INSTITUT DE CHIMIE DU CANADA
et
L'OLYMPIADE CANADIENNE DE CHIMIE
Examen de sélection conjoint 2005

PARTIE C: Questions à développement **60%** **Durée: 1,5 heures**

Cette section comprend cinq (5) questions. Les étudiant(e)s doivent répondre à **toutes** les questions en 1,5 heures. Toutefois, il est admis que les connaissances théoriques des étudiant(e)s peuvent varier. De ce fait, ceux et celles qui auront manqué certaines parties de cet examen ne seront pas automatiquement éliminé(e)s des compétitions ultérieures.

Vous devez répondre dans les espaces qui suivent chaque question. Toutes les pages de l'examen, y compris la présente page couverture, ainsi qu'une photocopie de la Partie A de l'examen, doivent être promptement acheminées à votre coordonnateur régional de l'Olympiade Canadienne de Chimie.

— IMPORTANT, LISEZ S.V.P. —

1. ASSUREZ–VOUS D'AVOIR FOURNI TOUTE L'INFORMATION REQUISE AU BAS DE CETTE PAGE AVANT DE COMMENCER LA PARTIE C DE CET EXAMEN.
2. LES ÉTUDIANT(E)S DOIVENT RÉPONDRE À TOUTES LES QUESTIONS DE LA **PARTIE A** ET DE LA **PARTIE C**. LA QUALITÉ DU TRAVAIL EFFECTUÉ SUR UN NOMBRE LIMITÉ DE QUESTIONS PEUT ÊTRE SUFFISANTE POUR QUE L'ÉTUDIANT(E) SOIT INVITÉ(E) À PARTICIPER AUX AUTRES NIVEAUX DU PROCESSUS DE SÉLECTION.
3. DANS LES QUESTIONS NÉCESSITANT DES CALCULS NUMÉRIQUES, ASSUREZ–VOUS DE BIEN MONTRER VOTRE RAISONNEMENT ET VOS CALCULS.
4. SEULES DES CALCULATRICES NON–PROGRAMMABLES PEUVENT ÊTRE UTILISÉES PENDANT CET EXAMEN.
5. VEUILLEZ NOTER QU'UN TABLEAU PÉRIODIQUE ET UNE LISTE DE QUELQUES CONSTANTES PHYSIQUES POUVANT ÊTRE UTILES, APPARAISSENT SUR LA FEUILLE DE DONNÉES QUI ACCOMPAGNE CE QUESTIONNAIRE.

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 _____
(écrivez lisiblement)
Ville _____ Province _____

Date de naissance _____ Courriel _____

Numéro de téléphone résidentiel ( )–_____

Nombre d'années dans une école secondaire canadienne ___

Nombre de cours de chimie suivis dans un CÉGEP du Québec ___

Masculin ❒ Citoyen canadien ❒ Immigrant reçu ❒ Étudiant avec visa ❒

Féminin ❒ Passeport valide jusqu'en novembre 2005 ❒

Nationalité selon passeport_____

1A (INORGANIQUE): Structure cristalline des sels (6 points)

Dans la structure cristalline du chlorure de baryum, les ions chlorure sont insérés dans toutes les cavités tétraédriques disponibles du réseau cubique compact d'ions baryum. Les rayons ioniques des ions baryum et chlorure sont respectivement de 156 pm et 167 pm. Supposez que les ions sont en contact les uns avec les autres dans le cristal.

a) Quels sont les nombres de coordination des ions baryum et chlorure dans le cristal?

b) Calculez la longueur de l'arête de la maille élémentaire en « pm ».

c) Calculez la densité du chlorure de baryum.

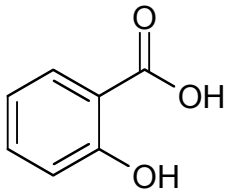
1B (INORGANIQUE): Radiochimie (6 points)

Un des modes de désintégration radioactive du thorium débute avec du ^{228}Th pour se terminer avec du ^{208}Pb qui est stable. Ce mode de désintégration comporte une série d'émissions de particules α et β. Le temps de demie vie de l'ensemble du processus est de 1,91 années ($t_{1/2}$ = 1,91 ans). Quel volume d'hélium à 0°C et 1 atmosphère (100 bar ou 101,3 kPa) est formé lorsque 1,000 gramme de ^{228}Th est entreposé dans un contenant fermé pendant 2,00 ans?

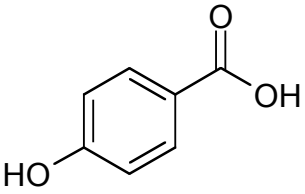
2A (GÉNÉRALE) **(4 points)**

a) Expliquez brièvement pourquoi la première énergie d'ionisation du potassium est plus faible que celle du sodium malgré le fait que le sodium possède une charge nucléaire effective plus petite.

b) L'acide salicylique, ou acide 2-hydroxybenzoïque (Structure **A**), possède un point de fusion de 158ºC. Un isomère de l'acide salicylique, l'acide 4-hydroxybenzoïque (Structure **B**), montre un point de fusion de 214ºC. Proposez une explication pour la différence entre les points de fusion de ces substances.



A



B

2B (INORGANIQUE): Composés carbonyl métalliques (8 points)

Dans les composés carbonyl métalliques $[M_a(CO)_b]$, le degré d'oxydation (D.O.) du métal est « 0 ». Ces composés peuvent être synthétisés par Combinaison directe (*i.e.* réaction du métal avec du monoxyde de carbone) ou par Carbonylation réductrice (*i.e.* réaction d'un sel du métal avec du monoxyde de carbone et un agent réducteur comme l'aluminium, le dihydrogène gazeux ou le monoxyde de carbone lui-même). La formule d'un complexe carbonyl métallique dépend du nombre d'électrons de valence présents autour du métal. Une structure stable comprend 18 électrons autour du métal. Chacune des unités CO contribue pour 2 électrons et les autres électrons proviennent du métal (*i.e.* du total des électrons de sa dernière couche "ns^x $(n-1)d^y$"). Par exemple, la configuration électronique du nickel est [Ar] $4s^2$ $3d^8$, pour un total de 10 électrons de valence. Puisque chaque CO contribue pour 2 électrons, le composé carbonyl du nickel devrait avoir la formule $Ni(CO)_4$, possédant ainsi un total de 18 électrons de valence autour du métal.

a) Quelle serait la plus simple formule possible, $[M_a(CO)_b]$, des composés carbonyl du chrome et du fer, respectivement. Justifiez vos réponses en démontrant le comptage de vos électrons autour du métal

Si un métal contient un nombre impair d'électrons dans sa configuration "ns^x (n-1)d^y", des complexes dinucléaires sont formés (*i.e.* des complexes contenant deux atomes du métal). Dans ces complexes, des électrons de valence peuvent être partagés entre les deux atomes de métal (comme s'il y avait un lien covalent à 2 électrons entre les deux atomes métalliques). Cet ajustement de structure permet un compte de 18 électrons de valence autour de chacun des atomes métalliques (comme les liaisons covalentes doivent respecter la règle de l'octet dans les composés covalent communs).

b) Considérant la possibilité de former des complexes dinucléaires tels que décrit ci-dessus, quelle serait la formule, $[M_a(CO)_b]$, du composé carbonyl du cobalt. Justifiez vos réponses en démontrant le comptage de vos électrons autour du métal.

La méthode de "Carbonylation réductrice" est en fait une simple réaction d'oxydation-réduction (l'agent réducteur est oxydé pendant que le métal est réduit). Par exemple, si H_2 (où les atomes de H ont un D.O. de "0") est utilisé comme agent réducteur, il est transformé en H_2O (où les atomes de H ont un D.O. de +1).

c) Complétez et équilibrez les équations suivantes avec les bonnes formules chimiques. Chaque réaction forme deux produits: un composé carbonyl métallique et la substance résultant de l'oxydation de l'agent réducteur.

__ $MoCl_3$ + __ Al + __ CO → _____ + _____

__ Re_2O_7 + __ CO → _____ + _____

3 (PHYSIQUE): Oxydes d'azote **(12 points)**

Le monoxyde d'azote, NO, est impliqué dans des processus biologiques de même qu'il est un polluant reconnu. Sa formation s'effectue selon la réaction suivante:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO(g) \qquad \Delta H = 180\ kJ$$

Une autre réaction entre l'azote et l'oxygène produit le dioxyde d'azote. L'équation thermochimique de cette réaction est :

$$N_2(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2\ (g) \qquad \Delta H = 68\ kJ$$

a) Quelle est la variation d'enthalpie de la réaction du monoxyde d'azote (produit originalement dans l'échappement des véhicules automobiles) avec l'oxygène de l'air?

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$$

b) Le tableau ci-dessous montre les concentrations initiales des réactifs et les vitesses initiales mesurées pour la réaction de formation du $NO_2(g)$:

Exp	**[NO] /mol L^{-1}**	**[O2] /mol L^{-1}**	**Vitesse Initiale /mol L^{-1} s^{-1}**
1	0,001	0,001	7×10^{-6}
2	0,001	0,003	21×10^{-6}
3	0,002	0,003	84×10^{-6}
4	0,003	0,003	189×10^{-6}

i) Écrivez l'équation de vitesse de la réaction du monoxyde d'azote avec le dioxygène.

ii) Calculez la vitesse de formation du $NO_2(g)$ lorsque $[NO(g)] = [O_2(g)] = 0{,}005$ mol L^{-1}.

c) L'équation d'Arrhenius a été proposée pour expliquer la relation entre la vitesse d'une réaction et la température à laquelle elle a lieu; *i.e.* comment la valeur de la constante de vitesse, k, varie en fonction de la température. Dans cette approche, l'énergie d'activation, E_a, est toujours une quantité positive. De ce fait, une augmentation de la température d'une réaction devrait toujours augmenter sa vitesse. Toutefois, il y a quelquefois des exceptions pour vérifier cette règle: certaines réactions enzymatiques et cinq réactions impliquant le monoxyde d'azote, NO. Quatre mécanismes de réactions sont proposés ci-dessous. Vous devez les examiner et déterminer si ces mécanismes sont en accord ou non avec l'équation de vitesse que vous avez trouvé à la question (b). De plus, vous devez déterminer lequel de ces mécanismes est le plus conforme avec l'observation expérimentale que la vitesse de réaction peut diminuer lorsque la température augmente. Chacun des mécanismes ci-dessous comprend de l'information sur ses étapes élémentaires et sur la variation d'enthalpie de la première réaction directe. Répondez en inscrivant si le mécanisme est conforme ou non avec l'équation de vitesse puis discutez brièvement de la probabilité que ce mécanisme soit possible, considérant que la vitesse de la réaction devrait décroître lorsque la température augmente.

i)

	Mécanisme proposé	Conforme	Brève discussion (pourquoi ou non)
1	$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g) \quad \Delta H < 0$		
2	$NO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_3(g) \quad \Delta H < 0$ $NO_3(g) + NO(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ rapide		
3	$2NO(g) \rightleftharpoons N_2O_2(g)$ équil. $\Delta H < 0$ $N_2O_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ lente		
4	$NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_3(g)$ équil. $\Delta H > 0$ $NO_3(g) + NO(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ lente		

ii) Il fut mentionné que les autres réactions qui peuvent voir leur vitesse diminuer avec une augmentation de la température, impliquent des enzymes. Expliquez brièvement ce que sont les enzymes et pourquoi les réactions qui les impliquent voient leur vitesse diminuer lorsque la température est augmentée.

4 (ANALYTIQUE) **(12 points)**

Un échantillon solide contenant uniquement de hydrogénooxalate de sodium ($NaHC_2O_4$) et de l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) est dissous dans 100,00 mL d'eau. Lors d'une première expérience, 10,00 mL de cette solution sont ajoutés à 10,00 mL d'une solution de 0,100 M d'hydroxyde de sodium (NaOH). Il faut 7,00 mL d'une solution de 0,100 M d'acide chlorhydrique (HCl) pour titrer le mélange résultant jusqu'au point de virage de l'indicateur de thymolphthaléine.

Dans une seconde expérience, un autre 10,00 mL de la solution contenant l'échantillon dissous est mélange à 10,00 mL d'une solution de 5,00 M de chlorure de strontium ($SrCl_2$) et d'assez d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour maintenir le pH à 13,0. Le précipité résultant est filtré, puis redissous dans de l'acide sulfurique dilué. Il faut 1,60 mL d'une solution de 0,0500 M de permanganate de potassium ($KMnO_4$) pour titrer la solution contenant le précipité redissous.

Données d'Équilibre Chimique:

$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+$ $K_{A1} = 5{,}60 \times 10^{-2}$

$HC_2O_4^- \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + H^+$ $K_{A2} = 5{,}42 \times 10^{-5}$

$SrC_2O_4 \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + Sr^{2+}$ $K_{ps} = 5{,}0 \times 10^{-8}$

$2\ CO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$ $E_0 = -0{,}49$ V

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$ $E_0 = +1{,}51$ V

a) Sachant que l'indicateur de thymolphthaléine change de couleur dans un intervalle de pH allant de 9,4 à 10,6, la concentration de lesquelles des espèces basiques présentes en solution pourra-t-elle être déterminée lors de ce titrage? (encerclez toutes les réponses valides et justifiez votre réponse brièvement)

OH^- $C_2O_4^{2-}$ $HC_2O_4^-$ H_2O Cl^-

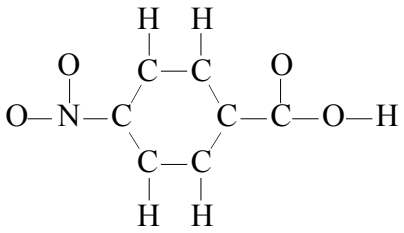
b) Donnez l'équation chimique balancée pour l'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potassium en solution aqueuse acide.

c) Quelle proportion de la totalité des oxalates en solution (acide oxalique & hydrogénooxalate de sodium) dans l'échantollon de 10,00 mL sera-t-elle précipitée sous forme d'oxalate de strontium après traitement avec le chlorure de strontium en présence d'hydroxyde de sodium?

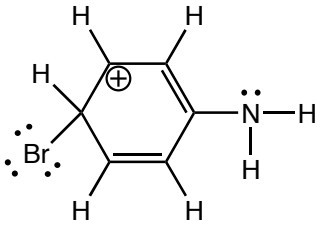
d) En vous basant sur les données obtenues à partir des deux titrages, calculez les quantités initiales d'hydrogénooxalate de sodium et d'acide oxalique présentes dans l'échantillon solide de départ.

5 (ORGANIQUE) **(12 points)**

a) Complétez le diagramme de Lewis de l'acide para-nitrobenzoïque ci-dessous en y ajoutant les paires d'électrons libres et/ou de liaisons, et montrez clairement où sont les charges formelles, s'il y a lieu.

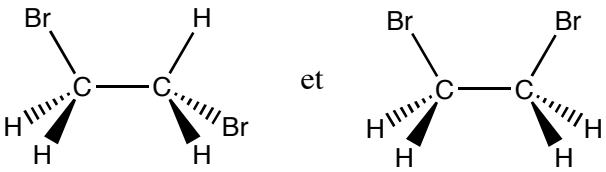


b) Dessinez deux structures de résonance acceptables pour l'intermédiaire suivant:



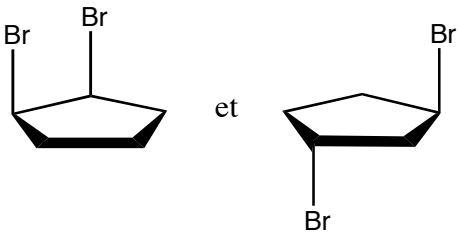
c) À partir des choix suivants, spécifiez laquelle de ces relations s'applique le mieux à chacune des paires de molécules ci-dessous. Liste des relations possibles: isomères de conformation, isomères de structure, énantiomères, diastéréoisomères, etc.

i)



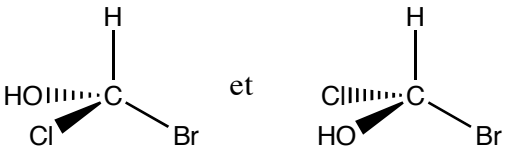
Relation:

ii)



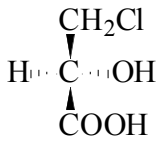
Relation:

iii)

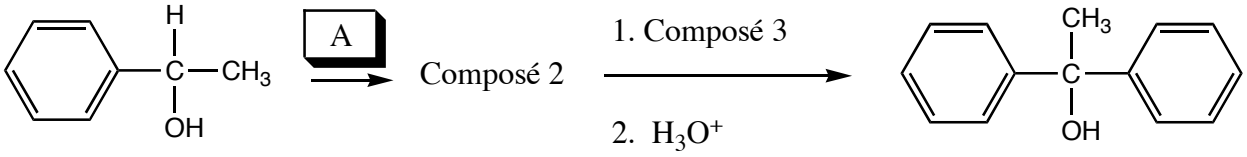


Relation:

d) Est-ce que le composé suivant est un isomère R ou S? Indiquez clairement comment vous avez obtenu votre réponse.



e) Complétez le schéma de synthèse suivant. **A** représente les réactifs inorganiques et les solvants nécessaires pour produire le Composé 2 à partir du Composé 1.
Le Composé 3 est le réactif de Grignard requis pour compléter la synthèse du Composé 4.



Composé 1 Composé 4

A:

Composé 2

Composé 3

Fin de l'examen