l'enzyme A se lie au substrat 50 fois plus fort que l'enzyme B, quel est le ratio des constantes de vitesses catalytiques entre l'enzyme A et l'enzyme B, en supposant que l'énergie de leur états de transition sont identiques? À la température du corps (37°C), quelle est la différence entre l'énergie d'activation des deux réactions (enzyme A versus enzyme B)?

5 points

--END OF PART 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 (UICPA, 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