



22146120

**CHIMIE**
NIVEAU SUPÉRIEUR
ÉPREUVE 2

Numéro de session du candidat

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Lundi 19 mai 2014 (après-midi)

2 heures 15 minutes

Code de l'examen

2	2	1	4	-	6	1	2	0
---	---	---	---	---	---	---	---	---

INSTRUCTIONS DESTINÉES AUX CANDIDATS

- Écrivez votre numéro de session dans les cases ci-dessus.
- N'ouvrez pas cette épreuve avant d'y être autorisé(e).
- Section A : répondez à toutes les questions.
- Section B : répondez à deux questions.
- Rédigez vos réponses dans les cases prévues à cet effet.
- Une calculatrice est nécessaire pour cette épreuve.
- Un exemplaire non annoté du *Recueil de Données de Chimie* est nécessaire pour cette épreuve.
- Le nombre maximum de points pour cette épreuve d'examen est [90 points].

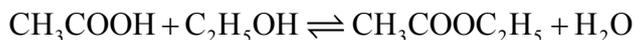


36EP01

SECTION A

Répondez à *toutes* les questions. Rédigez vos réponses dans les cases prévues à cet effet.

1. Une classe a étudié l'équilibre qui s'établit lorsque l'acide éthanoïque et l'éthanol réagissent ensemble en présence d'un acide fort dans la propanone utilisée comme solvant inerte. L'équation est donnée ci-dessous.



Un groupe d'élèves a préparé le **mélange initial** suivant :

Liquide	Volume / cm ³
Acide éthanoïque	5,00 ± 0,05
Éthanol	5,00 ± 0,05
Acide chlorhydrique en solution aqueuse 6,00 mol dm ⁻³	1,00 ± 0,02
Propanone	39,0 ± 0,5

- (a) La masse volumique de l'acide éthanoïque est de 1,05 g cm⁻³. Déterminez la quantité, en mol, d'acide éthanoïque présent dans le mélange initial. [3]

.....
--

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

- (b) La concentration calculée de l'acide éthanoïque est de $1,748 \text{ mol dm}^{-3}$. Déterminez le pourcentage d'incertitude associée à cette valeur. (Négligez toute incertitude sur la masse volumique et sur la masse molaire.) [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (c) Après une semaine, un échantillon de $5,00 \pm 0,05 \text{ cm}^3$ du mélange final à l'équilibre a été pipeté et titré à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$, afin de déterminer la quantité d'acide éthanoïque restant. Les résultats du titrage suivants ont été obtenus :

Numéro du titrage	1	2	3
Lecture initiale / $\text{cm}^3 \pm 0,05$	1,20	0,60	14,60
Lecture finale / $\text{cm}^3 \pm 0,05$	28,80	26,50	40,70
Titre / cm^3	27,60	25,90	26,10

- (i) Calculez l'incertitude absolue sur le titre du titrage 1 ($27,60 \text{ cm}^3$). [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

- (ii) Suggérez le volume moyen de base nécessaire pour neutraliser l'échantillon de $5,00 \text{ cm}^3$ que l'élève devrait utiliser. [1]

.....
.....

- (iii) $3,00 \text{ cm}^3$ de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$ ont réagi avec l'acide chlorhydrique présent dans l'échantillon de $5,00 \text{ cm}^3$. Déterminez la concentration de l'acide éthanoïque dans le mélange final à l'équilibre. [2]

.....
.....
.....
.....

- (iv) Déduisez l'expression de la constante d'équilibre de la réaction. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

- (v) Les autres concentrations dans le mélange à l'équilibre ont été calculées comme suit :

Composé	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H ₂ O
Concentration / mol dm ⁻³	0,884	0,828	1,80

Utilisez ces données ainsi que votre réponse de la partie (iii) pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre. (Si vous n'avez pas obtenu de réponse à la partie (iii), supposez que les concentrations de l'éthanol et de l'acide éthanoïque sont égales, bien que ce ne se soit pas le cas.)

[1]

.....
.....

- (d) Résumez comment vous pourriez établir que le système a atteint l'équilibre après une semaine.

[1]

.....
.....

- (e) Résumez pourquoi une variation de température n'a qu'un effet minime sur la valeur de la constante d'équilibre de cet équilibre.

[1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



36EP05

Tournez la page

(Suite de la question 1)

- (f) Résumez comment l'ajout d'éthanoate d'éthyle au mélange initial influencerait sur la quantité d'acide éthanoïque converti en produit. [2]

.....
.....
.....
.....

- (g) La propanone est utilisée comme solvant parce qu'un des composés impliqués dans l'équilibre est insoluble dans l'eau. Identifiez ce composé et expliquez pourquoi il est insoluble dans l'eau. [2]

.....
.....
.....

- (h) Suggérez **une** autre raison pour laquelle l'expérience donnerait de moins bons résultats si l'on utilisait de l'eau comme solvant. [1]

.....
.....



2. Il y a seulement deux isotopes, $^{63}_{29}\text{Cu}$ et $^{65}_{29}\text{Cu}$, dans le cuivre d'origine naturelle.

(a) La masse atomique relative du cuivre est de 63,55. Calculez le pourcentage de $^{63}_{29}\text{Cu}$ dans l'élément d'origine naturelle. [2]

.....
.....
.....
.....

(b) Exprimez la configuration électronique **complète** d'un atome de cuivre. [1]

.....

(c) Expliquez pourquoi la plupart des composés de cuivre(II) sont colorés, alors que la plupart des composés de cuivre(I) ne le sont pas. [2]

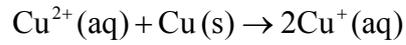
.....
.....
.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 2)

- (d) Un chimiste a envisagé de préparer un sel de cuivre(I) en faisant réagir le cuivre métallique avec le sel de cuivre(II) correspondant selon l'équation ci-dessous.



- (i) En vous servant des données au Tableau 14 du Recueil de Données, calculez la force électromotrice de cette réaction. [2]

.....
.....
.....

- (ii) Utilisez ce résultat pour prédire, en donnant une justification, si cette réaction sera spontanée. [1]

.....
.....



3. La réaction entre le 2-bromopropane et l'hydroxyde de potassium peut donner deux produits organiques différents, selon les conditions. Exprimez le nom de chacun des produits organiques et résumez les conditions nécessaires pour obtenir un rendement élevé de chaque produit. [6]

	Produit 1	Produit 2
Nom
Conditions



4. L'ozone, O_3 , de la haute atmosphère empêche les rayons UV dangereux d'atteindre la surface terrestre.

(a) Dessinez la structure de Lewis de l'ozone.

[1]

(b) Exprimez la forme de la molécule d'ozone et estimez l'angle de liaison.

[2]

Forme :

.....

Angle de liaison :

.....

(c) Exprimez l'hybridation de l'atome d'oxygène central.

[1]

.....

(d) En terme de liaisons σ et π , décrivez les deux liaisons oxygène-oxygène présentes dans la structure de Lewis.

[1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 4)

- (e) Les deux liaisons oxygène-oxygène présentes dans l’ozone sont en fait de même longueur. Déduisez pourquoi c’est le cas et comment leur longueur pourrait se comparer aux longueurs des liaisons oxygène-oxygène présentes dans le peroxyde d’hydrogène, H_2O_2 , et dans la molécule d’oxygène, O_2 .

[2]

.....

.....

.....

.....

.....

.....



36EP11

Tournez la page

SECTION B

Répondez à **deux** questions. Rédigez vos réponses dans les cases prévues à cet effet.

5. Les agents de blanchiment dont l'ingrédient actif est le chlore sont très répandus, bien que certains groupes environnementaux soient préoccupés par leur usage.

(a) (i) Décrivez le changement de couleur qui se produit lorsque le chlore en solution aqueuse est ajouté au bromure de sodium en solution aqueuse. [1]

.....
.....

(ii) Résumez, en vous aidant d'une équation chimique, pourquoi cette réaction se produit. [2]

.....
.....
.....
.....

(b) Dans une solution aqueuse de chlore, l'équilibre ci-dessous produit de l'acide hypochloreux, HOCl, l'agent de blanchiment actif.



(i) L'acide hypochloreux est un acide faible, mais l'acide chlorhydrique est un acide fort. Résumez comment l'équation ci-dessus indique cette différence. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

- (ii) Exprimez une équation équilibrée de la réaction de l'acide hypochloreux avec l'eau. [1]

.....
.....

- (iii) Résumez, en termes de l'équilibre dans une solution aqueuse de chlore, pourquoi il est dangereux d'utiliser un nettoyant acide pour toilettes en combinaison avec ce type d'agent de blanchiment. [2]

.....
.....
.....

- (iv) Suggérez pourquoi une molécule covalente, comme l'acide hypochloreux, est très soluble dans l'eau. [2]

.....
.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

- (v) La neutralisation partielle de l'acide hypochloreux donne naissance à une solution tampon. Sachant que le pK_a de l'acide hypochloreux est de 7,53, déterminez le pH d'une solution dans laquelle $[HOCl] = 0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ et $[ClO^-] = 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$. [4]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (vi) En vous servant de HIn pour représenter l'indicateur sous sa forme acide, décrivez pourquoi un indicateur change de couleur quand un excès de base est ajouté. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

(c) L'hypochlorite de sodium en solution aqueuse, NaOCl, l'ingrédient actif le plus courant dans les agents de blanchiment à base de chlore, oxyde les matériaux colorés en produits incolores alors qu'il est réduit en ion chlorure. Il oxyde également le dioxyde de soufre en ion sulfate.

(i) Déduisez une équation équilibrée de la réaction entre l'ion hypochlorite et le dioxyde de soufre à partir des demi-équations appropriées. [4]

.....
.....
.....
.....
.....

(ii) Exprimez les nombres d'oxydation initial et final du chlore et du soufre dans l'équation finale. [2]

Élément	Nombre d'oxydation initial	Nombre d'oxydation final
Chlore		
Soufre		

(d) Le potentiel standard d'électrode de la réduction de l'ion chlorate en ion chlorure est de +1,49 V.

(i) Définissez le terme *potentiel standard d'électrode*. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

- (ii) En vous reportant au Tableau 14 du Recueil de Données, déduisez, en donnant une justification, si l'oxydation de l'ion chrome(III) en ion dichromate par l'ion chlorate est réalisable du point de vue énergétique. [2]

.....

.....

.....

.....

.....

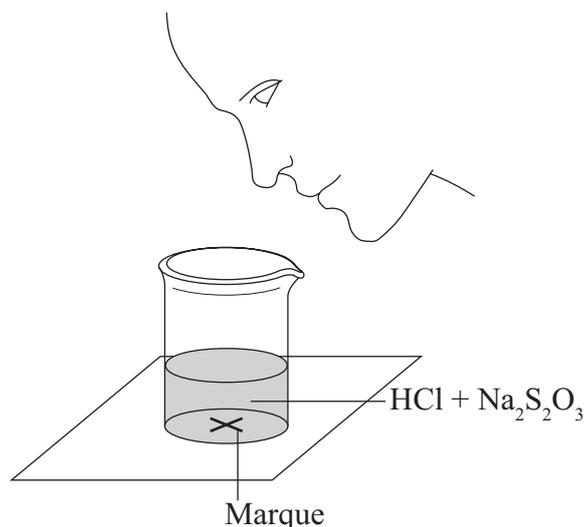


36EP16

6. Un groupe d'élèves a réalisé une étude sur la vitesse de la réaction entre le thiosulfate de sodium en solution aqueuse et l'acide chlorhydrique selon l'équation ci-dessous.



Ils ont rapidement mélangé les deux réactifs dans un bécher qu'ils ont placé au-dessus d'une marque dessinée sur un morceau de papier. Puis, ils ont enregistré le temps nécessaire pour que le précipité de soufre masque la marque observée à travers le mélange réactionnel.



Les élèves ont d'abord mesuré $10,0\text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique $0,500\text{ mol dm}^{-3}$, puis ils ont ajouté $40,0\text{ cm}^3$ de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium $0,0200\text{ mol dm}^{-3}$. La marque sur le papier a été masquée 47 secondes après le mélange des solutions.

- (a) L'enseignante a demandé aux élèves de mesurer l'effet d'une réduction de moitié de la concentration du thiosulfate de sodium sur la vitesse de réaction.

(i) Exprimez les volumes de liquides qui doivent être mélangés.

[1]

Liquide	HCl $0,500\text{ mol dm}^{-3}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,0200\text{ mol dm}^{-3}$	Eau
Volume / cm^3			

(ii) Exprimez pourquoi il est important que les élèves utilisent un bécher semblable pour les deux réactions.

[1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)

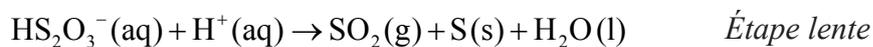
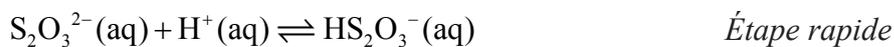


(Suite de la question 6)

- (iii) Si la réaction était d'ordre un par rapport à l'ion thiosulfate, prédir le temps qu'il faudrait pour que la marque sur le papier soit masquée lorsque la concentration de la solution de thiosulfate de sodium est réduite de moitié. [1]

.....
.....

- (b) Le mécanisme suivant est proposé pour cette réaction :



- (i) Déduisez l'expression de vitesse de ce mécanisme. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)

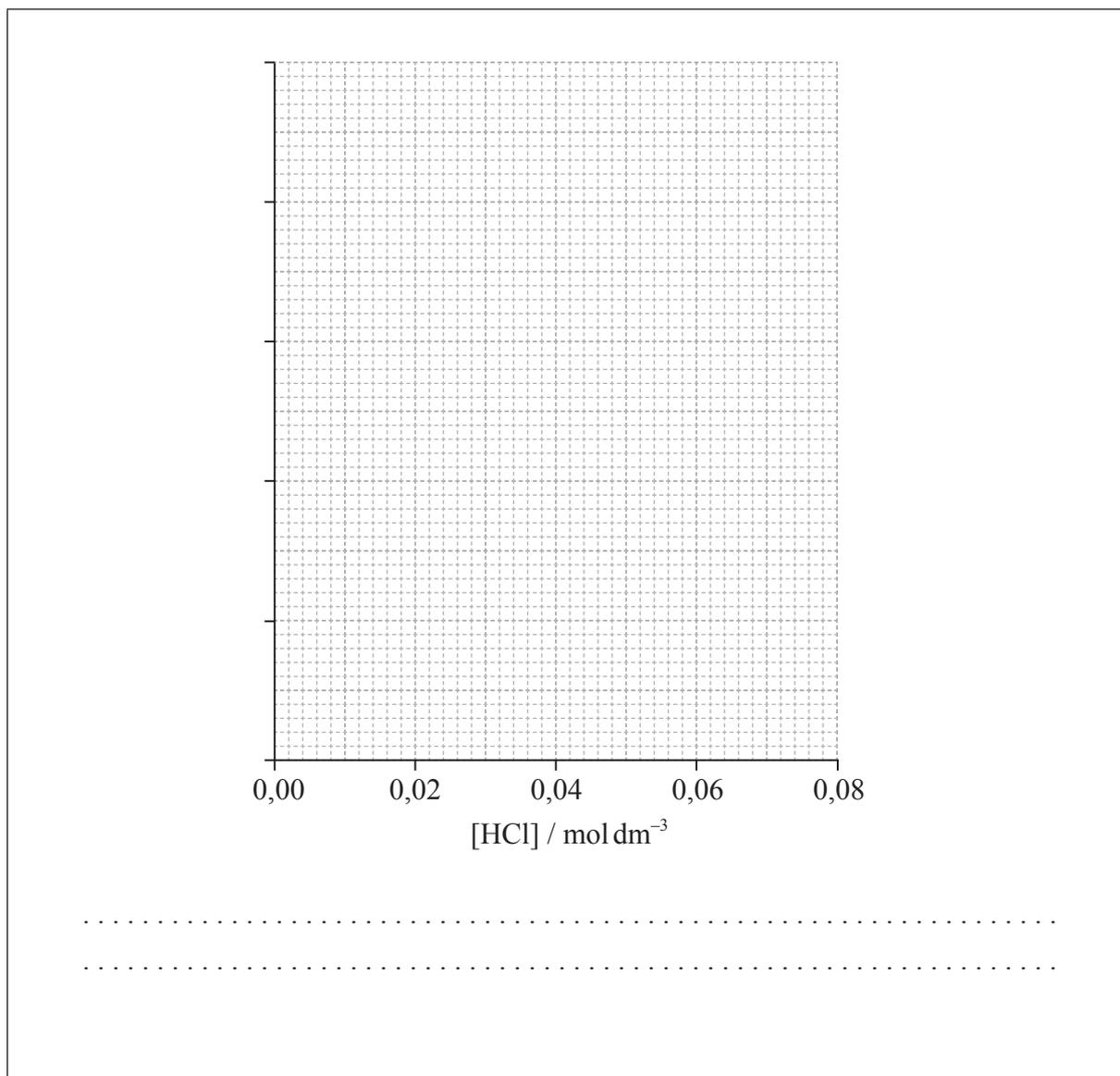


(Suite de la question 6)

- (ii) Les résultats d'une expérience étudiant l'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la vitesse, tout en gardant la concentration du thiosulfate à sa valeur de départ, sont donnés dans le tableau ci-dessous.

[HCl] / mol dm⁻³	0,020	0,040	0,060	0,080
Temps / s	89,1	72,8	62,4	54,2

Sur les axes fournis, dessinez un graphique approprié permettant d'étudier l'ordre de la réaction par rapport à l'acide chlorhydrique. [3]



(Suite de la question à la page suivante)



36EP19

Tournez la page

(Suite de la question 6)

- (iii) Identifiez **deux** façons dont ces données **ne confirment pas** l'expression de vitesse déduite dans la partie (i). [2]

.....
.....
.....

- (c) (i) Esquissez et légendez, en indiquant une énergie d'activation approximative, les courbes de distribution de l'énergie de Maxwell-Boltzmann pour deux températures, T_1 et T_2 ($T_2 > T_1$), auxquelles la vitesse de réaction serait différente de façon importante. [3]



(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 6)

- (ii) Expliquez pourquoi l'augmentation de la température du mélange réactionnel aurait pour effet d'accroître de façon importante la vitesse de la réaction. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (d) L'enseignante a demandé aux élèves de concevoir une autre technique pour mesurer la vitesse de cette réaction.

- (i) Un des groupes a suggéré d'enregistrer le temps qu'il faut pour que le pH de la solution varie d'une unité. Calculez le pH initial du mélange réactionnel original. [2]

.....

.....

.....

.....

- (ii) Déduisez le pourcentage d'acide chlorhydrique qui doit être consommé pour que le pH varie d'une unité. [1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



36EP21

Tournez la page

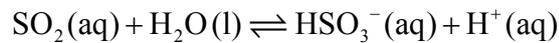
(Suite de la question 6)

(e) Un autre groupe a suggéré de recueillir le dioxyde de soufre et de dessiner un graphique du volume de gaz en fonction du temps.

(i) Calculez le volume de dioxyde de soufre, en cm^3 , que le mélange réactionnel original produirait s'il était recueilli à $1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$ et à 300 K . [3]

.....
.....
.....
.....
.....
.....

(ii) Le dioxyde de soufre, une cause majeure des pluies acides, est très soluble dans l'eau et l'équilibre illustré ci-dessous s'établit.



Sachant que la valeur du K_a de cet équilibre est de $1,25 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, déterminez le pH d'une solution de dioxyde de soufre $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$. [3]

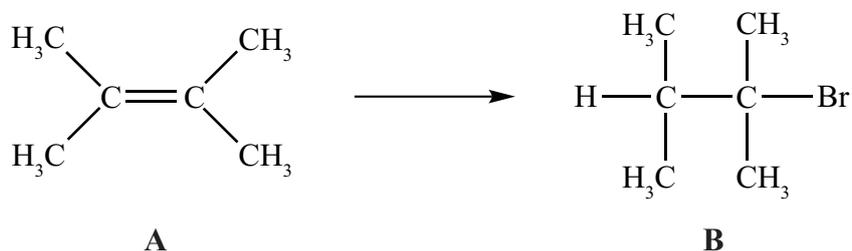
.....
.....
.....
.....
.....
.....

(iii) À l'aide du Tableau 15 du Recueil de Données, identifiez un acide organique qui est un acide plus fort que le dioxyde de soufre. [1]

.....



7. Les alcènes, comme **A** (représenté ci-dessous), sont des intermédiaires importants dans l'industrie pétrochimique, parce qu'ils subissent des réactions d'addition pour produire une grande variété de produits, comme la conversion illustrée ci-dessous.



- (a) Exprimez le réactif requis pour convertir **A** en **B**. [1]

.....

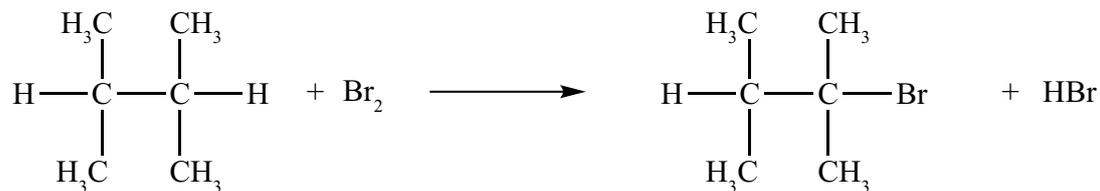
- (b) Il est également possible de convertir **B** en **A**. Expliquez le mécanisme de cette réaction en vous servant de flèches courbes pour représenter le mouvement des paires d'électrons. [4]

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

(c) La réaction illustrée ci-dessous est une autre façon de fabriquer **B**.



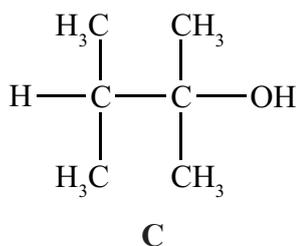
(i) Exprimez les conditions requises pour que cette réaction se produise. [1]

.....

(ii) Résumez pourquoi elle donnerait un rendement faible du produit désiré. [1]

.....
.....

(d) On peut convertir **B** en **C**.



(i) Exprimez le réactif requis. [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

- (ii) Exprimez l'expression de vitesse que vous vous attendez à obtenir pour la conversion de **B** en **C**. [1]

.....
.....

- (iii) Expliquez pourquoi **C** ne serait pas optiquement actif. [2]

.....
.....
.....
.....

- (iv) Exprimez pourquoi **C** n'est pas facilement oxydé par le dichromate de potassium acidifié. [1]

.....
.....

- (v) Déduisez la formule structurale d'un isomère de **C** qui serait optiquement actif et qui pourrait également être oxydé en acide carboxylique par le dichromate de potassium acidifié. [2]

(Suite de la question à la page suivante)

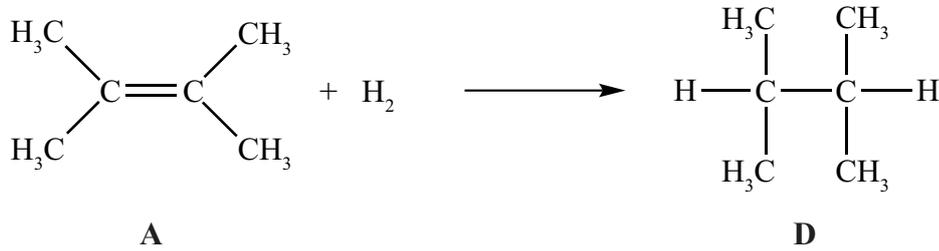


36EP25

Tournez la page

(Suite de la question 7)

(e) En phase gazeuse, **A** réagit avec l'hydrogène pour former **D**.



(i) Exprimez les conditions requises pour que cette réaction se produise. [1]

.....
.....

(ii) Résumez un usage des réactions d'hydrogénation comme celle-ci dans la fabrication de produits alimentaires. [1]

.....
.....

(iii) Exprimez, en donnant une justification, si vous vous attendez à ce que la variation d'entropie de cette réaction soit positive ou négative. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

- (iv) Sachant que la variation d'enthalpie de formation des composés **A** et **D**, en phase gazeuse, est de -68 kJ mol^{-1} et -178 kJ mol^{-1} , respectivement, calculez la variation d'enthalpie pour la réaction de **A** avec l'hydrogène. [2]

.....
.....
.....
.....

- (v) Expliquez comment la spontanéité de cette réaction dépend de la température à laquelle elle s'effectue. [2]

.....
.....
.....
.....

- (vi) La variation d'enthalpie standard de combustion de **A** est de $-4000 \text{ kJ mol}^{-1}$. Calculez la quantité de **A**, en mol, qu'il faudrait brûler pour augmenter la température de 1 dm^3 d'eau de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. [2]

.....
.....
.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

(vii) Le composé **D** est un isomère de l'hexane. Prédisez, en donnant des justifications, comment les points d'ébullition de ces composés se comparent. [2]

.....

.....

.....

.....



36EP28

8. Le magnésium, un métal réactif présent dans de nombreux minéraux communs, est également un nutriment essentiel tant pour les plantes que pour les animaux.

(a) Définissez le terme *énergie de première ionisation*.

[2]

.....
.....
.....

(b) Le tableau ci-dessous présente les données d'énergies d'ionisations successives du magnésium.

	Première	Deuxième	Troisième
Énergie requise / kJ mol^{-1}	738	1450	7730

(i) Expliquez pourquoi l'énergie de deuxième ionisation est plus grande que l'énergie de première ionisation.

[2]

.....
.....
.....
.....

(ii) Expliquez pourquoi l'énergie de troisième ionisation est **beaucoup** plus grande que l'énergie de deuxième ionisation.

[2]

.....
.....
.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



36EP29

Tournez la page

(Suite de la question 8)

- (c) Bien que le magnésium soit habituellement présent sous forme de Mg^{2+} dans ses composés, on peut étudier, à l'aide du cycle de Born-Haber, la possibilité que Mg^+ forme des composés stables.

À l'aide des données de l'énergie d'ionisation de la partie (b), et avec les autres données fournies ci-dessous, déterminez la variation de l'enthalpie de formation de $MgCl(s)$. Supposez que $MgCl$ a une enthalpie de réseau semblable à celle de $NaCl$, étant donné que la taille de Mg^+ est similaire à celle de Na^+ .

Enthalpie d'atomisation de Mg	+146 kJ mol ⁻¹	
Enthalpie de liaison dans Cl ₂	+243 kJ mol ⁻¹	
Affinité électronique de Cl	-349 kJ mol ⁻¹	
Enthalpie de réseau de NaCl	+790 kJ mol ⁻¹	[3]

.....
.....
.....
.....
.....

- (d) Soit les enthalpies de réseau de MgF_2 , $MgCl_2$ et $CaCl_2$. Énumérez ces enthalpies de la plus endothermique à la moins endothermique et expliquez votre classement. [3]

.....
La plus endothermique → La moins endothermique
.....
.....
.....
.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (e) L'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$, n'est que légèrement soluble dans l'eau et l'équilibre ci-dessous s'établit lorsque le solide en excès est en contact avec une solution saturée.



Résumez comment la solubilité de l'hydroxyde de magnésium varie avec le pH. [2]

.....

.....

.....

.....

- (f) Le magnésium métallique est principalement utilisé comme composant d'alliages légers, notamment en combinaison avec l'aluminium et le titane.

(i) Décrivez la liaison présente dans le magnésium métallique. [2]

.....

.....

.....

(ii) Suggérez pourquoi le magnésium est plus dur que le sodium. [1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



36EP31

Tournez la page

(Suite de la question 8)

- (iii) Résumez pourquoi les alliages sont généralement moins malléables que leurs métaux constitutifs. [1]

.....
.....
.....

- (g) Le magnésium est habituellement produit par électrolyse du chlorure de magnésium fondu.

- (i) Dessinez un schéma légendé d'un dispositif approprié à l'électrolyse. [2]



(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (ii) Exprimez les équations des réactions qui se produisent aux électrodes. [2]

Réaction à l'électrode négative (cathode) :
.....

Réaction à l'électrode positive (anode) :
.....

- (iii) Lors qu'on utilise une solution aqueuse **diluée** de chlorure de magnésium comme électrolyte, les réactions aux deux électrodes sont différentes. Exprimez les équations des réactions qui se produisent en solution aqueuse. [2]

Réaction à l'électrode négative (cathode) :
.....

Réaction à l'électrode positive (anode) :
.....

- (iv) Résumez pourquoi du magnésium métallique n'est pas produit au cours de l'électrolyse du chlorure de magnésium aqueux. [1]

.....
.....



Veillez **ne pas** écrire sur cette page.

Les réponses rédigées sur cette page
ne seront pas corrigées.



36EP34

Veillez **ne pas** écrire sur cette page.

Les réponses rédigées sur cette page
ne seront pas corrigées.



36EP35

Veillez **ne pas** écrire sur cette page.

Les réponses rédigées sur cette page
ne seront pas corrigées.



36EP36