

CONCOURS CANADIEN DE CHIMIE 2012
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 2012

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 —	PARTIE A () Bonnes réponses
1. ASSUREZ-VOUS D'AVOIR COMPLÉTÉ TOUTES LES INFORMATIONS REQUISES AU BAS DE CETTE PAGE AVANT DE COMMENCER LA PARTIE C DE L'EXAMEN.	25 x 1.6 =/040
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.	PARTIE C
3. POUR LES QUESTIONS NÉCESSITANT DES CALCULS NUMÉRIQUES, ASSUREZ-VOUS DE MONTRER CLAIREMENT LA DEMARCHE DE VOS CALCULS.	1./012
4. SEULEMENT LES CALCULATRICES NON PROGRAMMABLES SONT AUTORISÉES LORS DE CET EXAMEN.	2./012
5. NOTEZ QU'UN TABLEAU PÉRIODIQUE AINSI QU'UNE LISTE DE CONSTANTES PHYSIQUES SONT FOURNIS SUR UNE FEUILLE DE DONNÉES ACCOMPAGNANT CET EXAMEN.	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 2012 Nationalité du passeport _____

Enseignant _____ Courriel de l'enseignant _____

CHIMIE INORGANIQUE

1. L'ion de silicate (SiO_4^{4-}) est dérivée de l'acide silicique, H_4SiO_4 . Les composés de silicone oxygéné ont des structures tétrahydriques et leurs structures cristallines peuvent exister en chaînes et en couches ou dans un cadre à trois-dimensions. De manière générale, on écrit la formule empirique de ces composés de silicone oxygéné comme suit, $[\text{Si}_x\text{O}_y]^n$.

(a). Dérivez une formule pour la charge globale (n) qui dépend à la fois sur x et sur y.

2 points

(b). Combien de coins ont en commun un tétraèdre de l'anion $(\text{SiO}_3^{2-})_m$ et son voisin?

1 point

(c). Quelle est la formule empirique d'un composé de silicone oxygéné qui contient quatre tétraèdres liés par leur coins pour former une chaîne avec un atome d'argent en tant que cation?

2 points

Lapis-lazuli est un minéral bleu foncé utilisé pour fabriquer des bijoux. Il se compose d'un cadre en trois dimensions où trois des six atomes de silicium sont substitués par des atomes d'aluminium. La couleur bleue est causée par les ions S_3^- . Le rapport du nombre de tétraèdres au nombre d'ions S_3^- est de 6:1. Les cations du minéral sont des ions de sodium.

(d). Quelle est la formule empirique du lapis-lazuli?

2 points

(e). Écrivez une réaction ionique équilibrée pour la formation du soufre et du sulfure d'hydrogène lorsque le lapis-lazuli est traité avec de l'acide chlorhydrique.

2 points

(f). Dessinez une structure de Lewis pour l'ion S_3^- , y compris toutes les paires d'électrons sur chaque atome de soufre et la charge formelle associée à chaque atome.

3 points

CHIMIE PHYSIQUE

2. Svante Arrhénius, un scientifique suédois de la fin du 19^{ème} siècle, a reçu le prix Nobel de chimie en 1903 pour ses travaux de recherche sur la conductivité des électrolytes. Néanmoins, il est connu aujourd'hui pour avoir développé la loi d'Arrhénius qui décrit la variation de vitesse des réactions chimiques en fonction de la température.

(a). Définissez et donnez un exemple d'un acide d'Arrhénius et d'une base d'Arrhénius.

acide d'Arrhénius:

base d'Arrhénius:

2 points

(b). L'équation d'Arrhénius s'écrit comme suit:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

La disparition de la couleur de phénolphthaléine (un indicateur acido-basique) en solution aqueuse est une réaction de deuxième ordre. En supposant que sa cinétique peut être décrite par l'équation d'Arrhénius, quels sont les unités appropriés de k , A , et E_a ?

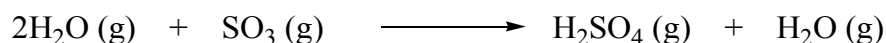
2 points

Lors d'une dérivation théorique de l'équation d'Arrhénius, A est souvent appelé le «facteur de fréquence» et se réfère à la fréquence de collisions entre les molécules des réactifs (en phases gazeuse).

(c). Déduisez et justifiez si, lors d'une telle dérivation, A reste constant en fonction de la température.

1 point

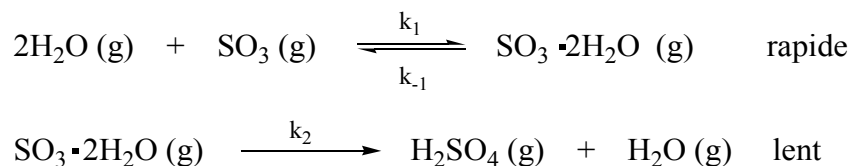
Une idée (Proposition A) pour la formation de l'acide sulfurique dans l'atmosphère est comme suit :



En ne considérant que la possibilité de collisions moléculaires directes, quel serait l'ordre de réaction de la Proposition A?

1 point

Proposition A pourrait procéder via un mécanisme à deux étapes:



$\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est un complexe stabilisé par des ponts hydrogène.

(d). En supposant que $k_2 \ll k_1$ et k_{-1} , et que l'approximation de l'équilibre partiel tient, dérivez l'expression de la vitesse de réaction de l'acide sulfurique et déterminez l'ordre de réaction de ce mécanisme.

Vitesse de réaction:

ordre de réaction:

4 points

(e). La mécanique quantique prédit une énergie d'activation de -20 kJ/mol pour la Proposition A. Indiquez la relation entre la constante de vitesse et la température pour la Proposition A et prédisez la dépendance de la constante de vitesse sur la température.

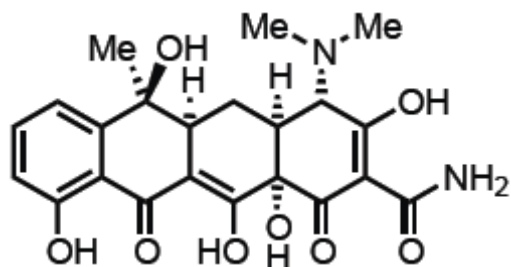
Relation entre la constante de vitesse et la température:

Dépendance en température de la constante de vitesse:

2 points

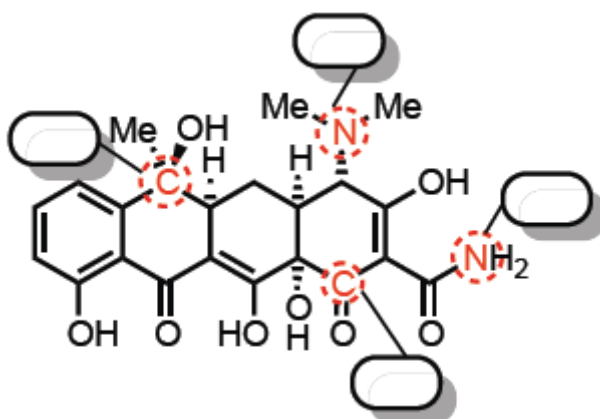
CHIMIE ORGANIQUE

3. (a). Le composé ci-dessous est la (-)-tétracycline, un antibiotique puissant. Encerchez directement sur la structure le(s) centre(s) chiral(aux) (stéréogéniques) dans la (-)-tétracycline.



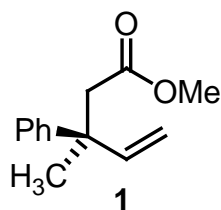
1 point

(b). Dans les cases sur la structure ci-dessous de (-)-tétracycline, indiquez l'état d'hybridation des atomes encerclés.



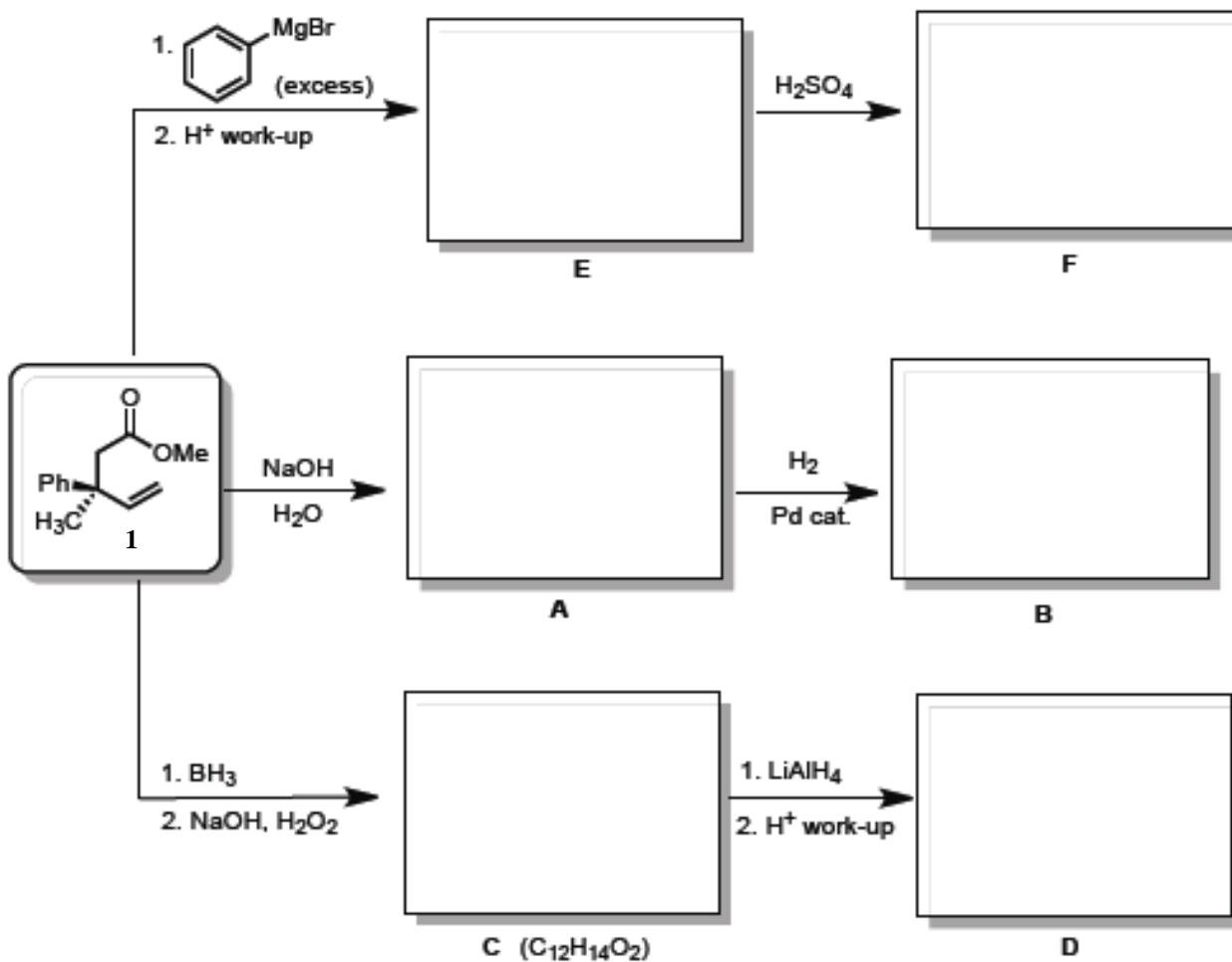
2 points

Récemment, un nouvel antibiotique (composé **1**) ayant la structure ci-dessous a été synthétisé. Composé **1** possède un large spectre d'activité antibiotique mais souffre d'une faible biodisponibilité. Plusieurs transformations chimiques ont été effectuées pour préparer des dérivés de ce nouvel antibiotique puis améliorer ses propriétés biochimiques.



(c). Sur la page suivante, dessinez les structures des composés **A** - **F** en incluant la stéréochimie appropriée.

6 points



(d). Quelle est la configurations absolue du centre chiral (stéréogénique) du composé **1**?

1 point

(e). Lorsque le composé **1** réagit avec du brome moléculaire, deux produits sont formés. Dessinez leurs structures respectives et indiquez la relation entre ces deux isomères.

Structure des produits:

Relation entre isomères:

2 points

CHIMIE ANALYTIQUE

4. On retrouve le manganèse à l'état naturel sous la forme de dioxyde de manganèse dans le minerai pyrolusite, soit un solide amorphe noir qui peut également contenir une fraction de carbonate de manganèse. La quantification du manganèse dans un échantillon d'un tel minerai peut être réalisé par diverses méthodes, y compris: (A) la réduction dans du peroxyde acidifié avec quantification basée sur le volume de gaz d'oxygène dégagé; et (B) la réduction par le chlorure; soit la réaction du chlore dégagé avec de l'iodure. Cette réaction forme de l'iode, et ensuite l'iode est titré à l'aide de thiosulfate de sodium standard.

Un analyste prend deux échantillons d'un montant de pyrolusite finement broyé et détermine la teneur en manganèse par les deux méthodes, comme suit:

Méthode A:

- Peser le pyrolusite dans une fiole conique qui est connecté à un manomètre à mercure. Traiter la pyrolusite avec 10 ml d'une solution diluée de H_2SO_4 et 20 ml d'une solution aqueuse de 10% (v / v) de H_2O_2 . Agiter pendant 2 minutes, et recueillir les gaz qui se dégagent dans un manomètre à mercure.
- 0.1987 g de l'échantillon de pyrolusite a donné 53.4 mL de gaz à 21.0°C et 1.00 atm.

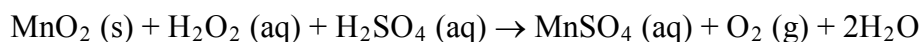
Méthode B:

- Peser le pyrolusite dans un ballon de distillation sous atmosphère inerte (sans oxygène). Ajouter une solution concentrée de HCl *lentement* tout en remuant, puis faire chauffer *doucement* la solution jusqu'à ébullition. Passer le gaz qui se dégage à travers une solution refroidie contenant 3,5 g de KI dans 100 ml d'eau distillée. Une fois que tout le gaz a été recueilli, titrer l' I_2 formé avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en utilisant un indicateur à l'amidon jusqu'au point final usuel.
- 0.2234 g de l'échantillon de pyrolusite a donné suffisamment d' I_2 pour exiger 19.12 mL d'une solution de 0.5000 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

(a). Combien de moles de gaz ont été évolués à partir de l'échantillon en utilisant la méthode A? *Montrez votre calcul pour la totalité des points.*

2 points

(b). L'équation de réaction balancée de la méthode A est:



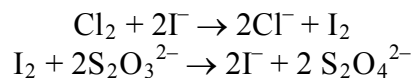
À l'aide de cette équation, calculez le pourcentage en masse de MnO_2 dans l'échantillon obtenu par la méthode A. *Montrez votre calcul pour la totalité des points.*

2 points

(c). La réaction entre MnO_2 et le chlorure en conditions acides produit du Cl_2 gazeux et l'ion Mn^{2+} . Écrivez l'équation ionique balancée pour cette réaction.

2 points

(d). La séquence de réactions impliquant le chlore dégagé dans la méthode B est la suivante:



À l'aide de ces équations, calculez le nombre de moles de Cl_2 dégagé de l'échantillon par la méthode B. *Montrez votre calcul pour la totalité des points.*

2 points

(e). Calculez le pourcentage en masse de MnO_2 dans l'échantillon obtenu par la méthode B. *Montrez votre calcul pour la totalité des points.*

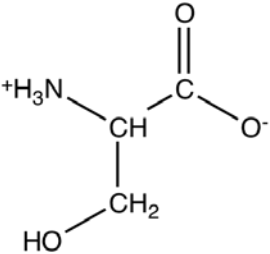
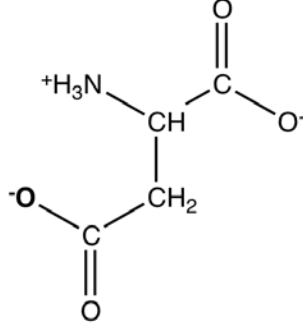
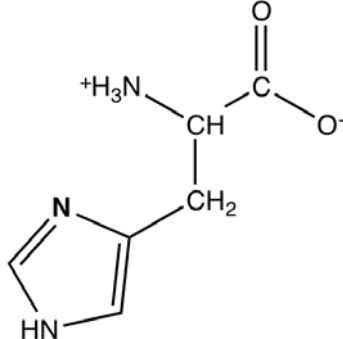
2 points

(f). Comment expliquez-vous l'écart entre le pourcentage en masse de MnO_2 dans l'échantillon obtenu par les méthodes A et B? Expliquez brièvement votre réponse.

2 points

CHIMIE BIOLOGIQUE

5. Les protéases à sérines sont un groupe d'enzymes capable de cliver des polypeptides à des endroits précis et sont aussi étudiées extensivement pour leur rôle en catalyse. En générale, les protéases à sérines contiennent les acides aminés sérine, acide aspartique et histidine à proximité immédiate l'un de l'autre afin de faciliter la réaction catalytique. Les structures de ces trois acides aminés à pH physiologique sont présentées ci-dessous.

		
sérine	acide aspartique (chaîne latérale $pK_a = 3.65$)	histidine (chaîne latérale $pK_a = 6.04$)

(a). Classez chaque acide aminé ci-dessus en tant que i) polaire ou non-polaire; et ii) acide, basique ou neutre. (Encerchez la bonne réponse pour chaque acide aminé.)

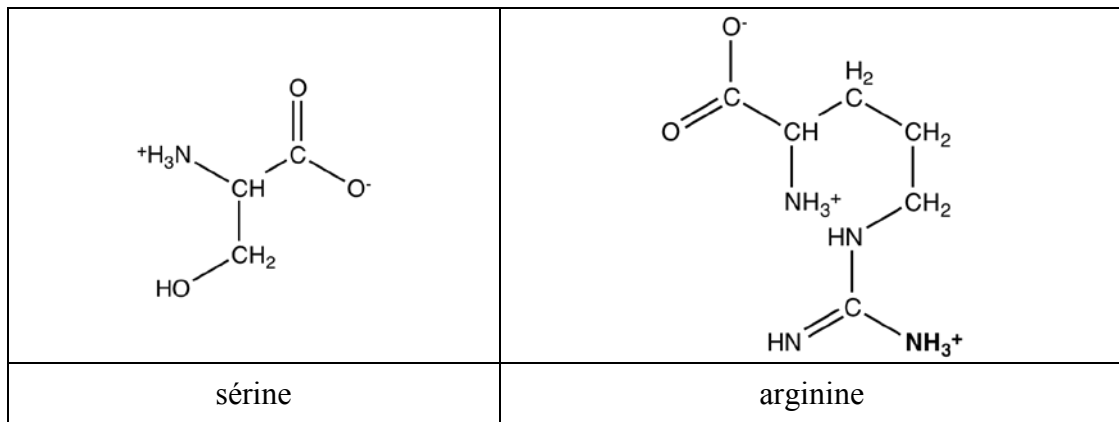
sérine:	<input type="checkbox"/> polaire	<input type="checkbox"/> non-polaire	<input type="checkbox"/> acide	<input type="checkbox"/> basique	<input type="checkbox"/> neutre
acide aspartique:	<input type="checkbox"/> polaire	<input type="checkbox"/> non-polaire	<input type="checkbox"/> acide	<input type="checkbox"/> basique	<input type="checkbox"/> neutre
histidine:	<input type="checkbox"/> polaire	<input type="checkbox"/> non-polaire	<input type="checkbox"/> acide	<input type="checkbox"/> basique	<input type="checkbox"/> neutre

3 points

(b). Calculez le point isoélectrique d'une solution de 1,00 M de sérine ($pK_{a1} = 2.19$, $pK_{a2} = 9.12$). Le point isoélectrique est défini comme étant le pH auquel un acide aminé est précisément équilibrée entre ses formes anioniques et cationiques et existe sous forme de zwitterion neutre. *Montrez votre calcul pour la totalité des points.*

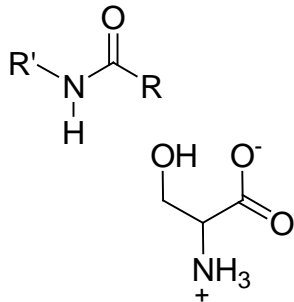
2 points

(c). Une seule mutation ponctuelle peut convertir un résidu de sérine en un résidu d'arginine (structure ci-dessous). En supposant qu'un résidu de sérine initie le clivage polypeptidique par une attaque nucléophile, et que la structure du site catalytique n'est pas affectée par une telle mutation, indiquez et expliquez brièvement l'effet probable que la mutation pourrait avoir sur l'activité catalytique de l'enzyme.



3 points

(d). Écrivez un mécanisme qui pourrait expliquer comment un résidu de sérine aide à cliver un polypeptide dans des conditions aqueuses. Utilisez des flèches courbées pour démontrer le mouvement des électrons et incluez les structures intermédiaires importantes. Utilisez les molécules ci-dessous en tant que substrat polypeptidique pour la réaction et le résidu de sérine.



4 points

--FIN DE LA PARTIE C--

1											18										
1 H 1.008																		2 He 4.003			
3 Li 6.941	4 Be 9.012															5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305															13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.07	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80				
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.906	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29				
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.08	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)				
87 Fr (223)	88 Ra 226.03	89 Ac 227.03	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs	109 Mt	110 Ds												

Data Sheet

Fiche de données

Relative Atomic Masses (1985 IUPAC)

Masses Atomiques Relatives (UICPA, 1985)

*For the radioactive elements the atomic mass of an important isotope is given

*Dans le cas des éléments radioactifs, la masse atomique fournie est celle d'un isotope important

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
90 Th 232.038	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	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 (260)

	Symbol Symbole	Value Quantité numérique	
Atomic mass unit	amu	1.66054 x 10 ⁻²⁷ kg	Unité de masse atomique
Avogadro's number	<i>N</i>	6.02214 x 10 ²³ mol ⁻¹	Nombre d'Avogadro
Bohr radius	<i>a</i> ₀	5.292 x 10 ⁻¹¹ m	Rayon de Bohr
Boltzmann constant	<i>k</i>	1.38066 x 10 ⁻²³ J K ⁻¹	Constante de Boltzmann
Charge of an electron	<i>e</i>	1.60218 x 10 ⁻¹⁹ C	Charge d'un électron
Dissociation constant (H ₂ O)	<i>K</i> _w	10 ⁻¹⁴ (25 °C)	Constante de dissociation de l'eau (H ₂ O)
Faraday's constant	<i>F</i>	96 485 C mol ⁻¹	Constante de Faraday
Gas constant	<i>R</i>	8.31451 J K ⁻¹ mol ⁻¹ 0.08206 L atm K ⁻¹ mol ⁻¹	Constante des gaz
Mass of an electron	<i>m</i> _e	9.10939 x 10 ⁻³¹ kg	Masse d'un électron
Mass of a neutron	<i>m</i> _n	1.67493 x 10 ⁻²⁷ kg 1.00866 amu	Masse d'un neutron
Mass of a proton	<i>m</i> _p	1.67262 x 10 ⁻²⁷ kg 1.00728 amu	Masse d'un proton
Planck's constant	<i>h</i>	6.62608 x 10 ⁻³⁴ J s	Constante de Planck
Speed of light	<i>c</i>	2.997925 x 10 ⁸ m s ⁻¹	Vitesse de la lumière

1 Å	=	1 x 10 ⁻⁸ cm
1 eV	=	1.60219 x 10 ⁻¹⁹ J
1 cal	=	4.184 J
1 atm	=	101.325 kPa
1 bar	=	1 x 10 ⁵ Pa