



22136120

**CHIMIE**
NIVEAU SUPÉRIEUR
ÉPREUVE 2

Jeudi 16 mai 2013 (après-midi)

2 heures 15 minutes

Numéro de session du candidat

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

Code de l'examen

2	2	1	3	-	6	1	2	0
---	---	---	---	---	---	---	---	---

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 [90 points].



0136

SECTION A

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

1. Des comprimés de fer sont souvent prescrits à des patients. Dans ces comprimés, le fer est d'habitude présent sous la forme de sulfate de fer(II), FeSO_4 .

(a) Exprimez la fonction du fer dans l'organisme humain.

[1]

.....

.....

Deux élèves ont réalisé une expérience en vue de déterminer le pourcentage en masse de fer dans une marque de comprimés vendue à Chypre.

Procédure expérimentale :

- Les élèves ont pris cinq comprimés de fer et ont déterminé que la **masse totale** était de 1,65 g.
- Les cinq comprimés ont été broyés et dissous dans 100 cm^3 d'acide sulfurique dilué, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$. La solution et les liquides de lavage ont été transférés dans un ballon jaugé de 250 cm^3 et le volume a été complété au trait avec de l'eau désionisée (distillée).
- $25,0\text{ cm}^3$ de cette solution de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ont été transférés dans un ballon conique au moyen d'une pipette. De l'acide sulfurique dilué y a été ajouté.
- Un titrage a ensuite été réalisé en utilisant une solution étalon $5,00 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ de permanganate de potassium, $\text{KMnO}_4(\text{aq})$. Le point de fin de titrage était indiqué par une couleur rose pâle.

Les résultats suivants ont été enregistrés.

	Titre approximatif	Premier titre précis	Second titre précis
Lecture initiale de la burette / $\text{cm}^3 \pm 0,05$	1,05	1,20	0,00
Lecture finale de la burette / $\text{cm}^3 \pm 0,05$	20,05	18,00	16,80

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

- (b) Quand la solution de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ a été préparée dans le ballon jaugé de 250 cm^3 , de l'eau désionisée (distillée) a été ajoutée jusqu'à ce que la base de son ménisque corresponde au trait de graduation sur le ballon. On a remarqué que l'un des élèves avait mesuré le volume de la solution en partant du haut du ménisque et non de sa base. Exprimez le nom de ce type d'erreur. [1]

.....

- (c) Exprimez ce que signifie le terme *précision*. [1]

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

- (d) Quand les élèves ont relevé les lectures de la burette, après le titrage avec le $\text{KMnO}_4(\text{aq})$, le haut du ménisque a été utilisé et non la base. Suggérez pourquoi les élèves ont lu la valeur en haut du ménisque et non à sa base. [1]

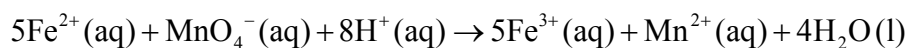
.....
.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

(e) Cette expérience implique la réaction d'oxydo-réduction (redox) suivante.



(i) Définissez le terme *réduction* en considérant les électrons. [1]

.....

(ii) Déduisez le nombre d'oxydation du manganèse dans l'ion $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$. [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

- (f) (i) Déterminez la quantité, en mol, de MnO_4^- (aq), utilisée dans chaque titre précis. [2]

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

- (ii) Calculez la quantité, en mol, d'ions Fe^{2+} (aq) dans 250 cm^3 de la solution. [1]

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

- (iii) Déterminez la masse totale de fer, en g, dans 250 cm^3 de solution. [1]

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

- (iv) Déterminez le pourcentage en masse de fer dans les comprimés. [1]

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

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

(g) Durant le titrage approximatif, les élèves se sont aperçus qu'il s'était formé un précipité brun, **X**.

(i) Quand les élèves ont discuté de la nature du précipité avec leur enseignant, il leur a dit que **X** était le même composé que celui utilisé comme catalyseur dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène, $H_2O_2(aq)$, pour préparer l'oxygène, $O_2(g)$. Suggérez la formule chimique et le nom de **X**. [2]

Formule chimique :

.....

Nom :

.....

(ii) Exprimez l'équation chimique équilibrée de la décomposition du peroxyde d'hydrogène. [1]

.....

.....

(iii) Suggérez comment on pourrait empêcher la formation du précipité brun. [1]

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

(h) (i) Après l'expérience, les élèves ont avancé l'hypothèse suivante :

« Étant donné que l'acide sulfurique est un acide fort, deux autres acides forts tels que l'acide nitrique, $\text{HNO}_3(\text{aq})$, ou l'acide chlorhydrique, $\text{HCl}(\text{aq})$, pourraient également être utilisés dans cette expérience ».

Suggérez **un** problème avec cette hypothèse.

[1]

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

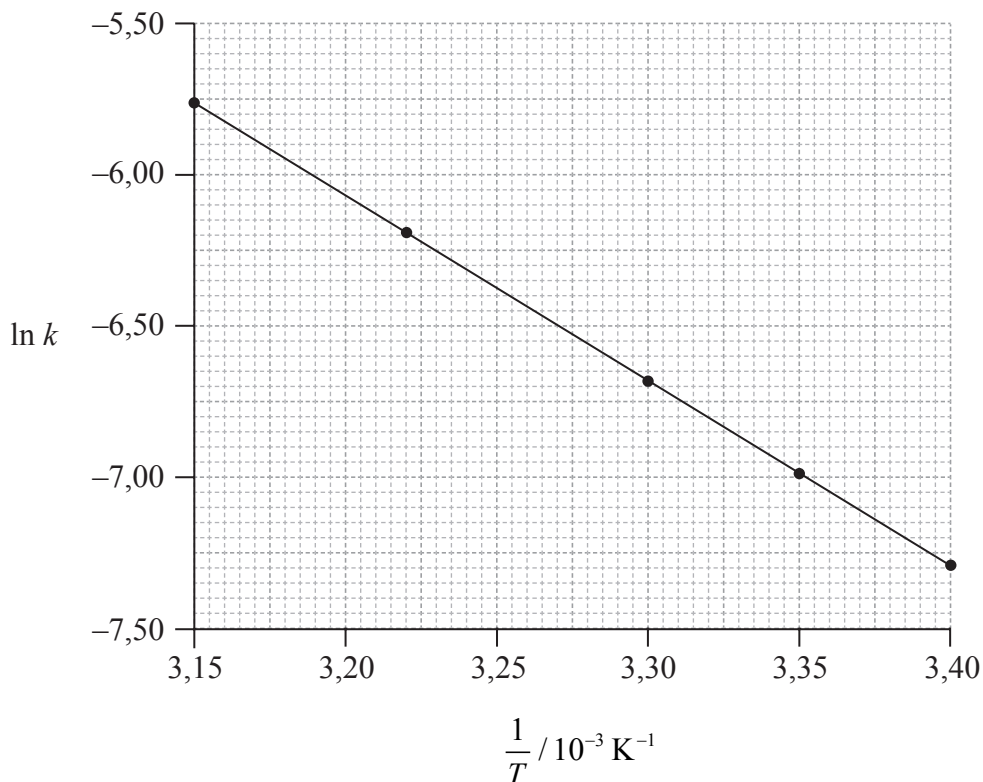
(ii) Les élèves ont également exploré le rôle de l'acide sulfurique dans les processus de tous les jours et ils ont découvert que l'acide sulfurique présent dans les pluies acides pouvait endommager les bâtiments construits avec du calcaire. Prédisez l'équation chimique équilibrée de la réaction entre le calcaire et l'acide sulfurique, en incluant les symboles d'état.

[2]

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



2. Considérez le graphique suivant de $\ln k$ en fonction de $\frac{1}{T}$.



(a) Un catalyseur fournit une autre voie pour une réaction, en réduisant l'énergie d'activation, E_a . Définissez le terme *énergie d'activation*, E_a . [1]

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

(b) Exprimez comment la constante de vitesse, k , varie avec la température, T . [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 2)

- (c) Déterminez l'énergie d'activation, E_a , correcte au **troisième** chiffre significatif, et exprimez ses unités. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

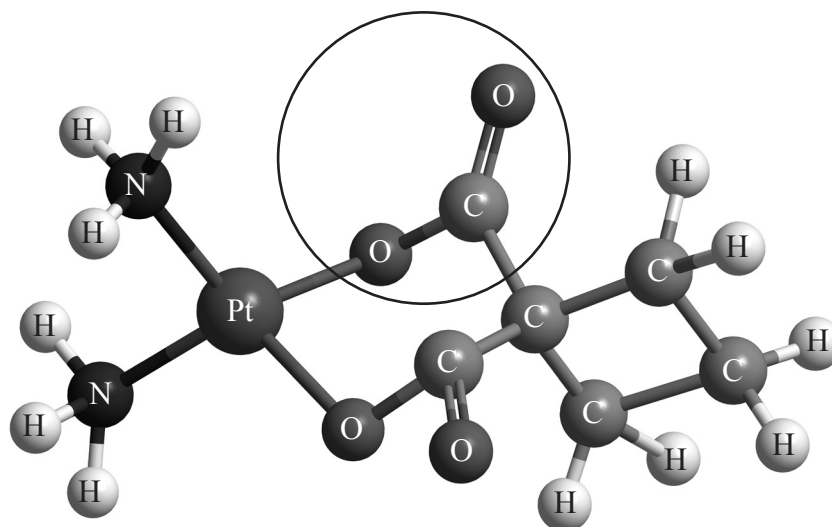
.....

.....

.....



3. Le carboplatine, utilisé dans le traitement du cancer du poumon, a la structure tridimensionnelle suivante.



(a) Identifiez le nom du groupe fonctionnel entouré dans la structure du carboplatine. [1]

.....

(b) Exprimez le type de liaison entre le platine et l'azote dans le carboplatine. [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 3)

(c) L'élément platine possède des électrons occupant les orbitales atomiques s, p, d et f.

(i) Dessinez la forme d'une orbitale s et d'une orbitale p_x . Légendez les axes x, y et z sur chaque schéma. [2]

orbitale s

orbitale p_x

(ii) Exprimez le nombre maximum d'orbitales dans le niveau d'énergie $n = 4$. [1]

.....

(d) Un certain nombre de médicaments anti-cancéreux à base de ruthénium ont également été développés. Exprimez la configuration électronique **complète** de l'ion ruthénium(II), Ru^{2+} . [1]

.....
.....

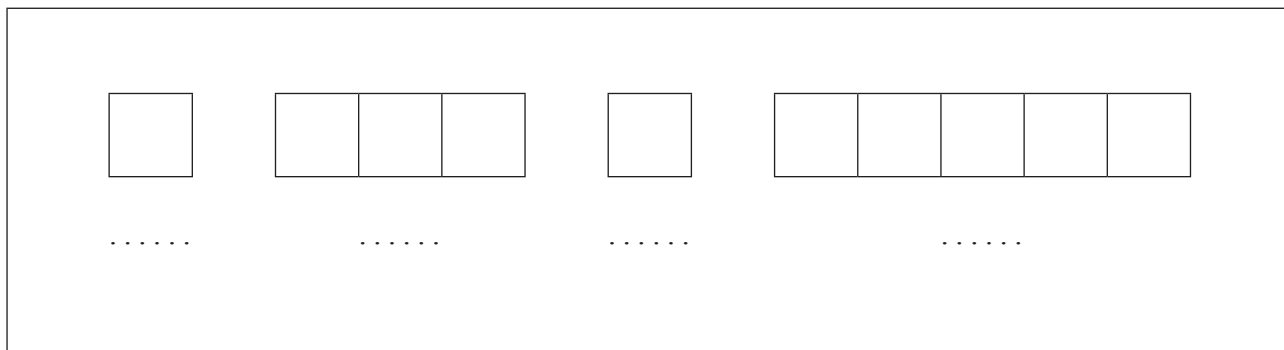
(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 3)

- (e) Le fer est dans le même groupe du tableau périodique que le ruthénium.

Construisez le diagramme des orbitales (en utilisant la représentation par des flèches dans les cases) pour le fer, montrant les électrons dans les niveaux d'énergie $n = 3$ et $n = 4$ uniquement, **et** légendez chaque sous-niveau sur le diagramme. [1]



(Suite de la question 4)

(c) Considérez les composés $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ et CH_4 .

(i) Exprimez et expliquez quel composé peut former des liaisons hydrogène **avec l'eau**. [2]

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

(ii) Dessinez un schéma montrant les liaisons hydrogène résultantes entre l'eau et le composé choisi en (i). [1]

(iii) Appliquez les règles de l'UICPA pour exprimer le nom de $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$. [1]

.....
.....

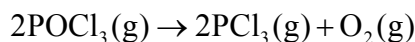


SECTION B

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

5. Le chlorure de phosphoryle, POCl_3 , est un agent déshydratant.

(a) Le $\text{POCl}_3(\text{g})$ se décompose selon l'équation suivante.



(i) Prédisez et expliquez le signe de la variation d'entropie, ΔS , pour cette réaction. [1]

.....
.....

(ii) Calculez la variation d'entropie standard pour la réaction, ΔS^\ominus , en $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, en utilisant les données ci-dessous.

Substance	$S^\ominus / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$\text{POCl}_3(\text{g})$	325,0
$\text{PCl}_3(\text{g})$	311,7
$\text{O}_2(\text{g})$	205,0

[1]

.....
.....

(iii) Définissez le terme *variation d'enthalpie standard de formation*, ΔH_f^\ominus . [1]

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

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

- (iv) Calculez la variation d'enthalpie standard pour la réaction, ΔH^\ominus , en kJ mol^{-1} , en utilisant les données ci-dessous.

Substance	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{POCl}_3(\text{g})$	-542,2
$\text{PCl}_3(\text{g})$	-288,1

[1]

.....

.....

.....

- (v) Déterminez la variation d'énergie libre standard pour la réaction, ΔG^\ominus , en kJ mol^{-1} , à 298 K.

[1]

.....

.....

.....

- (vi) Déduisez la température, en K, à laquelle la réaction devient spontanée.

[1]

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

- (b) (i) Déduisez la structure de Lewis (représentation des électrons par des points) de POCl_3 (P étant l'élément central) et de PCl_3 et prédisez la forme de chaque molécule, en utilisant la théorie de la répulsion des paires d'électrons de valence (RPEV). [4]

	POCl_3	PCl_3
Structure de Lewis (représentation des électrons par des points)		
Forme

- (ii) Exprimez et expliquez l'angle de liaison Cl-P-Cl dans PCl_3 . [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (iii) Exprimez l'équation chimique équilibrée de la réaction entre $\text{PCl}_3(\text{l})$ et l'eau. [1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

(c) POCl_3 peut être préparé en faisant réagir le pentachlorure de phosphore, PCl_5 , avec le décaoxyde de tétraphosphore, P_4O_{10} .

(i) Déduisez la structure de Lewis (représentation des électrons par des points) de PCl_5 . [1]

(ii) Prédisez la forme de cette molécule, en utilisant la théorie de la répulsion des paires d'électrons de valence (RPEV). [1]

.....

(iii) Identifiez tous les différents angles de liaison dans PCl_5 . [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

- (iv) PCl_3Br_2 a la même forme moléculaire que PCl_5 . Dessinez les trois isomères du PCl_3Br_2 et déduisez si chaque isomère est polaire ou non polaire. [3]

	Isomère 1	Isomère 2	Isomère 3
Structure			
Polarité moléculaire

- (d) PCl_3 et Cl^- peuvent agir en tant que ligands dans des complexes de métaux de transition tels que $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ et $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$.

- (i) Définissez le terme *ligand*. [2]

.....

.....

.....

.....

- (ii) Expliquez pourquoi le complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ est coloré. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....



6. La chimie acide-base peut jouer un rôle important dans les processus chimiques et biologiques.

- (a) L'ammoniac, NH_3 , peut être utilisé pour nettoyer les fours. La concentration des ions hydroxyde, OH^- (aq), dans une solution d'ammoniac est de $3,98 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Calculez son pH, correct à **une** décimale près, à 298 K. [2]

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

- (b) Le vinaigre blanc, qui contient de l'acide éthanóique, CH_3COOH , peut servir d'agent nettoyant pour dissoudre des dépôts minéraux dans les machines à café.

- (i) Définissez un *acide* selon la théorie de Brønsted-Lowry et selon la théorie de Lewis. [1]

Théorie de Brønsted-Lowry :

.....
.....

Théorie de Lewis :

.....
.....

- (ii) L'acide éthanóique est un exemple d'acide faible. Distinguez entre un *acide fort* et un *acide faible* en termes d'ampleur de la dissociation. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 6)

(c) Les solutions tampons jouent un rôle essentiel dans la chimie des solutions.

- (i) Exprimez si les mélanges suivants, dans des rapports molaires appropriés, peuvent être classés parmi les solutions tampons. Montrez votre réponse en choisissant **oui** ou **non** dans le tableau ci-dessous. [1]

Mélange	Tampon
HCOOH et HCOO ⁻ K ⁺	
HCl et excès de NH ₃	

- (ii) Une solution tampon contient de l'acide lactique, CH₃CH(OH)COOH(aq), à une concentration de $1,55 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ et du lactate de sodium, NaCH₃CH(OH)COO(aq), à une concentration de $1,05 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$. Déterminez le pH de cette solution tampon, correct à **deux** décimales près. (K_a pour l'acide lactique = $1,40 \times 10^{-4}$ à 298 K.) [4]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 6)

(d) Les indicateurs acide-base sont souvent des teintures organiques.

(i) Décrivez l'action d'un indicateur acide-base de manière qualitative. [3]

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

(ii) En utilisant le Tableau 16 du Recueil de Données, identifiez l'indicateur qui convient le mieux pour le titrage de l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium. Expliquez votre choix. [2]

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

(iii) 150 cm^3 de $\text{HCl(aq)}\ 5,00 \times 10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$ sont mélangés à 300 cm^3 de $\text{NaOH(aq)}\ 2,03 \times 10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$. Déterminez le pH de la solution, correct à **deux** décimales près. [4]

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

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 6)

- (e) (i) Exprimez et expliquez si les solutions suivantes seront acides, basiques ou neutres. [4]



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



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

- (ii) La valeur du K_a de HF est $6,80 \times 10^{-4}$ à 298 K. En utilisant cette information, et toute autre information donnée dans les Tableaux 2 et 15 du Recueil de Données, déduisez si une solution de NH_4F serait acide, basique ou neutre. [2]

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



7. (a) Définissez l'oxydation en termes du nombre d'oxydation. [1]

.....
.....

- (b) (i) Déduisez l'équation chimique équilibrée de la réaction d'oxydoréduction (redox) du cuivre, Cu(s), avec les ions nitrate, NO₃⁻(aq), **en milieu acide**, pour produire des ions cuivre(II), Cu²⁺(aq), et du dioxyde d'azote, NO₂(g). [2]

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

- (ii) Déduisez les agents oxydant et réducteur dans cette réaction. [1]

Agent oxydant :
.....
Agent réducteur :
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

(c) Une pile voltaïque a été construite en utilisant l'électrode standard à hydrogène à titre d'électrode de référence et une électrode $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ standard.

(i) Décrivez l'électrode standard à hydrogène, en incluant un schéma entièrement légendé. [3]

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

(ii) Définissez le terme *potentiel standard d'électrode*, E^\ominus . [1]

.....
.....

(iii) Déduisez une équation chimique équilibrée, incluant les symboles d'état, de la réaction globale qui se produira spontanément quand les deux demi-piles seront reliées. [2]

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

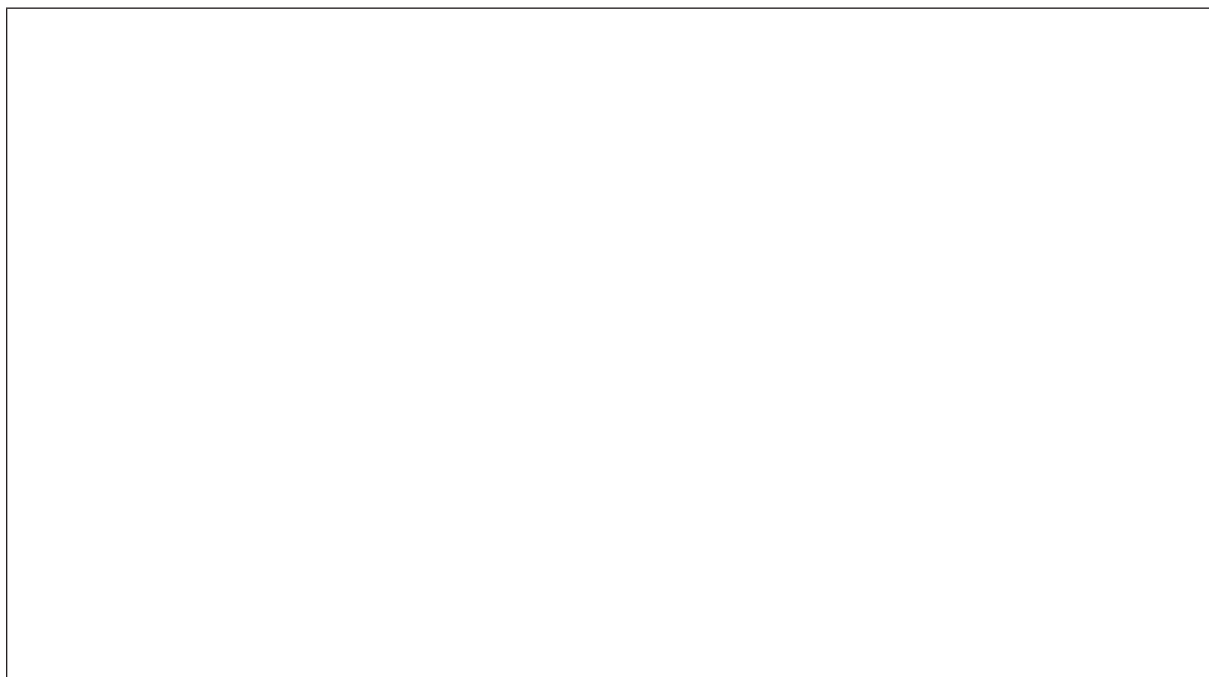
(Suite de la question à la page suivante)



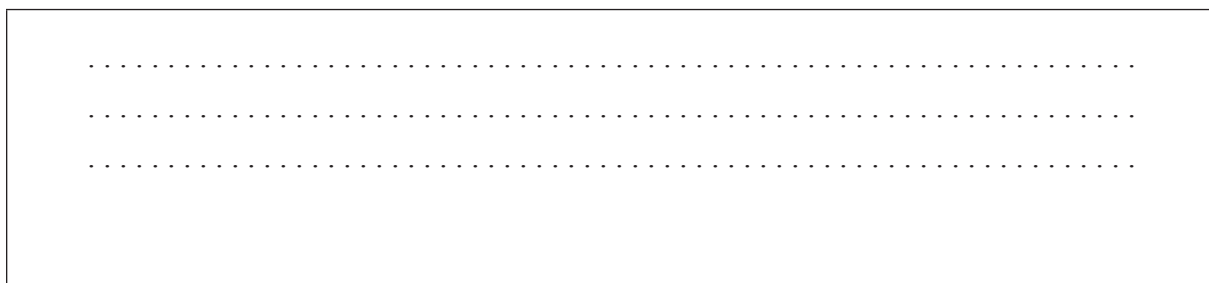
(Suite de la question 7)

(d) Une autre pile voltaïque a été construite, en utilisant une demi-pile $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})/\text{Sn}(\text{s})$ et une demi-pile $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ dans les conditions standard.

(i) Dessinez un schéma entièrement légendé de la pile voltaïque, en montrant l'électrode positive (cathode), l'électrode négative (anode) et le sens de déplacement des électrons dans le circuit externe. [3]



(ii) En utilisant le Tableau 14 du Recueil de Données, calculez la force électromotrice de cette pile, $E^{\ominus}_{\text{cell}}$, en V, quand les deux demi-piles sont reliées. [1]



(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

(e) L'eau dans un bécher sous une pression de $1,01 \times 10^5$ Pa et à une température de 298 K ne se décomposera pas spontanément. Cependant, la décomposition de l'eau peut être induite au moyen de l'électrolyse.

(i) Déduisez le signe de la variation d'énergie libre standard, ΔG^\ominus , pour toute réaction non spontanée. [1]

.....

(ii) Exprimez pourquoi il est nécessaire d'ajouter de l'acide sulfurique dilué pour que le courant circule dans la cellule électrolytique. [1]

.....
.....

(iii) Exprimez pourquoi des électrodes de cuivre ne peuvent pas être utilisées dans l'électrolyse de l'eau. Suggérez d'autres électrodes **métalliques** qui conviendraient pour ce processus électrolytique. [1]

.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

- (iv) Déduisez les demi-équations des réactions qui se produisent à l'électrode positive (anode) et à l'électrode négative (cathode). [2]

Électrode positive (anode) :

.....

.....

Électrode négative (cathode) :

.....

.....

- (v) Déduisez la réaction globale dans la cellule, en incluant les symboles d'état. [1]

.....

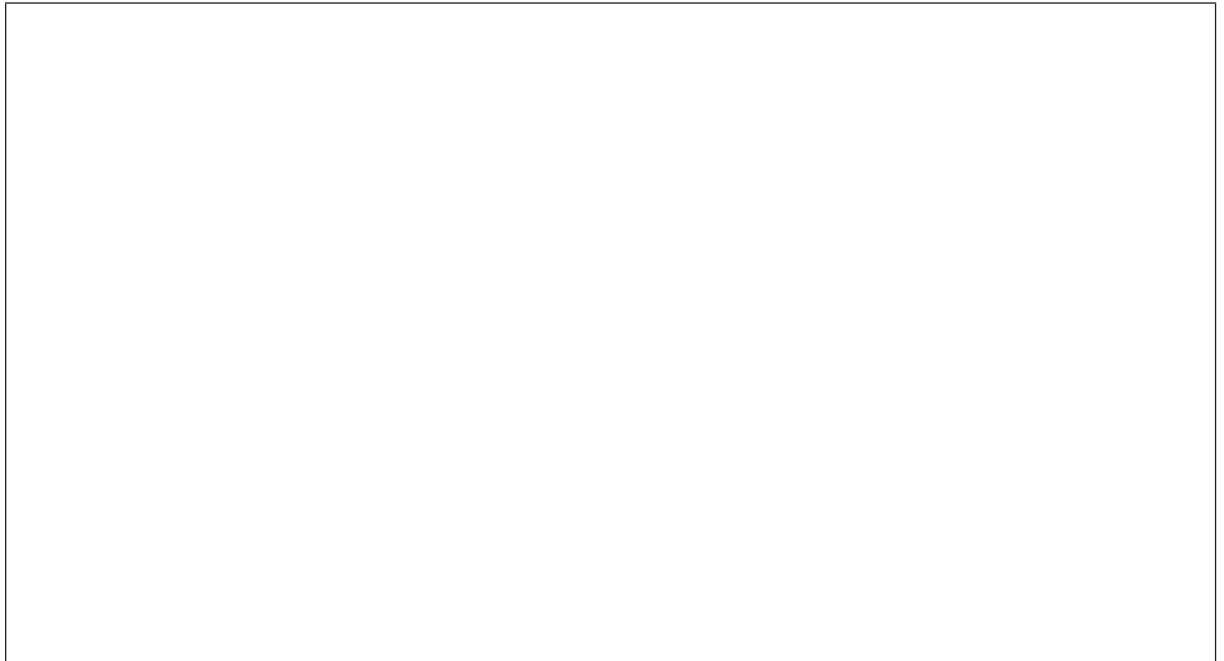
.....

(Suite de la question à la page suivante)

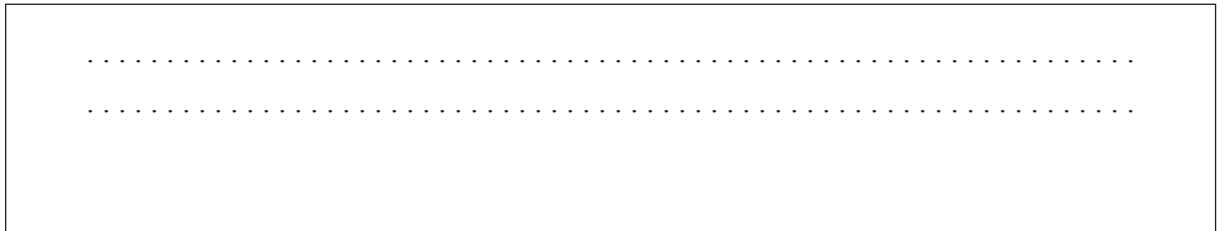


(Suite de la question 7)

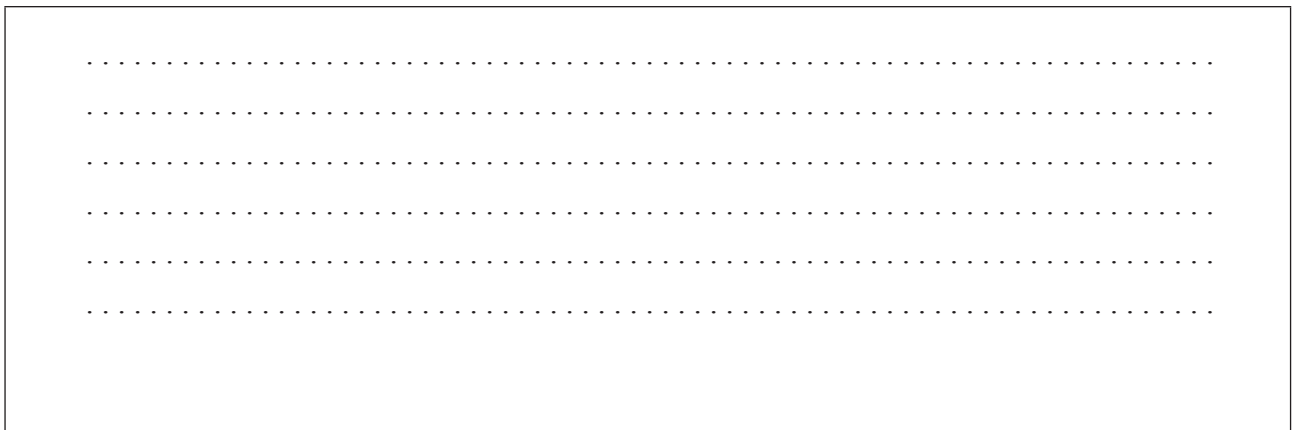
- (vi) Dessinez un schéma entièrement légendé de la cellule d'électrolyse, en montrant l'électrode positive (anode) et l'électrode négative (cathode). [2]



- (vii) Commentez sur ce que l'on observe aux deux électrodes. [1]



- (f) Deux cellules d'électrolyse sont reliées en série (le même courant traverse chaque cellule). Une cellule pour l'électrolyse de l'eau produit 100cm^3 d'oxygène, mesurés à 273 K et $1,01 \times 10^5$ Pa. La seconde cellule contient du bromure de plomb(II) fondu, PbBr_2 . Déterminez la masse, en g, de plomb produit. [2]



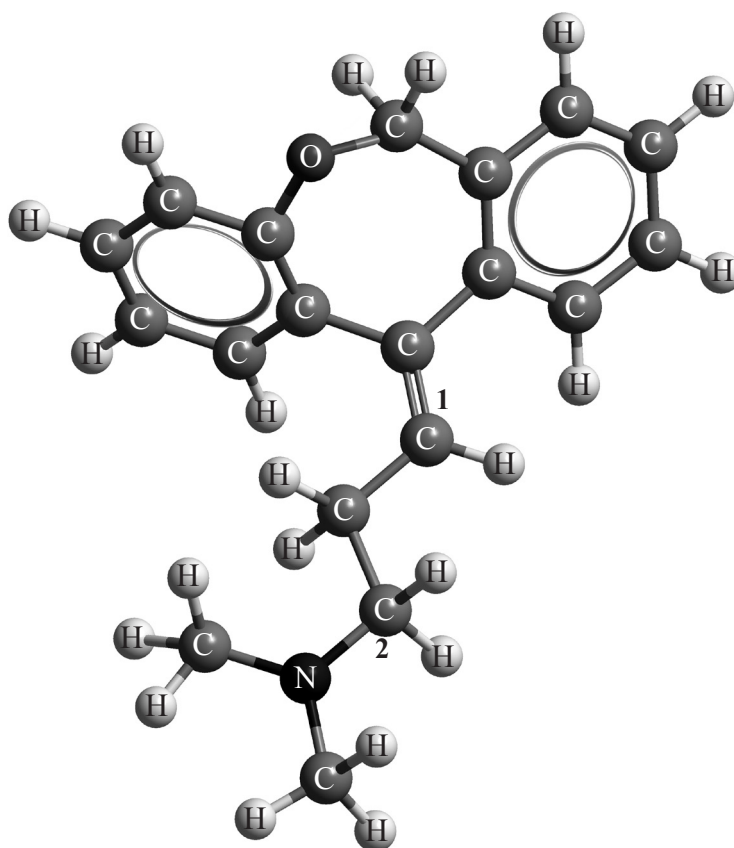
8. L'isomérisme géométrique et l'isomérisme optique sont deux sous-groupes de stéréoisomérisme en chimie organique.

(a) Décrivez ce que signifie le terme *stéréoisomères*.

[1]

.....

(b) Les isomères géométriques ont des propriétés physiques différentes et de nombreux médicaments, tels que la doxépine (qui a des propriétés anti-dépressives), ont des isomères géométriques.



Exemple d'un isomère géométrique de la doxépine

Pour chacun des atomes de carbone légendés 1 et 2 dans la doxépine, déduisez le type d'hybridation impliqué (sp , sp^2 ou sp^3).

[1]

1 :

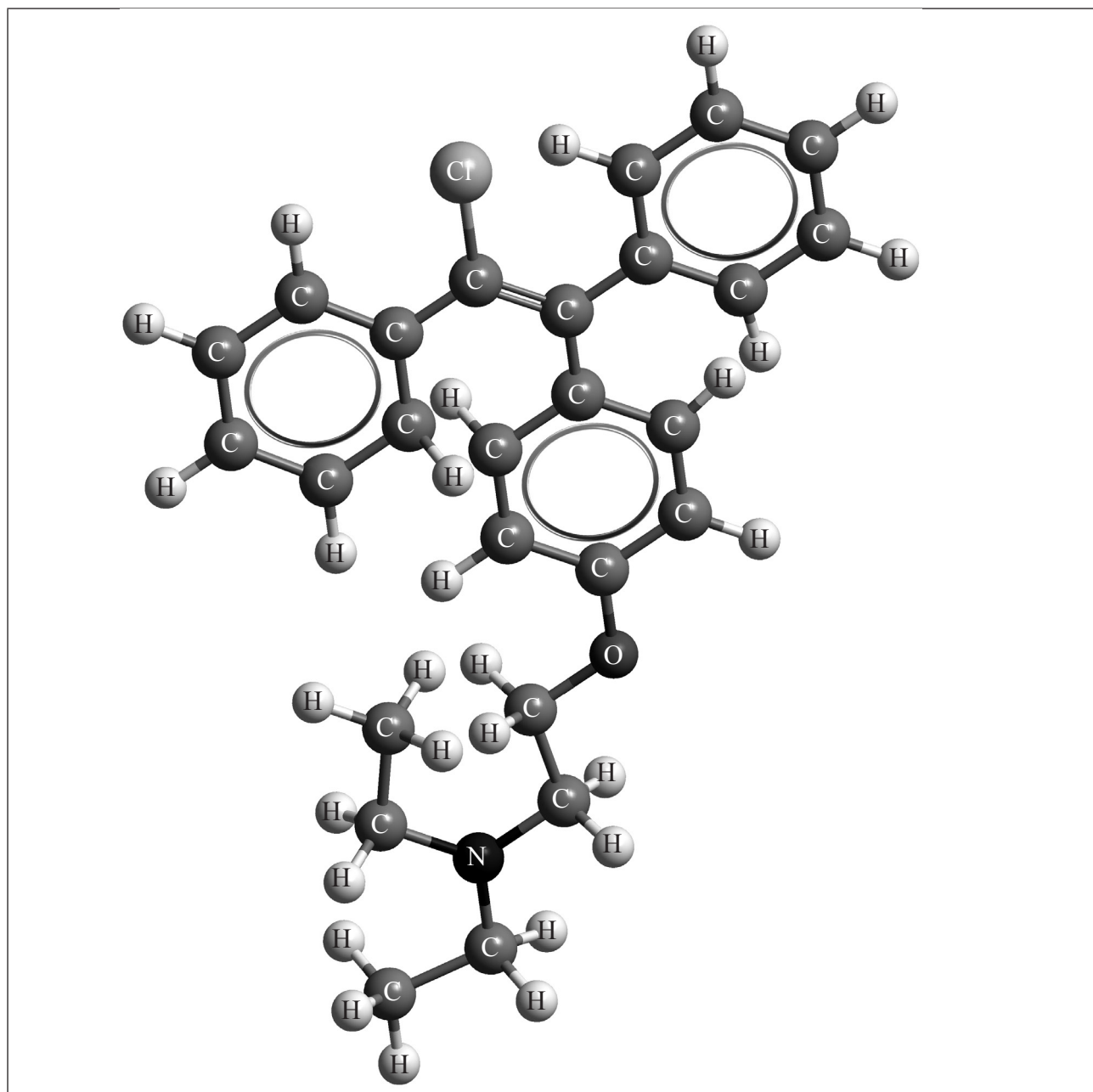
2 :

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (c) Le clomifène, un médicament pour la fertilité, dont la structure tridimensionnelle est représentée ci-dessous, a également des isomères géométriques.



Identifiez le nom d'un groupe fonctionnel présent dans le clomifène.

[1]

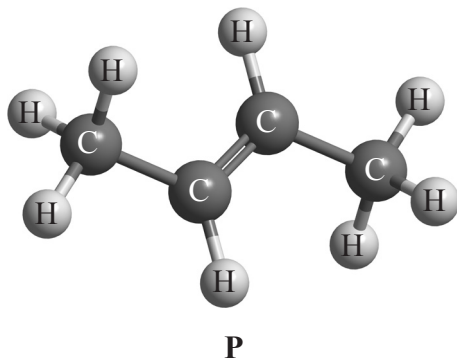
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (d) Le composé **P** a la structure tridimensionnelle suivante. **P** a également des isomères géométriques.



- (i) Dessinez **deux** autres isomères quelconques de **P**. [2]

- (ii) Appliquez les règles de l'UICPA pour exprimer les noms de tous les isomères à chaîne droite des composés répondant à la formule moléculaire C_4H_8 (**P** compris). [2]

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)

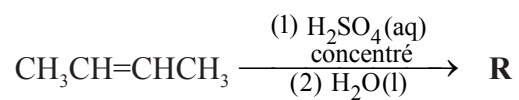


(Suite de la question 8)

- (iii) Exprimez la formule structurale des produits organiques, **Q**, **R**, **S** et **T**, formés dans les réactions suivantes. [4]



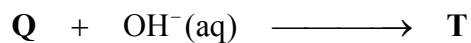
Q :



R :



S :



T :

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (iv) Suggérez **un** mécanisme approprié pour la réaction entre **Q** et l'hydroxyde de sodium aqueux pour former **T**, en utilisant des flèches courbes pour représenter le déplacement des paires d'électrons. [4]

- (v) Exprimez la formule structurale du produit organique formé, **U**, quand **R** est chauffé à reflux avec du dichromate(VI) de potassium acidifié. [1]

- (vi) Appliquez les règles de l'UICPA pour indiquer le nom de ce produit, **U**. [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

(e) Le menthol peut être utilisé dans les médicaments contre la toux. Le composé contient du C, de l'H et de l'O seulement.

(i) Quand on fait brûler $6,234 \times 10^{-2}$ g du composé, $1,755 \times 10^{-1}$ g de dioxyde de carbone et $7,187 \times 10^{-2}$ g d'eau sont produits. Déterminez la formule moléculaire du composé en montrant comment vous êtes arrivé(e) à votre réponse, compte tenu que sa masse molaire est $M = 156,30 \text{ g mol}^{-1}$. [4]

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

(ii) Le menthol est produit naturellement et il a plusieurs isomères. Exprimez la caractéristique structurale du menthol responsable du fait qu'il a des énantiomères. [1]

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

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (iii) Exprimez l'instrument utilisé pour distinguer les deux énantiomères, et comment ils pourraient être distingués à l'aide de cet instrument. [1]

.....

.....

.....

- (iv) Comparez les propriétés physiques et chimiques des énantiomères. [2]

Propriétés physiques :

.....

.....

.....

.....

Propriétés chimiques :

.....

.....

.....

.....

