

**Chimie**  
**Niveau supérieur**  
**Épreuve 2**

Mercredi 16 mai 2018 (après-midi)

Numéro de session du candidat

2 heures 15 minutes

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

**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).
- Répondez à toutes les 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 de **[95 points]**.



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

1. Un élève a déterminé le pourcentage d'hydroxyde de magnésium,  $Mg(OH)_2$ , l'ingrédient actif dans un comprimé antiacide de 1,24 g.

Le comprimé antiacide a été ajouté à  $50,00\text{ cm}^3$  d'acide sulfurique  $0,100\text{ mol dm}^{-3}$  qui était en excès.

- (a) Calculez la quantité, en mol, de  $H_2SO_4$ . [1]

.....  
.....

- (b) Formulez l'équation de la réaction de  $H_2SO_4$  avec  $Mg(OH)_2$ . [1]

.....  
.....

- (c) L'acide sulfurique en excès a nécessité  $20,80\text{ cm}^3$  de  $NaOH\ 0,1133\text{ mol dm}^{-3}$  pour la neutralisation.

Calculez la quantité d'acide présent en excès. [1]

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

- (d) Calculez la quantité de  $H_2SO_4$  qui a réagi avec  $Mg(OH)_2$ . [1]

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

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 1)**

(e) Déterminez la masse de  $Mg(OH)_2$  dans le comprimé antiacide. [2]

.....

.....

.....

.....

(f) Calculez, à trois chiffres significatifs, le pourcentage en masse d'hydroxyde de magnésium dans le comprimé antiacide de 1,24 g. [1]

.....

.....

.....

(g) Résumez pourquoi il est important de répéter les mesures quantitatives. [1]

.....

.....



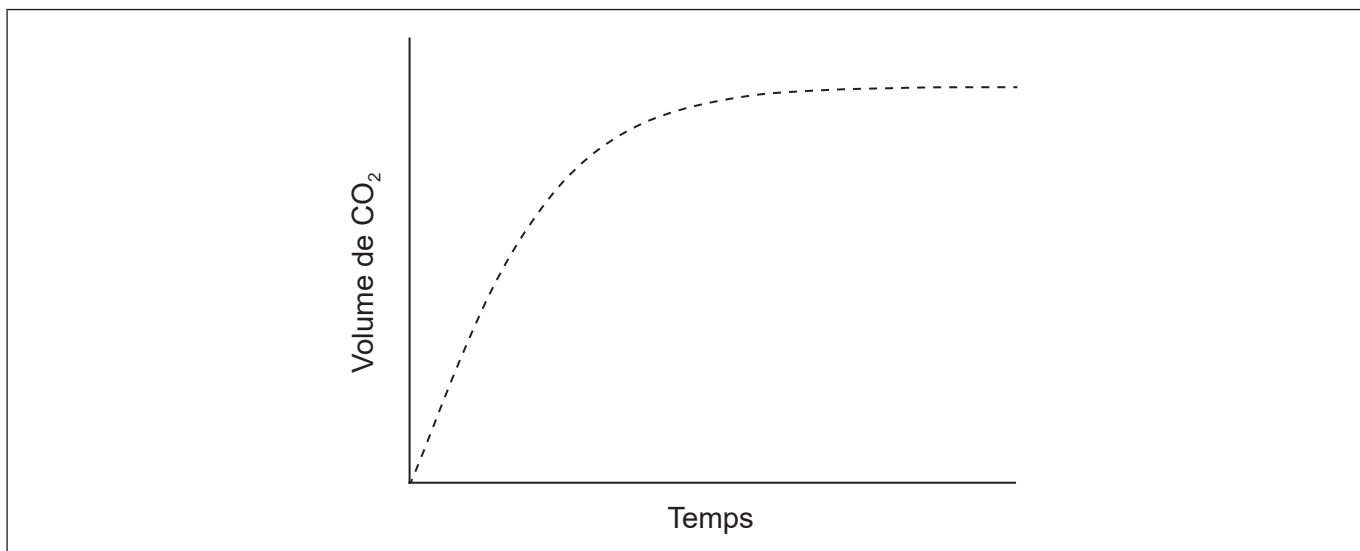
2. Les graphiques sont des outils importants dans l'étude des vitesses des réactions chimiques.

(a) Représentez une courbe de distribution de Maxwell-Boltzmann d'une réaction chimique qui montre les énergies d'activation avec et sans catalyseur.

[3]



(b) De l'acide chlorhydrique en excès est ajouté à des morceaux de carbonate de calcium. Le graphique montre le volume de dioxyde de carbone gazeux produit en fonction du temps.



(i) Représentez une courbe sur le graphique qui montre le volume de gaz produit en fonction du temps si la même masse de carbonate de calcium broyé est utilisée plutôt que des morceaux. Toutes les autres conditions demeurent constantes.

[1]

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 2)**

- (ii) Exprimez et expliquez l'effet sur la vitesse de réaction de l'utilisation d'acide éthanoïque de même concentration à la place de l'acide chlorhydrique. [2]

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

- (c) Résumez pourquoi le pH est utilisé plus fréquemment que  $[H^+]$  pour mesurer une acidité relative. [1]

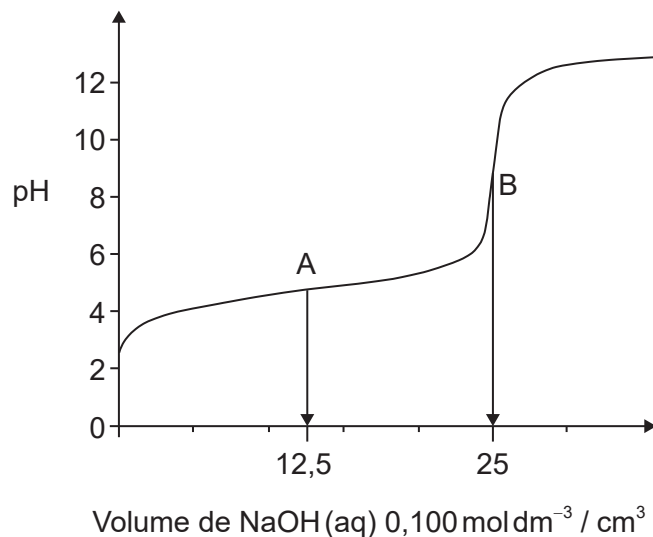
.....  
.....  
.....

**(Suite de la question à la page suivante)**



(Suite de la question 2)

- (d) (i) Le graphique représente le titrage de 25,00 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque 0,100 mol dm<sup>-3</sup> avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 0,100 mol dm<sup>-3</sup>.



Déduisez les espèces **principales**, autres que l'eau et les ions sodium, présentes aux points A et B au cours du titrage.

[2]

A :

.....

.....

B :

.....

.....

- (ii) Calculez le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque 0,100 mol dm<sup>-3</sup>.

$$K_a = 1,74 \times 10^{-5}$$

[2]

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 2)**

(iii) À l'aide d'une équation, résumez pourquoi l'éthanoate de sodium est basique. [1]

.....  
.....

(iv) Prédisez si le pH d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium sera supérieur, égal ou inférieur à 7, à 298 K. [1]

.....  
.....

(e) (i) Formulez l'équation de la réaction du dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$ , avec l'eau pour former deux acides. [1]

.....  
.....

(ii) Formulez l'équation de la réaction d'un des deux acides produits en (e)(i) avec le carbonate de calcium. [1]

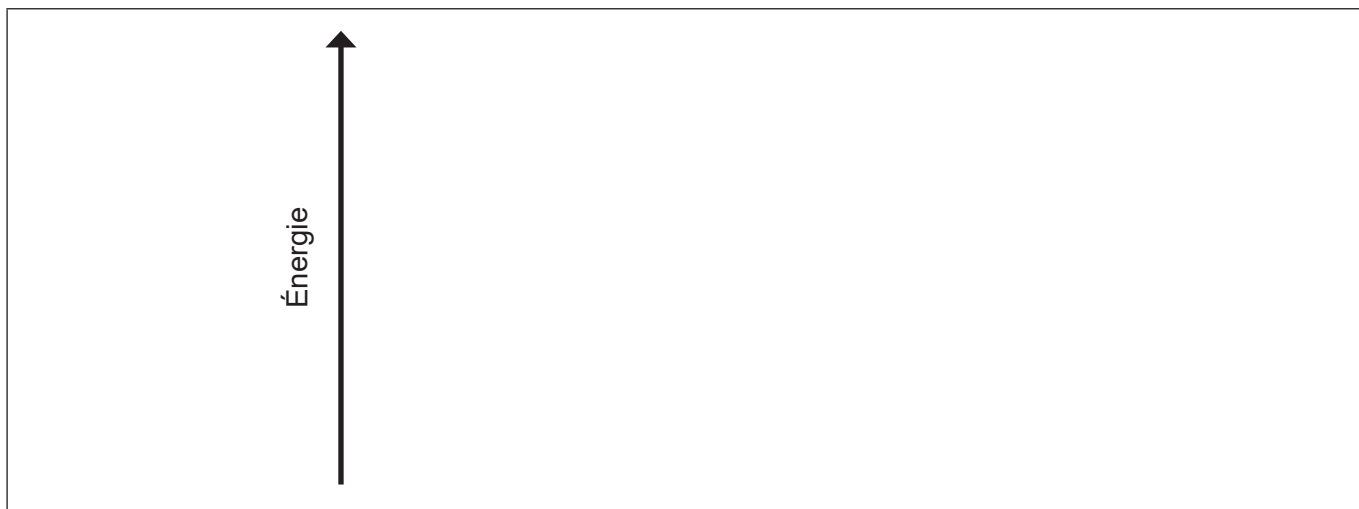
.....  
.....



3. On peut identifier un élément en utilisant son spectre d'émission.

- (a) (i) Dessinez les quatre premiers niveaux d'énergie d'un atome d'hydrogène sur l'axe, en les légendant  $n = 1, 2, 3$  et  $4$ .

[1]



- (ii) Sur votre schéma, dessinez les lignes qui représentent les transitions électroniques vers  $n = 2$  dans le spectre d'émission.

[1]

- (iii) Les données spectrales de l'hydrogène donnent la fréquence de  $3,28 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  pour sa limite de convergence.

Calculez l'énergie d'ionisation, en J, pour un seul atome d'hydrogène en utilisant les sections 1 et 2 du recueil de données.

[1]

.....  
.....

- (iv) Calculez la longueur d'onde, en m, de la transition électronique correspondant à la fréquence en (a)(iii) en utilisant la section 1 du recueil de données.

[1]

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

(Suite de la question à la page suivante)





**(Suite de la question 3)**

(b) Les tendances des propriétés physiques des éléments apparaissent dans le tableau périodique.

(i) Résumez pourquoi le rayon atomique diminue, du sodium au chlore, dans la période 3. [1]

.....

.....

.....

(ii) Résumez pourquoi le rayon ionique de  $K^+$  est plus petit que celui de  $Cl^-$ . [2]

.....



.....

.....

.....

(c) (i) Le cuivre est largement utilisé comme conducteur électrique.

Dessinez des flèches dans les cases pour représenter la configuration électronique du cuivre dans les orbitales 4s et 3d. [1]

	
4s	3d

(ii) On peut purifier le cuivre impur par électrolyse. Dans la cellule d'électrolyse, le cuivre impur est l'anode (électrode positive), le cuivre pur est la cathode (électrode négative) et l'électrolyte est une solution de sulfate de cuivre(II).

Formulez la demi-équation à chaque électrode. [2]

Anode (électrode positive) :

.....

Cathode (électrode négative) :

.....

**(Suite de la question à la page suivante)**



**(Suite de la question 3)**

(iii) Résumez où et dans quel sens les électrons se déplacent au cours de l'électrolyse.

[1]

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

(iv) Déduisez tout changement de couleur de l'électrolyte au cours de l'électrolyse.

[1]

.....  
.....

(v) Déduisez le gaz formé à l'anode (électrode positive) lorsque le graphite est utilisé à la place du cuivre.

[1]

.....  
.....

(d) Expliquez pourquoi les métaux de transition présentent des états d'oxydation variables contrairement aux métaux alcalins.

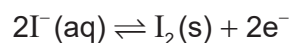
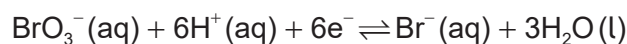
[2]

Métaux de transition :  
.....  
.....

Métaux alcalins :  
.....  
.....



4. (a) En solution acide, les ions bromate,  $\text{BrO}_3^- (\text{aq})$ , oxydent les ions iodure,  $\text{I}^- (\text{aq})$ .



Formulez l'équation de la réaction redox.

[1]

.....  
.....

- (b) La variation d'énergie libre de la réaction dans les conditions standard,  $\Delta G^\ominus$ , est de  $-514 \text{ kJ}$ , à  $298 \text{ K}$ .

Déterminez la valeur de  $E^\ominus$ , en  $\text{V}$ , de la réaction en utilisant les sections 1 et 2 du recueil de données.

[2]

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

- (c) Calculez le potentiel standard d'électrode, en  $\text{V}$ , de la demi-équation de réduction  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$  en utilisant la section 24 du recueil de données.

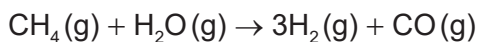
[1]

.....  
.....



5. Les variations d'enthalpie dépendent du nombre et du type de liaisons rompues et formées.

(a) Dans l'industrie, l'hydrogène gazeux peut être obtenu par la réaction du gaz naturel avec la vapeur.



Déterminez la variation d'enthalpie,  $\Delta H$ , de la réaction, en kJ, en utilisant la section 11 du recueil de données.

L'enthalpie de liaison de  $\text{C}\equiv\text{O}$  :  $1077 \text{ kJ mol}^{-1}$

[3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

(b) Le tableau fournit la liste des enthalpies standard de formation,  $\Delta H_f^\ominus$ , de quelques espèces dans la réaction ci-dessus.

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-74,0	-242	-111	

(i) Résumez pourquoi aucune valeur n'apparaît pour  $\text{H}_2(\text{g})$ .

[1]

.....

.....

(ii) Déterminez la valeur de  $\Delta H^\ominus$ , en kJ, de la réaction en utilisant les valeurs du tableau.

[1]

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 5)**

(iii) Résumez pourquoi la valeur de l'enthalpie de la réaction calculée à partir des enthalpies de liaison est moins précise (exacte).

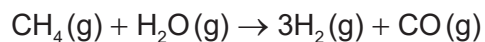
[1]

.....  
.....

(c) Le tableau fournit la liste des valeurs d'entropie standard,  $S^\ominus$ .

	<b>CH<sub>4</sub>(g)</b>	<b>H<sub>2</sub>O(g)</b>	<b>CO(g)</b>	<b>H<sub>2</sub>(g)</b>
<b>S<sup>⊖</sup> / JK<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup></b>	+186	+189	+198	+131

Calculez la variation de l'entropie standard de la réaction,  $\Delta S^\ominus$ , in JK<sup>-1</sup>.



[1]

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

(d) Calculez la variation de l'énergie libre standard,  $\Delta G^\ominus$ , en kJ, de la réaction à 298 K en utilisant la réponse en (b)(ii).

[1]

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

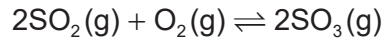
(e) Déterminez la température, en K, au-dessus de laquelle la réaction devient spontanée.

[1]

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



6. Un mélange composé de 1,00 mol de  $\text{SO}_2(\text{g})$ , 2,00 mol de  $\text{O}_2(\text{g})$  et 1,00 mol de  $\text{SO}_3(\text{g})$  est placé dans un récipient de  $1,00 \text{ dm}^3$  et on laisse s'établir l'équilibre.



- (a) Distinguez les termes quotient réactionnel,  $Q$ , et constante d'équilibre,  $K_c$ . [1]

.....

.....

.....

- (b) La constante d'équilibre,  $K_c$ , est de 0,282 à la température T.

Déduisez, en montrant votre démarche, le sens de la réaction initiale. [2]

.....

.....

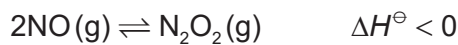
.....

.....

.....

.....

- (c) (i) Le monoxyde d'azote est en équilibre avec le dioxyde de diazote.



Déduisez, en donnant une justification, l'effet d'une augmentation de température sur la concentration de  $\text{N}_2\text{O}_2$ . [1]

.....

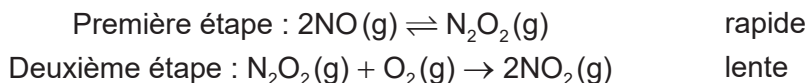
.....

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 6)**

- (ii) Un mécanisme en deux étapes est proposé pour la formation de  $\text{NO}_2(\text{g})$  à partir de  $\text{NO}(\text{g})$  qui met en jeu un processus d'équilibre exothermique.



Déduisez l'expression de vitesse du mécanisme. [2]

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

- (d) La constante de vitesse d'une réaction double lorsque la température augmente de  $25,0^\circ\text{C}$  à  $35^\circ\text{C}$ .

Calculez l'énergie d'activation,  $E_a$ , en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , de la réaction en utilisant les sections 1 et 2 du recueil de données. [2]

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

**7. Certaines propriétés physiques des substances moléculaires résultent de types de forces différents entre leurs molécules.**

- (a) (i) Expliquez pourquoi les hydrures des éléments du groupe 16 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  et  $\text{H}_2\text{Te}$ ) sont des molécules polaires. [2]

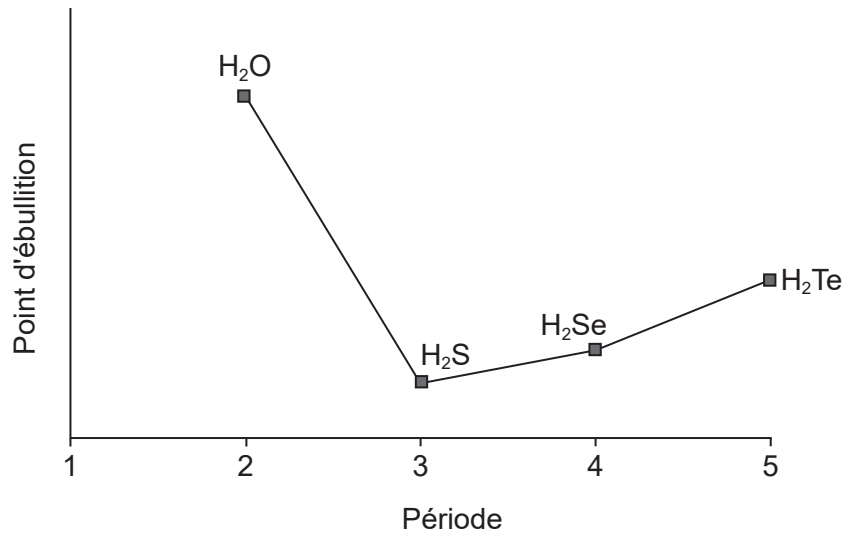
.....  
.....  
.....  
.....

**(Suite de la question à la page suivante)**



(Suite de la question 7)

- (ii) Le graphique montre les points d'ébullition des hydrures des éléments du groupe 16.



Expliquez l'augmentation du point d'ébullition de H<sub>2</sub>S à H<sub>2</sub>Te.

[2]

.....

.....

.....

.....

- (b) Les structures de Lewis montrent les domaines électroniques et sont utilisées pour prédire la géométrie moléculaire.

Déduisez la géométrie du domaine électronique et la géométrie moléculaire de l'ion NH<sub>2</sub><sup>-</sup>.

[2]

Géométrie du domaine électronique :

.....

Géométrie moléculaire :

.....

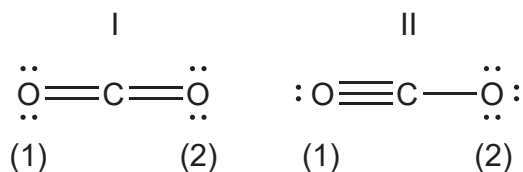
(Suite de la question à la page suivante)





**(Suite de la question 7)**

- (c) Les structures de résonance existent quand on peut représenter une molécule par plus d'une structure de Lewis.
- (i) On peut représenter le dioxyde de carbone par au moins deux structures de résonance, I et II.



Calculez la charge formelle sur chaque atome d'oxygène dans les deux structures. [2]

Structure	I	II
Atome O légendé (1)	.....	.....
Atome O légendé (2)	.....	.....

- (ii) Déduisez, en donnant une justification, la structure la plus probable. [1]

.....

.....

- (d) L'absorption de la lumière UV dans la couche d'ozone cause la dissociation de l'oxygène et de l'ozone.

Identifiez, du point de vue des liaisons, la molécule qui nécessite une plus longue longueur d'onde pour se dissocier. [2]

.....

.....

.....

.....

**(Suite de la question à la page suivante)**



(Suite de la question 7)

(e) Le carbone et le silicium sont des éléments du groupe 14.

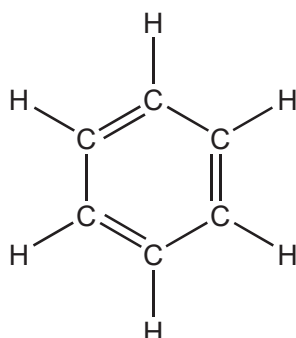
Expliquez pourquoi  $\text{CO}_2$  est un gaz alors que  $\text{SiO}_2$  est un solide à température ambiante.

[2]

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

8. La structure d'une molécule organique peut aider à prédire le type de réaction qu'elle peut subir.

(a) La structure de Kekulé du benzène semble indiquer qu'il doit facilement subir des réactions d'addition.



Discutez deux éléments de preuve, **une** physique et **une** chimique, qui semblent indiquer que ce n'est pas la structure du benzène.

[2]

Preuve physique :  
.....  
.....

Preuve chimique :  
.....  
.....

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 8)**

- (b) (i) Formulez l'équation ionique de l'oxydation du propan-1-ol en aldéhyde correspondant au moyen des ions dichromate(VI) acidifiés. Utilisez la section 24 du recueil de données. [2]

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

- (ii) L'aldéhyde peut être ensuite oxydé en acide carboxylique.

Résumez en quoi les procédures expérimentales diffèrent pour la synthèse de l'aldéhyde et de l'acide carboxylique. [2]

Aldéhyde :  
.....  
.....

Acide carboxylique :  
.....  
.....

- (c) Les progrès dans l'instrumentation ont facilité l'identification des composés organiques.

On a trouvé que la formule empirique d'un composé inconnu contenant un groupement phényle est  $C_4H_4O$ . Le pic d'ion moléculaire dans son spectre de masse apparaît à  $m/z = 136$ .

- (i) Déduisez la formule moléculaire du composé. [1]

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

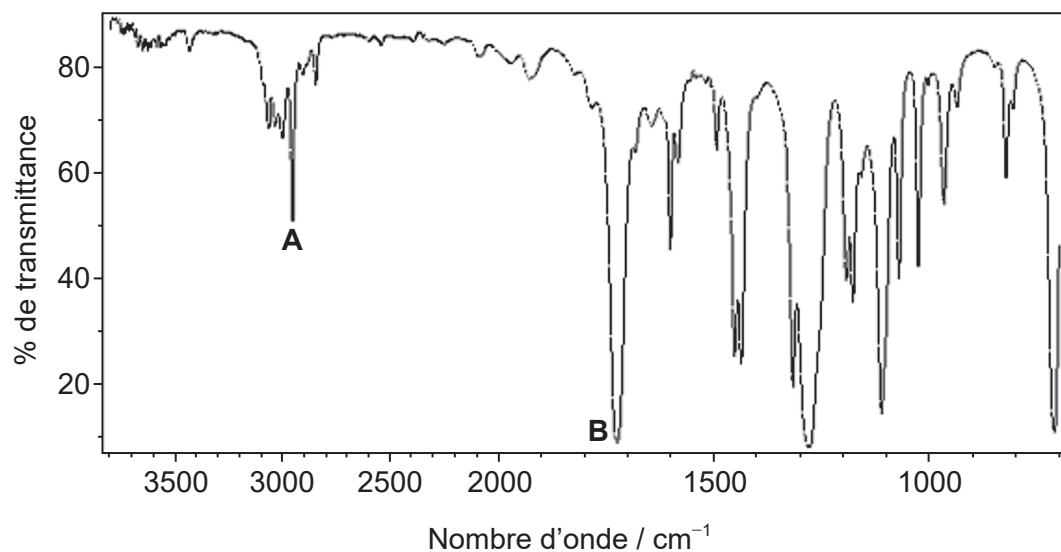
**(Suite de la question à la page suivante)**



(Suite de la question 8)

- (ii) Identifiez les liaisons responsables des pics **A** et **B** dans le spectre IR du composé inconnu en utilisant la section 26 du recueil de données.

[1]



[Source : L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO), [http://www.fao.org/fileadmin/user\\_upload/jecfa/img/851.gif](http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/jecfa/img/851.gif). Reproduit avec permission.]

A :

.....

B :

.....

- (iii) Déduisez les formules structurales complètes de **deux** isomères possibles du composé inconnu, les deux étant des esters.

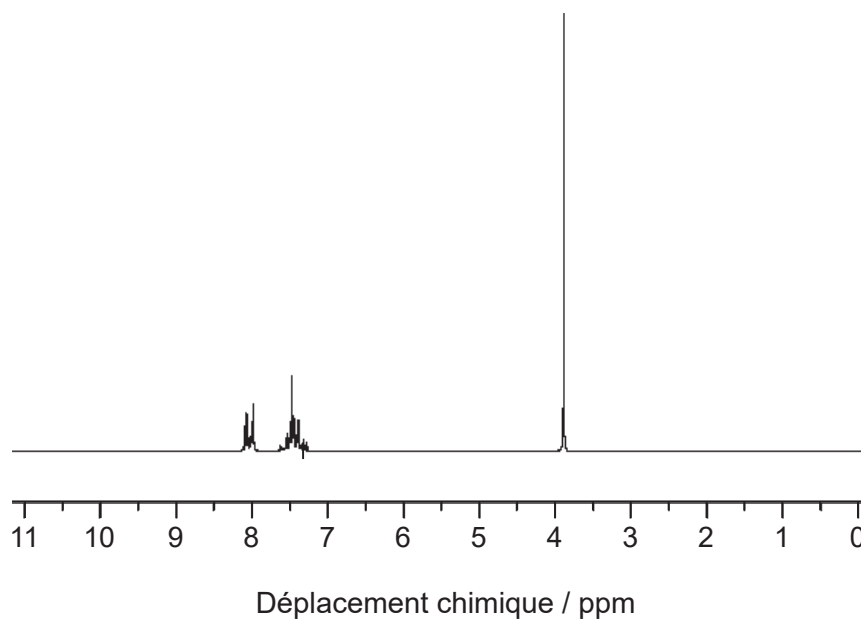
[2]

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 8)**

- (iv) Déduisez la formule du composé inconnu sur la base de son spectre RMN  $^1\text{H}$  en utilisant la section 27 du recueil de données. [1]



[Source: SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.]

.....

.....

.....

9. (a) Les composés organiques ont souvent des isomères.

Une molécule à chaîne linéaire de formule  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  contient un groupement carbonyle. Le composé ne peut pas être oxydé par une solution acidifiée de dichromate(VI) de potassium.

- (i) Déduisez les formules structurales des deux isomères possibles. [2]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

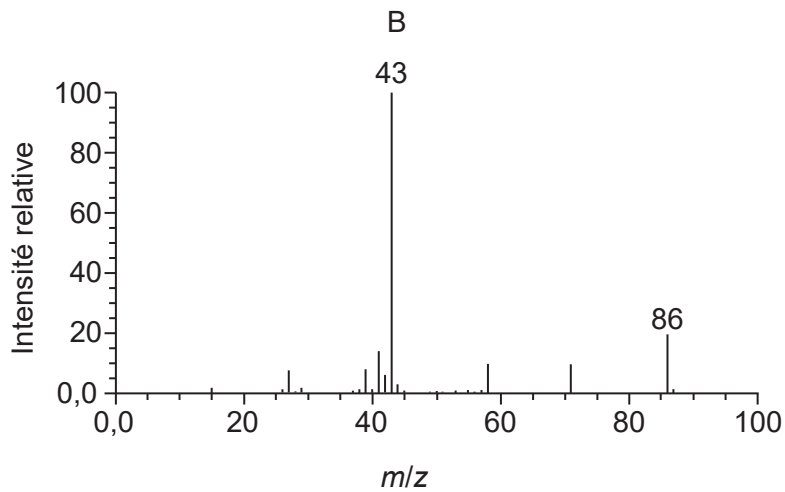
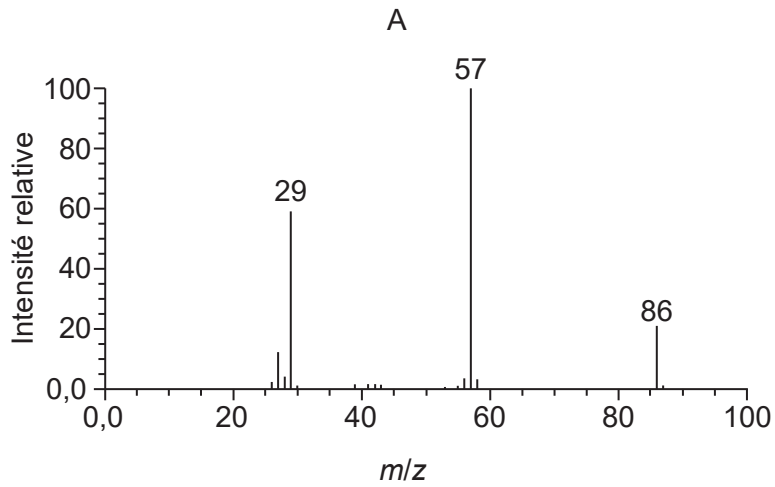
.....

(Suite de la question à la page suivante)



(Suite de la question 9)

(ii) Les spectres de masse **A** et **B** des deux isomères sont fournis.



[Source : NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, directeur, "Mass Spectra" in NIST Chemistry WebBook, Base de données standard de référence NIST numéro 69, Eds. P.J. Linstrom et W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, doi:10.18434/T4D303, (consulté le 31 mai 2018).]

Expliquez quel spectre est produit par chaque composé en utilisant la section 28 du recueil de données.

[2]

A :

.....  
.....

B :

.....  
.....

(Suite de la question à la page suivante)



**(Suite de la question 9)**

(b) Un halogénoalcane tertiaire comportant trois groupements alkyles différents,  $(R_1R_2R_3)C-X$ , subit une réaction  $S_N1$  et forme deux isomères.

(i) Exprimez le type de rupture de liaison qui se produit dans une réaction  $S_N1$ . [1]

.....  
.....

(ii) Exprimez le type de solvant le plus approprié pour la réaction. [1]

.....  
.....

(iii) Dessinez la structure de l'intermédiaire formé et exprimez sa forme. [2]

Forme :  
.....

(iv) Suggérez, en donnant une justification, le pourcentage de chaque isomère produit par la réaction  $S_N1$ . [2]

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

**(Suite de la question à la page suivante)**



**(Suite de la question 9)**

- (c) Le nitrobenzène,  $C_6H_5NO_2$ , peut être converti en phénylamine par l'intermédiaire d'une réaction à deux étapes.

À la première étape, le nitrobenzène est réduit par l'étain dans une solution acide pour former un ion intermédiaire et des ions étain(II). À la deuxième étape, l'ion intermédiaire est converti en phénylamine en présence d'ions hydroxyde.

Formulez l'équation de chaque étape de la réaction.

[2]

Première étape :

.....  
.....

Deuxième étape :

.....  
.....

