



CHIMIE
NIVEAU SUPÉRIEUR
ÉPREUVE 2

Mercredi 4 mai 2005 (après-midi)

2 heures 15 minutes

Numéro de session du candidat

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

INSTRUCTIONS DESTINÉES AUX CANDIDATS

- Écrivez votre numéro de session 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 sur des feuilles de réponses. Écrivez votre numéro de session sur chaque feuille de réponses que vous avez utilisée 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 feuilles utilisées 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. La variation standard d'enthalpie accompagnant la combustion du phénol, $C_6H_5OH(s)$, vaut $-3050 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 298 K.

(a) Écrire l'équation de la combustion complète du phénol. [1]

.....
.....

(b) Les variations standard d'enthalpie de formation du dioxyde de carbone, $CO_2(g)$, et de l'eau, $H_2O(l)$, valent respectivement -394 kJ mol^{-1} et -286 kJ mol^{-1} .
Calculer la variation standard d'enthalpie de formation du phénol, $C_6H_5OH(s)$. [3]

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

(c) La variation standard d'entropie de formation, ΔS^\ominus , du phénol, $C_6H_5OH(s)$, vaut $-385 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ à 298 K. Calculer la variation standard d'énergie libre de formation, ΔG^\ominus , du phénol à 298 K. [3]

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

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 1)

- (d) Déterminer si la réaction est spontanée à 298 K. Justifier la réponse. [2]

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

- (e) Prédire l'effet, s'il y en a un, d'une élévation de la température sur la spontanéité de cette réaction. [2]

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

2. La composition massique centésimale d'un hydrocarbure est C = 85,6 % et H = 14,4 %.

(a) Déterminer la formule brute (formule empirique) de l'hydrocarbure. [2]

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

(b) 1,00 g de cet hydrocarbure, à la température de 273 K et sous une pression de $1,01 \times 10^5$ Pa (1,00 atm) occupe un volume de 0,399 dm³.

(i) Calculer la masse molaire de l'hydrocarbure. [2]

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

(ii) En déduire la formule moléculaire de l'hydrocarbure. [1]

(c) Expliquer pourquoi la combustion **incomplète** des hydrocarbures est dangereuse pour les êtres humains. [2]

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

3. Lorsqu'une faible quantité d'un gaz à odeur forte, comme l'ammoniac, est libérée dans l'air, le gaz peut être détecté à plusieurs mètres de distance dans un temps très court.

(a) En utilisant la théorie cinétique moléculaire, expliquer pourquoi ce phénomène se produit. [2]

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

(b) Indiquer, en l'expliquant, de quelle manière varie le temps de détection du gaz lorsque la température augmente. [2]

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

4. La réaction suivante



est du premier ordre par rapport à N_2O_5 .

(a) Écrire l'expression de la loi de vitesse pour cette réaction. [1]

.....

(b) Expliquer la signification du terme *demi-vie* pour cette réaction. [1]

.....
.....

(c) Indiquer ce qui caractérise la demi-vie dans le cas d'une réaction du premier ordre. [1]

.....
.....

(d) À une température donnée, la constante cinétique de la réaction écrite ci-dessus vaut $5,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Calculer le temps nécessaire pour que la concentration de N_2O_5 passe de $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ à $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$. [3]

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

SECTION B

Répondez à **deux** questions de cette section. Rédigez vos réponses dans les feuilles de réponses fournies. Écrivez votre numéro de session sur chaque feuille de réponses que vous avez utilisée et joignez-les à cette épreuve écrite et à votre page de couverture en utilisant l'attache fournie.

6. Une expérience a été réalisée pour déterminer la concentration d'une solution aqueuse d'ammoniac par titrage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique de concentration $0,150 \text{ mol dm}^{-3}$. Le résultat de ce titrage indique que la neutralisation de $25,0 \text{ cm}^3$ de la solution d'ammoniac nécessite $20,1 \text{ cm}^3$ de la solution d'acide sulfurique.
- (a) Écrire l'équation de la réaction et calculer la concentration, en mol dm^{-3} , de la solution d'ammoniac. [4]
- (b) Plusieurs indicateurs acide-base sont répertoriés dans la Table 17 du *Recueil de Données*. Parmi les indicateurs proposés ci-après, indiquer, en expliquant le choix, celui qu'il conviendrait d'utiliser lors de cette expérience : le vert de bromocrésol, le rouge de phénol ou la phénolphtaléine. [3]
- (c) Déterminer le pOH d'une solution dont la concentration en ammoniac est $0,121 \text{ mol. dm}^{-3}$. (Le pK_b de l'ammoniac vaut 9,25). [4]
- (d) (i) Que signifie l'expression *solution tampon*. Décrire en termes généraux la composition d'une solution tampon acide. [3]
- (ii) Calculer le pH d'un mélange constitué de 50 cm^3 d'une solution d'ammoniac de concentration $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ et de 50 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$. [4]
- (e) En choisissant des exemples appropriés parmi les espèces suivantes,
- $$\text{NH}_3, \text{O}^{2-}, \text{Cu}^{2+}, \text{OH}^-, \text{NH}_2^-, \text{H}_2\text{O}$$
- expliquer, en écrivant une équation pour chaque cas, la signification des expressions ci-dessous.
- (i) acide de Brønsted-Lowry [2]
- (ii) acide de Lewis [2]
- (iii) paire acide-base conjuguée (Identifier les deux paires acide-base.) [3]

7. (a) Les lettres **W**, **X**, **Y** et **Z** représentent quatre éléments consécutifs du tableau périodique. Le nombre d'électrons occupant les niveaux d'énergie les plus élevés est le suivant :

W: 3, **X**: 4, **Y**: 5, **Z**: 6

Écrire la formule

- (i) d'un composé ionique formé à partir de **W** et de **Y**, en précisant les charges. [2]
- (ii) d'un composé covalent contenant **X** et **Z**. [1]
- (b) Décrire brièvement les principes de la théorie de la répulsion des paires d'électrons de la couche de valence (VSEPR). [3]
- (c) Pour les composés suivants
- PCl_3 , PCl_5 , POCl_3
- (i) Dessiner une structure de Lewis de chacune des molécules en phase gazeuse. (Montrer toutes les paires électroniques non-liantes.) [3]
- (ii) Indiquer la forme (géométrie) de chaque molécule et prédire les angles de liaison. [6]
- (iii) Déduire le caractère polaire ou non de chaque molécule en donnant une raison pour justifier le choix. [3]
- (d) (i) Expliquer la signification du terme *hybridation*. [1]
- (ii) Discuter les liaisons dans la molécule CH_3CHCH_2 en faisant référence à
- la formation de liaisons σ et de liaisons π ;
 - la longueur et la force des liaisons carbone-carbone ;
 - les types d'hybridation que présentent les atomes de carbone. [6]

8. (a) Pour les éléments de la 3^{ème} période (de Na à Ar), indiquer et expliquer
- (i) la tendance générale d'évolution de l'énergie d'ionisation [2]
 - (ii) toute exception à cette tendance générale. [4]
- (b) Expliquer les caractéristiques suivantes des températures de fusion des éléments de la 3^{ème} période, en faisant référence aux liaisons et à la structure, et en utilisant les informations de la Table 6 du *Recueil de Données*.
- (i) la différence entre les valeurs de température de fusion du sodium et du magnésium [3]
 - (ii) la valeur élevée de la température de fusion du silicium [2]
 - (iii) la différence entre les valeurs de température de fusion du chlore et de l'argon [2]
- (c) En faisant référence à la structure et aux liaisons présentes dans les composés NaCl et SiCl₄
- (i) décrire et expliquer les différences de conductivité à l'état liquide ; [3]
 - (ii) prédire une valeur approximative du pH de la solution obtenue en ajoutant séparément chacun de ces composés à de l'eau. [4]
- (d) Deux caractéristiques des éléments du bloc d (éléments de transition) sont qu'ils présentent des états d'oxydation variables et qu'ils forment des composés colorés.
- (i) Indiquer **deux** états d'oxydation possibles du fer et les expliquer en termes de répartition des électrons. [2]
 - (ii) Expliquer pourquoi beaucoup de composés des éléments du bloc d (éléments de transition) sont colorés. [3]

9. Certains composés organiques peuvent subir une déshydratation.
- (a) Préciser la signification du terme *déshydratation* et donner un exemple d'agent déshydratant. [2]
- (b) Deux des isomères répondant à la formule moléculaire C_3H_8O peuvent être déshydratés pour former un composé dont la formule moléculaire est C_3H_6 . Donner les formules de structure et les noms de ces trois composés. [5]
- (c) (i) Indiquer le nombre de pics et le rapport de leurs aires dans les spectres RMN 1H de C_3H_6 et de l'un des isomères de C_3H_8O . [4]
- (ii) À l'aide de la Table 18 du *Recueil de Données*, identifier une forte absorption dans le spectre infrarouge de C_3H_8O , laquelle n'est pas présente dans le spectre infrarouge de C_3H_6 , et identifier une forte absorption dans le spectre de C_3H_6 , elle-même absente dans celui de C_3H_8O . Dans chaque cas, préciser le domaine d'absorption et la liaison qui en est responsable. [2]
- (d) (i) Le composé C_3H_6 peut réagir avec le brome. Écrire l'équation de cette réaction et nommer le produit obtenu. Mentionner une modification visible se produisant au cours de cette réaction. [3]
- (ii) Donner la formule de structure développée du produit formé en (d) (i) et identifier par un astérisque (*) un atome de carbone chiral. Mentionner la propriété particulière qu'un atome de carbone chiral confère à une molécule. [2]
- (e) Nommer le type de réaction de polymérisation que subit C_3H_6 et dessiner la structure d'une portion de la chaîne de polymère formée à partir de trois molécules de monomère. [2]
- (f) L'un des isomères répondant à la formule C_3H_8O peut être oxydé pour former deux produits organiques différents, selon les conditions dans laquelle est opérée la réaction. Identifier un agent oxydant approprié. Représenter la structure des deux produits et spécifier les conditions dans lesquelles se forme chacun d'eux. [5]
-