



**CHIMIE**  
**NIVEAU SUPÉRIEUR**  
**ÉPREUVE 2**

Mardi 16 mai 2000 (après-midi)

2 heures 15 minutes

Nom

--

Numéro

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

---

**INSTRUCTIONS DESTINÉES AUX CANDIDATS**

- Écrivez votre nom et numéro de candidat dans les cases ci-dessus.
- N'ouvrez pas cette épreuve avant d'y être autorisé.
- Section A : Répondez à toute la section A dans les espaces prévus à cet effet.
- Section B : Répondez à deux questions de la section B. Vous pouvez utiliser les feuilles lignées à la fin de ce sujet et continuer si nécessaire sur un livret de réponses supplémentaire ou utiliser uniquement ces derniers. Indiquez le nombre de livrets utilisés dans la case ci-dessous. Écrivez votre nom et numéro de candidat sur la page de couverture des livrets supplémentaires et attachez-les à ce sujet d'examen au moyen des attaches fournies.
- À la fin de l'examen, indiquez dans les cases ci-dessous le numéro des questions de la section B auxquelles vous avez répondu.

---

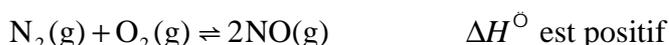
QUESTIONS CHOISIES		EXAMINATEUR	CHEF D'ÉQUIPE	IBCA
SECTION A	TOUTES	/40	/40	/40
SECTION B				
QUESTION	.....	/25	/25	/25
QUESTION	.....	/25	/25	/25
NOMBRE DE LIVRETS DE RÉPONSES SUPPLÉMENTAIRES UTILISÉS	.....	TOTAL /90	TOTAL /90	TOTAL /90

**SECTION A**

Les candidats doivent répondre à **toutes** les questions dans les espaces prévus à cet effet.

Pour bénéficier de manière optimale des points attribués à la section A, vous devez faire apparaître de manière explicite la méthode suivie et la démarche adoptée pour arriver à la solution. Vous pouvez être crédité d'une partie des points mais, à défaut de ces informations complémentaires, votre note risque de s'avérer médiocre. Dans les calculs numériques, une attention particulière doit être portée aux chiffres significatifs.

- 1. (a) Les moteurs d'automobiles produisent une variété de polluants atmosphériques à haute température. Parmi ces polluants, on trouve le monoxyde d'azote, NO, produit par la réaction :



- (i) Quelle est la signification d'une valeur positive de  $\Delta H^\circ$  ? [1]

.....

- (ii) Quel est l'effet d'une diminution de la température sur la valeur de  $K_c$  de cette réaction ? Expliquez. [2]

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

- (iii) Au cours d'une expérience,  $[\text{N}_2(\text{g})]$  initiale = 1,6 mol dm<sup>-3</sup> et  $[\text{O}_2(\text{g})]$  initiale = 1,6 mol dm<sup>-3</sup>. Calculez la concentration en NO(g) une fois l'état d'équilibre atteint. ( $K_c = 1,7 \times 10^{-3}$ ) [3]

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

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 1)

- (b) La diminution de la couche d’ozone dans les couches supérieures de l’atmosphère peut être due à la réaction des gaz d’échappement, tels que NO, avec l’ozone. La réaction entre l’ozone, O<sub>3</sub>, et NO(g) a été étudiée et les résultats suivants ont été obtenus à 25 °C.

Expérience	[NO(g)] / mol dm <sup>-3</sup>	[O <sub>3</sub> (g)] / mol dm <sup>-3</sup>	Vitesse / mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
1	1,00 × 10 <sup>-6</sup>	3,00 × 10 <sup>-6</sup>	0,660 × 10 <sup>-4</sup>
2	1,00 × 10 <sup>-6</sup>	6,00 × 10 <sup>-6</sup>	1,32 × 10 <sup>-4</sup>
3	3,00 × 10 <sup>-6</sup>	9,00 × 10 <sup>-6</sup>	5,94 × 10 <sup>-4</sup>
4	4,50 × 10 <sup>-6</sup>	7,20 × 10 <sup>-6</sup>	

- (i) Formulez la loi de vitesse pour la réaction entre NO(g) et O<sub>3</sub>(g). Explicitez votre raisonnement. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

- (ii) Calculez la valeur de la constante cinétique, *k*, en indiquant ses unités. [2]

.....

.....

.....

.....

- (iii) Calculez la vitesse de la réaction dans l’expérience 4. [1]

.....

.....

2. Pour chacune des paires de substances mentionnées ci-dessous, sélectionnez celle dont la température d'ébullition est la plus élevée. Explicitiez votre raisonnement.

(a)  $C_2H_6$  et  $C_3H_8$

[3]

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

(b)  $CH_3CH_2OH$  et  $CH_3OCH_3$

[3]

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

3. (a) On considère la réaction suivante :



Sur la base de la théorie de Brønsted-Lowry, discutez du caractère acide et/ou basique de l'eau.

[2]

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

(b) Quelle est la **base** conjuguée de l'ion hydroxyde,  $\text{OH}^-$  ?

[1]

.....

(c) Proposez **une** méthode qui permettrait de déterminer si une solution acide à la concentration de  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$  est constituée par un acide fort ou un acide faible. Précisez le résultat attendu dans chaque cas.

[3]

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

(d) Lors d'un titrage,  $40,0 \text{ cm}^3$  d'une solution de NaOH à  $0,150 \text{ mol dm}^{-3}$  ont été ajoutés à  $60,0 \text{ cm}^3$  d'une solution à  $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1,38 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Calculez le pH de la solution obtenue après mélange.

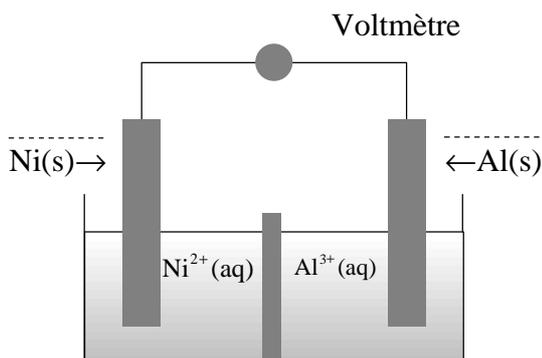
[4]

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

4. (a) Définissez un agent réducteur en termes de comportement électronique. [1]

.....

- (b) Sur le schéma d'une pile proposé ci-dessous, identifiez chaque électrode par le signe + ou - selon sa polarité. Indiquez à l'aide d'une flèche le sens de circulation des électrons dans le conducteur reliant les deux électrodes. [2]  
(Référez-vous au *Tableau 15 du Livret de données de chimie.*)



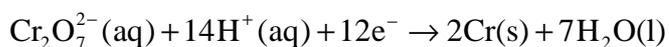
- (c) (i) Écrivez l'équation équilibrée de la réaction spontanée actionnant cette pile. [2]

.....  
.....

- (ii) Calculez la force électromotrice standard de la pile. [2]

.....  
.....

- (d) On réalise un dépôt de chrome à partir d'une solution acide contenant l'ion dichromate (chrome VI), selon l'équation



Combien de moles de Cr(s) peut-on déposer lorsqu'un courant de 8,00 A circule pendant 2,00 heures ? [5]

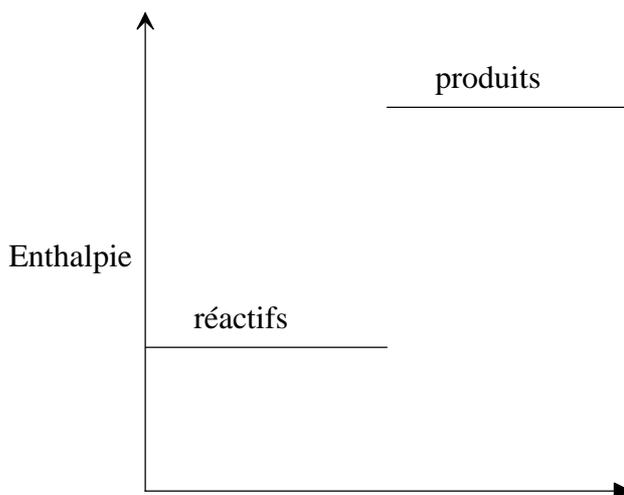
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

## SECTION B

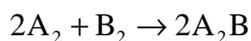
Répondez à **deux** questions. Vous pouvez utiliser les feuilles lignées à la fin de ce sujet et continuer si nécessaire sur un livret de réponses supplémentaire ou utiliser uniquement ces derniers. Écrivez votre nom et numéro de candidat sur la page de couverture des livrets supplémentaires et attachez-les à ce sujet d'examen au moyen des attaches fournies.

5. Cette question porte sur des composés répondant à la formule moléculaire  $C_3H_8O$ . (Référez-vous au *Livret de données de chimie* pour vous aider à répondre à cette question.)
- (a) Représentez la formule développée des **trois** isomères possibles et nommez chacun d'eux. [6]
- (b) Prévoyez la réaction de chacun des isomères avec une quantité limitée (c'est-à-dire **sans excès**) d'une solution acide de dichromate de potassium (chrome VI). Décrivez toutes les observations auxquelles donnerait lieu chacune de ces réactions. Écrivez la formule développée et nommez tous les composés organiques qui seraient formés lors de ces réactions. [8]
- (c) Le spectre infrarouge de l'un des trois isomères présente une bande d'absorption à  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$  mais ne révèle aucune absorption au-delà de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . À quel isomère ce spectre peut-il être attribué ? Explicitez votre raisonnement. [3]
- (d) Deux des composés fournissent des spectres RMN aux caractéristiques suivantes :
- Spectre A : les aires comprises sous les pics sont dans le rapport 3:2:2:1
  - Spectre B : les aires comprises sous les pics sont dans le rapport 6:1:1
- Attribuez chaque spectre à l'**un** des isomères identifiés en (a) en explicitant votre raisonnement. [4]
- (e) Deux de ces composés peuvent subir une déshydratation et fournissent tous les deux le même produit. Identifiez ces deux composés et donnez la structure du produit obtenu. Écrivez une équation qui illustre une réaction caractéristique de ce produit. [4]
6. (a) (i) Les oxydes de magnésium et de silicium ont des températures de fusion élevées, alors que les oxydes de phosphore ( $P_4O_6$ ) et de soufre ( $SO_2$ ) ont des températures de fusion basses. Expliquez cette différence en vous référant aux types de liaison et à la structure de ces composés. [8]
- (ii) Les quatre oxydes évoqués ci-dessus se distinguent par la réaction à laquelle ils donnent lieu en présence d'eau. Expliquez en quoi ils se distinguent du point de vue de leur solubilité. Donnez l'équation de chaque réaction. Indiquez pour chaque oxyde si le liquide résultant est acide, basique ou neutre. [10]
- (b) Donnez la configuration électronique du titane, élément de transition (bloc d). Donnez **trois** caractéristiques des éléments du bloc d et justifiez chacune d'elles en termes de comportement électronique. [7]

7. Le diagramme d'enthalpie ci-dessous se rapporte à une réaction évoluant en solution aqueuse, à la température ambiante.



- (a) (i) Quel est le signe de  $\Delta H$  de cette réaction ? La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Comparez la force relative des liaisons dans les produits et dans les réactifs. [3]
- (ii) Cette réaction est spontanée à la température ambiante. À l'aide de cette information et du résultat du point (a)(i) ci-dessus, indiquez le signe de  $\Delta G^\circ$  et de  $\Delta S^\circ$  en expliquant votre raisonnement dans chaque cas. Commentez la signification du signe de  $\Delta S^\circ$  en termes de degré de désordre relatif des réactifs et des produits. [5]
- (iii) Décrivez une expérience qui pourrait être réalisée dans un laboratoire scolaire en vue de déterminer la valeur de  $\Delta H$  (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) de cette réaction. Explicitez les calculs qu'il faudrait effectuer pour déterminer la valeur de  $\Delta H$ . [6]
- (iv) Dans cette procédure expérimentale, identifiez **deux** sources d'erreurs qui conduiraient à obtenir par le calcul une valeur de  $\Delta H$  qui soit *inférieure* à la valeur admise. Suggérez un moyen de minimiser **une** de ces erreurs. [3]
- (v) Discutez la manière dont évoluerait le caractère spontané de cette réaction si la température était augmentée, d'une part, et abaissée, d'autre part, par rapport à la température ambiante. Explicitez votre raisonnement dans les deux cas. [4]
- (b) On suppose que la réaction envisagée en (a) puisse être exprimée par l'équation



- (i) Établissez une relation qui permettrait de calculer  $\Delta H_{\text{réaction}}$  à partir des énergies des liaisons concernées. [2]
- (ii) Discutez le fait que les valeurs de  $\Delta H_{\text{réaction}}$  calculées sur la base des énergies de liaison diffèrent souvent de celles qui sont calculées à partir des valeurs de  $\Delta H_f$ . Dans quelles conditions l'accord entre les valeurs calculées par ces deux méthodes est-il optimal ? [2]

8. (a) Parmi les composés hydrogénés de l'azote, on peut citer



- (i) En utilisant la représentation de Lewis, donnez la structure des molécules  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  et  $\text{HNNH}$ . [4]
- (ii) Comparez les angles des liaisons entre les atomes d'hydrogène dans les molécules  $\text{H}_2\text{NNH}_2$  et  $\text{HNNH}$ . [3]
- (iii) Précisez l'état d'hybridation de l'azote dans chacune des molécules  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{HNNH}$ . [3]
- (iv) L'un de ces composés existe sous deux formes isomères. Identifiez ce composé et représentez les deux isomères. Comparez leur polarité. [4]
- (b) L'acide méthanoïque,  $\text{HCOOH}$ , est un acide faible. Lorsqu'il perd un proton, l'anion méthanoate,  $\text{HCOO}^-$ , est formé.
- (i) Indiquez le nombre de liaisons sigma et le nombre de liaisons pi dans  $\text{HCOOH}$ . Décrivez la différence entre ces deux types de liaison. [4]
- (ii) Comparez la longueur des liaisons carbone-oxygène dans  $\text{HCOOH}$  en explicitant votre raisonnement. [2]
- (iii) Comparez la longueur des liaisons carbone-oxygène dans  $\text{HCOO}^-$  en explicitant votre raisonnement. [2]
- (iv) En utilisant la représentation de Lewis, dessinez deux structures possibles de l'ion  $\text{HCOO}^-$  et montrez comment les liaisons présentes dans l'ion permettent de justifier ces structures. [3]
-





















