



CHIMIE
NIVEAU SUPÉRIEUR
ÉPREUVE 2

Jeudi 8 mai 2008 (après-midi)

2 heures 15 minutes

Numéro de session du candidat

0	0							
---	---	--	--	--	--	--	--	--

INSTRUCTIONS DESTINÉES AUX CANDIDATS

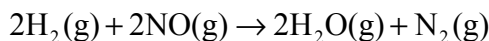
- Écrivez votre numéro de session dans la case ci-dessus.
- N'ouvrez pas cette épreuve avant d'y être autorisé(e).
- Section A : répondez à toute la section A dans les espaces prévus à cet effet.
- Section B : répondez à deux questions de la section B. Rédigez vos réponses sur des feuilles de réponses. Écrivez votre numéro de session sur chaque feuille de réponses que vous avez utilisée et joignez-les à cette épreuve écrite et à votre page de couverture en utilisant l'attache fournie.
- À la fin de l'examen, veuillez indiquer les numéros des questions auxquelles vous avez répondu ainsi que le nombre de feuilles utilisées dans les cases prévues à cet effet sur la page de couverture.



SECTION A

Répondez à **toutes** les questions dans les espaces prévus à cet effet.

1. L'hydrogène et le monoxyde d'azote(II) réagissent entre eux, selon la réaction exothermique suivante.



Au cours d'une série d'expériences, on a mesuré la vitesse de la réaction à la même température. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Expérience	[H ₂ (g)] initiale / mol dm ⁻³	[NO(g)] initiale / mol dm ⁻³	Vitesse initiale de la réaction / mol dm ⁻³ s ⁻¹
1	2,0 × 10 ⁻³	4,0 × 10 ⁻³	4,0 × 10 ⁻³
2	4,0 × 10 ⁻³	4,0 × 10 ⁻³	8,0 × 10 ⁻³
3	6,0 × 10 ⁻³	4,0 × 10 ⁻³	
4	2,0 × 10 ⁻³	2,0 × 10 ⁻³	1,0 × 10 ⁻³
5	2,0 × 10 ⁻³	1,0 × 10 ⁻³	

- (a) Expliquer comment les résultats des Expériences 1 et 2 peuvent servir à déduire que l'ordre de la réaction par rapport à l'hydrogène est égal à 1. [1]

.....

- (b) Déduire l'ordre de la réaction par rapport au monoxyde d'azote(II), en justifiant la réponse. [2]

.....

- (c) Utiliser les réponses fournies en (a) et en (b) pour déduire l'expression de la vitesse de la réaction. [1]

.....

- (d) Compléter le tableau ci-dessus en calculant la vitesse de la réaction pour chacune des Expériences 3 et 5 (indiquer les réponses dans le tableau). [2]

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

- (e) Utiliser les résultats de l'Expérience 1 pour déterminer la valeur et les unités de la constante cinétique, k , de la réaction. [2]

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

- (f) Suggérer un mécanisme réactionnel qui soit en cohérence avec l'expression de la vitesse de la réaction. [2]

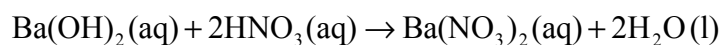
.....
.....
.....
.....

- (g) La réaction est plus rapide en présence d'un catalyseur hétérogène. Expliquer la signification du terme *hétérogène* appliqué à un catalyseur et représenter un diagramme d'enthalpie légendé pour illustrer l'effet du catalyseur. [3]

.....
.....



2. (a) Un échantillon de 25,0 cm³ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum, de concentration 0,146 mol dm⁻³ a été neutralisé par exactement 28,7 cm³ d'une solution aqueuse d'acide nitrique, selon l'équation suivante.



Calculer la concentration (en mol dm⁻³) de l'acide nitrique.

[3]

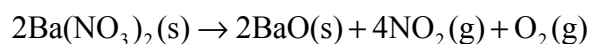
.....
.....
.....
.....

- (b) On a ajouté une solution aqueuse contenant 0,142 mol d'acide nitrique à une solution contenant 0,107 mol d'hydroxyde de baryum. Calculer la quantité (en mol) de nitrate de baryum formé.

[1]

.....
.....

- (c) Un échantillon contenant 0,010 mol du nitrate de baryum formé a été chauffé jusqu'à ce qu'il soit complètement décomposé, selon la réaction suivante.



Utiliser la loi du gaz parfait pour calculer le volume total, en cm³, des produits gazeux obtenus à 387 K et 1,12×10⁵ Pa.

[3]

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



3. Les valeurs de l'énergie de première ionisation des éléments sont consignées dans le Tableau 7 du Recueil de Données.

(a) Définir le terme *énergie de première ionisation* et l'illustrer par une équation en utilisant le magnésium comme exemple. [3]

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

(b) Expliquer pourquoi l'énergie de première ionisation de l'aluminium est inférieure à celle du magnésium. [2]

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

(c) Expliquer pourquoi l'énergie de troisième ionisation du magnésium est beaucoup plus élevée que son énergie de première ionisation. [2]

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

(d) Utiliser le principe de l'Aufbau pour déduire la configuration électronique complète du cobalt. Identifier le sous-niveau d'où un électron est extrait lorsque l'énergie de première ionisation du cobalt est mesurée. [2]

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



4. (a) À l'aide des informations de la Table 16 du Recueil de Données, écrire l'équation de la dissociation de l'acide chloroéthanóique et calculer la valeur du pH d'une solution d'acide chloroéthanóique $0,200 \text{ mol dm}^{-3}$ à 298 K. [5]

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

- (b) Les valeurs approximatives du pH de quatre solutions aqueuses équimolaires de sels sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Solution	A	B	C	D
pH	2	6	7	9

Les solutions sont énumérées ci-après. Attribuer à chaque solution la lettre (A, B, C ou D) qui convient, en indiquant la lettre appropriée à la suite du nom de la solution. [2]

- bromure de potassium
- éthanóate de potassium
- chlorure de fer (II)
- chlorure de fer (III)

- (c) Justifier chacun des choix opérés en (b). [4]

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

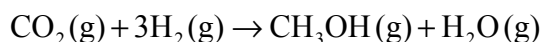


SECTION B

Répondez à **deux** questions de cette section. Rédigez vos réponses dans les feuilles de réponses qui vous sont fournies. Écrivez votre numéro de session sur chaque feuille de réponses que vous avez utilisée et joignez-les à cette épreuve écrite et à votre page de couverture en utilisant l'attache fournie.

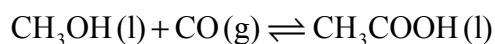
5. (a) Définir le terme *enthalpie standard de formation*, et écrire une équation pour l'illustrer, en utilisant le méthanol comme exemple. [4]

- (b) Une réaction utilisée pour produire du méthanol est la suivante.



Définir le terme *enthalpie moyenne de liaison*. À l'aide des valeurs fournies dans la Table 10 du Recueil de Données, calculer la variation d'enthalpie accompagnant cette réaction. [5]

- (c) Une méthode industrielle de production de l'acide éthanoïque utilise le méthanol comme matière première. La réaction, qui est exothermique, est la suivante.

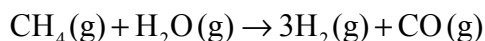


L'enthalpie standard de formation de $\text{CO}(\text{g})$ vaut -111 kJ mol^{-1} . À l'aide des informations de la Table 11 du Recueil de Données, calculer la variation d'enthalpie accompagnant cette réaction. [2]

- (d) Les conditions habituelles dans lesquelles est effectuée la réaction formulée à la question (c) sont 450 K et 30 atm. Utiliser le principe de Le Chatelier pour prédire et expliquer l'effet sur la position de l'équilibre d'une augmentation non simultanée de chacune de ces deux valeurs. [4]

- (e) Énoncer ce que signifie le symbole ΔS^\ominus . Prédire, en le justifiant, le signe de ΔS^\ominus pour la réaction écrite à la question (c). [2]

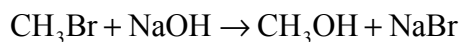
- (f) Le méthanol peut être préparé à partir du « gaz de synthèse », lequel est obtenu par la réaction suivante.



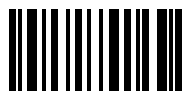
Pour cette réaction, $\Delta H^\ominus = +210 \text{ kJ}$ et $\Delta S^\ominus = +216 \text{ J K}^{-1}$.

À l'aide de ces valeurs, expliquer pourquoi cette réaction n'est pas spontanée à 298 K. Calculer la température à partir de laquelle la réaction devient spontanée. [4]

- (g) Une réaction pouvant servir à préparer le méthanol est illustrée par l'équation suivante.



Nommer le mécanisme de cette réaction et le décrire, en utilisant des flèches courbes pour indiquer le déplacement des paires électroniques. [4]



6. (a) La théorie de la répulsion des paires d'électrons de la couche de valence (VSEPR) permet de prédire la distribution des paires électroniques, la forme et la valeur des angles de liaisons de nombreuses molécules et ions. Montrer comment cette théorie peut servir à expliquer pourquoi l'ammoniac a une distribution tétraédrique des paires électroniques, une forme pyramidale trigonale et un angle de liaison valant 107° . [3]
- (b) Appliquer les principes de la théorie VSEPR à chacune des espèces ci-dessous, pour prédire dans chaque cas la forme de la distribution des paires électroniques, la forme de l'espèce et la valeur de l'angle (des angles) de liaison.
- (i) F_2O [3]
- (ii) ICl_4^- [3]
- (c) Le composé chloroéthène, $CH_2=CH-Cl$, peut servir à illustrer plusieurs termes utilisés dans la théorie de la liaison chimique. En utilisant ce composé comme exemple, illustrer la signification de chacun des termes suivants.
- (i) Structure de Lewis [1]
- (ii) Liaisons sigma et pi [4]
- (iii) Hybridation [2]
- (d) La longueur de la liaison carbone-chlore dans le chloroéthène vaut 0,169 nm. À l'aide des informations de la Table 9 du Recueil de Données, expliquer comment la délocalisation des électrons peut se produire dans cette molécule et suggérer une valeur de la longueur de la liaison carbone-carbone. [4]
- (e) Classer les composés nommés ci-dessous dans l'ordre croissant de leur température d'ébullition (en commençant par celui qui possède la température d'ébullition la plus basse) et expliquer le choix opéré, en référence aux forces intermoléculaires impliquées. [5]

le bromoéthène

le chloroéthène

l'éthène



7. (a) L'aluminium et l'oxygène se combinent pour former un composé qui possède une température de fusion élevée et qui, à l'état fondu, est un bon conducteur de l'électricité. Écrire une équation qui représente cette réaction et expliquer, en termes de liaisons et de structure, pourquoi ce composé possède ces propriétés. [4]
- (b) L'aluminium et le chlore se combinent pour former un composé répondant à la formule Al_2Cl_6 . Ce composé possède une température de fusion basse et est, à l'état fondu, un mauvais conducteur de l'électricité. Expliquer, en termes de liaisons et de structure, pourquoi ce composé possède ces propriétés. [3]
- (c) Décrire les deux modes différents de circulation du courant lors de l'électrolyse de l'oxyde d'aluminium fondu. Écrire une équation montrant la formation de chacun des produits. [4]
- (d) Des échantillons d'oxyde d'aluminium et de chlorure d'aluminium sont introduits séparément dans des béchers contenant de l'eau pure et sont soumis à une agitation. Suggérer la valeur du pH du liquide dans chacun des béchers, après agitation, et justifier la réponse donnée. Écrire une équation pour toute réaction qui intervient. [5]
- (e) Une demi-pile électrochimique est constituée d'une tige en aluminium plongeant dans une solution de sulfate d'aluminium. Exprimer deux conditions qui doivent s'appliquer si cette demi-pile est utilisée pour mesurer le potentiel standard d'électrode de l'aluminium. [2]
- (f) La demi-pile décrite à la question (e) est connectée à une demi-pile à l'argent, toutes deux se trouvant dans les conditions standard. À l'aide des informations fournies dans la Table 15 du Recueil de Données, déduire l'équation-bilan de la réaction et calculer la force électromotrice de cette pile. [3]
- (g) Lorsque l'eau réagit avec des ions zinc, elle agit en tant que ligand pour former l'ion complexe $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Expliquer ce que signifie le terme *ligand*. Expliquer pourquoi des solutions contenant cet ion complexe sont incolores, alors que celles qui renferment l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sont colorées. [4]



8. (a) Expliquer pourquoi le spectre RMN ^1H du butane présente deux pics dont les aires sont dans le rapport 3:2. [2]
- (b) Décrire les caractéristiques structurales responsables de l'isomérisation optique. Résumer la manière dont des isomères optiques peuvent être distingués. [3]
- (c) Les alcools peuvent être oxydés par chauffage à reflux en présence de dichromate (VI) de potassium acidifié. Exprimer le changement de coloration qui intervient quand ce composé agit comme agent oxydant et indiquer le nombre d'oxydation du chrome dans le composé obtenu. [2]
- (d) L'alcool qui répond à la formule $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ possède quatre isomères de structure. Ces alcools peuvent être distingués en référence aux informations fournies dans les parties (a) à (c) de la question. Le tableau ci-dessous apporte des informations complémentaires concernant ces quatre alcools.

Alcool	Nombre de pics dans le spectre RMN ^1H	Isomères optiques	Produit organique obtenu après oxydation par le dichromate (VI) de potassium
A	5	non	acide carboxylique
B	5	oui	cétone
C	4	non	acide carboxylique
D	2	non	l'oxydation n'a pas lieu

- Déduire la formule de structure de chacun des alcools A à D. [4]
- (e) Représenter les structures des deux isomères optiques de l'alcool B, en faisant apparaître clairement la relation entre ces deux isomères. Écrire une équation qui traduit l'oxydation de l'un des isomères optiques de B, en représentant l'agent oxydant par [O] et en montrant la structure du produit organique obtenu. [3]
- (f) Les alcools A et C peuvent subir une oxydation par le même agent oxydant qu'en partie (c) et fournir des produits différents de ceux mentionnés dans le tableau de la partie (d). Exprimer le type de composé formé au cours de ces oxydations et décrire les conditions dans lesquelles ce type de composé est obtenu. [2]
- (g) Trois alcènes sont formés par déshydratation des alcools A à D. Représenter les structures de ces alcènes. [3]
- (h) Il existe trois composés répondant à la formule moléculaire $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Deux de ces composés E et F ont des spectres infrarouges qui montrent une absorption dans les régions situées à $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ et à $3230\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$. Utiliser ces informations et la Table 18 du Recueil de Données pour déduire les structures de E et de F. Expliquer comment on pourrait opérer la distinction entre E et F. [6]

