

Chimie
Niveau supérieur
Épreuve 2

Jeudi 14 mai 2015 (après-midi)

Numéro de session du candidat

2 heures 15 minutes

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

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 de **[90 points]**.

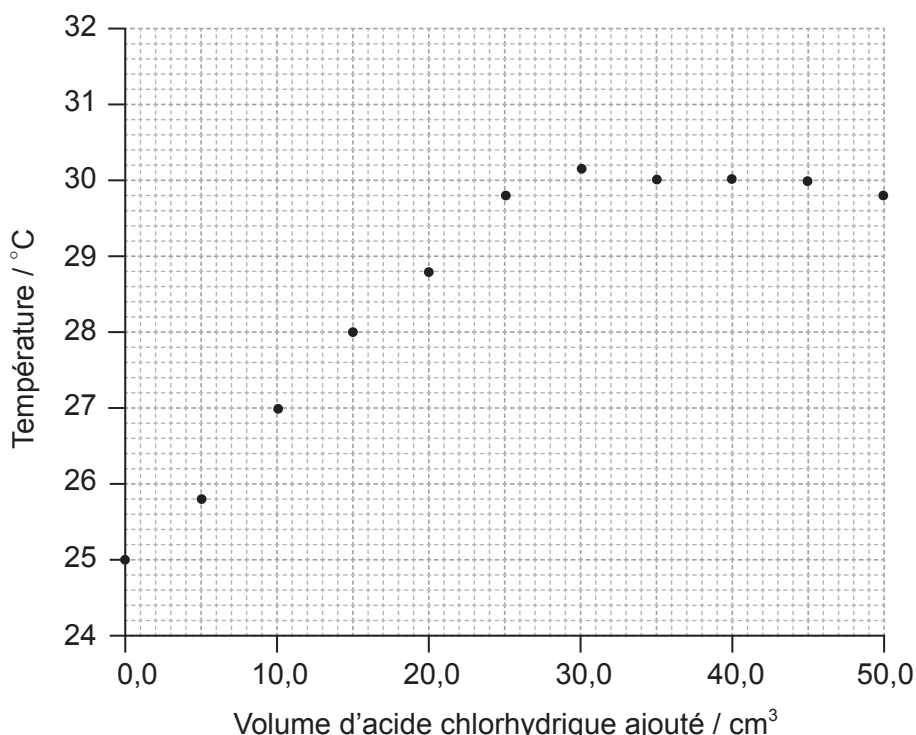


Section A

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

1. Une élève réalise une expérience pour déterminer la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique et la variation d'enthalpie de la réaction entre l'hydroxyde de sodium aqueux et cet acide, par titrage thermométrique.

Elle ajoute des portions de $5,0\text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique à $25,0\text{ cm}^3$ d'une solution d'hydroxyde de sodium $1,00\text{ mol dm}^{-3}$ dans un bécher de verre jusqu'à ce que le volume total d'acide ajouté atteigne $50,0\text{ cm}^3$, en mesurant chaque fois la température du mélange. Ses résultats sont portés en graphique ci-dessous.



La température initiale des deux solutions est la même.

- (a) (i) En traçant les droites appropriées, déterminez le volume d'acide chlorhydrique requis pour neutraliser complètement les $25,0\text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium.

[2]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

(ii) Déterminez la concentration de l'acide chlorhydrique, en incluant les unités. [2]

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

(b) (i) Déterminez la variation de température, ΔT . [1]

.....
.....

(ii) Calculez la variation d'enthalpie, en kJ mol^{-1} , de la réaction entre l'acide chlorhydrique et la solution d'hydroxyde de sodium. [3]

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

(iii) La valeur théorique acceptée de cette variation d'enthalpie est de -58 kJ mol^{-1} . Calculez le pourcentage d'erreur correct à **deux** chiffres significatifs. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

- (iv) Suggérez la principale source d'erreur dans la procédure expérimentale **et** une amélioration qui peut être apportée pour la réduire.

[2]

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



28EP04

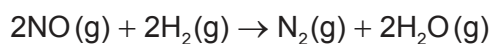
2. (a) Définissez le terme *vitesse de réaction*. [1]

.....
.....

(b) Expliquez pourquoi l'augmentation de la taille des particules d'un réactif solide diminue la vitesse de réaction. [2]

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

(c) Le monoxyde d'azote(II) réagit avec l'hydrogène selon l'équation ci-dessous.



Un mécanisme proposé pour cette réaction est :

- Étape 1 : $\text{NO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{X}$ rapide
- Étape 2 : $\text{X} + \text{NO} \rightarrow \text{Y} + \text{H}_2\text{O}$ lente
- Étape 3 : $\text{Y} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ rapide

(i) Identifiez l'étape déterminante de la vitesse. [1]

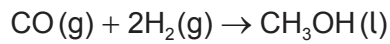
.....

(ii) Un élève a émis l'hypothèse que l'ordre de réaction par rapport à H_2 est 2. Évaluez cette hypothèse. [2]

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



3. Le monoxyde de carbone réagit avec l'hydrogène pour produire le méthanol.



Substance	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
CO(g)	-110,5	-137,2	+197,6
CH ₃ OH(l)	-239,0	-166,0	+126,8

(a) Calculez la variation d'enthalpie standard, ΔH^\ominus , en kJ mol^{-1} , de la réaction. [1]

.....

(b) Calculez, en kJ mol^{-1} , la variation d'énergie libre standard, ΔG^\ominus , de la réaction ($\Delta G_f^\ominus(\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$). [1]

.....

(c) En vous aidant des valeurs obtenues dans les parties (a) et (b), calculez la variation d'entropie standard, ΔS^\ominus , en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, de la réaction à 298 K. [1]

.....

(d) Déterminez l'entropie absolue, S^\ominus , en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, de $\text{H}_2(\text{g})$ à 298 K. [2]

.....



4. Une solution tampon de $\text{pH} = 3,87$ contient $7,41 \text{ g dm}^{-3}$ d'acide propanoïque, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, mélangés avec une quantité inconnue de propanoate de sodium, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$.

(a) Définissez le terme *solution tampon*. [2]

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

(b) Expliquez, en utilisant les équations appropriées, comment cette solution joue le rôle de solution tampon. [2]

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

(c) Calculez la concentration, en mol dm^{-3} , de propanoate de sodium dans cette solution tampon. Le $\text{p}K_a$ de l'acide propanoïque est de 4,87 à 298 K. [4]

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



5. (a) Exprimez **deux** caractéristiques d'une série homologue. [2]

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

- (b) L'éthane, un membre de la série homologue des alcanes, peut réagir avec le brome. Expliquez le mécanisme par radicaux libres de cette réaction, en incluant toutes les conditions réactionnelles requises. [4]

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



6. L'électrolyse est un procédé industriel important utilisé pour obtenir des éléments très réactifs à partir de leurs minerais courants.

(a) Le chlorure de magnésium fondu peut être électrolysé à 800 °C en utilisant des électrodes inertes de graphite.

Déduisez les demi-équations des réactions qui se produisent à chaque électrode, en incluant les symboles de l'état physique des espèces chimiques. (Les points de fusion de $MgCl_2$ et de Mg sont 714 °C et 649 °C respectivement.)

[3]

Électrode positive (anode) : Électrode négative (cathode) :
--

(b) L'aluminium peut aussi être obtenu par électrolyse. Suggérez **une** raison pour laquelle les ingénieurs utilisent plus souvent l'aluminium que le fer.

[1]

.....



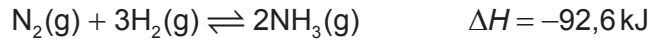
28EP09

Tournez la page

Section B

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

7. Lorsqu'on fait réagir de l'azote gazeux et de l'hydrogène gazeux dans une enceinte fermée, l'équilibre suivant s'établit.



- (a) (i) Résumez **deux** caractéristiques d'une réaction réversible dans un état d'équilibre dynamique. [2]

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

- (ii) Prédisez, en donnant une justification, comment chacun de ces changements influe sur la position de l'équilibre. [2]

Le volume de l'enceinte est augmenté.
.....
.....

De l'ammoniac est retiré du mélange à l'équilibre.
.....
.....

- (iii) Définissez le terme *énergie d'activation*, E_a . [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

- (b) L'ammoniac est produit par le procédé Haber dans lequel le fer est utilisé comme catalyseur. Expliquez l'effet d'un catalyseur sur la vitesse de réaction. [2]

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

- (c) Les conditions caractéristiques utilisées dans le procédé Haber sont 500 °C et 200 atm, ce qui donne un rendement en ammoniac d'environ 15%.

- (i) Expliquez pourquoi une température inférieure à 500 °C n'est **pas** utilisée. [2]

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

- (ii) Résumez pourquoi une pression supérieure à 200 atm n'est **pas** souvent utilisée. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



28EP11

Tournez la page

(Suite de la question 7)

- (d) (i) Déduisez l'expression de la constante d'équilibre, K_c , de la réaction à la page 10. [1]

.....
.....

- (ii) Lorsqu'on laisse 1,00 mol d'azote et 3,00 mol d'hydrogène atteindre l'équilibre dans une enceinte de 1,00 dm³ à une température de 500 °C et une pression de 1000 atm, le mélange à l'équilibre contient 1,46 mol d'ammoniac.

Calculez la valeur de K_c à 500 °C. [2]

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

- (e) (i) Définissez le terme *base* selon la théorie de Lewis. [1]

.....
.....

- (ii) Définissez le terme *base faible* selon la théorie de Brønsted–Lowry. [1]

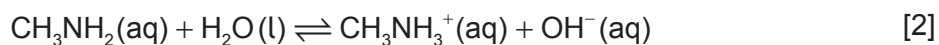
.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

- (iii) Déduisez les formules des paires acide-base conjuguées dans la réaction ci-dessous.



Acide	Base conjuguée
.....
.....

- (f) Déterminez le pH d'une solution d'ammoniac, $\text{NH}_3(\text{aq})$, $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$, en vous servant des tableaux 2 et 15 du recueil de données. [4]

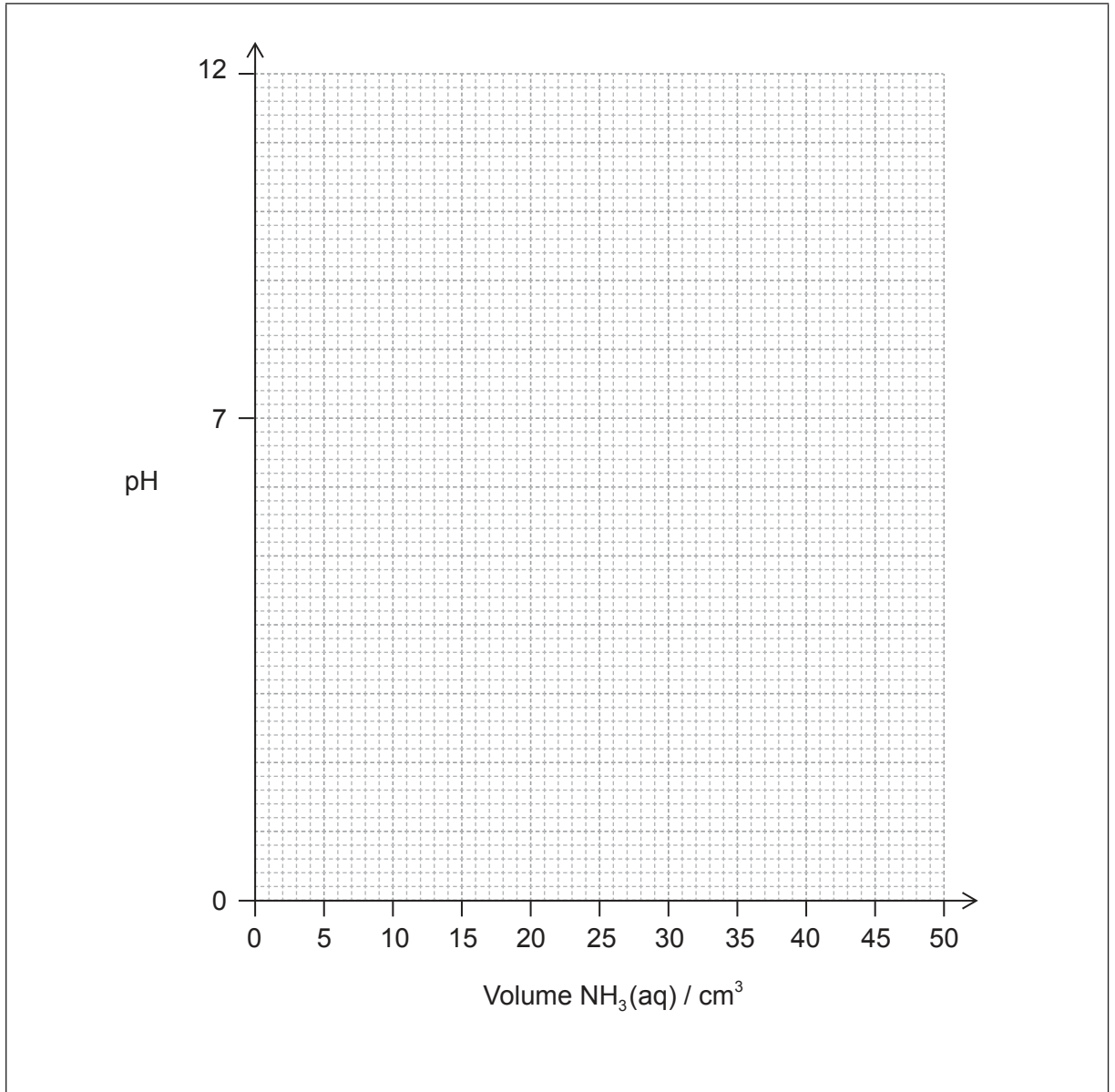
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

- (g) (i) Esquissez la courbe de titrage obtenue lorsque 50,0 cm³ de NH₃(aq) 0,100 mol dm⁻³ sont ajoutés à 25,0 cm³ de HCl(aq) 0,100 mol dm⁻³. [3]



- (ii) Identifiez un indicateur du tableau 16 dans le recueil de données qui peut être utilisé dans ce titrage. [1]

.....



28EP14

8. Le chrome est un métal de transition qui a de nombreux usages.

- (a) (i) Dessinez un schéma des orbitales (en utilisant la notation de flèches dans un carré) qui montre les électrons occupant les sous-niveaux 4s et 3d dans le chrome métallique. [1]

- (ii) Résumez la nature de la liaison métallique présente dans le chrome. [1]

.....

.....

- (iii) Expliquez pourquoi le chrome métallique est malléable. [1]

.....

.....

.....

- (b) (i) Exprimez le nom de Cr_2O_3 . [1]

.....

- (ii) Décrivez la liaison ionique présente dans Cr_2O_3 et comment les ions sont formés. [2]

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



28EP15

Tournez la page

(Suite de la question 8)

(iii) Suggérez pourquoi Cr_2O_3 solide ne conduit **pas** l'électricité. [1]

.....
.....

(c) Le chrome forme l'ion complexe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

(i) Déduisez le nombre d'oxydation du chrome dans ce complexe. [1]

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

(ii) Décrivez la nature des liaisons ligand-ion chrome par le biais de la théorie acide-base. [2]

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

(iii) Expliquez pourquoi $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ est coloré. [4]

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

(Suite de la question à la page suivante)



28EP16

(Suite de la question 8)

- (iv) Dessinez les structures de **deux** isomères possibles de cet ion complexe. [2]

- (d) (i) L'ion dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$, et l'ion iodure, $\text{I}^-(\text{aq})$, réagissent ensemble en présence d'un acide pour former les ions $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{IO}_3^-(\text{aq})$. Déduisez la demi-équation de la réaction de conversion de I^- en IO_3^- et l'équation globale de cette réaction. [2]

Demi-équation :

.....

.....

Équation globale :

.....

.....

- (ii) Expliquez du point de vue des nombres d'oxydation si l'iode est oxydé ou réduit dans la partie (d) (i). [1]

.....

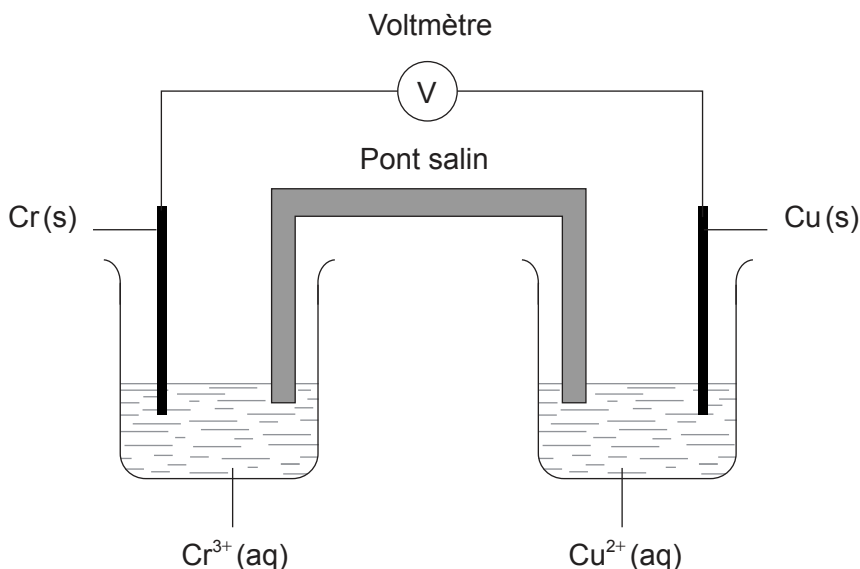
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (e) Une pile voltaïque est construite de la façon suivante. Une demi-pile contient une électrode de chrome immergée dans une solution contenant des ions $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$. L'autre demi-pile contient une électrode de cuivre immergée dans une solution contenant des ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$. Les deux électrodes sont reliées à un voltmètre et les deux solutions sont reliées par un pont salin.



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

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

- (ii) Calculez la force électromotrice de la pile, en V, dans les conditions standard, pour cette pile voltaïque, en vous servant du tableau 14 du recueil de données et de $E^{\ominus}_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,74 \text{ V}$. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (iii) Prédisez l'équation équilibrée de la réaction spontanée qui produira un courant dans cette pile voltaïque. [1]

.....
.....

- (iv) Identifiez les électrodes négative et positive dans cette pile. [1]

.....
.....

- (v) Prédisez le sens de déplacement des électrons dans le circuit externe. [1]

.....
.....

- (vi) Exprimez le sens dans lequel les ions négatives (anions) et les ions positives (cations) circulent dans le pont salin. [1]

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



9. (a) Considérez la structure et le type de liaison dans $MgCl_2$ et PCl_3 .

(i) Exprimez et expliquez les conductivités électriques de ces deux chlorures à l'état liquide. [3]

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

(ii) Suggérez, en donnant vos raisons, les valeurs approximatives de pH des solutions obtenues en ajoutant chaque chlorure séparément à de l'eau distillée. [4]

$MgCl_2$:
.....
.....
.....

PCl_3 :
.....
.....
.....

(b) (i) Identifiez le caractère acide-base des oxydes de chacun des éléments, du sodium au chlore, dans la période 3. [2]

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

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 9)

- (ii) Exprimez les équations des réactions distinctes de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de phosphore(V) (pentoxyde de phosphore) avec l'eau. [2]

.....

- (c) Considérez les molécules PBr_3 et SF_4 .

- (i) Déduisez la structure de Lewis (représentation des électrons par des points) des deux molécules. [2]

--

- (ii) Prédisez les formes des deux molécules en donnant l'angle de liaison Br-P-Br dans PBr_3 et les angles de liaison F-S-F dans SF_4 . [4]

PBr_3	SF_4
Forme :	Forme :
Angle de liaison :	Angles de liaison :

(Suite de la question à la page suivante)



28EP21

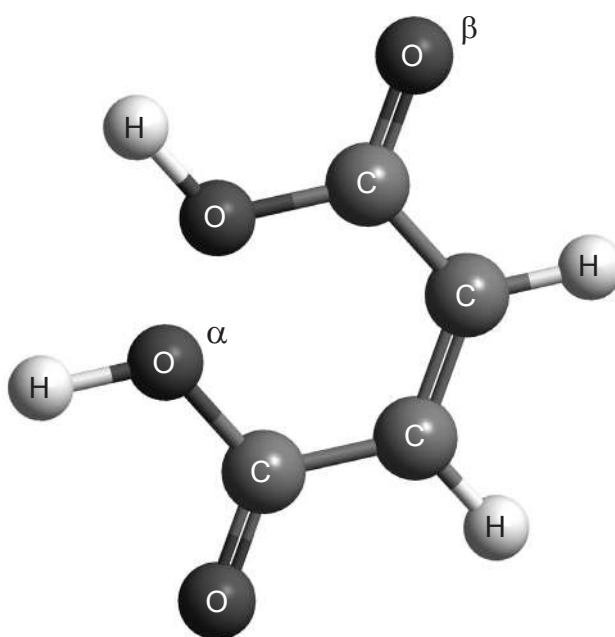
Tournez la page

(Suite de la question 9)

- (iii) Expliquez pourquoi PBr_3 et SF_4 sont tous les deux polaires. [2]

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

- (d) La structure de l'acide *cis*-but-2-ène-1,4-dioïque est illustrée ci-dessous.



- (i) Décrivez la liaison covalente entre le carbone et l'hydrogène dans la molécule ci-dessus et comment elle est formée. [2]

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

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 9)

(ii) Déduisez l'hybridation des atomes d'oxygène désignés par α et β . [1]

α :
.....
 β :
.....

(iii) Décrivez les liaisons sigma (σ) et pi (π) entre les atomes. [2]

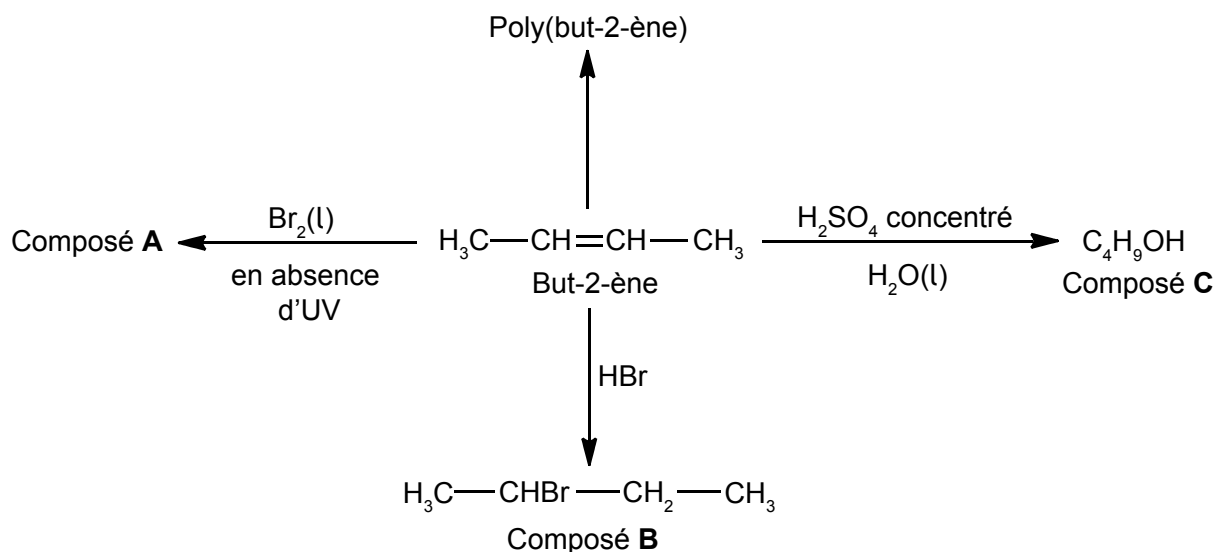
Liaison σ :
.....
.....
Liaison π :
.....
.....

(iv) Identifiez le nombre de liaisons sigma (σ) et pi (π) présentes dans une molécule d'acide *cis*-but-2-ène-1,4-dioïque. [1]

.....
.....



10. Quelques réactions du but-2-ène sont données ci-dessous.



(a) (i) Déduisez la formule de structure développée du composé **A**. [1]

(ii) Appliquez les règles de l'UICPA pour nommer le composé **A**. [1]

.....

(iii) Décrivez le changement de couleur observé lorsque du but-2-ène en excès réagit avec le brome pour former le composé **A**. [1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 10)

- (b) (i) Résumez **deux** raisons pour lesquelles la polymérisation des alcènes a une importance économique. [2]

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

- (ii) Identifiez la structure de l'unité structurale répétitive du poly(but-2-ène). [1]

- (c) (i) Le composé **C**, C_4H_9OH , peut également se former en faisant réagir le composé **B**, $CH_3CHBrCH_2CH_3$, avec l'hydroxyde de potassium aqueux. Cette réaction a lieu selon des mécanismes S_N1 et S_N2 . Expliquez le mécanisme S_N2 , en vous servant des flèches courbes pour représenter le mouvement des paires électroniques. [4]

(Suite de la question à la page suivante)



28EP25

Tournez la page

(Suite de la question 10)

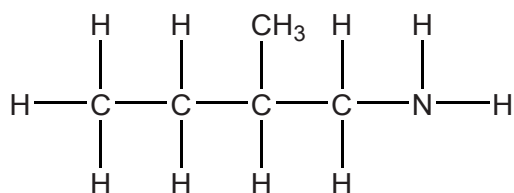
- (ii) Expliquez pourquoi l'ion hydroxyde est un meilleur nucléophile que l'eau. [2]

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

- (d) (i) Le composé **B**, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$, réagit également avec le cyanure de potassium. Appliquez les règles de l'UICPA pour nommer le produit organique formé. [1]

.....

- (ii) Le produit organique de la réaction dans la partie (d) (i) peut être réduit en :



- Exprimez les **deux** réactifs requis. [1]

.....

- (iii) Déduisez la formule structurale complète du produit organique formé lorsque le composé dans la partie (d) (ii) réagit avec l'acide éthanoïque en présence d'un catalyseur acide. [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 10)

(e) Le composé **C**, C_4H_9OH , peut être oxydé par le dichromate(VI) de potassium acidifié pour former le composé **F**.

(i) Exprimez le nom du groupement fonctionnel présent dans le composé **F**. [1]

.....

(ii) Déduisez la formule structurale d'un alcool qui est un isomère de structure du composé **C** et ne peut **pas** être oxydé par le dichromate(VI) de potassium acidifié. [1]

(f) Expliquez pourquoi le but-2-ène est plus volatil que le composé **C**. [2]

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

(g) Déduisez l'équation de la combustion complète du composé **C**. [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 10)

(h) Le but-2-ène peut exister sous forme de deux isomères géométriques. L'isomérisie géométrique est une forme de stéréoisomérisie.

(i) Définissez le terme *stéréoisomères*. [1]

.....
.....

(ii) Exprimez les conditions nécessaires pour qu'un composé présente de l'isomérisie géométrique. [2]

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

(iii) Dessinez les structures des deux isomères géométriques du but-2-ène, en indiquant clairement chacun comme étant *cis* ou *trans*. [2]

