

CONCOURS CANADIEN DE CHIMIE 2017
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 2017

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 2018 Nationalité du passeport _____

Enseignant _____ Courriel de l'enseignant _____

CHIMIE GÉNÉRALE

1. Le dioxyde de soufre (SO_2) est produit par les volcans et dans divers procédés industriels. Le charbon et le pétrole contiennent des composés de soufre, alors leur combustion génère aussi du dioxyde de soufre. L'oxydation du SO_2 , en présence d'un catalyseur tel NO_2 , génère H_2SO_4 , et éventuellement des pluies acides. Cela représente un des impacts environnementaux des combustibles fossiles.

(a). Dessinez les *deux* meilleures formes de résonance du dioxyde de soufre, SO_2 , qui *n'impliquent pas* les orbitales *d* du soufre (hypervalence). Assurez-vous d'inclure toutes les charges formelles, le cas échéant, et les paires d'électrons libres dans vos structures.

4 points

(b). Dessinez la meilleure forme de résonance du dioxyde de soufre dans laquelle le soufre *utilise* ses orbitales *d* pour former des liaisons. Assurez-vous d'inclure toutes les charges formelles, le cas échéant, et les paires d'électrons libres dans vos structures.

2 points

(c). Quel est l'hybridation de l'atome de soufre dans SO_2 ?

2 points

(d). Écrivez une réaction dans laquelle l'atome de soufre dans SO_2 agit comme une base de Lewis envers un acide de Lewis. Dans votre réaction, représentez l'acide de Lewis par « A ».

2 points

(e). Écrivez une réaction dans laquelle l'atome de soufre dans SO_2 agit comme un acide de Lewis envers une base de Lewis. Dans votre réaction, représentez la base de Lewis par « B ».

2 points

CHIMIE PHYSIQUE

2. Les électrons en mouvement dans une boîte unidimensionnelle peuvent uniquement occuper des niveaux d'énergie bien définis, selon l'équation :

$$E = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

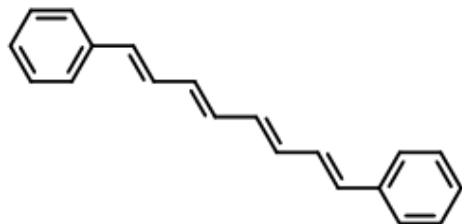
où n est le niveau d'énergie, h la constante de Planck, m la masse de l'électron, et L la longueur de la boîte.

(a). Calculez l'énergie d'un électron au deuxième niveau d'énergie dans une boîte de 1,00 nm de long.

1 point

Les électrons pi d'un système conjugué linéaire peuvent être représentés selon le modèle de la boîte unidimensionnelle.

(b). Dans la molécule de 1,8-diphényl-1,3,5,7-octatétratriène ci-dessous, combien d'électrons pi y a-t-il dans le système conjugué linéaire compris entre les deux groupements phényle?



nombre d'électrons pi: _____

1 point

(c). Le système conjugué linéaire dans le 1,8-diphényl-1,3,5,7-octatétratriène peut être approximativement représenté par une boîte unidimensionnelle. Combien d'orbitales les électrons pi occupent-ils dans cette molécule, à l'état fondamental?

1 point

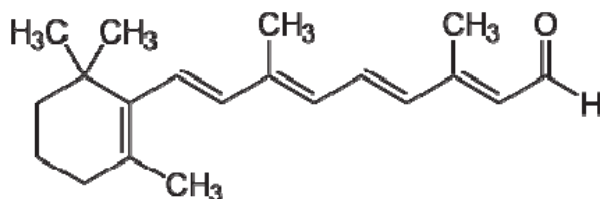
(d). L'orbitale dite HOMO (acronyme anglais pour Highest Occupied Molecular Orbital) est l'orbitale la plus haute en énergie occupée par des électrons à l'état fondamental. Soit un système conjugué linéaire avec N électrons, quelle est l'équation donnant l'énergie de l'HOMO en fonction de h , m et L ?

1 point

(e). L'orbitale dite LUMO (acronyme anglais pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par des électrons, à l'état fondamental. Soit un système conjugué linéaire avec N électrons, quelle est l'équation donnant la différence d'énergie entre l'HOMO et la LUMO en fonction de h , m et L ?

2 points

Le rétinol est une forme de vitamine A produite par scission oxydative des caroténoïdes. Voici la structure du rétinol:



(f). Le système conjugué dans le rétinol peut approximativement être représenté par une boîte unidimensionnelle. Considérant que la longueur moyenne d'une liaison C-C dans le système est de 0,140 nm et que celle d'une liaison double C=O est de 0,123 nm, estimez la longueur de la boîte.

2 points

(g). Calculez la longueur d'ondes de la lumière que le rétinol peut absorber pour passer à l'état excité.

4 points

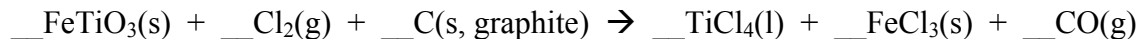
CHIMIE INORGANIQUE

3. Le titane est un élément d'une grande importance économique, utilisé principalement dans l'industrie aéronautique, mais aussi dans les prothèses médicales et comme pigment industriel. Par exemple, l'écriture blanche sur les friandises *Skittles* et *M&M* est composée de dioxyde de titane, qui a été récemment classifié par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) comme étant « peut-être cancérigène pour l'Homme ».

(a). Parmi ses minerais, le titane se retrouve le plus souvent avec le degré d'oxydation +4. Écrivez la configuration électronique complète du titane correspondant à ce degré d'oxydation. *N'utilisez pas de notation abrégée.*

1 point

(b). L'*ilménite*, FeTiO_3 , est un des principaux minerais du titane. Une étape essentielle dans la production de titane de haute pureté est le *procédé au chlorure*. Équilibrez l'équation chimique représentant ce procédé :

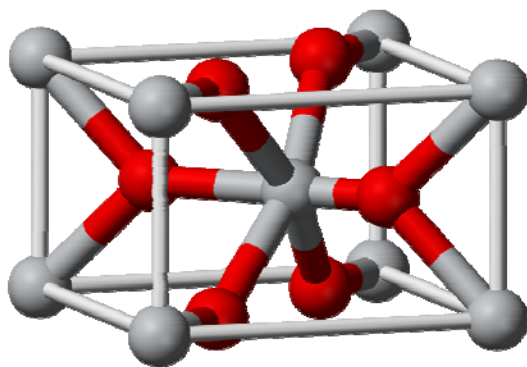


1 point

(c). Écrivez une équation chimique équilibrée pour l'hydrolyse complète du tétrachlorure de titane.

1 point

Bien que le titane puisse être obtenu à partir de l'*ilménite* par le *procédé au sulfate*, un meilleur rendement peut être atteint en raffinant un minerai moins commun, le *rutile*. La maille élémentaire du *rutile* (basée sur un arrangement tétragonal centré des atomes de titane) est représentée ci-dessous. Les atomes d'oxygène sont les sphères foncées dans la maille de *rutile*.



(d). Quelles sont les géométries locales autour des atomes d'oxygène et de titane?

O: _____

Ti: _____

1 point

(e). Soit les dimensions de la maille élémentaire, $a = b = 0,4584$ nm et $c = 0,2953$ nm, calculez la masse volumique (en g cm^{-3}) de la forme *rutile* du dioxyde de titane.

3 points

(f). Le tétrachlorure de titane est un liquide sous les conditions ambiantes de température et de pression (CATP). Soit ΔH_{vap} de $+37,5$ kJ mol^{-1} , une pression de vapeur de $1,70$ kPa à CATP et en utilisant l'équation de *Clausius-Clapeyron* (ci-dessous), calculez le point d'ébullition de TiCl_4 . Prenez pour acquis qu'il n'y a aucune variation de la pression externe.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} \quad \text{or} \quad \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

2 points

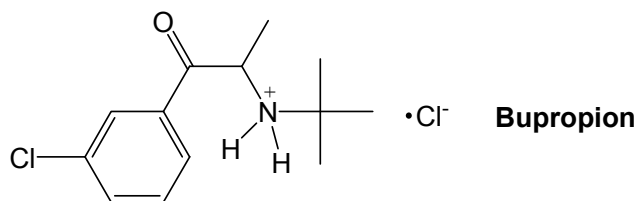
(g). Le titane métallique de haute pureté peut être préparé industriellement dans un réacteur pressurisé en acier inoxydable à partir de tétrachlorure de titane et de magnésium selon le *procédé Kroll*. Nous supposons que le procédé est conduit à 900 °C et qu'une pression positive ($P > 100$ kPa) est maintenue dans le réacteur à l'aide d'un gaz inerte. À l'aide des données ci-dessous, expliquez comment le titane peut être produit selon le *procédé Kroll* en utilisant un diagramme et une équation chimique équilibrée. Si vous n'avez pas été capable d'obtenir le point d'ébullition de TiCl_4 dans la partie (f), utilisez 150 °C comme valeur ici.

Substance	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Masse volumique à 25 °C (g cm^{-3})
TiCl_4	-24	voir partie (f)	1,726
Mg	650	1091	1,584
Ti	1668	3287	4,506
MgCl_2	714	1412	2,325

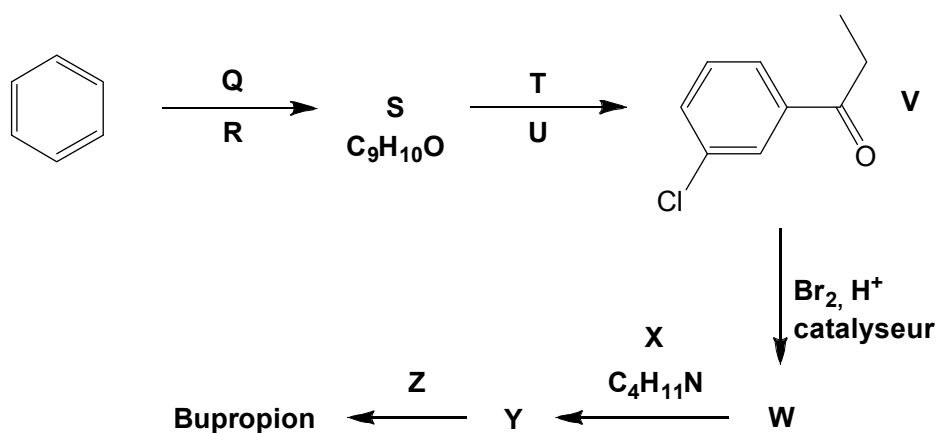
3 points

CHIMIE ORGANIQUE

4. En 1985, la compagnie pharmaceutique GlaxoWellcome a mis en marché le bupropion en tant que traitement contre la dépression, sous la marque Wellbutrin[®]. Plusieurs fumeurs prenant ce médicament ont rapporté qu'après une ou deux semaines, leur envie de fumer avait diminué et qu'ils ont pu cesser de fumer relativement facilement. Le bupropion fut donc réintroduit sur le marché en 1997, sous le nom Zyban[®], en tant que médicament pour cesser de fumer.



Le bupropion peut être préparé à partir du benzène selon la séquence suivante:



(a). Dessinez la structure des réactifs **Q**, **R**, **T**, **U**, **X** et **Z**.

Q =

R =

T =

U =

X =

Z =

3 points

(b). Dessinez la structure des intermédiaires **S**, **W** et **Y**.

S =

W =

Y =

3 points

(c). Combien y a-t'il de stéréoisomères du bupropion.

0.5 point

(d). Selon vous, le bupropion est-il soluble ou insoluble dans l'eau? Expliquez votre raisonnement **EN MOINS DE DIX MOTS**.

0.5 point

(e). Dessinez les produits organiques majoritairement formés lorsque l'intermédiaire **V** réagit avec chacun des cinq ensembles de réactifs ci-dessous:

NaBH_4 , éthanol:

(1) CH_3MgBr , éther, puis (2) H_3O^+ :

H_2 , Pt métallique:

CH_3NH_2 , H^+ (catalyseur):

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, H^+ (catalyseur):

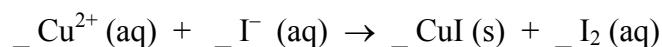
5 points

CHIMIE ANALYTIQUE

5. La concentration en ions cuivre(II) d'une solution aqueuse diluée peut être déterminée à l'aide d'un titrage en deux étapes selon le protocole suivant:

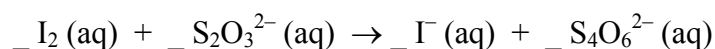
- l'échantillon est traité avec un excès d'iodure de potassium, résultant en la formation d'iodure de cuivre(I) et d'iode
- l'iode ainsi formé est titré avec du thiosulfate de sodium

(a). Équilibrez l'équation ionique nette de la réaction du cuivre(II) avec l'ion iodure.



1 point

(b). Équilibrez l'équation ionique nette de la réaction de l'iode avec l'ion thiosulfate.



1 point

(c). En utilisant ces équations équilibrées, déterminez la relation entre le nombre de moles de cuivre(II) n_{Cu} dans l'échantillon et le nombre de moles de thiosulfate n_{T} requis pour atteindre le point d'équivalence stœchiométrique du titrage.

2 points

(d). On ajoute un excès d'iodure à 50,00 mL d'une solution contenant du cuivre(II). La solution est ensuite titrée avec une solution à 0,1002 M de thiosulfate, nécessitant 32,07 mL pour atteindre le point d'équivalence. Déterminez la concentration initiale de cuivre(II) dans l'échantillon, en vous assurant de montrer toutes les étapes de vos calculs.

2 points

(e). Il est très important d'utiliser un excès d'iodure dans la première étape de ce protocole. Quel est le rôle de cet excès d'iodure?

2 points

(f). Suggérez un indicateur approprié pour ce titrage. À quel moment dans le protocole ajouteriez-vous cet indicateur?

2 points

(g). Les titrages impliquant de l'iode requièrent un certain nombre de précautions. Indiquez deux sources potentielles de danger et les précautions que vous prendriez pour minimiser les risques qui en découlent?

2 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 (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 x 10 ⁻²⁷ kg	<i>Unité de masse atomique</i>
Avogadro's number	<i>N</i>	6.02214 x 10 ²³ mol ⁻¹	<i>Nombre d'Avogadro</i>
Charge of an electron	<i>e</i>	1.60218 x 10 ⁻¹⁹ C	<i>Charge d'un électron</i>
Dissociation constant (H ₂ O)	<i>K_w</i>	1.00 x 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 x 10 ⁻³¹ kg	<i>Masse d'un électron</i>
Mass of a neutron	<i>m_n</i>	1.67493 x 10 ⁻²⁷ kg	<i>Masse d'un neutron</i>
Mass of a proton	<i>m_p</i>	1.67262 x 10 ⁻²⁷ kg	<i>Masse d'un proton</i>
Planck's constant	<i>h</i>	6.62608 x 10 ⁻³⁴ J s	<i>Constante de Planck</i>
Speed of light	<i>c</i>	2.997925 x 10 ⁸ m s ⁻¹	<i>Vitesse de la lumière</i>
Rydberg constant	<i>R_∞</i>	1.097 x 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