

**CONCOURS CANADIEN DE CHIMIE 2019**  
**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 2019**

**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 de 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. SEULES 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 2020  Nationalité du passeport \_\_\_\_\_

Enseignant \_\_\_\_\_ Courriel de l'enseignant \_\_\_\_\_

## CHIMIE MACROMOLECULAIRE

1. Le polyéthylène glycol (PEG) est un polymère formé par polymérisation par condensation (ou polycondensation), qui est un type de polymérisation par étapes. Le PEG est une molécule hydrophile qui sert de coordinat (ligand) pour solubiliser des nanoparticules, fondamentalement insolubles dans l'eau, dans des solutions aqueuses.

a) Le PEG est formé via polymérisation par condensation du monomère éthylène glycol (éthane-1,2-diol). Esquissez la structure moléculaire de l'éthylène glycol. *1 point*

b) Dessinez la structure moléculaire d'un dimère (une molécule réunissant deux monomères) du PEG. *1 point*

c) Représentez le PEG polymère avec  $n$  unités. *1 point*

L'indice de polydispersité (IPD) donne une image de la distribution de la taille des polymères dans un échantillon. Il est calculé selon l'expression suivante:

$$IPD = \frac{M_w}{M_n}$$

où  $M_w$  est la masse molaire moyenne en masse et  $M_n$  la masse molaire moyenne en nombre.

$M_w$  est la moyenne des masses molaires pondérée par la masse de chaînes de chaque longueur; elle est calculée en divisant la somme des produits du nombre de chaînes de chaque longueur multiplié par leur masse molaire au carré par la somme des masses de

chaque polymère. D'autre part,  $M_n$  est la moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur; elle est calculée en divisant la somme des masses de chaque polymère par le nombre total de polymères. Soit:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Ci-dessous se trouve un tableau des masses molaires des polymères de PEG de longueurs différentes contenu dans un échantillon.

Nombre de chaînes ( $N$ )	Masse molaire ( $M$ ), $g \text{ mol}^{-1}$
2	502
4	546
6	590
3	634
1	1164

d) Calculez l'IPD de cet échantillon. *2 points*

e) Combien de monomères constituent le polymère de masse  $1164 \text{ g mol}^{-1}$ ? *2 points*

Un paramètre,  $p$ , décrit le degré de polymérisation des monomères. Par exemple,  $p = 0.5$  signifie que 50% des monomères se sont polymérisés. Dans le cas d'une polymérisation par étapes, comme pour le PEG,  $p$  peut être représenté selon les expressions suivantes, en fonction de  $M_w$  et  $M_n$ .

$$p = \frac{M_w - M_o}{M_w + M_o} \quad p = \frac{M_n - M_o}{M_n}$$

f) Formulez une expression pour l'IPD uniquement à partir de  $p$ . 2 points

g) Calculez  $p$  pour l'échantillon de PEG à partir de votre IPD calculé en d). 1 point

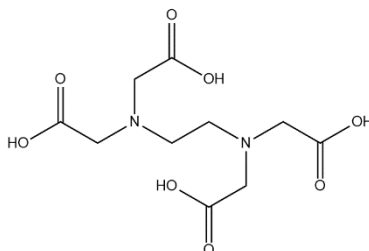
h) Quelles sont les valeurs maximale et minimale de l'IPD? 2 points

$IPD_{max} =$

$IPD_{min} =$

## CHIMIE ANALYTIQUE

2. L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) est un composé d'une grande importance dans l'industrie et la médecine, du fait de son efficacité en tant que chélateur (ou agent séquestrant) de métaux. L'EDTA capte ces métaux avec un rapport de 1 : 1. La structure de l'EDTA and les valeurs de  $pK_a$  pour ses 4 groupes carboxyles sont présentées ci-dessous.



$$pK_{a1} = 2.0, pK_{a2} = 2.7, pK_{a3} = 6.1, pK_{a4} = 10.3$$

a) Quelle forme de l'EDTA est majoritaire à un pH neutre? Dessinez sa structure ci-dessous. 2 points

Un échantillon de 1.032g de minerai de fer, qui contient de l'hématite ( $Fe_2O_3$ ,  $M=159.688 \text{ g/mol}$ ) et de la magnétite ( $Fe_3O_4$ ,  $M=231.553 \text{ g/mol}$ ), est contaminé par du métal **A** and du carbonate de métal **BCO<sub>3</sub>**. La procédure ci-dessous est effectuée afin de déterminer l'identité et la teneur des contaminants dans le minerai:

- i. L'échantillon est dissous dans de l'HCl concentré en excès puis refroidi dans un bain glacé, produisant un précipité blanc d'une masse de 0.099g et de la formule **ACl<sub>2</sub>**. Le filtrat est bouilli afin d'éliminer le dioxyde de carbone dissous, et par la suite transféré dans une fiole jaugée de 100.0 mL. De l'eau distillée est ajoutée jusqu'au trait de jauge. À ce moment, le  $Fe^{2+}$  et le  $Fe^{3+}$  sont présents dans la solution.
- ii. Une aliquote de 25.0 mL de cette solution mère est titrée par une solution 0.0970 M de  $KMnO_4$  dans des conditions acides, nécessitant 1.32 mL du titrant pour atteindre le dosage final.
- iii. Du métal cuivre en excès est ajouté à une deuxième aliquote de 25.0 mL de la solution mère afin de réduire en  $Fe^{2+}$  tout le  $Fe^{3+}$  présent dans la solution. Le reste du cuivre non utilisé est séparé par filtration et la titration est de nouveau réalisée, nécessitant cette fois 5.19 mL de solution de  $KMnO_4$  à 0.0970 M.

iv. Une troisième aliquote de 25.0 mL de la solution mère est ajustée à pH 11, formant ainsi un précipité blanc d'hydroxyde de fer(II, III). Le filtrat recueilli est ensuite titré à l'aide d'EDTA à 0.182 M, jusqu'au résultat final de murexide au bout de 2.38 mL.

b) Écrivez et équilibrez l'équation de réaction d'oxydo-réduction du  $\text{KMnO}_4$  avec le  $\text{Fe}^{2+}$  en solution acide pour former du  $\text{Mn}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$ . *1 point*

c) À l'aide des informations de l'étape (ii) ci-dessus, déterminez la masse de magnétite présente dans l'échantillon de minerai de fer. (Indice:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  correspond à  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ )  
*2 points*

d) À l'aide des informations des étapes (ii) et (iii), déterminez la masse d'hématite dans l'échantillon d minerai de fer. *2 points*

e) À l'aide des informations de l'étape (i), suggérez une identité plausible du contaminant **A**, et déterminez la masse de **A** dans l'échantillon de minerai de fer. 2 points

f) À l'aide des informations de l'étape (iv) et de vos réponses aux questions précédentes, déterminez l'identité du contaminant **B**. *Si vous n'obteniez pas une réponse à une ou plusieurs des parties (c), (d), ou (e), prenez 0.147g pour la masse de **BCO<sub>3</sub>** dans le minerai de fer.* (N.B. Cela pourrait ne pas donner la même réponse concernant l'identité de **B**.) 2 points

g) Un précipité blanc se forme lorsque des bulles de  $\text{CO}_2$  sont passées à travers le filtrat de l'étape (iv) (avant la titration avec de l'EDTA). Écrivez l'équation chimique équilibrée de la formation de ce précipité. 1 point

### CHIMIE INORGANIQUE

3. Des complexes de rhodium sont couramment utilisés comme catalyseurs organométalliques. Dans le procédé Monsanto, le *cis*-[Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup> est utilisé pour catalyser la carbonylation d'un halogénure de méthyle.

a) En supposant que Rh ait le même état électronique que dans le complexe ci-dessus, trouvez une expression de la charge, *n*, du complexe, en fonction de *a*, *b*, et *c* pour le complexe [Rh<sub>a</sub>(CO)<sub>b</sub>I<sub>c</sub>]<sup>n</sup>. *2 points*

b) [Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup> comporte deux isomères: le *cis* et le *trans*. Dessinez ces deux isomères (vous n'avez pas besoin d'identifier lequel est le *cis* et lequel est le *trans*). *2 points*

c) Combien d'électrons de valence de la couche *d* comporte le Rh dans le complexe *cis*-[Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup>? Indice: L'orbitale 5s du rhodium, dans son état fondamental, ne compte qu'un seul électron dans sa configuration électronique. *2 points*



d) Dessinez et remplissez un diagramme d'éclatement des niveaux d'énergie du champ cristallin (en anglais: crystal field splitting diagram) pour le  $cis-[Rh(CO)_2I_2]^-$ , en supposant que les propriétés électroniques de CO et de I<sup>-</sup> sont similaires. 3 points

e) Entourez la bonne réponse.  $Cis-[Rh(CO)_2I_2]^-$  est: 1 point

Diamagnétique

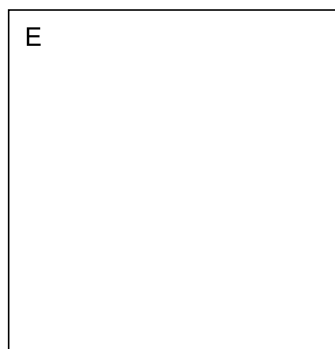
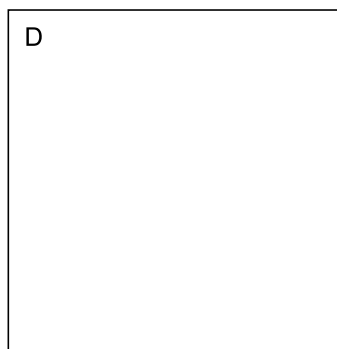
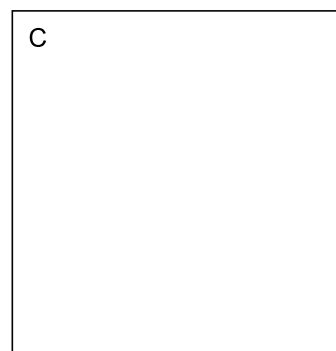
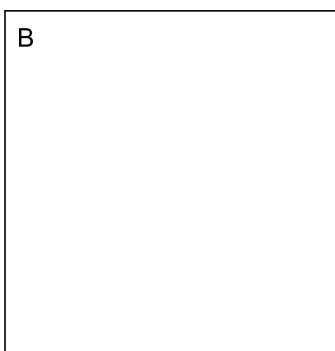
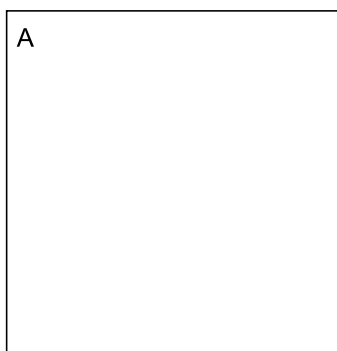
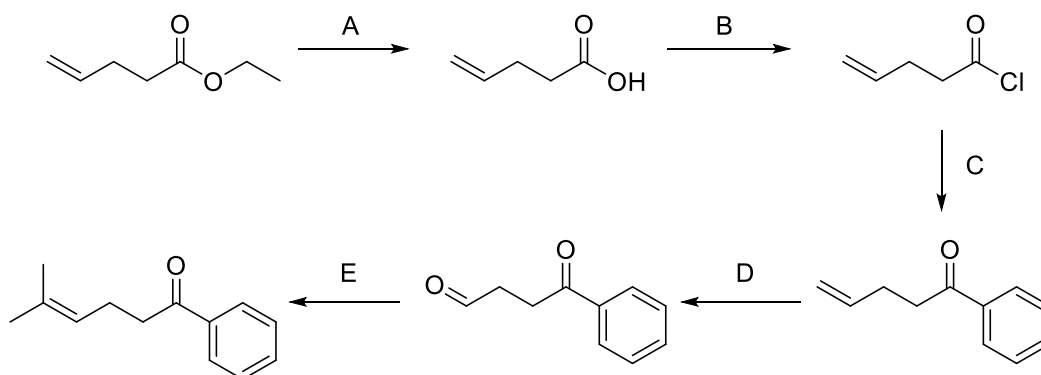
Paramagnétique

Ferromagnétique

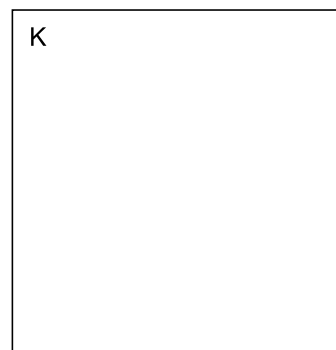
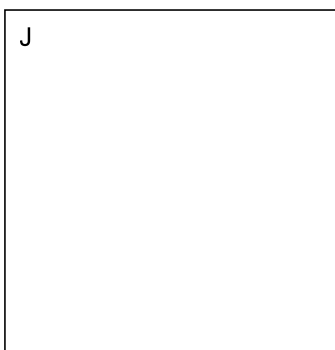
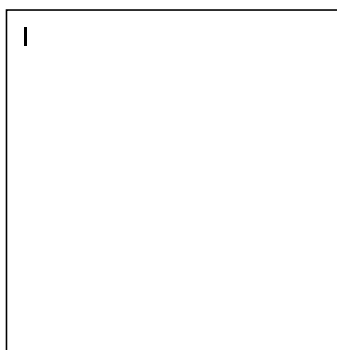
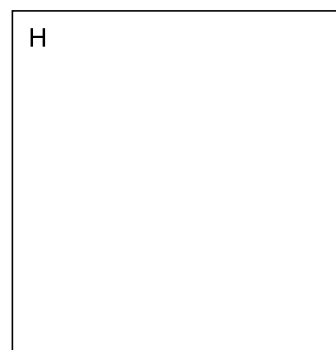
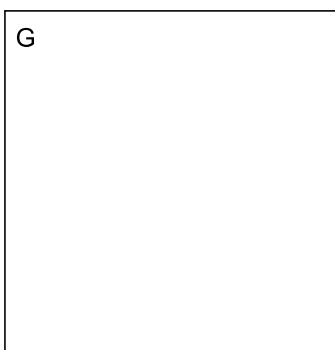
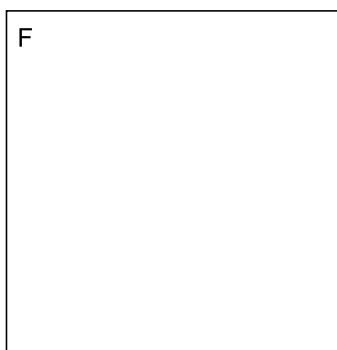
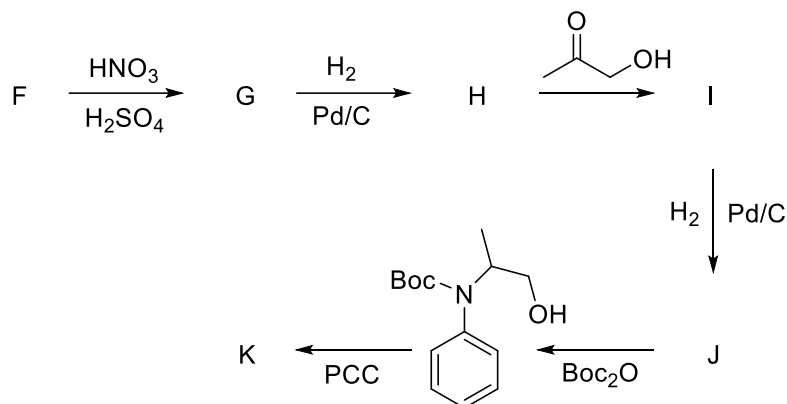
f) Notez tous les nombres d'électrons de valence de la couche  $d$ , entre 0 et 10, pour lesquels un complexe  $cis-[Rh(CO)_2I_2]^n$  avec ce nombre d'électrons de valence soit diamagnétique, en supposant que l'éclatement des niveaux d'énergie du champ cristallin reste le même. 2 points

## CHIMIE ORGANIQUE

4. a) Dessinez ou écrivez les réactifs **A**, **B**, **C**, **D**, et **E** dans le schéma de réaction ci-dessous, ainsi que toutes les conditions nécessaires à celle-ci. Tout traitement aqueux est supposé et n'est donc pas à noter. *5 points*



b) Représentez les structures de **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, et **K** dans le schéma de réaction ci-dessous. *6 points*

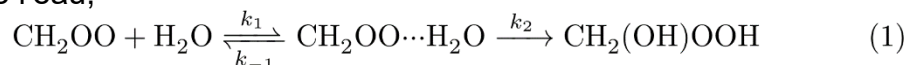


c) Dessinez la structure d'un produit potentiel, **L**, formé selon le schéma de réaction ci-dessous. Votre réponse NE PEUT PAS ÊTRE la même que celle que vous avez dessinée pour **K**. Il n'y a aucun encadré pour votre réponse; veuillez utiliser l'espace ci-dessous. *1 point*

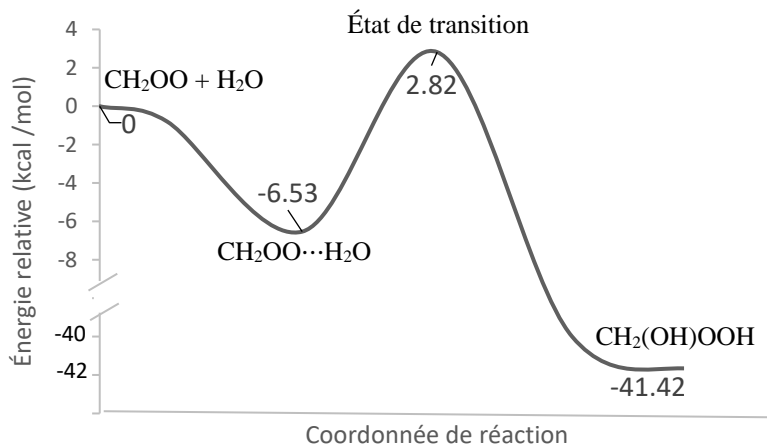


## CHIMIE PHYSIQUE

5. Les biradicaux de Criegee,  $\text{CH}_2\text{OO}$ , suscitent depuis quelques années un vif intérêt grâce à leur rôle essentiel dans plusieurs processus atmosphériques. Le sort d'un biradical de Criegee dans l'atmosphère dépend en grande partie de ses réactions avec l'eau, présente en forte concentration dans l'atmosphère. Le graphique ci-dessous montre la réaction en deux étapes du biradical de Criegee le plus simple avec une molécule de l'eau,



où  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont les constantes de vitesse des réactions directe et inverse de la formation d'un complexe faiblement lié,  $\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ , qui est transformé ensuite au produit  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{OOH}$  à la constante de vitesse  $k_2$ .



a) Calculez l'énergie d'activation de la deuxième étape de (1). 1 point

b) Calculez l'énergie globale de réaction. 1 point

La vitesse à laquelle le produit est formé est désigné par  $\frac{d[\text{CH}_2(\text{OH})\text{OOH}]}{dt}$ . De la même façon, la concentration du complexe faiblement lié évolue selon une vitesse de  $\frac{d[\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}]}{dt}$ . Les expressions de ces deux vitesses en fonction de leurs constantes de vitesse sont présentées ci-dessous:

$$\frac{d[\text{CH}_2(\text{OH})\text{OOH}]}{dt} = k_2[\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}] \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k_1[\text{CH}_2\text{OO}][\text{H}_2\text{O}] - k_{-1}[\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}] \quad (3)$$

L'approximation des états quasi stationnaires suppose que le complexe faiblement lié réagit aussi vite qu'il est formé (sa concentration ne change pas). On peut alors exprimer la variation de la concentration du complexe faiblement lié d'une second manière:

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{OO}\cdots\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 0 \quad (4)$$

c) À partir de ces équations, trouvez une expression pour la vitesse de formation du produit comprenant uniquement des concentrations initiales des réactifs  $[\text{CH}_2\text{OO}]$  and  $[\text{H}_2\text{O}]$  et les constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ . *3 points*

d) Dans le cas des réactions bimoléculaires qui passent par un complexe activé, on suppose souvent que la réaction directe pour la formation du produit est beaucoup plus lente que la réaction inverse ( $k_2 \ll k_{-1}$ ). Cela signifie que  $k_{-1} + k_2 \approx k_{-1}$ . Simplifiez l'expression obtenue dans la partie c compte tenu de cette hypothèse. *1 point*

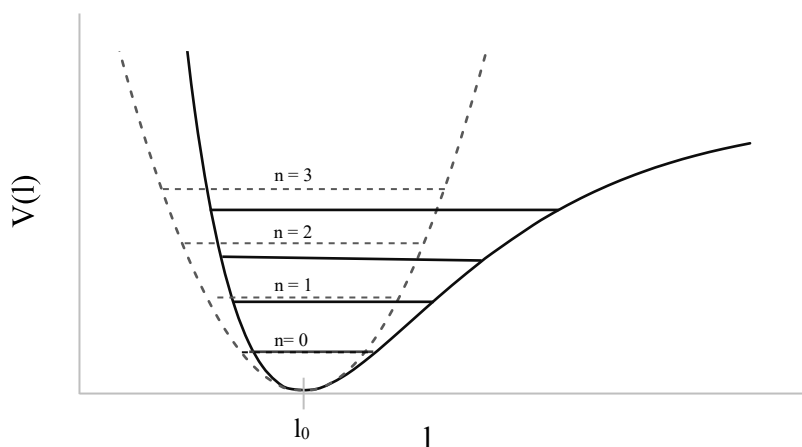
Il est possible de déterminer des constantes de vitesse, telles que  $k_2$ , par la mécanique statistique et par des descriptions précises des niveaux d'énergie de la molécule. Les questions suivantes s'intéressent aux niveaux d'énergie vibrationnels de HCl. L'oscillateur harmonique simple est une approximation souvent utilisée pour la vibration d'une molécule diatomique; il suit la loi de Hooke. L'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique,  $V(l)$ , est présentée ci-dessous (notez que  $l$  est l'écart de la longueur de la liaison H-Cl par rapport à la longueur à l'équilibre,  $l_0$ ). L'énergie,  $E_n$ , de chaque niveau vibrationnel,  $n$ , est également présentée.

$$V(l) = \frac{k}{2}(l - l_0)^2 \qquad E_n = h\nu(n + \frac{1}{2})$$

La fréquence de la vibration d'élongation (*stretching* en anglais) de la liaison,  $\nu$ , dépend de la constante de rappel (raideur),  $k$ ;  $h$  est la constante de Planck. Au fur et à mesure que les écarts,  $l$ , s'allongent, l'énergie potentielle de l'oscillateur harmonique s'écarte de l'énergie potentielle exacte. Une meilleure approximation est donnée en utilisant le potentiel de Morse:

$$V(l) = D_e(1 - \exp^{\beta(l-l_0)})^2 \qquad E_n = h\nu[(n + \frac{1}{2}) - \chi_e(n + \frac{1}{2})^2]$$

où  $D_e$  est l'énergie de dissociation de la molécule,  $\beta$  est une mesure de la courbure de  $V(l)$  autour de son minimum, et  $\chi_e$  est la constante d'anharmonicité. Un exemple du potentiel de Morse avec ses niveaux d'énergie,  $n$ , est présenté dans le graphique ci-dessous. Les lignes pointillées correspondent au potentiel harmonique et les lignes continues au potentiel de Morse. (Notez que  $\exp$  équivaut au nombre d'Euler,  $e$ )



e) L'énergie de l'état fondamental,  $n = 0$ , d'une molécule est désignée par  $E_0$ . En supposant que la transition de  $n = 0 \rightarrow 2$  pour une molécule de HCl est d'une énergie de  $E_{2 \rightarrow 0} = E_2 - E_0 = 5668 \text{ cm}^{-1}$ , estimez l'énergie de l'état fondamental de HCl selon l'approximation harmonique. *2 points*

f) En supposant que  $E_{3 \rightarrow 0} = 8347 \text{ cm}^{-1}$  et en utilisant l'approximation harmonique, estimez l'énergie de l'état fondamental de HCl. *1 point*

g) Vos réponses aux parties e et f devraient être différentes à cause de l'anharmonicité. Servez-vous de  $E_{2 \rightarrow 0}$  et  $E_{3 \rightarrow 0}$  afin d'estimer la constante d'anharmonicité,  $\chi_e$ . *3 points*

-Fin de la partie C-