



CHIMIE
NIVEAU SUPÉRIEUR
ÉPREUVE 2

Jeudi 10 mai 2001 (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. (a) En utilisant le tableau périodique du fascicule de données (Tableau 5), donnez le(s) symbole(s)
 - (i) d'un élément dont la configuration électronique à l'état fondamental est la suivante : $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$. [1]
.....
 - (ii) d'un ion porteur d'une double charge positive (2+) et dont la configuration électronique est $[\text{Ar}] 3d^5$. [1]
.....
 - (iii) de **deux** éléments dont la configuration électronique à l'état fondamental est $ns^2 np^3$. [1]
.....
- (b) Décrivez le spectre d'émission de l'hydrogène. Expliquez la relation entre ce spectre et les niveaux d'énergie dans l'atome d'hydrogène. [3]
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
- (c) Donnez **deux** raisons qui justifient le fait que le rayon de l'ion lithium, Li^+ , soit plus petit que celui de l'atome de lithium. [2]
.....
.....
.....
.....

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 1)

- (d) Donnez **deux** raisons pour lesquelles des valeurs d'électronégativité n'ont pas été attribuées aux gaz rares.

[2]

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

2. (a) Un médicament contre le cancer, appelé *Cisplatin*, répond à la composition centésimale massique suivante :

$$\text{Pt} = 65,01 \%, \text{Cl} = 23,63 \%, \text{N} = 9,340 \%, \text{H} = 2,020 \%$$

Déterminez la formule empirique du *Cisplatin*. (On donne les masses atomiques relatives de Pt = 195,09, Cl = 35,45, N = 14,01, H = 1,01.)

[3]

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

- (b) La formule moléculaire du *Cisplatin* et sa formule empirique sont identiques. Une étude de la molécule indique que l'atome de platine est central et qu'il est lié à quatre atomes distincts ; l'hydrogène est lié à l'azote. Donnez une représentation de la molécule.

[1]

- (c) On introduit $16,20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ d'une solution aqueuse de AgNO_3 $0,1020 \text{ mol dm}^{-3}$ dans $14,80 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ d'une solution aqueuse de NaCl $0,1250 \text{ mol dm}^{-3}$. Calculez la masse maximale (en g) de AgCl qui pourra être obtenu par cette réaction. (On donne les masses atomiques relatives de Ag = 107,87, Cl = 35,45.)

[4]

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

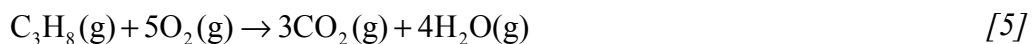
3. (a) (i) Définir le terme *enthalpie standard de formation*. [2]

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

(ii) Écrire l'équation de la réaction de formation du propane. Pour chaque substance, indiquez le symbole spécifiant son état physique. [1]

.....

(b) (i) Expliquez ce que signifie l'expression *enthalpie moyenne de liaison*. Utilisez les valeurs des enthalpies moyennes de liaison fournies dans le fascicule de données (tableau 10) pour calculer la variation d'enthalpie (ΔH^\ominus) accompagnant la réaction :

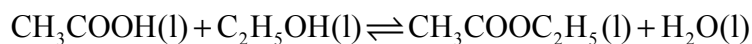


.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

(ii) La variation d'entropie (ΔS^\ominus) accompagnant la réaction est-elle positive ou négative ? Justifier votre réponse. [2]

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

4. Lorsqu'on mélange 1,0 mole d'acide éthanóique et 1,0 mole d'éthanol et qu'on laisse s'établir un état d'équilibre, la réaction suivante a lieu :



On trouve que la quantité d'éthanoate d'éthyle et la quantité d'eau valent chacune 0,67 moles.

- (a) (i) Que signifie le terme *équilibre* ? [2]

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

- (ii) Écrivez l'expression de K_c pour cette réaction. [1]

.....
.....

- (iii) Calculez la valeur de K_c pour cette réaction. [2]

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

- (b) On considère la dissociation $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$. Le produit ionique est donné par $K_w = [\text{H}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]$. La valeur de K_w est $1,0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ à 298 K et $2,4 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ à 310 K. En utilisant le Principe de Le Châtelier, déduisez-en le caractère exothermique **ou** endothermique de la dissociation de l'eau. [3]

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

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 4)

(c) On considère le système $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.
Précisez, en l'expliquant, l'effet qu'aurait sur la position de l'équilibre

(i) l'addition d'un catalyseur. [2]

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

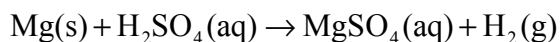
(ii) l'addition d'une certaine quantité d'hélium gazeux, le volume du système étant maintenu constant. [2]

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

SECTION B

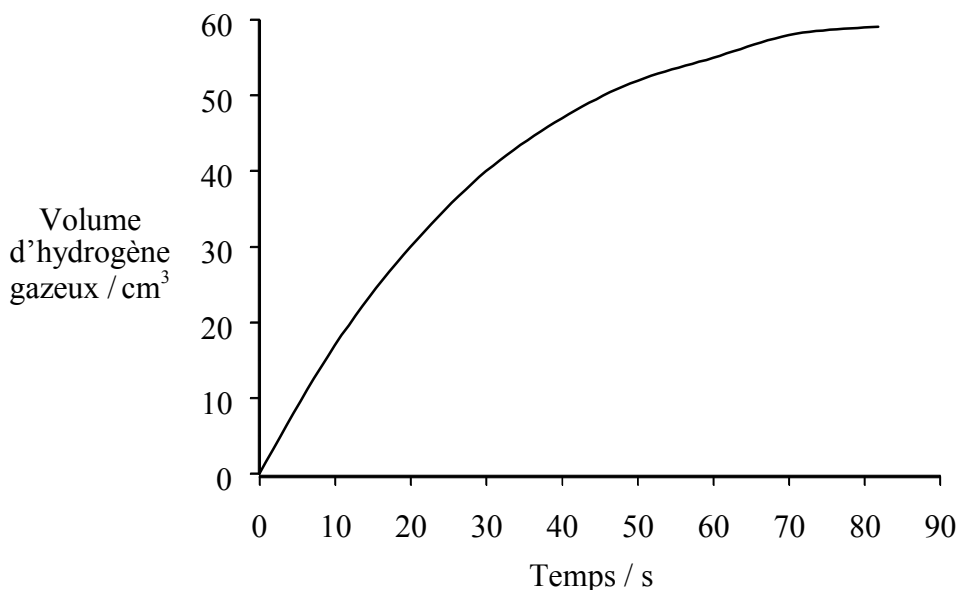
Répondez à **deux** questions. Répondez sur un livret de réponses supplémentaire. Écrivez votre nom et numéro de candidat sur la page de couverture des livrets supplémentaires et attachez-les à ce sujet d'examen au moyen des attaches fournies.

5. Le magnésium donne lieu à une réaction exothermique avec l'acide sulfurique dilué, selon la réaction :



- (a) Décrivez une procédure expérimentale grâce à laquelle vous pourriez déterminer la valeur de la vitesse de cette réaction. [6]
- (b) Cette expérience a été réalisée avec du magnésium en excès sous forme de ruban et une solution d'acide sulfurique **0,6 mol dm⁻³**. Les résultats obtenus ont permis de tracer le graphique de la Figure 1. Décrivez et expliquez comment et pourquoi la pente de la courbe varie au cours du temps. [2]

Figure 1

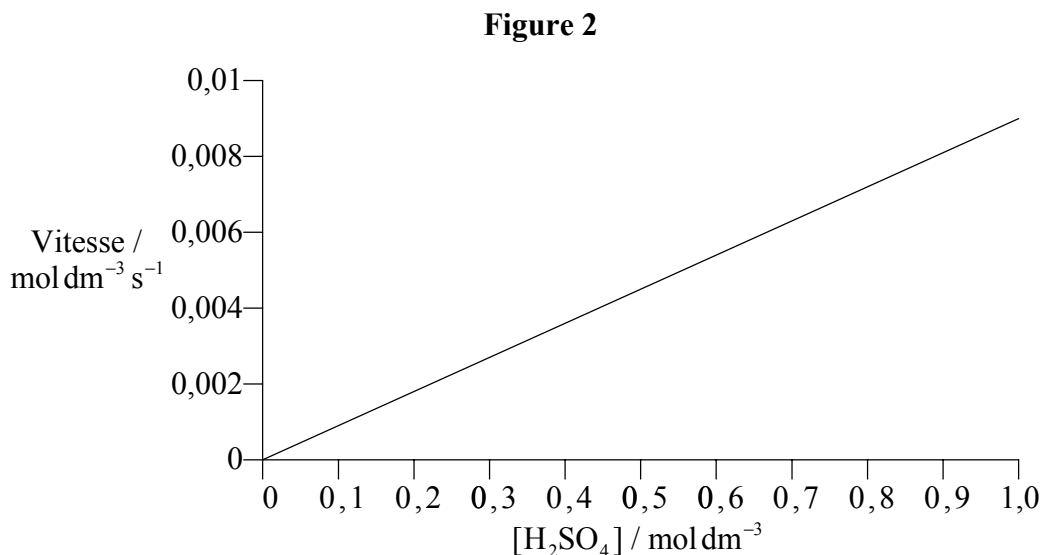


- (c) Dessinez le graphique de la Figure 1 et désignez la courbe par "A".
- (i) On répète l'expérience en utilisant la même masse de magnésium en ruban et le même volume de la solution d'acide de concentration **0,3 mol dm⁻³**. Sur le même dessin, représentez la courbe que vous vous attendriez à obtenir et désignez-la par B. Expliquez votre choix sur la base de considérations à l'échelle moléculaire. [3]
- (ii) On répète une nouvelle fois l'expérience en utilisant la même masse de magnésium en **poudre** et le même volume de la solution d'acide de concentration **0,6 mol dm⁻³**. Sur le même dessin, représentez la courbe que vous vous attendriez à obtenir et désignez-la par C. Expliquez votre choix sur la base de considérations à l'échelle moléculaire. [3]

(Suite de la question à la page suivante)

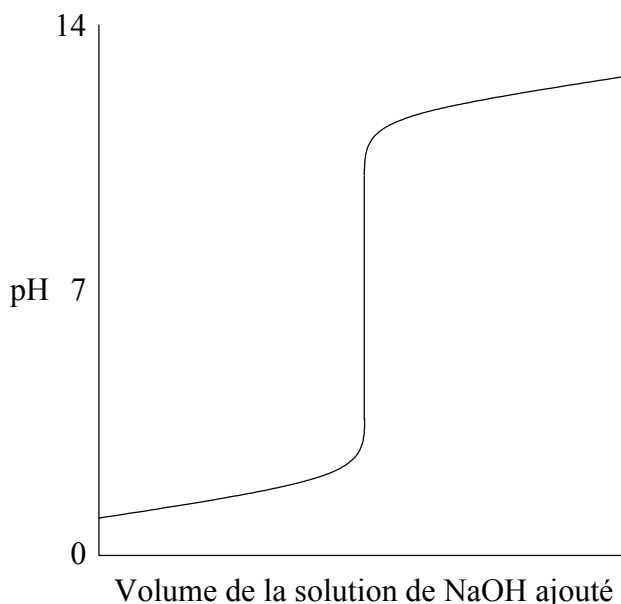
(Suite de la question 5)

- (d) À l'issue d'une série d'expériences réalisées avec du magnésium et des solutions d'acide sulfurique, on a tracé un graphique de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration de l'acide (Figure 2). Utilisez la Figure 2 pour en déduire l'ordre de la réaction par rapport à l'acide sulfurique. [2]



- (e) Dans les conditions de ces expériences, l'ordre de la réaction par rapport au magnésium vaut zéro. Calculez la valeur de la constante de vitesse (constante cinétique) et précisez-en les unités. Indiquez comment la valeur de la constante de vitesse varierait si l'expérience était répétée à une température plus élevée. [4]
- (f) Dessinez un diagramme d'enthalpie correspondant à une réaction exothermique. Indiquez sur le diagramme la variation d'enthalpie (ΔH), l'énergie d'activation (E_a) et l'énergie d'activation de la réaction lorsqu'elle est effectuée en présence d'un catalyseur (E_{cat}). [5]

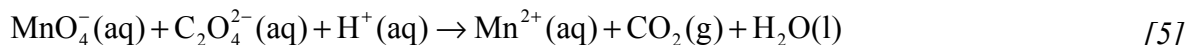
6. (a) Donnez la définition d'une base et d'un acide selon les théories de Brønsted-Lowry et de Lewis. Écrivez une équation qui traduit une réaction acide-base selon chacune de ces deux conceptions (les deux réactions envisagées doivent être différentes). Dans chaque réaction, identifiez clairement l'acide et la base. Précisez le type de liaison formé lors d'une réaction acide-base selon Lewis. [7]
- (b) Quelle est la différence entre un acide fort et un acide faible ? Donnez un exemple de chaque type. [2]
- (c) Expliquez qualitativement comment fonctionne un indicateur acide-base. [4]
- (d) Une solution d'hydroxyde de sodium est ajoutée à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le graphique du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium ajouté figure ci-dessous.



Représentez des graphiques analogues pour chacun des deux cas précisés ci-dessous. Ajoutez une légende claire et précisez, pour chaque cas, l'indicateur approprié :

- (i) l'addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à une solution aqueuse d'acide éthanóique. [3]
- (ii) l'addition d'une solution d'ammoniaque à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. [3]
- (e) Dans un bécher, on mélange 30 cm^3 d'une solution de CH_3COOH $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$ et 10 cm^3 d'une solution de NaOH $0,100 \text{ mol dm}^{-3}$.
- (i) À l'aide d'une équation, expliquez pourquoi la solution ainsi obtenue se comporte comme une solution tampon lorsqu'une petite quantité d'acide y est ajoutée. [2]
- (ii) Calculer le pH de cette solution tampon (K_a de $\text{CH}_3\text{COOH} = 1,74 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$). [4]

7. (a) Les équations Rédox peuvent être équilibrées (pondérées) en se basant sur les variations des nombres d'oxydation. Dans l'équation Rédox suivante, déterminez le nombre d'oxydation du manganèse et du carbone et utilisez ces valeurs pour équilibrer (pondérer) l'équation.

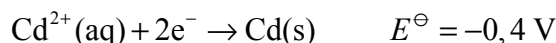
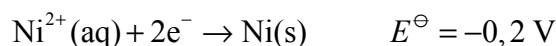


- (b) (i) Faites un schéma de la pile construite en reliant les deux demi-éléments standard suivants :

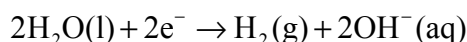


- (ii) Décrivez les éléments essentiels de l'électrode standard d'hydrogène. [3]

- (c) On donne :



- (i) Écrivez une équation pour la réaction se produisant dans **chaque** demi-élément de la pile ; identifiez l'espèce oxydée **et** l'agent oxydant. [4]
- (ii) Sur le schéma de la pile [voir (b) (i)], identifiez l'anode (**A**) et indiquez par une flèche le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur. [2]
- (iii) Calculez la force électromotrice (tension) de la pile et précisez le signe de ΔG . [2]
- (d) On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate d'argent. Quels sont les produits formés à chacune des électrodes ? [2]
- (e) L'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, réalisée dans une cellule d'électrolyse à membrane, produit de l'hydrogène et de l'hydroxyde de sodium en solution, selon l'équation :



- Un courant de 20 A circule pendant 5 heures dans la solution. Calculez le nombre de moles de OH^- produites et la masse d'hydroxyde de sodium formé. [4]

8. (a) Pour **chacune** des molécules suivantes, C_2H_2 , C_2Cl_4 et SF_4 , dessinez sa structure de Lewis (en symbolisant les électrons par des points). Sur la base de la théorie de la *Répulsion des Paires Électroniques de Valence* (théorie VSEPR), prévoyez la forme de la molécule et les valeurs des angles de liaison. [10]
- (b) Précisez le type d'hybridation dans C_2H_2 et dans C_2Cl_4 . [2]
- (c) Représentez **deux** structures de résonance pour **chacune** des espèces suivantes : l'ion éthanoate ($CH_3CO_2^-$) et la molécule de benzène. [4]
- (d) Faites un commentaire concernant :
- (i) la longueur de la liaison carbone-oxygène dans la molécule d'acide éthanoïque et dans l'ion éthanoate. [4]
- (ii) le fait que le benzène n'ait pas tendance à subir des réactions d'addition. [2]
- (iii) la force relative des acides suivants : l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,76$) et l'éthanol ($pK_a \approx 16$). [3]
-