

CONCOURS CANADIEN DE CHIMIE 2014

Pour les étudiants de niveaux secondaire et CÉGEP

PARTIE C: L'OLYMPIADE CANADIENNE DE CHIMIE 2014

Examen final de sélection 2014

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 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 PEUT ÊTRE SUFFISANT POUR OBTENIR UNE INVITATION AU NIVEAU SUPÉRIEUR DU PROCESSUS DE SÉLECTION.
3. POUR LES QUESTIONS NÉCESSITANT DES CALCULS NUMÉRIQUES, ASSUREZ-VOUS DE BIEN MONTRER VOTRE RAISONNEMENT ET 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 2014 Nationalité du passeport _____

Enseignant _____ Courriel de l'enseignant _____

CHIMIE ANALYTIQUE

1. a) Une solution est préparée en ajoutant suffisamment d'eau pour dissoudre 560 mg de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) dans un volume final de 900 mL de solution. Étant donné que l'acide carbonique est un acide diprotique où $K_{a1} = 4,45 \times 10^{-7}$ et $K_{a2} = 4,7 \times 10^{-11}$, quel est le pH de la solution résultante? *Montrez vos calculs pour obtenir la totalité des points.*

(6 points)

- b) Le nitrate d'argent (AgNO_3) est souvent utilisé comme réactif pour déterminer la concentration d'ions chlorure (Cl^-) dans l'eau potable (où le pH est près de 7) par l'intermédiaire de la formation d'un précipité ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-10}$). Au point d'équivalence du titrage, ni le Ag^+ ni le Cl^- , ne seront présents en excès dans la solution.

(i) Écrivez la réaction de précipitation pour ce titrage.

(1 point)

- (ii) Combien de millilitres de AgNO_3 (aq) à 0,01000 M sont nécessaires pour titrer 100 mL d'eau prélevée à partir d'une fontaine d'eau potable qui contient 29,5 mg Cl^- / L?

(2 points)

- (iii) Le K_2CrO_4 peut être utilisé comme indicateur dans ce titrage car du Ag_2CrO_4 brun-rouge va commencer à précipiter après que tous les anions Cl^- (aq) aient précipité (le Ag_2CrO_4 ne précipitera qu'après le point d'équivalence: $K_{ps} = 9,0 \times 10^{-12}$). Quelle quantité de K_2CrO_4 devrait être ajoutée à la solution d'analyte originale pour s'assurer que le Ag_2CrO_4 (s) ne précipitera qu'immédiatement après le point d'équivalence?

(3 points)

CHIMIE PHYSIQUE

2. Le rendement des centrales électriques à turbines de vapeur peut être modélisé en utilisant la thermodynamique. Dans un modèle simple, l'eau absorbe de la chaleur (q_h) sous forme de vapeur à haute température (T_h). Une partie de cette chaleur est utilisée pour effectuer un travail (w), le reste est rejeté dans l'environnement à une température plus froide (T_c). L'efficacité maximale possible (ϵ) est donnée par l'expression suivante:

$$\epsilon = \frac{|w|}{q_h} \times 100\% = \frac{T_h - T_c}{T_h} \times 100\%$$

- a) Si la vapeur sortant de la turbine est condensée en eau liquide à 45,2 °C (T_c) et le système fonctionne à 35% d'efficacité, quelle est la T_h (en °C)?

(2 points)

- b) Est-ce que la valeur calculée de T_h est une valeur maximale ou minimale?

(1 point)

- c) La pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide est appelée la pression de vapeur (p). L'équation de Clausius-Clapeyron peut être utilisée pour prédire la pression de vapeur d'un liquide à une température quelconque si l'enthalpie de vaporisation et la pression de vapeur à une autre température sont connues.

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{-\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau est 40,656 kJ mol⁻¹ à 100,0 °C et exactement 1 bar. Estimer la pression (en atm) de la vapeur à 241,7 °C, en supposant qu'il est en équilibre avec l'eau liquide.

(3 points)

- d) La pression estimée n'est pas très précise à cause des approximations faites en dérivant l'équation de Clausius-Clapeyron, l'une étant que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz idéal. L'équation d'état de van der Waals est une forme améliorée de la loi des gaz parfaits:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

dans laquelle V_m est le volume molaire, et a et b sont les coefficients de van der Waals. Notez que, lorsque a et b sont nuls (zéro), l'équation de van der Waals se réduit à la loi des gaz parfaits. Pour l'eau, $a = 5,464 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ et $b = 3,05 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Si la loi des gaz parfaits prédit une pression de 40,39 atm pour de l'eau en phase vapeur à 241,7 °C, quelle serait la pression (en atm) prédite par l'équation de van der Waals?

(3 points)

- e) Une approche alternative et souvent plus exacte pour le calcul de la pression d'un gaz est d'utiliser une forme tronquée de l'équation d'état virielle,

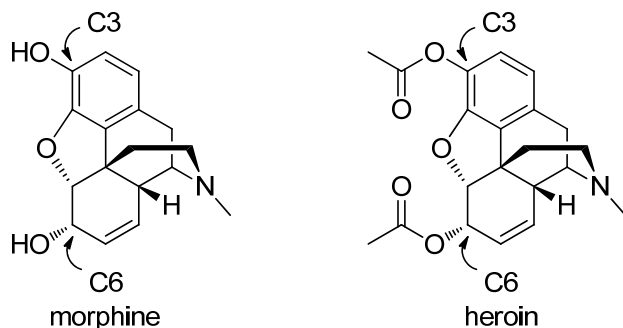
$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} \right)$$

dans laquelle V_m est le volume molaire et B est connue comme étant le second coefficient viriel. L'inconvénient est que la valeur de B est dépendante de la température. Pour l'eau à 570,4 K, B est $-117,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. La masse volumique du gaz est de $0,01722 \text{ kg L}^{-1}$. Quelle est la pression (en atm) conformément à l'équation virielle tronquée?

(3 points)

CHIMIE ORGANIQUE

3. Bien que l'opium soit connu depuis des milliers d'années, son principe actif, la morphine, n'a été isolée qu'en 1805.



- a) Combien de centres chiraux (stéréocentres) y a-t-il dans la morphine? Quelle est la configuration absolue de l'atome de carbone marqué en position 6?

Nombre de centres chiraux:

Configuration du C6:

(2 points)

- b) Dans une tentative de faire une version plus efficace de la morphine, les chimistes de Bayer ont créé l'héroïne, qui a été commercialisé pour la première en 1898. Quel effet pensez-vous que les groupes acétyle placés au niveau des carbones C3 et C6 va avoir sur la polarité de l'héroïne?

(1 point)

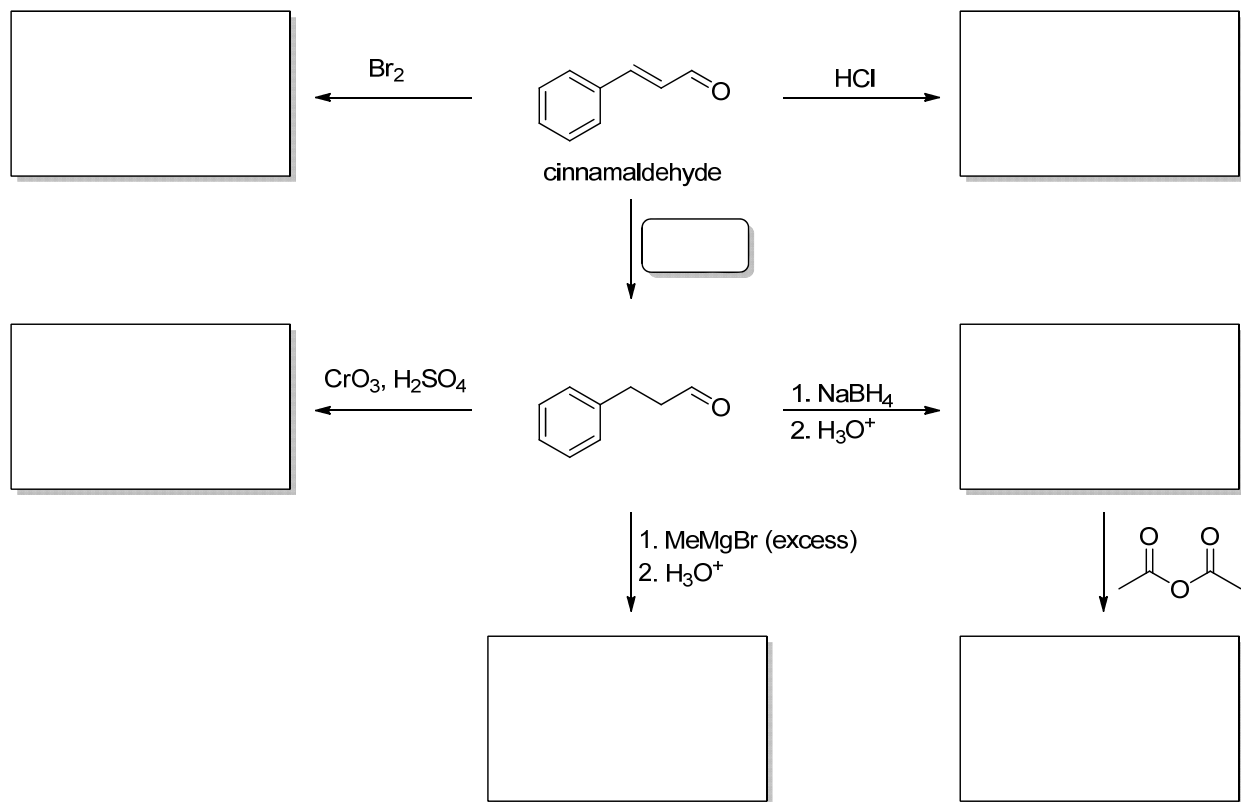
- c) L'atome d'azote de la morphine a une valeur de pKa d'environ 9.
a. Dessiner la forme prédominante de la morphine que vous vous attendez à voir à un pH physiologique de 7.4.

(1 point)

- d) Quel est l'effet de cette forme sur la polarité globale de la morphine?

(1 point)

e) L'aldéhyde cinnamique (ou cinnamaldéhyde) est le constituant principal de l'huile de cannelle et est le point de départ pour les réactions dans le schéma montré ci-dessous. Dans le schéma réactionnel, complétez toutes les boîtes en indiquant soit le produit majoritaire de la réaction, ou les conditions réactionnelles pour effectuer les transformations illustrées. Montrez la stéréochimie relative s'il y a lieu.



(7 points)

CHIMIE INORGANIQUE

4. a) L'ion complexe $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{3-}$ a une seule bande d'absorption à 544 nm.

(i) Calculer l'énergie de champ cristallin, Δ , de cet ion en kJ mol^{-1} .

(2 points)

(ii) La longueur d'onde de 544 nm correspond à la couleur verte dans le spectre visible. Prédire la couleur de l'ion $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Expliquez brièvement comment vous êtes arrivé à votre réponse.

(2 points)

b) En 1968, le composé de coordination $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ a été rapporté dans la revue *Inorganic Chemistry*.¹ Le composé est intéressant car il possédait plusieurs caractéristiques uniques à l'époque, la plus intéressante étant que l'ion complexe de nickel était présent dans le solide dans deux différentes 5 géométries de coordination.

(i) Si le degré d'oxydation du chrome est +3, quel est le degré d'oxydation du nickel? Expliquez brièvement comment vous êtes arrivé à votre réponse.

(1 point)

(ii) Nommez les ligands présents dans le composé de coordination.

(1 point)

(iii) Est-ce que l'ion chrome est optiquement actif? Justifiez votre réponse à l'aide de diagrammes appropriés. Vous pouvez représenter la $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ comme N-----N dans vos diagrammes.

(2 points)

¹ Raymond, K.N.; Cornfield, P.W.R.; Ibers, J.A. *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1362-1372.

(iv) Un des géométries possibles pour le complexe de nickel (dont le nombre de coordination est 5) est bipyramidale trigonale. Nommez l'autre géométrie.

(1 point)

(v) Dessinez le diagramme d'énergie du champ cristallin pour la géométrie bipyramidale trigonale. Assurez-vous d'étiqueter les orbitales individuelles dans le diagramme. Complétez le schéma en remplissant les orbitales avec le nombre approprié d'électrons.

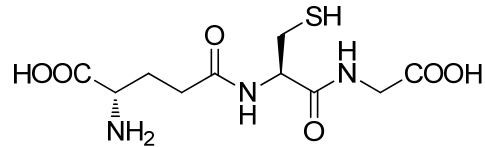
(2 points)

(vi) Il était rare de trouver l'ion nickel présent dans deux géométries différentes dans le même cristal. L'article de la revue poursuit en expliquant qu'une des géométries a presque une forme parfaite tandis que l'autre est déformée de sa forme idéale. Proposer une raison pour expliquer pourquoi les deux géométries sont observées dans le solide.

(1 point)

BIOCHIMIE

5. Le glutathion (GSH) est un tripeptide dont la fonction est de détruire les agents oxydants nocifs dans le corps en les réduisant. Dans le procédé, le glutathion est oxydé, ce qui entraîne la formation d'une liaison disulfure entre deux molécules de glutathion (GSSG). Des taux cellulaires élevés de GSSG sont une indication de stress oxydatif. L'enzyme glutathion réductase réduit par la suite la liaison disulfure et le glutathion retourne à son état initial de sorte qu'il puisse réagir avec d'autres agents oxydants.



GSH

- a) Le raccordement entre deux des acides aminés qui forment le glutathion est inhabituel pour un peptide, mais est important pour assurer la stabilité de l'hydrolyse par les peptidases. Dessinez la structure qui est sensible à la peptidase.

(1 point)

- b) À partir de quels trois acides aminés est formé le glutathion? Fournir soit l'abréviation ou le nom complet de chaque acide aminé. (Indice : utiliser la table de données fournie pour identifier les chaînes latérales).

(1,5 points)

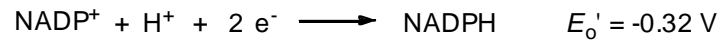
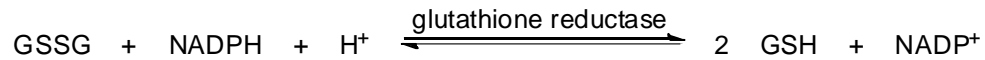
- c) Dessiner la forme de glutathion qui est prédominante à pH 7,4 (pH physiologique).

(2 points)

- d) Si l'on suppose que seulement un seul site est susceptible d'être ionisé au pH physiologique, quel est le rapport quantitatif entre les deux formes les plus prédominantes? *Montrez vos calculs pour la totalité des points.*

(1,5 points)

- e) Étant donnés les potentiels standard de réduction biochimique de la réaction catalysée par l'enzyme glutathion réductase, calculer la variation d'énergie libre biochimique de cette réaction. Est-ce une réaction spontanée? *Montrez vos calculs pour la totalité des points.*



(3 points)

- f) Sur la base de votre réponse en (e), calculez la constante d'équilibre de cette réaction en conditions biochimiques standards (ce sont les mêmes que les conditions standard habituelles, sauf que le pH est de 7,0). Est-ce que ce sont les réactifs ou les produits qui sont favorisés par cette position d'équilibre? *Montrez vos calculs pour les points.*

(3 points)

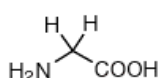
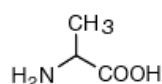
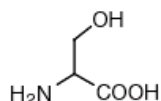
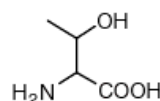
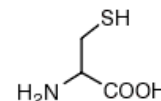
--FIN DE LA PARTIE C--

Constantes physiques

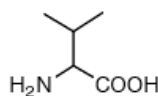
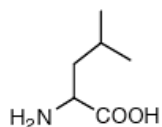
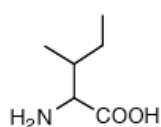
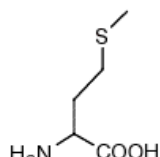
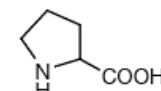
Nom	Symbole	Valeur
Constante d'Avogadro	N_A	$6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k_B	$1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante des gaz	R	$8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	F	96485 C mol^{-1}
Vitesse de la lumière	c	$2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Pression standard	p°	$1 \times 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Pression atmosphérique	p_{atm}	$1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zéro de l'échelle Celsius		273,15 K

Acides aminés

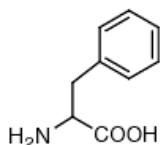
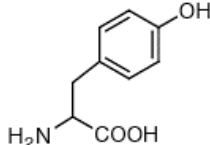
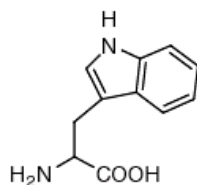
Petit

Glycine (Gly, G)
MW: 57.05Alanine (Ala, A)
MW: 71.09Serine (Ser, S)
MW: 87.08, $pK_a \sim 16$ Threonine (Thr, T)
MW: 101.11, $pK_a \sim 16$ Cysteine (Cys, C)
MW: 103.15, $pK_a = 8.35$

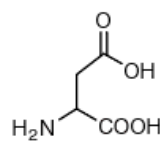
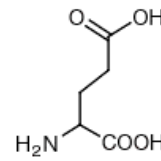
Hydrophobique

Valine (Val, V)
MW: 99.14Leucine (Leu, L)
MW: 113.16Isoleucine (Ile, I)
MW: 113.16Methionine (Met, M)
MW: 131.19Proline (Pro, P)
MW: 97.12

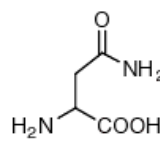
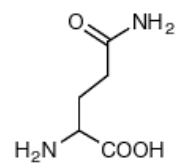
Aromatique

Phenylalanine (Phe, F)
MW: 147.18Tyrosine (Tyr, Y)
MW: 163.18Tryptophan (Trp, W)
MW: 186.21

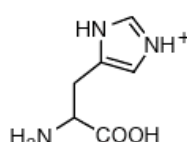
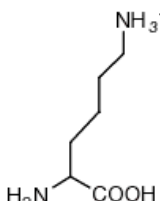
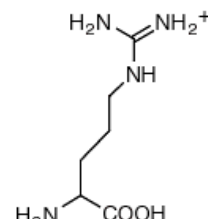
Acide

Aspartic Acid (Asp, D)
MW: 115.09, $pK_a = 3.9$ Glutamic Acid (Glu, E)
MW: 129.12, $pK_a = 4.07$

Amide

Asparagine (Asn, N)
MW: 114.11Glutamine (Gln, Q)
MW: 128.14

Basique

Histidine (His, H)
MW: 137.14, $pK_a = 6.04$ Lysine (Lys, K)
MW: 128.17, $pK_a = 10.79$ Arginine (Arg, R)
MW: 156.19, $pK_a = 12.48$