

**Chimie**  
**Niveau supérieur**  
**Épreuve 2**

Jeudi 12 mai 2016 (matin)

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).
- Répondez à toutes les 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 **[95 points]**.



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

1. La phosphine (phosphane, nom selon l’UICPA) est un hydrure de phosphore, dont la formule est  $\text{PH}_3$ .

(a) (i) Dessinez une structure de Lewis (électrons représentés par des points) de la phosphine. [1]

(ii) Indiquez l’hybridation de l’atome de phosphore dans la phosphine. [1]

.....

(iii) Déduisez, en donnant une justification, si la phosphine agit comme un acide de Lewis, une base de Lewis ou ni l’un, ni l’autre. [1]

.....  
.....

(iv) Résumez si vous vous attendez à ce que les liaisons dans la phosphine soient polaires ou non polaires, en donnant une brève justification. [1]

.....  
.....

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 1)**

- (v) La phosphine possède une masse molaire beaucoup plus élevée que celle de l'ammoniac. Expliquez pourquoi la phosphine a un point d'ébullition beaucoup plus bas que celui de l'ammoniac. [2]

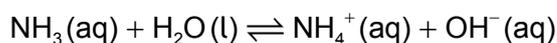
.....

.....

.....

.....

- (vi) L'ammoniac se comporte comme une base faible de Brønsted–Lowry quand il est en solution dans l'eau.



Résumez ce que signifient les termes « faible » et « base de Brønsted–Lowry ». [2]

Faible :

.....

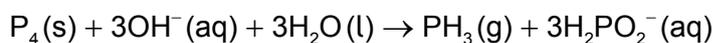
.....

Base de Brønsted–Lowry :

.....

.....

- (b) La phosphine est généralement préparée en chauffant du phosphore blanc, une des variétés allotropiques du phosphore, avec une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium. L'équation de la réaction est :



- (i) Le premier réactif est écrit sous la forme  $\text{P}_4$ , et non  $4\text{P}$ . Décrivez la différence entre  $\text{P}_4$  et  $4\text{P}$ . [1]

.....

.....

.....

**(Suite de la question à la page suivante)**



**(Suite de la question 1)**

- (ii) L'ion  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  est amphotère. Résumez ce que signifie amphotère, en donnant les formules des **deux** espèces dans lesquelles il est converti quand il présente ce comportement. [2]

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

- (iii) Indiquez l'état d'oxydation du phosphore dans  $\text{P}_4$  et dans  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ . [2]

$\text{P}_4$  :  
.....  
  
 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  :  
.....

- (iv) L'oxydation est aujourd'hui définie en termes de modification du nombre d'oxydation. Explorez comment les premières définitions de l'oxydation et de la réduction peuvent avoir conduit à des réponses contradictoires pour la conversion de  $\text{P}_4$  en  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  et de quelle manière l'utilisation des nombres d'oxydation a réglé ce problème. [3]

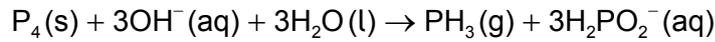
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

**(Suite de la question à la page suivante)**



**(Suite de la question 1)**

- (c) 2,478 g de phosphore blanc ont été utilisés pour fabriquer de la phosphine selon l'équation :



- (i) Calculez la quantité, en mol, de phosphore blanc utilisé. [1]

.....

.....

.....

- (ii) Ce phosphore a réagi avec 100,0 cm<sup>3</sup> d'hydroxyde de sodium aqueux 5,00 mol dm<sup>-3</sup>. Déduisez, en présentant votre développement, lequel est le réactif limitant. [1]

.....

.....

.....

- (iii) Déterminez la quantité en excès, en mol, de l'autre réactif. [1]

.....

.....

.....

- (iv) Déterminez le volume de phosphine, mesuré en cm<sup>3</sup> à température et pression standard, qui a été produit. [1]

.....

.....

.....

**(Suite de la question à la page suivante)**



24EP05

**Tournez la page**

**(Suite de la question 1)**

(d) Les impuretés provoquent la combustion spontanée de la phosphine dans l'air, pour former un oxyde de phosphore et de l'eau.

(i) 200,0 g d'air ont été chauffés par l'énergie dégagée lors de la combustion complète de 1,00 mol de phosphine. Calculez l'élévation de température en utilisant la section 1 du recueil de données et les données ci-dessous. [1]

Enthalpie standard de combustion de la phosphine,  $\Delta H_c^\ominus = -750 \text{ kJ mol}^{-1}$

Capacité calorifique massique de l'air =  $1,00 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1,00 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

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

(ii) L'oxyde formé dans la réaction avec l'air contient 43,6 % en masse de phosphore. Déterminez la formule empirique de l'oxyde, en présentant votre méthode. [3]

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

(iii) La masse molaire de l'oxyde est approximativement  $285 \text{ g mol}^{-1}$ . Déterminez la formule moléculaire de l'oxyde. [1]

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

**(Suite de la question à la page suivante)**



24EP06

**(Suite de la question 1)**

(iv) Indiquez l'équation de la réaction de cet oxyde de phosphore avec l'eau. [1]

.....  
.....

(v) Suggérez pourquoi les oxydes de phosphore ne sont pas des contributeurs principaux des dépôts acides. [1]

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

(vi) Les taux de dioxyde de soufre, un contributeur principal des dépôts acides, peuvent être réduits par les méthodes de captage précombustion ou postcombustion. Résumez **une** technique de chaque méthode. [2]

Précombustion :

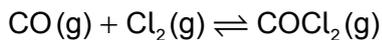
.....  
.....

Postcombustion :

.....  
.....



2. Le phosgène,  $\text{COCl}_2$ , est généralement produit par la réaction entre le monoxyde de carbone et le chlore, selon l'équation :



(a) (i) Déduisez l'expression de la constante d'équilibre,  $K_c$ , de cette réaction. [1]

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

(ii) À  $600^\circ\text{C}$  exactement, la valeur de la constante d'équilibre est de 0,200. Calculez la variation standard d'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\ominus$ , de la réaction, en kJ, en utilisant les sections 1 et 2 du recueil de données. Exprimez votre réponse avec **trois** chiffres significatifs. [3]

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

(iii) La variation d'enthalpie standard de formation du phosgène,  $\Delta H_f^\ominus$ , est de  $-220,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Déterminez la variation d'enthalpie standard,  $\Delta H^\ominus$ , de la réaction directe de l'équilibre, en kJ, en utilisant la section 12 du recueil de données. [2]

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

(Suite de la question à la page suivante)

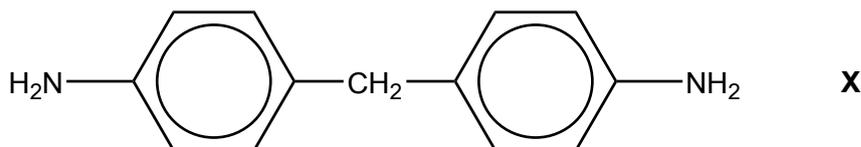


**(Suite de la question 2)**

- (iv) Calculez la variation standard d'entropie,  $\Delta S^\ominus$ , en  $\text{JK}^{-1}$ , de la réaction directe à  $25^\circ\text{C}$ , en utilisant vos réponses des parties (a) (ii) et (a) (iii).  
(Si vous n'avez pas obtenu de réponses dans les parties (a) (ii) et/ou (a) (iii), utilisez les valeurs de  $+20,0\text{ kJ}$  et de  $-120,0\text{ kJ}$  respectivement, bien que ce ne soient pas les bonnes réponses.) [2]

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

- (b) La production de polyuréthanes est une utilisation industrielle importante du phosgène. Le phosgène réagit avec la diamine **X**, dérivée de la phénylamine.



- (i) Classez la diamine **X** comme amine primaire, secondaire ou tertiaire. [1]

.....

- (ii) La phénylamine,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , est produite par la réduction du nitrobenzène,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ . Suggérez comment cette conversion peut être réalisée. [2]

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

**(Suite de la question à la page suivante)**



**(Suite de la question 2)**

- (iii) Le nitrobenzène peut être obtenu par nitration du benzène en utilisant un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés. Formulez l'équation de l'équilibre établi lorsque ces deux acides sont mélangés.

[1]

.....  
.....

- (iv) Déduisez le mécanisme de la nitration du benzène, en utilisant des flèches incurvées pour indiquer le déplacement des paires d'électrons.

[4]

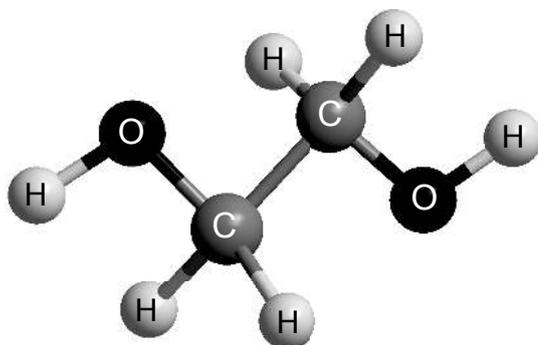
**(Suite de la question à la page suivante)**



24EP10

**(Suite de la question 2)**

- (c) L'autre monomère utilisé dans la production du polyuréthane est le composé **Z** illustré ci-dessous.



- (i) Indiquez le nom, en appliquant les règles de l'UICPA, du composé **Z** et la classe de composés à laquelle il appartient. [2]

Nom :  
.....

Classe :  
.....

- (ii) Déduisez le nombre de signaux que vous vous attendez à trouver dans le spectre de RMN <sup>1</sup>H du composé **Z**, en donnant des justifications. [1]

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

**(Suite de la question à la page suivante)**



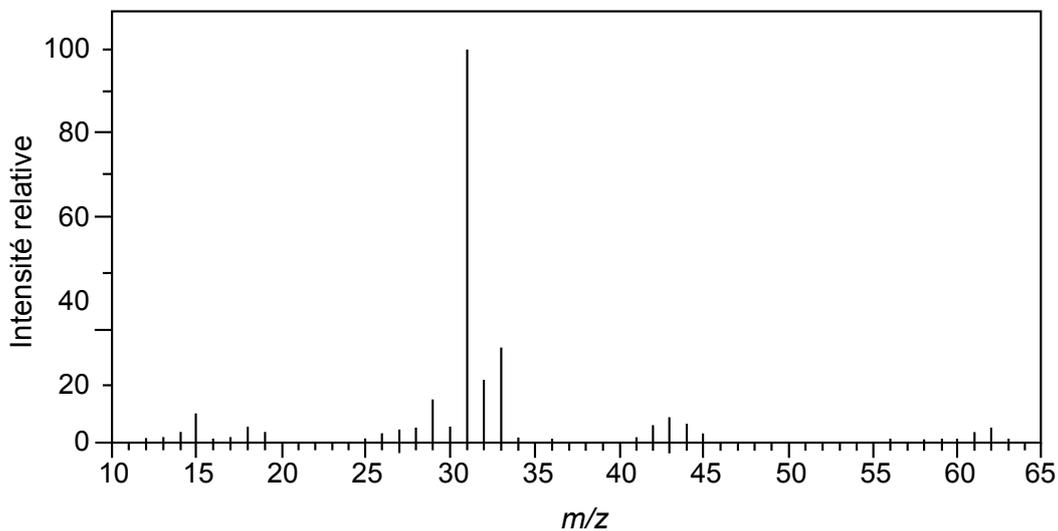
24EP11

Tournez la page

**(Suite de la question 2)**

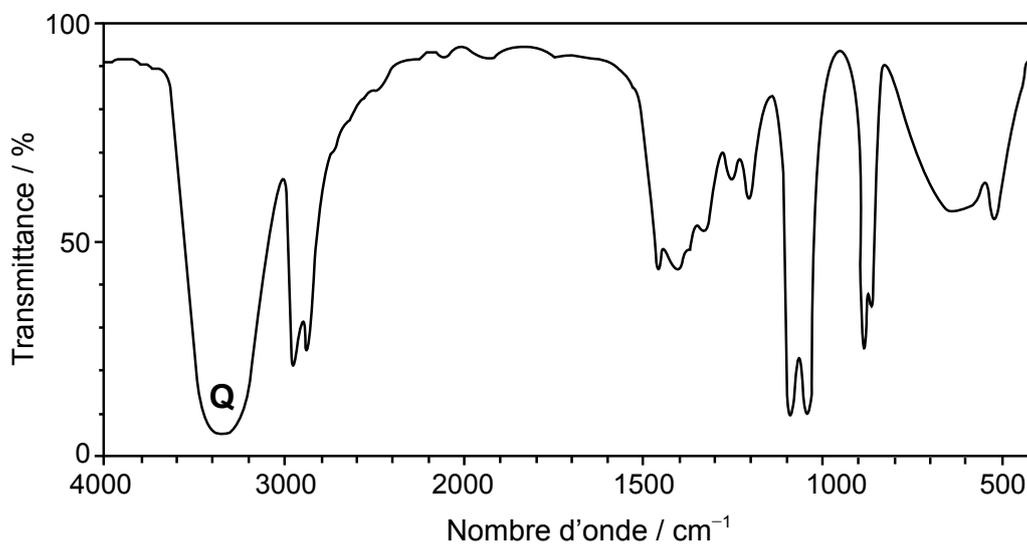
Le spectre de masse et le spectre infrarouge (IR) du composé **Z** sont représentés ci-dessous :

Spectre de masse



[Source : <http://sdfs.db.aist.go.jp>]

Spectre IR



[Source : <http://sdfs.db.aist.go.jp>]

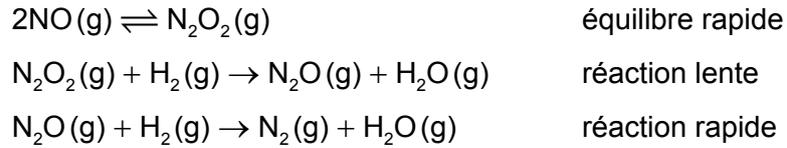
**(Suite de la question à la page suivante)**



24EP12



3. La réaction entre l'hydrogène et le monoxyde d'azote semble se produire selon le mécanisme illustré ci-dessous.



(a) (i) Indiquer l'équation de la réaction globale. [1]

.....  
.....

(ii) Déduisez l'expression de la vitesse qui est cohérente avec le mécanisme proposé. [1]

.....  
.....

(iii) Expliquez comment vous essayeriez de confirmer cette expression de la vitesse, en donnant les résultats que vous attendriez. [3]

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

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 3)**

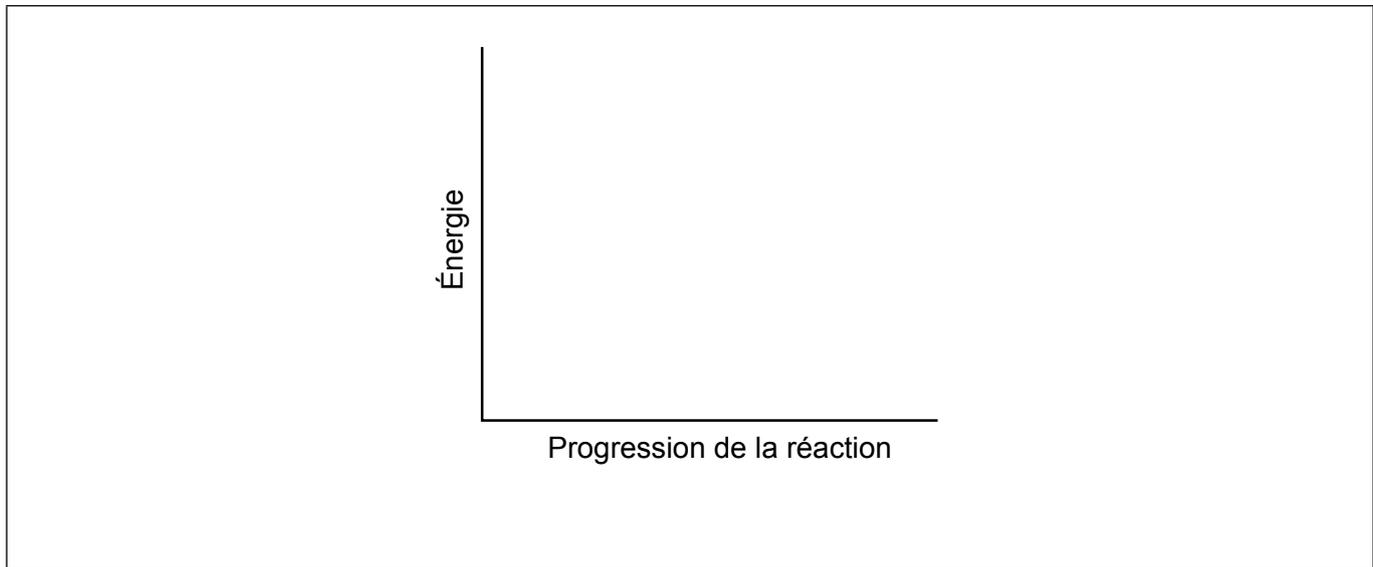
- (iv) Indiquez, en donnant une justification, si la confirmation de l'expression de la vitesse prouverait que le mécanisme proposé est correct. [1]

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

- (v) Suggérez comment la vitesse de cette réaction pourrait être mesurée expérimentalement. [1]

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

- (b) La variation d'enthalpie de la réaction entre le monoxyde d'azote et l'hydrogène est de -664 kJ et son énergie d'activation est de 63 kJ.



- (i) Représentez le profil des niveaux d'énergie potentielle de la réaction globale, en utilisant les axes fournis, et en indiquant l'enthalpie de la réaction et l'énergie d'activation. [2]

- (ii) Cette réaction se produit normalement en utilisant un catalyseur. Dessinez une ligne pointillée légendée « Catalysée » sur le graphique ci-dessus pour indiquer l'effet du catalyseur. [1]

**(Suite de la question à la page suivante)**



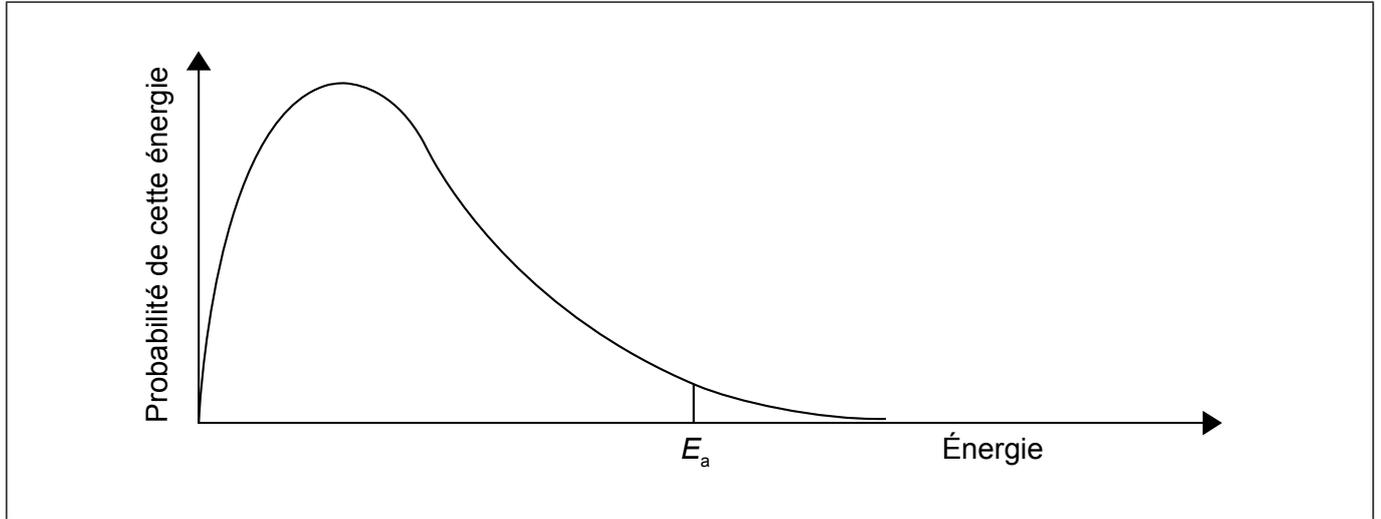
24EP15

Tournez la page

**(Suite de la question 3)**

- (iii) Représentez et légendez une deuxième courbe de distribution de l'énergie de Maxwell-Boltzmann représentant le même système, mais à une température supérieure,  $T_{\text{supérieure}}$ .

[1]



- (iv) Expliquez pourquoi une élévation de température augmente la vitesse de cette réaction.

[2]

.....

.....

.....

.....

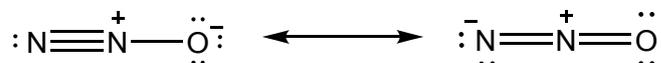
.....

**(Suite de la question à la page suivante)**



**(Suite de la question 3)**

- (c) Un des intermédiaires dans la réaction entre le monoxyde d'azote et l'hydrogène est l'hémioxyde d'azote,  $N_2O$ . Il peut être représenté par les structures de résonance ci-dessous :



- (i) Analysez les liaisons dans l'hémioxyde d'azote, en termes de liaisons  $\sigma$  et de liaisons  $\pi$ .

[3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (ii) Indiquez ce que signifie résonance.

[1]

.....

.....

.....



4. Le chlorure d'étain(II) est un solide blanc couramment utilisé comme agent réducteur.

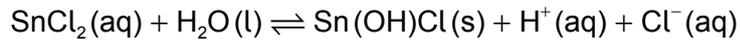
- (a) (i) Indiquez pourquoi vous vous attendez à ce que le chlorure d'étain(II) possède une enthalpie de réseau semblable à celle du chlorure de strontium, en utilisant la section 9 du recueil de données. [1]

.....  
.....

- (ii) Calculez la variation d'enthalpie molaire lorsque le chlorure de strontium est dissous dans l'eau, en utilisant les sections 18 et 20 du recueil de données. [2]

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

- (iii) Le chlorure d'étain(II) réagit avec l'eau pour former un précipité de chlorure basique insoluble, Sn(OH)Cl.



Suggérez pourquoi le chlorure d'étain(II) est généralement dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. [1]

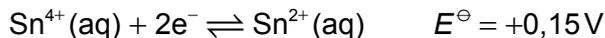
.....  
.....  
.....

(Suite de la question à la page suivante)

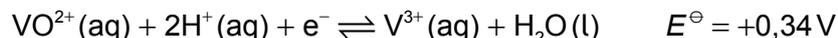


**(Suite de la question 4)**

(b) L'étain peut exister également à l'état d'oxydation +4.



Le vanadium peut être réduit de l'état d'oxydation +4 à l'état d'oxydation +3, selon l'équation :



(i) Calculez le potentiel de la pile,  $E^{\ominus}$ , et la variation d'énergie libre standard,  $\Delta G^{\ominus}$ , de la réaction entre les ions  $\text{VO}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ , en utilisant les sections 1 et 2 du recueil de données. [2]

$E^{\ominus}$  :

.....

.....

$\Delta G^{\ominus}$  :

.....

.....

(ii) Déduisez, en donnant une justification, si une réaction entre  $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{VO}^{2+}(\text{aq})$  est spontanée. [1]

.....

.....

.....

(c) Résumez, en donnant la configuration électronique **complète** de l'atome de vanadium, ce que signifie le terme métal de transition. [2]

.....

.....

.....

**(Suite de la question à la page suivante)**



24EP19

**Tournez la page**

**(Suite de la question 4)**

(d) Dans une solution aqueuse de chlorure de vanadium(III), le vanadium existe sous forme de  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[VCl(H_2O)_5]^{2+}$  ou  $[VCl_2(H_2O)_4]^+$ , selon la concentration des ions chlorure dans la solution.

(i) Décrivez comment  $Cl^-$  et  $H_2O$  se lient à l'ion vanadium.

[1]

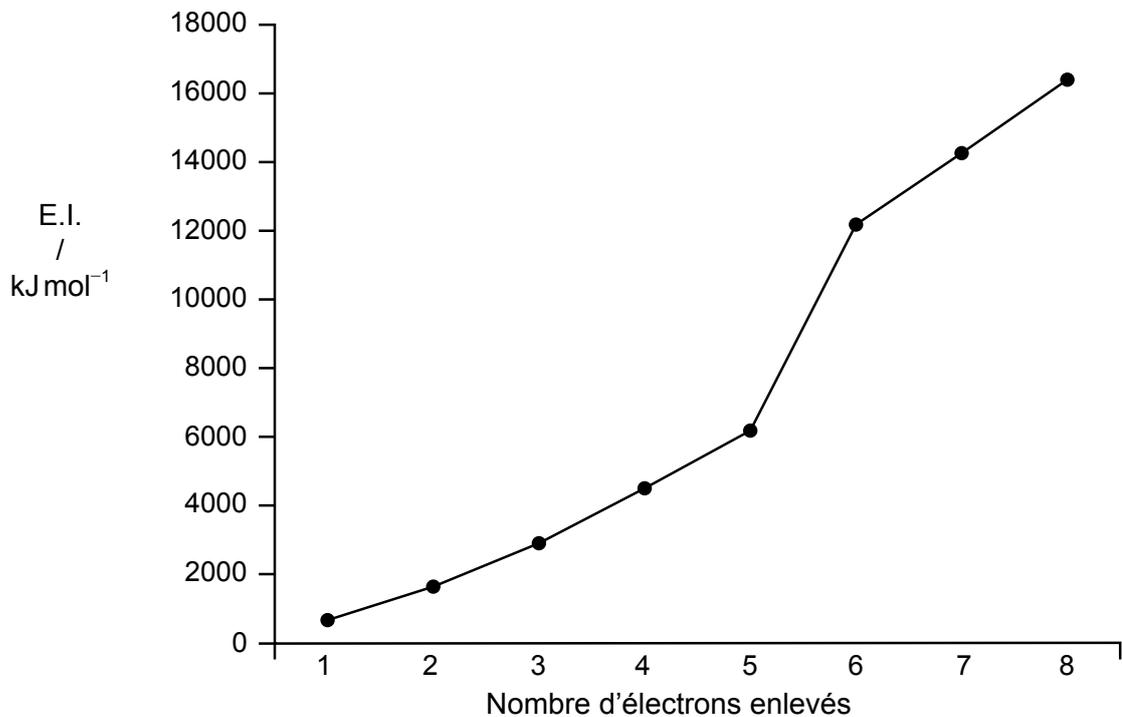
.....  
.....

(ii) Résumez ce qui arriverait à la longueur d'onde à laquelle les ions complexes de vanadium absorbent la lumière lorsque les molécules d'eau sont progressivement remplacées par des ions chlorure, en utilisant la section 15 du recueil de données.

[2]

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

(e) Huit énergies d'ionisation successives du vanadium sont représentées dans le graphique ci-dessous :



**(Suite de la question à la page suivante)**



**(Suite de la question 4)**

- (i) Énumérez les sous-niveaux à partir desquels chacun des quatre premiers électrons est perdu. [1]

Premier : ..... Deuxième : ..... Troisième : ..... Quatrième : .....

- (ii) Résumez pourquoi il y a une augmentation de l'énergie d'ionisation de l'électron 3 à l'électron 5. [1]

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

- (iii) Expliquez pourquoi il y a une forte augmentation de l'énergie d'ionisation entre les électrons 5 et 6. [3]

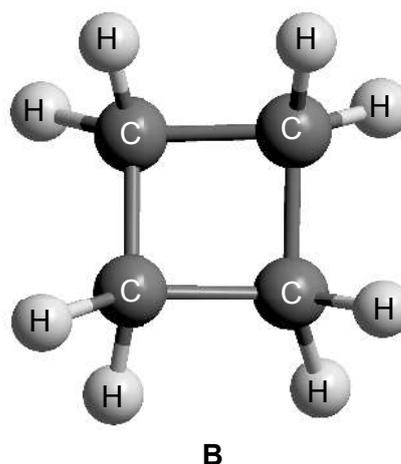
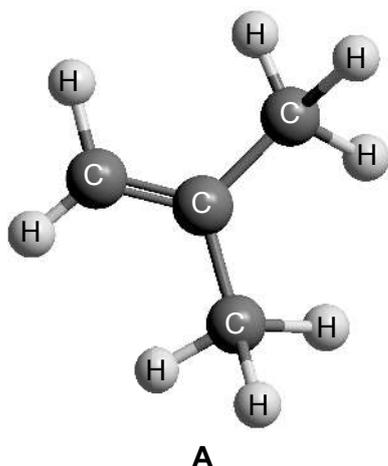
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

- (iv) Le vanadium est constitué presque entièrement de  $^{51}\text{V}$ . Indiquez le nombre de neutrons que possède un atome de  $^{51}\text{V}$  dans son noyau. [1]

.....  
.....



5. Le composé **A** et le composé **B** sont des hydrocarbures.



(a) (i) Indiquez le terme utilisé pour décrire des molécules qui sont liées de la même manière que le composé **A** et le composé **B**.

[1]

.....

(ii) Suggérez un test chimique permettant de distinguer le composé **A** du composé **B**, et donnez l'observation attendue pour chacun.

[2]

Test :

.....

.....

Observation avec **A** :

.....

Observation avec **B** :

.....

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 5)**

- (b) Résumez comment vous pourriez utiliser les spectres IR des composés **A** et **B** et la section 26 du recueil de données pour les identifier.

[1]

|       |
|-------|
| ..... |
| ..... |

- (c) Deux signaux se produisent dans le spectre de RMN <sup>1</sup>H du composé **A**. Déduisez leur déplacement chimique et leur multiplicité (dédoublément) attendus, en utilisant la section 27 du recueil de données.

[2]

| Signal                     | 1     | 2     |
|----------------------------|-------|-------|
| Déplacement chimique / ppm | ..... | ..... |
| Multiplicité               | ..... | ..... |



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

Les réponses rédigées sur cette page  
ne seront pas corrigées.



24EP24