



CHIMIE
NIVEAU SUPÉRIEUR
ÉPREUVE 2

Numéro du candidat

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

Mercredi 14 mai 2003 (après-midi)

2 heures 15 minutes

INSTRUCTIONS DESTINÉES AUX CANDIDATS

- Écrivez votre numéro de candidat dans la case 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. Rédigez vos réponses dans un livret de réponses. Inscrivez votre numéro de candidat sur chaque livret de réponses que vous avez utilisé 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 livrets utilisés 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. Le tableau suivant est extrait du *Recueil de données de chimie*.

Tableau 1 Rayons (atomiques) covalents / 10^{-12} m

				N	O	F
				70	66	58
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
186	160	143	117	110	104	99

Tableau 2 Rayons ioniques / 10^{-12} m

				N^{3-}	O^{2-}	F^{-}
				171	146	133
Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{3-}	S^{2-}	Cl^{-}
98	65	45	42	212	190	181

(a) Expliquez pourquoi

(i) l'ion magnésium est beaucoup plus petit que l'atome de magnésium. [2]

.....

.....

.....

.....

(ii) on observe une forte augmentation du rayon ionique entre le silicium et le phosphore. [2]

.....

.....

.....

.....

(iii) le rayon ionique de Na^{+} est inférieur à celui de F^{-} . [2]

.....

.....

.....

.....

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 1)

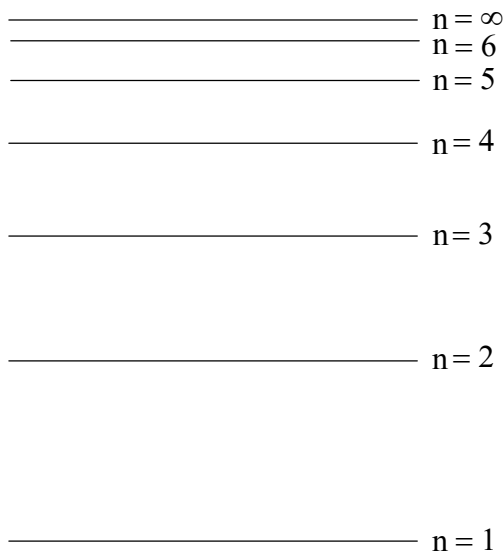
- (b) Dans les tableaux de la page précédente, identifiez les **deux** éléments qui, en se combinant, formeront le composé le plus ionique. Justifiez votre réponse. [2]

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

- (c) Un métal du Tableau 1 forme un oxyde qui réagit avec les acides et aussi avec les bases. Donnez la formule de l'oxyde et précisez le type d'oxyde dont il s'agit. [2]

.....
.....

2. (a) Le schéma ci-dessous (échelle non respectée) représente quelques-uns des niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène.



- (i) Sur le schéma, représentez par une flèche la transition électronique correspondant à l'ionisation de l'hydrogène. Identifiez cette flèche en la désignant par A. [2]
- (ii) Sur le même schéma, représentez par une flèche la transition d'énergie minimale du spectre d'émission dans le domaine du visible. Identifiez cette flèche en la désignant par B. [2]

- (b) Le tritium, ${}^3_1\text{T}$, est un isotope de l'hydrogène.

- (i) Indiquez le nombre et le type de particules subatomiques de l'atome de tritium, en précisant la localisation de chaque type. [2]

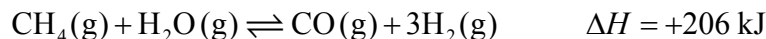
.....

- (ii) Écrivez les équations pondérées (équilibrées) des réactions de formation des composés ci-dessous, à partir de T_2 ou de T_2O . [4]

NT_3 :

NaOT :

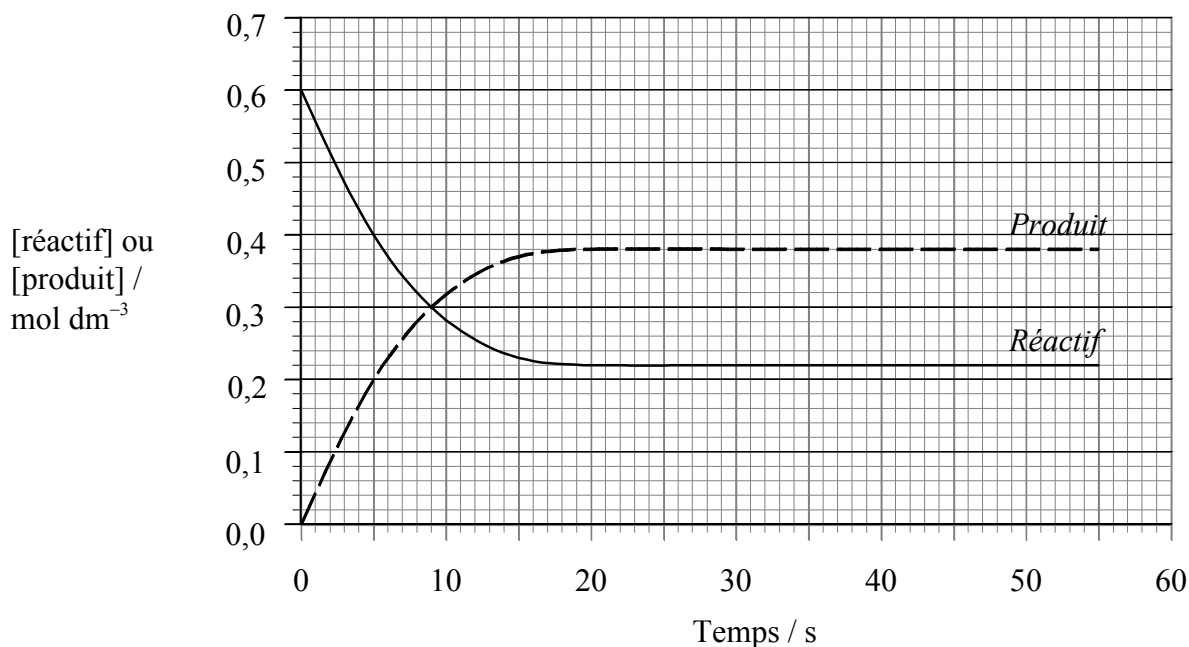
3. (a) Un mélange gazeux industriel est produit par reformage catalytique du méthane par la vapeur d'eau.



En entourant la (les) lettre(s) appropriée(s) ci-dessous, identifiez la (les) modification(s) qui aurai(en)t pour effet de déplacer l'équilibre de la réaction vers la droite.

- | | | | | |
|---|--------------------------|---|--|-----|
| A | augmenter la température | B | diminuer la température | |
| C | augmenter la pression | D | ajouter un catalyseur | |
| E | diminuer la pression | F | augmenter la concentration de H ₂ | [2] |

- (b) Le graphique ci-dessous représente la variation de concentration d'un réactif et d'un produit au cours d'une réaction.



- (i) Calculez la vitesse moyenne de la réaction pendant les 15 premières secondes. Spécifiez les unités. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

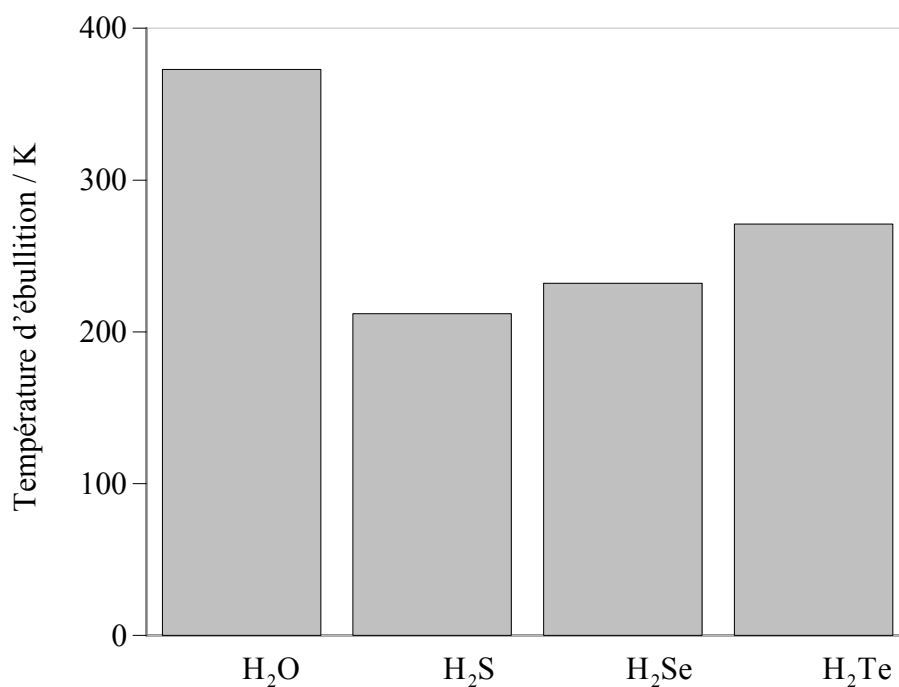
.....

- (ii) Après 19 s, les concentrations du réactif et du produit ne varient plus. Quelle indication cette information fournit-elle à propos de la réaction ? [1]

.....

.....

4. L'histogramme ci-dessous présente les températures d'ébullition des composés hydrogénés des éléments du groupe 6.



- (a) Expliquez la tendance observée dans l'évolution des températures d'ébullition de H₂S à H₂Te. [2]

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

- (b) Expliquez pourquoi la température d'ébullition de l'eau est supérieure à la valeur attendue d'après la tendance observée dans le groupe. [2]

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

5. (a) Les halogénoalcane donnent lieu à des réactions de substitution nucléophile. La vitesse et le mécanisme de ces réactions dépendent du caractère primaire, secondaire ou tertiaire de l'halogénoalcane. Expliquez le terme *substitution nucléophile*. [2]

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

- (b) La formule C_4H_9Br correspond à plus d'un composé. En utilisant cette formule, représentez la structure (en représentant toutes les liaisons entre les atomes de carbone) d'un halogénoalcane qui est

(i) primaire. [1]

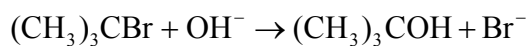
(ii) secondaire. [1]

(iii) tertiaire. [1]

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 5)

(c) Soit l'équation stœchiométrique d'une réaction de substitution nucléophile



Cette réaction procède selon un mécanisme comportant deux étapes.

(i) Écrivez l'équation de chacune de ces étapes. [2]

(ii) Définissez les termes suivants : [2]

Molécularité

.....
.....

Étape déterminante de la vitesse

.....
.....

(iii) Identifiez l'étape déterminante de la vitesse dans le mécanisme envisagé en (i) ci-dessus. [1]

.....

SECTION B

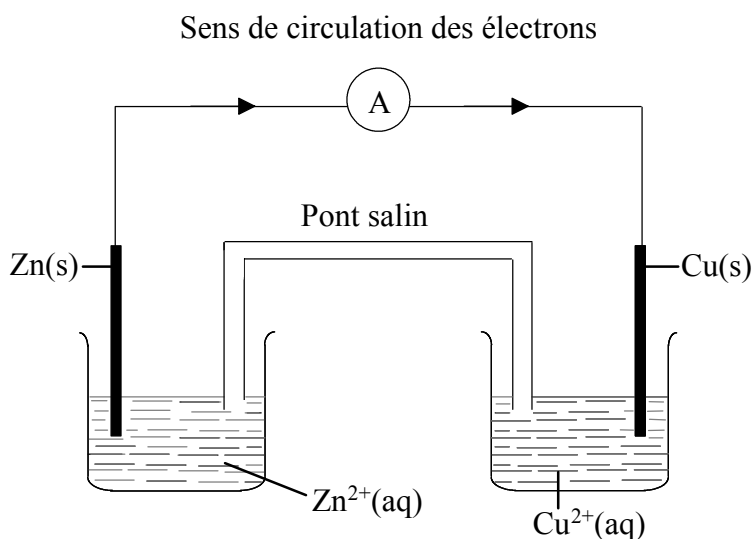
Répondez à **deux** questions. Rédigez vos réponses dans les livrets de réponses fournis. Inscrivez votre numéro de candidat sur chaque livret de réponse que vous avez utilisé et joignez-les à cette épreuve écrite et à votre page de couverture en utilisant l'attache fournie.

6. (a) (i) Représentez graphiquement la distribution des énergies dans un échantillon de molécules de gaz. Légendez les axes et identifiez la courbe tracée en la désignant par T_1 . En gardant les mêmes axes, tracez une seconde courbe qui représente la distribution des énergies à une température plus élevée. Désignez cette courbe par T_2 . [3]
- (ii) En vous référant à votre graphique, décrivez et expliquez l'évolution de la vitesse d'une réaction lorsqu'on augmente la température. [2]
- (b) (i) Décrivez et expliquez l'effet d'un catalyseur sur la vitesse de réaction. [3]
- (ii) Faites la distinction entre les termes catalyseur *hétérogène* et catalyseur *homogène*. [2]
- (iii) Pour **chaque type** de catalyseur, donnez un exemple et écrivez l'équation d'une réaction qu'il catalyse. [4]
- (c) Les données ci-dessous se rapportent à une réaction entre X et Y.

Expérience	Concentration initiale / mol dm ⁻³		Vitesse initiale de réaction / mol dm ⁻³ s ⁻¹
	X	Y	
1	0,25	0,25	$1,0 \times 10^{-2}$
2	0,50	0,25	$4,0 \times 10^{-2}$
3	0,50	0,50	$8,0 \times 10^{-2}$

- (i) Définissez le terme *ordre de réaction*. [1]
- (ii) Déduisez l'ordre de la réaction par rapport à X et par rapport à Y. Expliquez votre raisonnement. [4]
- (iii) Écrivez la loi de vitesse pour la réaction et calculez la constante cinétique en spécifiant ses unités. [4]
- (iv) Calculez la vitesse initiale de la réaction lorsque les concentrations initiales de X et Y valent respectivement $0,40 \text{ mol dm}^{-3}$ et $0,60 \text{ mol dm}^{-3}$. [2]

7.

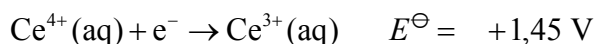
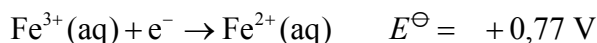
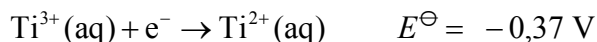


- (a) Le montage schématisé ci-dessus peut servir à la réalisation d'une réaction redox.
- (i) Précisez la fonction du pont salin. [1]
 - (ii) Écrivez la demi-équation de la réaction d'oxydation. [1]
 - (iii) Les réactions considérées se produisent dans les *conditions standard*. Précisez ce que sont les conditions standard pour la pile électrochimique décrite ci-dessus. [2]
 - (iv) En utilisant le *Recueil de données de chimie*, calculez la force électromotrice de cette pile. [2]
 - (v) Décrivez et expliquez l'évolution de la concentration en ions cuivre(II) lorsque la pile débite un courant électrique. [2]
 - (vi) Décrivez **deux** faits qui pourraient être observés si la lamelle de zinc était placée dans une solution d'ions cuivre(II). [2]

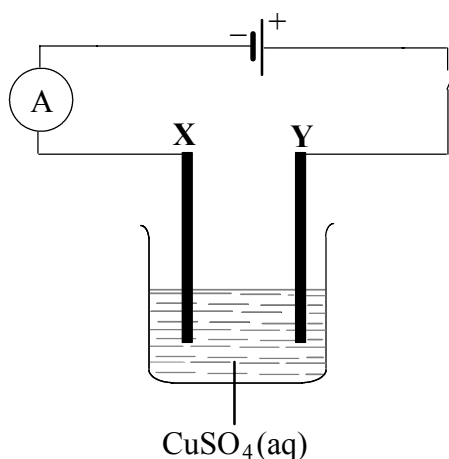
(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 7)

- (b) Les potentiels standard d'électrode de trois couples utilisés comme électrodes sont fournis ci-dessous.



- (i) En utilisant les données ci-dessus, déterminez l'espèce qui constitue le meilleur agent réducteur. Justifiez votre choix en termes de comportement électronique. [2]
- (ii) Écrivez une équation traduisant la réaction qui produit la force électromotrice la plus élevée. Spécifiez l'état physique des réactifs et des produits. [2]
- (iii) Précisez et expliquez le signe de ΔG^{\ominus} pour la réaction (b) (ii). [2]
- (c) (i) Donnez le nom d'une solution qui produirait **exclusivement** de l'hydrogène et de l'oxygène lors de son électrolyse en présence d'électrodes en platine. [1]
- (ii) Schématisez un montage qui permettrait de recueillir séparément les deux gaz obtenus au cours de la réaction (c) (i). Annotez votre schéma de manière à indiquer la polarité de chaque électrode, ainsi que les noms et les volumes relatifs de chacun des gaz. [3]
- (d)



Deux lamelles de cuivre, **X** et **Y**, sont introduites dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre(II) soumise à une électrolyse pendant un certain laps de temps. Au terme de cette électrolyse, on a séché la lamelle **X** et on l'a pesée.

- (i) Décrivez et expliquez comment a varié la masse de **X**. [3]
- (ii) Décrivez **deux** moyens d'accroître la variation de masse de **X**. [2]

8. (a) Définissez le terme *pH*. [1]

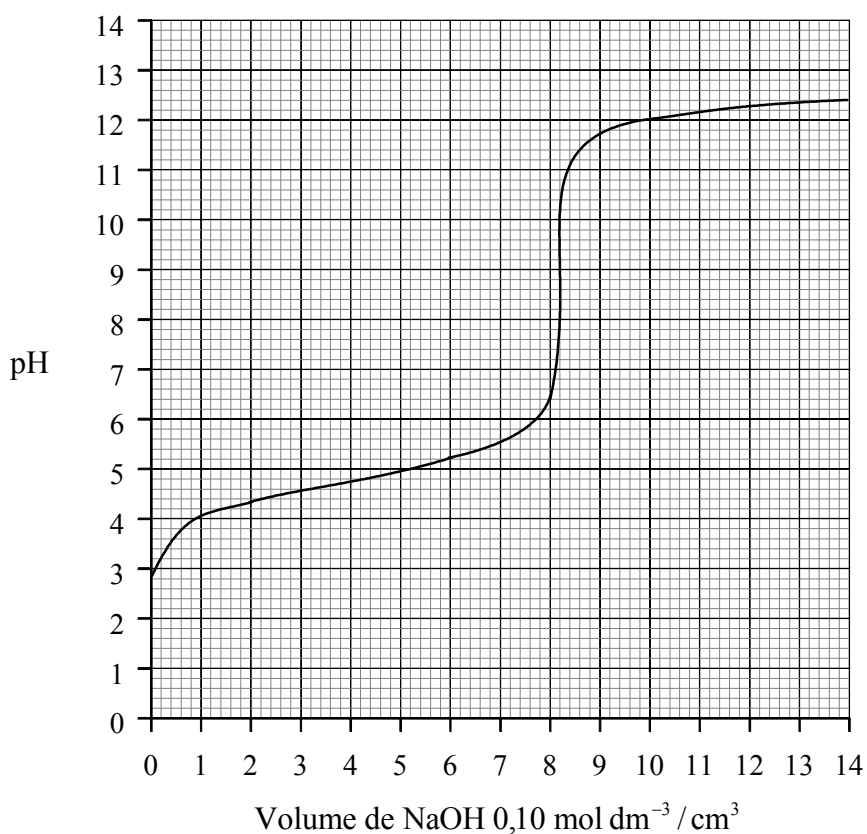
(b) Prévoyez si chacune des solutions suivantes est acide, basique ou neutre. Dans chaque cas, expliquez votre raisonnement.

(i) $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

(ii) $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

(iii) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ [6]

(c) Le graphique suivant représente la variation du pH lors du titrage de 10 cm^3 d'une solution d'un acide faible (HA) par $\text{NaOH } 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$.



(i) Précisez le pH au point d'équivalence et expliquez pourquoi il varie rapidement dans cette zone. [2]

(ii) Calculez la concentration initiale de l'acide (HA). [3]

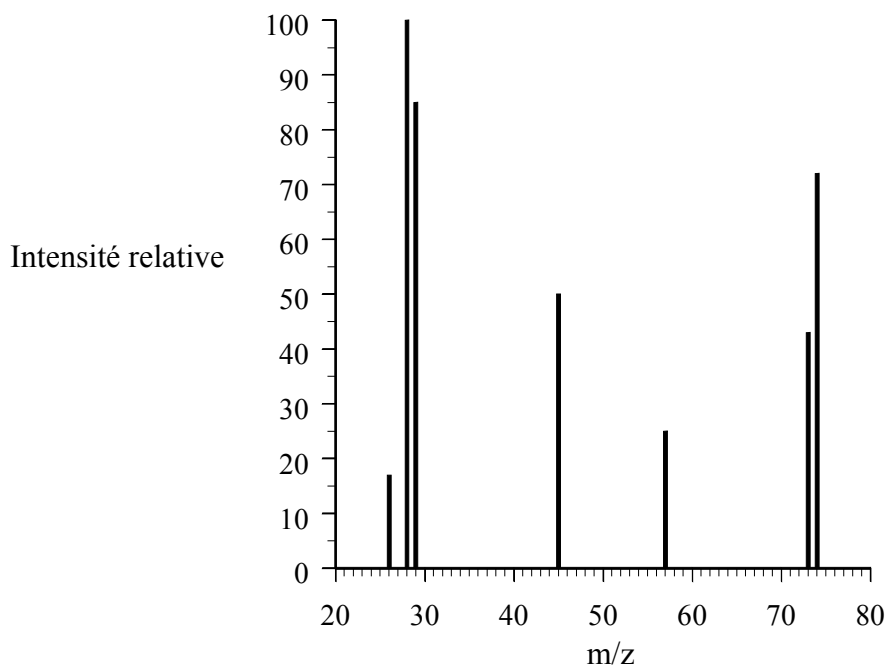
(iii) Calculez $[\text{H}^+]$ de l'acide avant toute addition d'hydroxyde de sodium. Utilisez cette valeur pour déterminer la valeur du K_a et celle du $\text{p}K_a$ de cet acide. [5]

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 8)

- (d) On peut préparer une solution tampon en dissolvant 0,25 g d'éthanoate de sodium dans 200 cm³ d'une solution d'acide éthanoïque 0,10 mol dm⁻³. On suppose que la variation de volume est négligeable.
- (i) Définissez le terme *solution tampon*. [2]
- (ii) Calculez la concentration de l'éthanoate de sodium, en mol dm⁻³. [3]
- (iii) Calculez le pH de cette solution tampon en utilisant les informations de la Table 16 du *Recueil de données de chimie*. [3]

9. Un liquide **A**, d'odeur agréable, a été soumis à une hydrolyse acide pour fournir deux composés organiques, **B** et **C**. Le produit **B** est un acide carboxylique facilement soluble dans l'eau. Le spectre de masse de **B** est représenté ci-dessous.



- (a) (i) Identifiez la M_r de **B**. [1]
- (ii) Suggérez la nature des fragments ionisés responsables des pics observés pour les valeurs de m/z valant 29, 45 et 57. [3]
- (iii) En utilisant les informations de (ii), déduisez la formule de structure de **B**. [1]
- (b) Le produit **C** est également soluble dans l'eau et son analyse élémentaire a révélé qu'il contenait
60,0 % de C; 13,3 % de H et 26,7 % de O (pourcentages en masse).
La M_r de **C** vaut 60.
- (i) Déterminez la formule empirique et la formule moléculaire du composé **C**. [3]
- (ii) Représentez **trois** formules de structure possibles pour les isomères répondant à cette formule moléculaire. [3]
- (iii) Expliquez pourquoi **deux** des isomères de (ii) présenteront une large bande d'absorption dans leur spectre infrarouge, alors que le troisième isomère ne présentera pas cette caractéristique. [1]
- (iv) Expliquez pourquoi les deux isomères présentant une large bande d'absorption dans leur spectre infrarouge pourraient être identifiés grâce à leur spectre RMN ^1H . [2]
- (c) Le composé **C** a été oxydé en un composé **D** par chauffage à reflux en présence d'une solution acidifiée de dichromate(VI) de sodium. **D** n'avait pas de caractère acide, mais contenait le **même** nombre d'atomes de carbone que **C**. Déduisez-en les formules de structure de **C** et de **D** et nommez chacun de ces deux composés. [4]

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 9)

- (d) Déduisez la formule de structure de **A**. [1]
- (e) Un alcool **E** ne réagit pas avec une solution acidifiée de dichromate(VI) de potassium, mais il forme un alcène, **F**, répondant à la formule moléculaire C_4H_8 , lorsqu'il est chauffé en présence d'acide sulfurique concentré.
- (i) Déduisez les structures de **E** et de **F**. Nommez ces composés. [4]
- (ii) Écrivez une équation qui traduise la conversion de **E** en **F** et précisez le type de réaction dont il s'agit. [2]
-