

I. Équilibres et teneurs des solutions

15P

1. <u>Le calcul d'une constante d'équilibre K</u>_c

(8P)

Le monoxyde d'azote, un gaz incolore et inodore, réagit avec le chlore gazeux pour former du chlorure de nitrosyle (NOCl).

Numéro du candidat :

$$2 \text{ NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ NOCl}_{(g)}$$

Dans un récipient, du monoxyde d'azote et du chlore gazeux sont mélangés à 700 K, la concentration initiale de chacun des réactifs est de $0.1 \, \frac{\rm mol}{L}$. À l'équilibre, la concentration de chlorure de nitrosyle est de $0.052 \, \frac{\rm mol}{L}$.

- a) Calculez la constante d'équilibre K_c pour cette réaction. (3)
- b) Décrivez et justifiez l'influence d'une diminution de la pression sur le rendement du chlorure de nitrosyle. (2)
- c) À 500 K, la constante d'équilibre K_c pour la même réaction a une valeur de $2092 \, \frac{L}{mol}$. Indiquez si la réaction est exothermique ou endothermique et justifiez votre réponse. (3)

2. <u>Calcul des concentrations d'équilibre</u>

(7P)

Le chlorure d'iode (ICl) rouge rubis a été découvert en 1814 par Humphry Davy et Antoine de Lavoisier. Il peut être produit à partir des éléments dans une réaction exothermique en équilibre.

$$I_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2 ICl_{(g)} \qquad |\Delta H| < 0$$

Dans un récipient de 2 litres, se trouvent 50,8 g d'iode et 14,2 g de chlore. La constante d'équilibre K_c de la réaction a une valeur de 9,09.

- a) Calculez les concentrations de toutes les substances à l'équilibre. (4)
- b) Comment faut-il modifier la température pour obtenir la plus grande quantité possible de chlorure d'iode ? Justifiez votre réponse. (2)
- c) Calculez la constante d'équilibre pour la décomposition du chlorure d'iode en éléments (réaction inverse). (1)

II. Réactions acide-base et indications de la teneur des solutions 22P

3. Le pH d'une solution de blanchiment

(7P)

Le sulfite de sodium (Na_2SO_3) , un additif alimentaire, sert à la conservation et est également censé empêcher la modification de la couleur des aliments. Il peut également être utilisé pour blanchir les textiles et est présent dans les effaceurs d'encre.

- a) On trouve dans le commerce une solution de sulfite de sodium dont le rapport massique vaut w=17 %. Sa masse volumique est indiquée par $\varrho=1,1652\,\frac{g}{mL}$. Calculez la concentration massique ainsi que la concentration molaire de cette solution. (2,5)
- b) Formulez l'équation de dissolution du sulfite de sodium et déterminez le caractère de la solution à l'aide de la ou des équations de protolyse correspondantes. (2,5)
- c) Un laborantin dilue 20 mL de la solution de sulfite de sodium à 100 mL. Calculez le pH de cette solution diluée. (2)

4. Titrage acide-base

(6P)

Dans le laboratoire se trouve un récipient rempli d'une solution d'acide propanoïque (C_2H_5COOH) de concentration inconnue. On prélève 20 mL de la solution acide et on la titre avec de la soude caustique de concentration molaire $c=0,1\,\frac{\mathrm{mol}}{L}$. La courbe de titrage correspondante se trouve à la page suivante.

- a) Déterminez graphiquement le point d'équivalence et calculez la concentration initiale de l'acide. (2)
- b) Déterminez la valeur pK_A de l'acide propanoïque et justifiez cette valeur à l'aide de l'équation de Henderson-Hasselbalch. (2)
- c) Le laborantin a oublié de noter le pH de l'acide avant le titrage. Calculez cette valeur. (1)
- d) Donnez un indicateur qui convient pour déterminer le point d'équivalence de ce titrage et justifiez votre réponse. (1)

5. Modification des valeurs de pH

(9P)

Dans le cadre des travaux pratiques du cours de biologie, on prépare une solution qui contient, dans un volume de 400 mL, 2,4 g de dihydrogénophosphate de sodium et 4,26 g d'hydrogénophosphate de sodium.

- a) Formulez les équations de dissolution de ces deux sels. (1)
- b) Déterminez le caractère de cette solution et expliquez ses propriétés lorsqu'on y ajoute des ions hydroxyde ou oxonium. (2)
- c) Calculez le pH de cette solution. (2)
- d) On ajoute à cette solution 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire c(HCl) = 0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Dressez l'équation de réaction correspondante et calculez la variation du pH. (3)
- e) Comment le pH change-t-il lorsqu'on ajoute 100 mL d'eau distillée à la solution au lieu d'acide chlorhydrique ? Justifiez votre réponse. (1)

III. Chimie organique

23P

6. Bromation du 2,2-diméthylpropane

(6P)

Sous l'effet de la lumière, un bromoalcane monosubstitué est produit à partir du brome et du 2,2-diméthylpropane.

- a) Nommez le mécanisme réactionnel et formulez-le en détail à l'aide de formules de constitution semi-développées. Nommez également tous les produits. (5)
- b) Comment peut-on démontrer expérimentalement qu'un halogénoalcane s'est effectivement formé? Décrivez et nommez cette méthode en détail. (1)

7. <u>Réaction d'un alcène avec le chlorure d'hydrogène</u>

(7P)

Lors de l'addition électrophile du chlorure d'hydrogène sur l'hex-1-ène, deux produits sont possibles.

- a) Formulez l'équation de réaction correspondante en utilisant des formules squelettiques et nommez les produits selon la classification IUPAC. (2)
- b) Lequel des deux produits est formé en plus grande proportion ? Formulez la règle qui permet de déterminer lequel des deux produits est formé en plus grande proportion.
 (2)
- c) La même réaction est effectuée avec le 2-bromohex-1-ène et le 2-méthylhex-1-ène. Lequel des deux composés réagit le plus rapidement ? Indiquez les formules semi-développées des deux alcènes et justifiez votre réponse. (3)

8. Propriétés des alcools

(10P)

Le pentan-1-ol est un liquide incolore dont la température d'ébullition est de 138°C. Un isomère du pentan-1-ol, qui possède une chaîne carbonée ramifiée, subit une réaction d'oxydoréduction avec l'oxyde de cuivre (II). Le test du miroir d'argent (test de Tollens) effectué ensuite est cependant négatif.

- a) Donnez la formule de constitution squelettique de cet isomère du pentan-1-ol et nommez-le. (1)
- b) Pour la réaction de l'isomère avec l'oxyde de cuivre (II), dressez l'équation de la réaction à l'aide des formules de constitution semi-développées et indiquez les nombres d'oxydation qui changent. Nommez le produit organique et identifiez l'oxydation et la réduction. (3)
- c) Les composés suivants sont donnés : pentan-1-ol, pentanal, acide butanoïque et 2,3-diméthylbutane.
 - Indiquez les formules de constitution squelettiques des composés et classez-les par ordre croissant de température d'ébullition. Justifiez à l'aide des forces intermoléculaires. (4,5)
- d) À partir de deux composés de la question c), il est possible de préparer un composé à l'odeur fruitée d'abricot. Formulez l'équation de réaction correspondante à l'aide de formules de constitution semi-développées et nommez le produit organique. (1,5)

рК _А	acide		base correspondante					
Protolyse complète	acide perchlorique	HClO₄	ClO ₄ -	ion perchlorate	—			
	acide hydriodique	HI	[-	ion iodure	ucu			
	acide bromhydrique	HBr	Br	ion bromure	ine			
con	acide chlorhydrique	HCl	Cl-	ion chlorure	orot			
nplè	acide sulfurique	H ₂ SO ₄	HSO ₄ -	ion hydrogénosulfate	Aucune protolyse			
te	acide nitrique	HNO ₃	NO ₃ -	ion nitrate	T ro			
	ion oxonium	H ₃ O ⁺	H ₂ O	eau				
1,92	ion hydrogénosulfate	HSO ₄ -	SO ₄ ²⁻	ion sulfate	12,08			
2,13	acide phosphorique	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ -	ion dihydrogénophosphate	11,87			
2,22	ion hexaqua-fer(III)	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	ion pentaqua-hydroxo-fer(III)	11,78			
3,14	acide fluorhydrique	HF	F-	ion fluorure	10,86			
3,35	acide nitreux	HNO ₂	NO ₂ -	ion nitrite	10,65			
3,75	acide formique (acide méthanoïque)	нсоон	HCOO-	Ion formiate (méthanoate)	10,25			
4,75	acide acétique (acide éthanoïque)	CH₃COOH	CH ₃ COO-	ion acétate (éthanoate)	9,25			
4,85	ion hexaqua-aluminium	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Al(OH)(H ₂ O) ₅] ²⁺	ion pentaqua-hydroxo-aluminium	9,15			
6,52	acide carbonique	H ₂ CO ₃	HCO ₃ -	ion hydrogénocarbonate	7,48			
6,92	acide sulfhydrique	H ₂ S	HS ⁻	ion hydrogénosulfure	7,08			
7,00	ion hydrogénosulfite	HSO ₃ -	SO ₃ ²⁻	ion sulfite	7,00			
7,20	ion dihydrogénophosphate	H ₂ PO ₄ -	HPO ₄ ²⁻	ion hydrogénophosphate	6,80			
9,25	ion ammonium	NH ₄ ⁺	NH_3	ammoniaque	4,75			
9,40	acide cyanhydrique	HCN	CN ⁻	ion cyanure	4,60			
9,60	ion hexaqua-zinc(II)	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	$[Zn(OH)(H_2O)_5]^+$	ion pentaqua-hydroxo-zinc(II)				
10,40	ion hydrogénocarbonate	HCO ₃ -	CO ₃ ²⁻	ion carbonate	3,60			
12,36	ion hydrogénophosphate	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	ion phosphate	1,64			
13,00	ion hydrogénosulfure	HS⁻	S ²⁻	ion sulfure	1,00			
	eau	H ₂ O	OH-	ion hydroxyde				
Aucune protolyse	éthanol	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ O ⁻	ion éthanolate				
	méthanol	CH₃OH	CH ₃ O ⁻	ion méthanolate	Pro			
	ammoniaque	NH ₃	NH ₂ -	ion amide	Protolyse			
	ion hydroxyde	OH-	O ²⁻	ion oxyde	yse ète			
yse	hydrogène	H ₂	H ⁻	ion hydrure				

indicateur coloré	forme acide	zone de virage	forme basique	pΚ _A
bleu de thymol	rouge	1,2 - 2,8	jaune	1,7
orange de méthyle	orange	3,1 – 4,4	jaune	3,4
vert de bromocrésol	jaune	3,8 - 5,4	bleu	4,7
rouge de méthyle	rouge	4,2 - 6,3	jaune	5,0
lackmus	bleu	5,0 - 8,0	rouge	6,5
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,7	bleu	7,1
bleu de thymol	jaune	8,0 - 9,6	bleu	8,9
phénolphtaléine	incolore	8,2 - 10	rouge	9,4
thymolphtaléine	incolore	9,3 - 10,5	bleu	10,0
Jaune d'alizarine R	jaune	10,1 – 12,1	rouge	11,2

Tableau périodique des éléments chimiques

1	ΙA															VIII A	2
Н																	He
	ΠA											III A	IV A	VA	VI A	VII A	
1,0079																	4,0026
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											В	C	N	0	F	Ne
6,941	9,01218										_	10,81	12,011	14,0067	15,9994	18,9984	20,179
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
2,98977	24,305	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	II B	26,98154	28,086	30,97376	32,06	35,453	39,948
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39,098	40,08	44,9559	47,9	50,9414	51,996	54,938	55,847	58,9332	58,71	63,546	65,38	69,72	72,59	74,9216	78,96	79,904	83,8
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
85,4578	87,62	88,9059	91,22	92,9064	95,94	98,9062	101,07	102,9055	106,4	107,868	112,4	114,82	118,69	121,75	127,6	126,9045	131,3
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
32,9054	137,34	138,9055	178,49	180,9479	183,85	186,2	190,2	192,22	195,09	196,9665	200,59	204,37	207,2	208,9804	209	210	222
87	88	89	104	105	106	107	108	109									
Fr	Ra	Ac	§	§	§	§	§	§				-					
223	226,0254	227,03	261	262	263	262	265	267									
				58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				140,12	140,9077	144,24	145	150,4	151,96	157,25	158,9254	162,5	164,9304	197,26	168,9342	173,04	174,97
				90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr