



CHIMIE
NIVEAU SUPÉRIEUR
ÉPREUVE 2

Lundi 20 mai 2002 (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. Écrivez vos réponses sur un livret de réponses supplémentaire. 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. Les données suivantes ont été obtenues lors de la réaction entre les gaz **A** et **B** :

Expérience	Concentration initiale des réactifs / mol dm ⁻³		Vitesse initiale de réaction / mol dm ⁻³ min ⁻¹
	A	B	
1	1,0 × 10 ⁻³	2,0 × 10 ⁻³	3,0 × 10 ⁻⁴
2	2,0 × 10 ⁻³	2,0 × 10 ⁻³	3,0 × 10 ⁻⁴
3	1,0 × 10 ⁻³	4,0 × 10 ⁻³	1,2 × 10 ⁻³

(a) Définir le terme *ordre global de réaction*. [2]

.....

(b) Déduire l'ordre de la réaction par rapport à **A** et l'ordre de la réaction par rapport à **B**. [2]

.....

(c) Écrire l'expression de la vitesse de réaction entre **A** et **B**. [1]

.....

(d) À l'aide des données de l'expérience 1, calculer la valeur de la constante cinétique de la réaction et préciser ses unités. [2]

.....

(e) La réaction entre les gaz **A** et **B** est répétée sous une pression valant deux fois la pression précédente. Déterminer le facteur par lequel est multipliée la vitesse de la réaction lorsque la pression est doublée. [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 1)

- (f) La réaction considérée est catalysée par certains solides qui jouent le rôle de catalyseurs *hétérogènes*. Préciser ce que l'on entend par *hétérogènes* et décrire brièvement le mode de fonctionnement de ce type de catalyseurs. [3]

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

- (g) Décrire et expliquer la manière dont les modifications suivantes affectent la vitesse de réaction entre **A** et **B** :

- (i) L'utilisation d'un catalyseur [2]

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

- (ii) Un abaissement de température [2]

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

2. L'existence d'isotopes du magnésium peut être mise en évidence grâce au spectromètre de masse. Le fonctionnement d'un spectromètre peut être décrit en termes de cinq étapes principales. La première est l'évaporation, la dernière est la détection.

(a) Au terme de l'évaporation, le magnésium est ionisé. Décrire la manière dont le magnésium est ionisé. [2]

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

(b) Nommer, dans l'ordre correct, les deux autres étapes et, **dans chaque cas**, décrire la technique utilisée. [4]

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

(c) L'abondance relative des trois isotopes du magnésium est la suivante :

$$^{24}\text{Mg} = 78,6 \%, \ ^{25}\text{Mg} = 10,1 \%, \ ^{26}\text{Mg} = 11,3 \%$$

Calculer la masse atomique relative du magnésium à partir de ces valeurs. La réponse sera exprimée avec trois décimales. [2]

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

(d) Représenter la configuration électronique du magnésium en utilisant la notation spdf. [1]

.....

3. En solution aqueuse, l'acide chlorhydrique est un acide fort, tandis que l'acide éthanoïque est un acide faible.

(a) Utiliser la théorie de Brønsted-Lowry pour montrer que **ces deux composés** appartiennent à la classe des acides. [1]

.....
.....

(b) Des solutions d'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ et d'acide éthanoïque $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ont des conductivités électriques différentes.

(i) Déterminer quelle solution possède la conductivité électrique la plus élevée. Expliquer la réponse. [1]

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

(ii) Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ et proposer une valeur pour le pH d'une solution d'acide éthanoïque $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. [2]

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

(c) Écrire une équation qui traduise la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau. Identifier **chacun** des produits espèce en termes d'acide ou de base de Brønsted-Lowry. [2]

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

(d) Sur la base des informations de la table 16 du livret de données, calculer la valeur de la constante de dissociation, K_a , de l'acide éthanoïque. [1]

.....
.....

(e) Écrire l'expression de la constante de dissociation, K_a , de l'acide éthanoïque. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 3)

- (f) Utiliser les réponses données en (d) et en (e) pour calculer la valeur du pH d'une solution d'acide éthanóique $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$. [2]

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

4. On demande à un étudiant de préparer du nitrate de cuivre(II) en faisant réagir de l'acide nitrique avec de l'oxyde de cuivre(II).

- (a) Écrire l'équation équilibrée (pondérée) de la réaction. [1]

.....
.....

- (b) L'étudiant effectue la réaction en ajoutant $0,0345$ mole d'oxyde de cuivre(II) à $36,0 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide nitrique $1,15 \text{ mol dm}^{-3}$. Calculer la quantité (en moles) d'acide nitrique présent dans le volume prélevé. [1]

.....
.....

- (c) Utiliser les informations de (a) et de (b) pour identifier le réactif limitant et pour déterminer la quantité (en moles) de nitrate de cuivre(II) formé. [2]

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

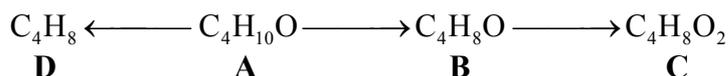
- (d) Le produit de la réaction est isolé sous la forme de nitrate de cuivre(II) trihydraté. Calculer la masse molaire moléculaire du nitrate de cuivre(II) trihydraté et la masse de produit obtenu. [2]

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

SECTION B

Répondez à **deux** questions. Répondez sur un livret de réponses supplémentaire. 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 quatre composés **A**, **B**, **C** et **D**. **B**, **C** et **D** peuvent être préparés à partir de **A** par les réactions schématisées ci-dessous. **A**, **B** et **C** sont liquides à température ambiante. La formule moléculaire de chaque composé est donnée.



Du sodium a été ajouté à chaque composé liquide. Des bulles de gaz se forment lentement dans **A** mais rapidement dans **C**. Les spectres infrarouges de ces composés montrent des absorptions caractéristiques aux nombres d'onde suivants (cm^{-1}) :

- A:** 3400
B: 1720
C: 1720 et 3100
D: 1650

- (a) En se référant au livret de données, expliquer comment les absorptions dans l'infrarouge mentionnées ci-dessus peuvent servir à identifier les groupements fonctionnels présents dans **chacun** des composés **A**, **B**, **C** et **D**. [4]
- (b) Utiliser l'information précédente pour identifier **chacun** des composés **A**, **B**, **C** et **D**. Nommer chaque composé et écrire sa formule développée. [4]
- (c) (i) Quel est le type de réaction impliqué dans la transformation de **A** en **B** et **C**. Indiquer un réactif approprié et les conditions de la réaction. [3]
- (ii) Expliquer pourquoi **B** est plus difficile à obtenir que **C** par cette réaction. [1]
- (d) Quel est le type de réaction impliqué dans la conversion de **A** en **D**? Nommer le catalyseur utilisé. Quel autre produit est formé en même temps que **D**? [3]
- (e) Identifier le gaz formé lorsque **A** et **C** réagissent avec le sodium et écrire l'équation de **chacune** de ces réactions. Nommer l'autre produit formé lorsque **C** réagit avec le sodium. [4]
- (f) Classer les composés **A**, **B** et **C** dans l'ordre **croissant** de leurs températures d'ébullition (le composé dont la température d'ébullition est la plus basse figure en première position). Expliquer votre choix. [4]
- (g) Aucun des composés **A**, **B**, **C** et **D** n'existe sous la forme d'isomères optiques. Donner la caractéristique structurale que doit présenter un composé qui existe sous la forme d'isomères optiques. Représenter la formule développée de l'isomère de **A** qui existe sous la forme d'isomères optiques. [2]

6. (a) L'électrolyse du chlorure de sodium peut être effectuée avec le chlorure de sodium à l'état fondu ou en solution aqueuse concentrée.
- (i) Faire un schéma qui montre comment du chlorure de sodium fondu pourrait être électrolysé dans un creuset. Indiquer clairement la polarité des électrodes, le sens de circulation des électrons dans les fils d'alimentation électrique et le produit formé à **chaque** électrode. Écrire les équations qui rendent compte de la formation du produit à **chacune** des électrodes. [5]
- (ii) Lorsqu'on réalise l'électrolyse du chlorure de sodium en solution aqueuse, le produit formé à l'une des électrodes est différent de celui qui est formé en (i). Nommer ce produit et expliquer pourquoi il se forme plutôt que celui observé en (i). [3]
- (iii) Au cours d'une électrolyse de chlorure de sodium fondu, un courant de 5 A circule pendant 1 heure dans la cuve d'électrolyse. Calculer la masse de produit formé à l'électrode négative. [3]
- (b) Les ions éthanedioate, $C_2O_4^{2-}$, peuvent être oxydés en dioxyde de carbone par les ions dichromate(VI) en milieu acide.
- (i) Établir la demi-équation d'oxydation des ions éthanedioate. Déduire le nombre d'oxydation du carbone dans les ions éthanedioate et dans le dioxyde de carbone et, sur cette base, justifier le fait que le carbone soit oxydé au cours de la réaction. [4]
- (ii) En utilisant les informations du livret de données, écrire l'équation de la réaction entre les ions éthanedioate et les ions dichromate(VI) en solution acide. [2]
- (c) Une pile électrochimique est construite à l'aide de deux demi-piles reliées par un voltmètre à haute résistance. Une demi-pile est constituée de nickel en contact avec une solution de nitrate de nickel, tandis que l'autre est constituée d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent.
- (i) Donner les conditions auxquelles doivent satisfaire les solutions utilisées pour que les mesures effectuées puissent être qualifiées de *standard*. [2]
- (ii) Décrire la manière dont les demi-piles doivent être connectées avant que l'on puisse effectuer une mesure de la différence de potentiel. [2]
- (iii) En supposant que les conditions standard soient réalisées, calculer la force électromotrice de la pile en utilisant les informations du livret de données. Donner la notation abrégée de la pile, en incluant les symboles d'état physique. Écrire l'équation de la réaction qui actionne la pile. [4]

7. (a) Les éléments du groupe 1 montrent une série de tendances dans leurs propriétés physiques et chimiques. Certaines de ces tendances peuvent être identifiées en utilisant les informations du livret de données.
- (i) Expliquer les tendances observées pour l'énergie d'ionisation et pour la température de fusion lorsqu'on se déplace du lithium au césium. [4]
 - (ii) Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsqu'un fragment de lithium est introduit dans l'eau. Décrire **deux** observations qui peuvent être faites pendant cette réaction. Décrire une troisième **observation** qui pourrait être faite si le potassium était utilisé au lieu du lithium. [4]
 - (iii) Décrire et expliquer la tendance observée dans la réactivité vis à vis de l'eau lorsqu'on considère successivement les éléments lithium, sodium et potassium. [3]
- (b) Les éléments de la 3^{ème} période et leurs composés montrent des tendances périodiques. Par référence, selon le cas, au type de liaison et à la structure, expliquer les observations suivantes :
- (i) La température de fusion du magnésium est supérieure à celle du sodium. [3]
 - (ii) Le silicium est l'élément de la période dont la température de fusion est la plus élevée. [2]
 - (iii) Le phosphore, le chlore et l'argon ont des températures de fusion inférieures à celles des autres éléments de la période. [2]
 - (iv) La température de fusion du soufre est supérieure à celle du phosphore. [1]
- (c) Les ions complexes constituent une caractéristique de la chimie des éléments du bloc d. Pour chacune des réactions suivantes, donner la formule de l'ion complexe formé et déduire sa structure spatiale.
- (i) Une petite quantité de fer métallique est dissoute dans de l'acide sulfurique et abandonnée à l'air jusqu'à ce qu'une solution jaune se forme. [2]
 - (ii) Une solution contenant des ions cuivre (II) est introduite dans de l'acide chlorhydrique concentré. Il se forme une solution jaune. [2]
 - (iii) Un faible volume d'une solution d'hydroxyde de sodium est ajouté à une solution de nitrate d'argent. On y ajoute une solution d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'une solution incolore. [2]

8. (a) Les types de liaison et la structure des éléments et des composés permet d'expliquer toute une série de propriétés physiques. Sur la base des connaissances relatives aux liaisons et à la structure, répondre à chacune des questions suivantes :
- (i) Expliquer pourquoi le carbone diamant est une substance très dure qui ne conduit pas l'électricité, alors que le carbone graphite est très tendre et conduit très bien l'électricité. [6]
 - (ii) Décrire les liaisons intermoléculaires et intramoléculaires dans le fluor liquide. [2]
 - (iii) Expliquer pourquoi le fluorure de lithium ne devient conducteur de l'électricité qu'une fois chauffé à une température supérieure à sa température de fusion. [2]
- (b) Représenter les molécules et ions ci-dessous et, pour chaque cas, nommer la structure (forme) correspondante :
- (i) XeF_4 [2]
 - (ii) NH_4^+ [2]
 - (iii) PCl_6^- [2]
- (c) (i) En prenant l'éthane comme exemple, expliquer les termes *hybridation* et *liaison sigma*. Préciser le type d'hybridation des atomes de carbone dans l'éthane. [5]
- (ii) L'éthène et l'éthyne renferment tous deux des liaisons pi (π). Expliquer en quoi la liaison pi (π) diffère de la liaison sigma (σ). Préciser le type d'hybridation des atomes de carbone dans chacun de ces deux composés. [4]
-