



22116120

**CHIMIE**
NIVEAU SUPÉRIEUR
ÉPREUVE 2

Lundi 9 mai 2011 (après-midi)

2 heures 15 minutes

Numéro de session du candidat

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

Code de l'examen

2	2	1	1	–	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.

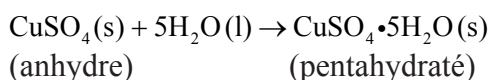


0132

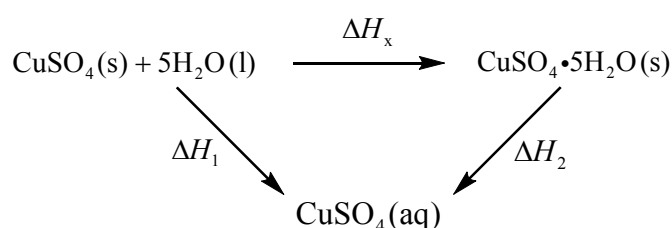
SECTION A

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

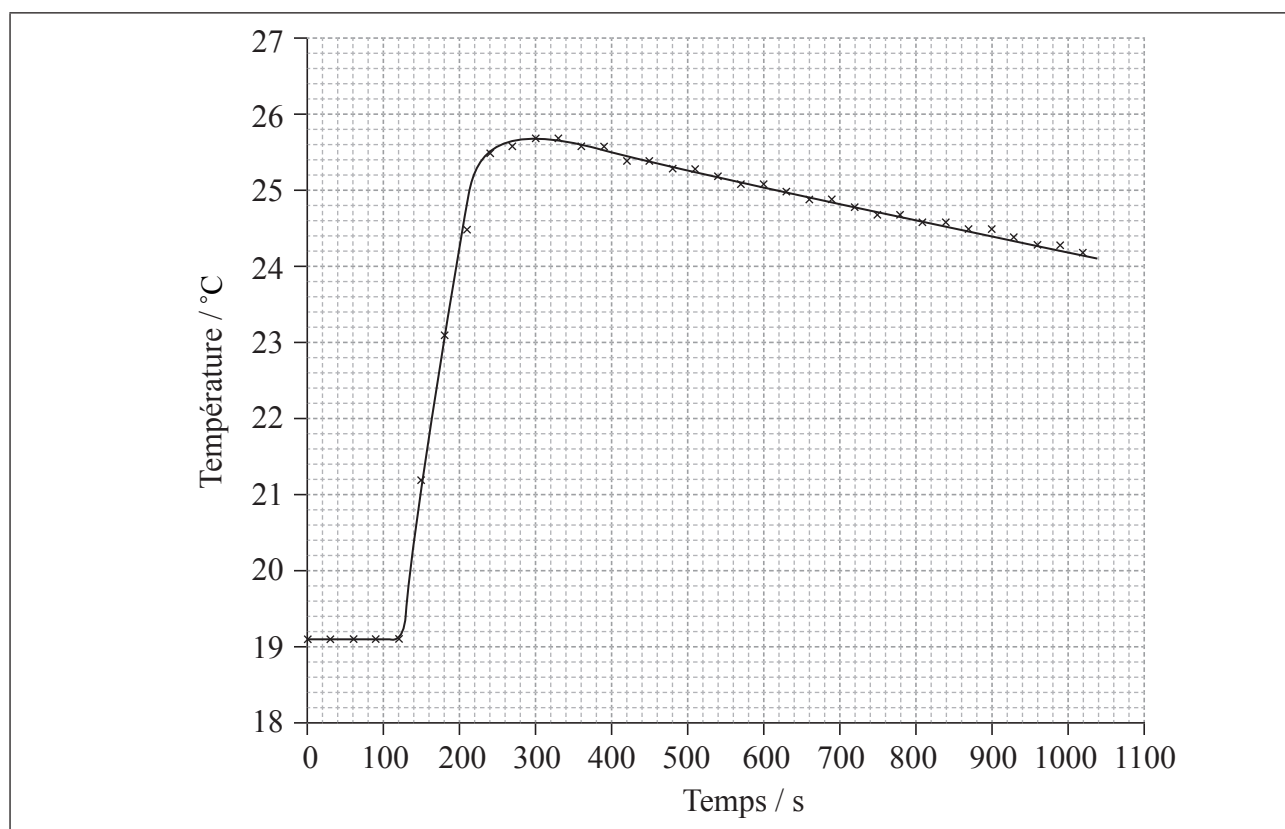
1. Si on laisse à l'air de la poudre blanche de sulfate du cuivre(II), celle-ci absorbe lentement la vapeur d'eau pour former un solide pentahydraté bleu.



Il est difficile de mesurer directement la variation d'enthalpie pour cette réaction. Toutefois, il est possible de mesurer directement les variations d'énergie thermique en dissolvant séparément dans l'eau les deux sulfates de cuivre(II), anhydre et pentahydraté, puis en utilisant un cycle enthalpique permettant de déterminer indirectement la valeur de la variation d'enthalpie requise, ΔH_x .



- (a) Pour déterminer ΔH_1 , une étudiante introduit 50,0 g d'eau dans une tasse en polystyrène expansé et utilise un enregistreur de données pour mesurer la température. Après deux minutes, elle dissout dans l'eau 3,99 g de sulfate de cuivre(II) anhydre et relève la température tout en mélangeant de façon continue. Elle obtient les résultats suivants.



(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

- (i) Calculez la quantité, en mol, de sulfate de cuivre(II) anhydre dissous dans 50,0 g d'eau. [1]

.....

.....

- (ii) Déterminez quelle serait l'augmentation de la température, en °C, si aucune chaleur n'était perdue dans le milieu extérieur. [2]

.....

.....

- (iii) Calculez la variation d'énergie thermique, en kJ, quand 3,99 g de sulfate de cuivre(II) anhydre est dissous dans l'eau. [2]

.....

.....

.....

- (iv) Déterminez la valeur de ΔH_1 en kJ mol⁻¹. [1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

- (b) Pour déterminer ΔH_2 , 6,24 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté sont dissous dans 47,75 g d'eau. On observe que la température de la solution diminue de 1,10 °C.

- (i) Calculez la quantité d'eau, en mol, dans 6,24 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté. [2]

.....

.....

.....

- (ii) Déterminez la valeur de ΔH_2 en kJ mol⁻¹. [2]

.....

.....

.....

- (iii) À l'aide des valeurs obtenues pour ΔH_1 en (a) (iv) et pour ΔH_2 en (b) (ii), déterminez la valeur de ΔH_x en kJ mol⁻¹. [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 1)

(c) La valeur absolue de ΔH_x (la valeur sans le signe + ou –) trouvée dans un recueil de données est de $78,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

(i) Calculez le pourcentage d'erreur obtenu dans cette expérience. (Si vous n'avez pas obtenu une réponse pour la valeur expérimentale de ΔH_x utilisez alors la valeur de $70,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, bien que ce ne soit **pas** la vraie valeur.) [1]

.....

.....

(ii) L'étudiante a noté dans ses données qualitatives que le sulfate de cuivre(II) anhydre qu'elle a utilisé était bleu pâle plutôt que complètement blanc. Suggérez une raison pour laquelle le produit avait cette couleur bleu pâle et déduisez de quelle façon cela a pu affecter la valeur qu'elle a obtenue pour ΔH_x . [2]

.....

.....

.....

.....



2. On trouve habituellement dans la nature l'élément antimoine, Sb, sous la forme de son minéral sulfuré, la stibine, Sb_2S_3 . Il y a deux mille ans, ce minéral était utilisé comme cosmétique par les femmes égyptiennes, pour se farder les yeux et les cils.

- (a) (i) Calculez le pourcentage massique d'antimoine dans un échantillon de stibine pure. Donnez votre réponse avec quatre chiffres significatifs. [2]

.....

.....

.....

- (ii) Déduisez le nombre d'oxydation de l'antimoine dans la stibine. [1]

.....

- (iii) Déduisez **un** autre nombre d'oxydation courant que présente l'antimoine dans certains de ses composés. [1]

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 2)

- (b) Une des méthodes d'extraction de l'antimoine à partir de son minerai sulfuré consiste à griller la stibine dans l'air. Il se forme alors de l'oxyde d'antimoine et du dioxyde de soufre. L'oxyde d'antimoine est ensuite réduit par le carbone pour former l'élément libre.

- (i) Déduisez les équations chimiques pour ces **deux** réactions.

[2]

.....

.....

- (ii) Identifiez **deux** préoccupations environnementales différentes associées à cette méthode d'extraction.

[2]

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 2)

- (c) L'antimoine contient deux isotopes stables, ^{121}Sb et ^{123}Sb . La masse atomique relative de l'antimoine est donnée au Tableau 5 du Recueil de Données.

- (i) Calculez le pourcentage de chaque isotope dans l'antimoine pur. Exprimez vos réponses avec **trois** chiffres significatifs. [2]

.....

.....

.....

.....

- (ii) On peut vérifier expérimentalement le pourcentage de chaque isotope à l'aide d'un spectromètre de masse. Un échantillon vaporisé d'antimoine pur est ionisé puis accéléré dans un spectromètre de masse. Résumez comment l'utilisation d'un champ magnétique et d'un détecteur dans un spectromètre de masse permet de déterminer les pourcentages des deux isotopes. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

- (iii) Exprimez le nombre de neutrons présents dans un atome de ^{121}Sb . [1]

.....



3. (a) On peut exprimer la configuration électronique du chrome sous la forme $[\text{Ar}]4s^x3d^y$.

(i) Expliquez ce que représentent les crochets autour de l'argon, $[\text{Ar}]$. [1]

.....

.....

(ii) Exprimez les valeurs de x et de y . [1]

x :

y :

(iii) Annotez le diagramme ci-dessous en montrant les orbitales $4s$ et $3d$ pour l'atome de chrome à l'aide d'une flèche, \uparrow et \downarrow , pour représenter le spin d'un électron. [1]

4s

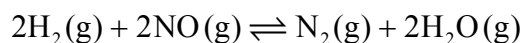
3d

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 3)

- (b) L'hydrogène et le monoxyde d'azote réagissent selon l'équation suivante.



Au temps = t secondes, la vitesse de la réaction est

$$\text{vitesse} = k [\text{H}_2(\text{g})] [\text{NO}(\text{g})]^2$$

- (i) Expliquez avec précision ce que représentent les crochets autour du monoxyde d'azote, $[\text{NO}(\text{g})]$, dans ce contexte. [1]

.....

.....

- (ii) Déduisez les unités de la constante de vitesse k . [1]

.....

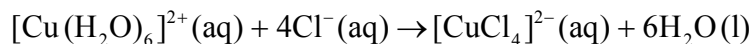
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 3)

- (c) Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à une solution contenant des ions cuivre(II) hydratés, la couleur de la solution passe du bleu pâle au vert. L'équation de la réaction est :



- (i) Expliquez ce que représentent les crochets autour des espèces contenant du cuivre. [1]

- (ii) Expliquez pourquoi l'ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ est coloré et pourquoi l'ion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ possède une couleur différente. [2]

- (d) Certains mots utilisés en chimie peuvent avoir un sens spécifique différent du sens en français de tous les jours.

Exprimez ce que signifie le terme *spontané* quand il est utilisé dans un contexte chimique. [1]



4. Le méthoxyméthane, CH_3OCH_3 , et l'éthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, possèdent la même masse moléculaire relative. Expliquez pourquoi le point d'ébullition du méthoxyméthane est beaucoup plus bas que celui de l'éthanol.

[3]

.....

.....

.....

.....

.....



SECTION B

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

5. (a) L'ammoniac, NH_3 , est une base faible. La valeur de son $\text{p}K_b$ est de 4,75.

- (i) Dessinez la structure de Lewis de l'ammoniac et exprimez la forme de la molécule et ses angles de liaison. [3]

.....

.....

.....

- (ii) L'acide conjugué de l'ammoniac est l'ion ammonium, NH_4^+ . Dessinez la structure de Lewis de l'ion ammonium et déduisez sa forme et ses angles de liaison. [3]

.....

.....

.....

- (iii) Le trifluorure d'azote, NF_3 , est une autre base faible. Expliquez comment NF_3 peut agir comme une base de Lewis. [1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

- (iv) Calculez le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ à 298 K. [4]

[illegible]

- (v) On ajoute $25,0 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ à $50,0 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse d'ammoniac $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Calculez la concentration de l'ammoniac et celle des ions ammonium dans la solution résultante et, à partir de ces valeurs, déterminez le pH de la solution. [5]

[illegible]

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

- (vi) Exprimez ce que l'on entend par solution tampon et expliquez comment la solution de la partie (v), qui contient du chlorure d'ammonium dissous dans une solution aqueuse d'ammoniac, peut agir comme une solution tampon. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (b) Les sels peuvent former des solutions neutres, acides ou basiques quand on les dissout dans l'eau.

- (i) Expliquez pourquoi une solution de chlorure de sodium est neutre alors que le carbonate de sodium forme une solution basique quand il est dissous dans l'eau. [2]

.....

.....

.....

.....

- (ii) Expliquez pourquoi le chlorure de fer(III), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, forme une solution acide dans l'eau. [2]

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 5)

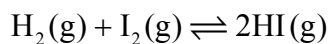
- (iii) Exprimez les équations pour les réactions de l'oxyde de sodium, Na_2O , et de l'oxyde de phosphore(V), P_4O_{10} , avec l'eau.

[2]

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



6. (a) La réaction entre l'hydrogène et l'iode est un exemple de réaction réversible homogène.



- (i) Résumez les caractéristiques d'un système chimique homogène qui est à l'état d'équilibre. [2]

.....

.....

.....

.....

- (ii) Déduisez l'expression de la constante d'équilibre, K_c . [1]

.....

.....

- (iii) Prédisez ce que devient la position d'équilibre si on augmente la pression de 1 atm à 2 atm. [1]

.....

.....

- (iv) La valeur de K_c à 500 K est de 160 et la valeur de K_c à 700 K est de 54. Déduisez ce que cette information nous apprend à propos de la variation d'enthalpie de la réaction dans le sens direct. [1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 6)

- (v) À une température juste au-dessus de 700 K, on trouve que si on laisse 1,60 mol d'hydrogène et 1,00 mol d'iode atteindre l'équilibre dans un récipient de 4,00 dm³, la quantité d'iodure d'hydrogène formée dans le mélange à l'équilibre est de 1,80 mol. Déterminez la valeur de la constante d'équilibre à cette température. [4]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (vi) On peut catalyser la réaction en ajoutant du platine métallique. Exprimez et expliquez quel effet l'addition du platine aurait sur la valeur de la constante d'équilibre. [2]

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 6)

- (b) On peut hydrogéner le propène en présence d'un catalyseur au nickel pour former le propane. Utilisez les données ci-dessous pour répondre aux questions qui suivent.

Composé	Formule	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
hydrogène	$\text{H}_2(\text{g})$	0	+131
propane	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	–104	+270
propène	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$	+20,4	+267

- (i) Résumez pourquoi la valeur de la variation d'enthalpie standard de formation de l'hydrogène est égale à zéro. [1]

.....

.....

- (ii) Calculez la variation d'enthalpie standard pour l'hydrogénation du propène. [2]

.....

.....

.....

.....

- (iii) Calculez la variation d'entropie standard pour l'hydrogénation du propène. [2]

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 6)

- (iv) Déterminez la valeur de ΔG^\ominus pour l'hydrogénation du propène à 298 K. [2]

.....

.....

.....

.....

- (v) À 298 K, l'hydrogénation du propène est un processus spontané. Déterminez la température au-dessus de laquelle le propane se décompose spontanément en propène et en hydrogène. [2]

.....

.....

.....

.....

- (c) (i) Décrivez un test chimique qu'on peut utiliser pour distinguer le propane du propène. Dans **chaque** cas, exprimez le résultat du test. [2]

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 6)

- (ii) Sous certaines conditions, le propène peut se polymériser pour former le poly(propène). Exprimez le type de polymérisation qui se produit et dessinez une section du polymère pour représenter l'unité structurale répétitive. [2]

.....
.....

- (iii) Outre la polymérisation, exprimez **une** réaction des alcènes qui est d'importance économique. [1]

.....
.....



7. (a) Le potentiel standard d'électrode pour la demi-pile formée de fer métallique dans une solution d'ions de fer(II), $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, possède la valeur de $-0,45 \text{ V}$.

(i) Définissez *potentiel standard d'électrode*.

[2]

.....

.....

.....

.....

(ii) Expliquez la signification du signe moins dans $-0,45 \text{ V}$.

[1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

(b) Considérez le tableau suivant de potentiels standard d'électrode.

	E^\ominus / V
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	–0,45
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	–0,14
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$	0,00
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0,15
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0,77
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0,80
$\frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{l}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^-(\text{aq})$	+1,07

D'après la liste ci-dessus :

(i) Exprimez l'espèce qui est l'agent oxydant le plus fort.

[1]

.....

.....

(ii) Déduisez quelle espèce peut réduire $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ en $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ mais ne réduit pas $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ en $\text{Sn}(\text{s})$ dans des conditions standard.

[1]

.....

.....

(iii) Déduisez quelle espèce peut réduire $\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ en $\text{Sn}(\text{s})$ dans des conditions standard.

[1]

.....

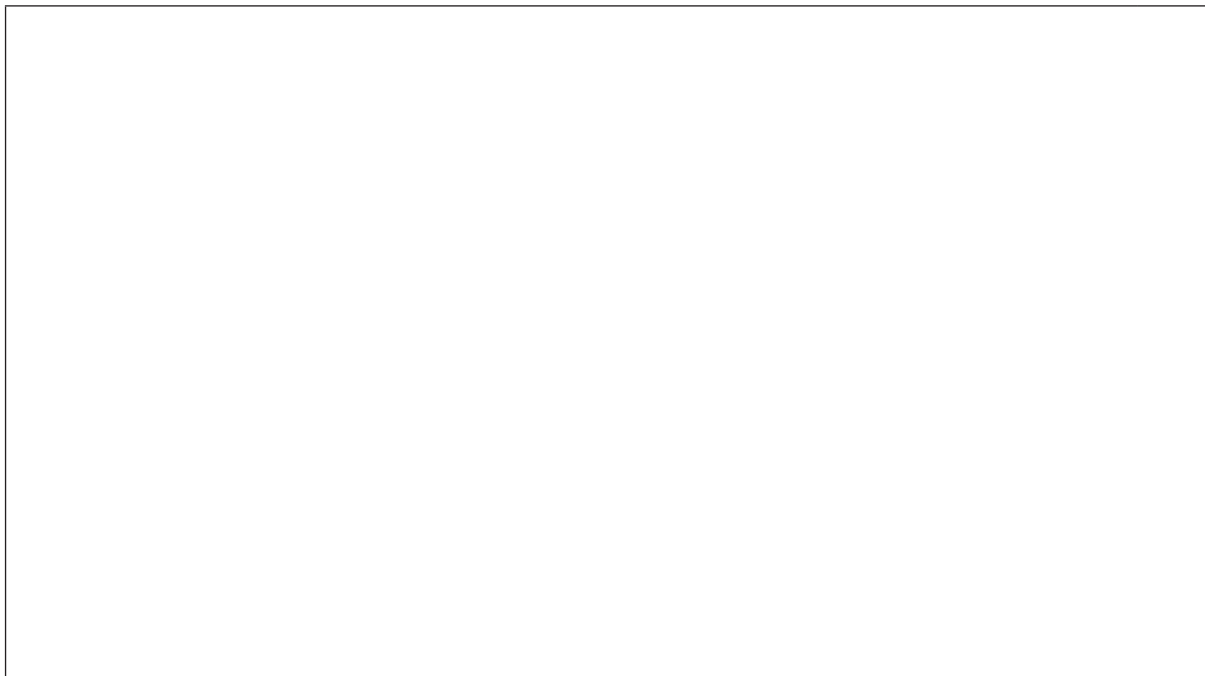
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

- (c) (i) Dessinez un schéma légendé de la pile voltaïque formée d'une demi-pile $\text{Fe(s)} / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ connectée à une demi-pile $\text{Ag(s)} / \text{Ag}^+(\text{aq})$ fonctionnant dans des conditions standard. Sur votre schéma, identifiez l'électrode positive (cathode), l'électrode négative (anode) et le sens du déplacement des électrons dans le circuit extérieur. [5]



- (ii) Déduisez l'équation de la réaction chimique qui a lieu quand la pile de la partie (c) (i) fonctionne dans des conditions standard et calculez la force électromotrice produite par la pile. [2]

.....

.....

.....

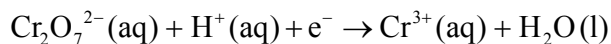
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

- (d) En chimie organique, on utilise souvent une solution acide de dichromate de potassium comme agent oxydant. Au cours de la réaction d'oxydation de l'éthanol en éthanal, l'ion dichromate est réduit en ions chrome(III), selon la demi-équation **non équilibrée** suivante.



- (i) Décrivez le changement de couleur observé au cours de la réaction. [1]

.....

.....

- (ii) Déduisez le nombre d'oxydation du chrome dans $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. [1]

.....

.....

- (iii) Exprimez la demi-équation équilibrée pour la réduction des ions dichromate en ions chrome(III). [1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

- (iv) Déduisez la demi-équation pour l'oxydation de l'éthanol en éthanal, puis, l'équation redox globale pour l'oxydation de l'éthanol en éthanal par les ions dichromate en milieu acide. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (v) Expliquez pourquoi il est nécessaire d'effectuer la réaction dans des conditions acides. [1]

.....

.....

- (vi) Identifiez le produit organique formé si on utilise un excès de dichromate de potassium et que la réaction est effectuée à reflux. [1]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 7)

(e) On peut obtenir le sodium métallique par électrolyse du chlorure de sodium fondu.

(i) Expliquez pourquoi il est très difficile d'obtenir le sodium à partir du chlorure de sodium par toute autre méthode. [2]

.....

.....

.....

.....

(ii) Expliquez pourquoi on ne peut pas utiliser une solution aqueuse de chlorure de sodium pour obtenir du sodium métallique par électrolyse. [2]

.....

.....

.....

.....

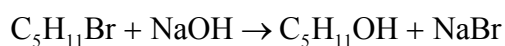


8. Il existe plusieurs isomères structuraux de formule moléculaire $C_5H_{11}Br$.

- (a) Déduisez le nom d'**un** des isomères qui peuvent exister sous forme d'énantiomères et dessinez les représentations tridimensionnelles de ses **deux** énantiomères. [3]

.....

- (b) Tous les isomères réagissent si on les chauffe avec une solution aqueuse diluée d'hydroxyde de sodium, selon l'équation ci-dessous.



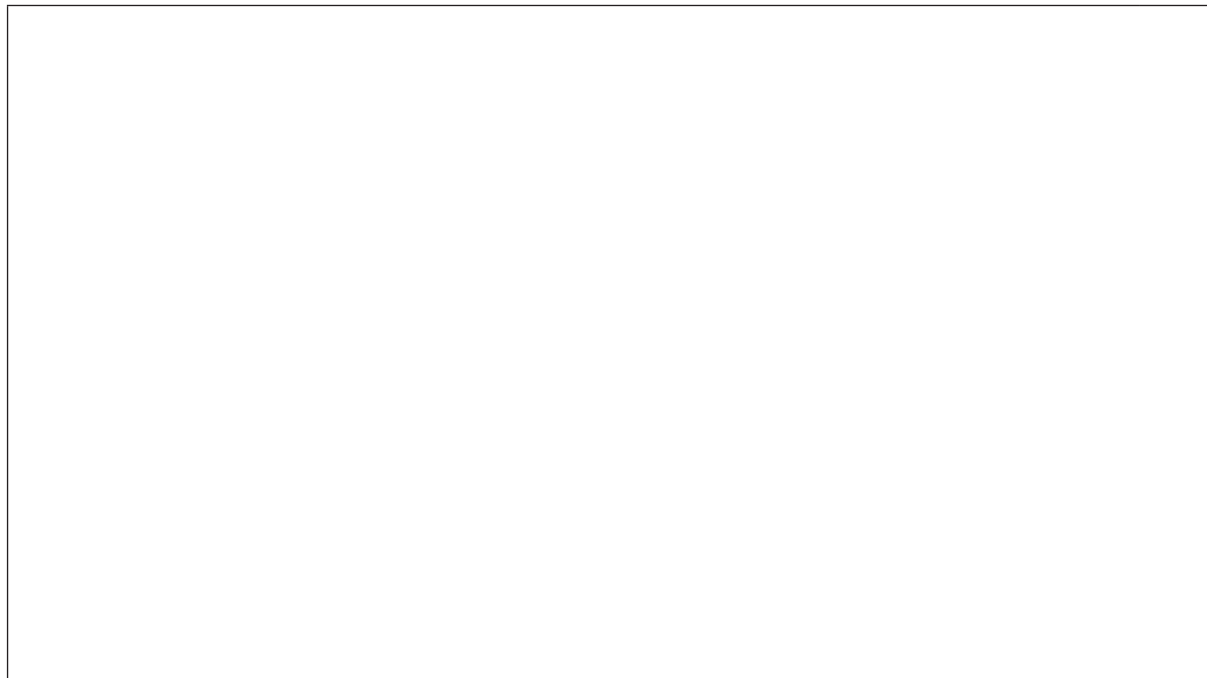
- (i) La réaction avec le 1-bromopentane se déroule selon un mécanisme S_N2 . Décrivez ce mécanisme en utilisant des formules structurales et des flèches courbes pour représenter le mouvement des paires électroniques. [3]

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (ii) La réaction avec le 2-bromo-2-méthylbutane se déroule selon un mécanisme S_N1 . Décrivez ce mécanisme en utilisant des formules structurales et des flèches courbes pour représenter le mouvement des paires électroniques. [3]



- (iii) Expliquez pourquoi le 1-bromopentane réagit selon un mécanisme S_N2 , alors que le 2-bromo-2-méthylbutane réagit selon un mécanisme S_N1 . [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (iv) Expliquez si le point d'ébullition du 1-bromopentane sera plus élevé, plus faible ou le même que celui du 2-bromo-2-méthylbutane. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (v) Le produit $C_5H_{11}OH$ formé au cours de la réaction avec le 1-bromopentane est chauffé avec de l'acide éthanoïque en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Exprimez le nom du type de réaction qui a lieu et la formule structurale du produit organique. [2]

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 8)

- (c) Si on change les conditions de la réaction en (b), de sorte qu'une solution chaude d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol est utilisée, il se produit alors une réaction différente. La réaction avec le 2-bromo-2-méthylbutane donne **deux** composés organiques différents. Exprimez le type de réaction qui a lieu et suggérez l'identité (nom et structure) de ces **deux** produits. Expliquez s'ils peuvent ou non exister sous la forme d'isomères géométriques.

[4]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (d) Les dihalogénoalcanes peuvent également réagir avec une solution chaude diluée d'hydroxyde de potassium pour former des diols. Ces diols peuvent réagir avec les acides dicarboxyliques.

- (i) Déduisez l'équation de la réaction de l'acide benzène-1,4-dicarboxylique avec le diol formé à partir du 1,5-dibromopentane.

[3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (ii) Résumez l'importance économique de la réaction des diols avec les acides dicarboxyliques.

[1]

.....

.....



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

Les réponses rédigées sur cette page
ne seront pas corrigées.



3232