|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **logo Arab** | **الهيئة الأكاديميّة المشتركة**  **قسم : العلوم** | **المادة: الكيمياء**  **الشهادة: الثانوية العامة**  **الفرع: علوم الحياة**  **نموذج رقم -2-**  **المدّة : ساعتان** |

**نموذج مسابقة (يراعي تعليق الدروس والتوصيف المعدّل للعام الدراسي 2016-2017 وحتى صدور المناهج المطوّرة)**

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4. L’usage d’une calculatrice non programmable est autorisé.

**Exercice 1 (7 points)**

**Cinétique de la synthèse de l’iodure d’hydrogène**

On se propose d’étudier la cinétique de la synthèse de l’iodure d’hydrogène HI. L’équation de la réaction lente et totale est donnée par :

H2(g) + I2(g) 2HI(g) réaction (1)

Dans ce but on porte à une température de 350oC, maintenue constante, huit ballons de capacité 1L chacun et renfermant 0,5 mmol de diiode I2 et 5 mmol de dihydrogène H2.

À une date t, on refroidit brutalement l’un des ballons et on fait dissoudre convenablement le diiode restant de façon à avoir une solution aqueuse de volume 200mL sur laquelle on ajoute quelques gouttes d’une solution d’empois d’amidon. La solution dans le ballon prend une couleur bleue.

On dose alors le diiode par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium (2Na+(aq)+S2O32-(aq)) de concentration C=5.10-2 mol.L-1. On relève le volume V versé de la solution titrante une fois on décèle la fin du dosage. On répète à différentes dates (t) les mêmes tests avec le contenu des autres ballons.

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats de cette étude :

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ballon | A | B | C | D | E | F | G | H |
| t (min) | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 |
| V(mL) | 16.6 | 13.6 | 11.4 | 9.0 | 7.4 | 5.6 | 4.0 | 3.0 |
| n(HI) (mmol) | 0.17 | 0.32 | 0.43 | 0.55 | 0.63 | 0.72 | 0.80 |  |

**Document-1**

**1. Etude préliminaire**

Document-2.

**1.1** Déterminer le nombre de mol de HI formé à la fin la réaction (1).

**1.2** Justifier l’importance de chacune des étapes citées ci-dessous et qui sont réalisées juste avant le dosage :

**1.2.1 -** Le refroidissement brutal du ballon contenant le mélange réactionnel.

**1.2.2-** L’ajout de l’empois d’amidon à la solution de diiode.

**2. Etude cinétique de la synthèse de l’iodure d’hydrogène**

Le dosage de diiode avec le thiosulfate est représenté par l’équation-bilan de la réaction (2).

I2 (aq)+ 2S2O32-(aq) 2I-(aq)+ S4O62-(aq) (réaction 2)

**2.1** Montrer, qu’à tout instant (t), la quantité de l’iodure d’hydrogène formée est reliée au volume V de la solution de thiosulfate versé en mL à différents instants par la relation :

n(HI)(t) en mmol = 1 – 5.10-2 V

**2.2** En se référant au document-1,calculer n(HI) à t= 400 min. Déduire si la synthèse de HI est terminée à cet instant.

**2.3.** Tracer la courbe n(HI)=f(t) en prenant les échelles :

Ordonnées : 1 cm correspond à 0.1 mmol Abscisses : 1 cm correspond à 50 min.

**2.4.** La vitesse de formation de HI est donnée à deux instants (t) : v1=2.24.10-4 mmol. min-1 à t1=150 min et v2=1.74.10-5 à t2=250 min.

**2.4.1.** En déduire comment évolue la vitesse de formation de HI au cours du temps.

**2.4.2.** Préciser le facteur cinétique responsable de cette évolution.

**2.5.** Déterminer graphiquement le temps t1/2.

**3. Etude de l’effet des facteurs cinétiques**

Dans le but d’étudier l’effet de certains facteurs cinétique sur l’évolution du système réactionnel (réaction (1)), on réalise deux expériences qui sont résumées avec l’expérience précédente (expérience 1) dans le tableau du document-2. Le volume est maintenu constant dans les 3 expériences.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | n(H2)initial  mmol | n(I2)initial  mmol | Température  (oC) | v(HI)t=150min  mmol. min-1 |
| expérience (1) | 5 | 0.5 | 350 | 2.24x10-4 |
| expérience (2) | 8 | 0.5 | 350 |  |
| expérience (3) | 5 | 0.5 | T | 3.0.x10-4 |

**Document-2**

**3.1** A partir du document-2, préciser si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses.

-Le temps de demi-réaction de l’expérience (2) est plus grand que celui de l’expérience (1).

-A la fin de la réaction (1), le même nombre de HI est obtenu dans les expériences (1), (2) et (3).

-La température T du mélange réactionnel à l’expérience (3) doit être plus élevée que 3500C.

**Exercice 2 (6.5 points)**

**Détermination de la pureté d’un détartrant**

Un détartrant pour cafetière vendu dans le commerce, se présente sous la forme d’unepoudre blanche, son constituant principal est l’acide sulfamique NH2-SO3H. Cet acide est considéré comme un monoacide fort et noté par la suite HA.

Un détartrant porte sur son étiquette l’indication suivante : 94% en masse d’acide sulfamique. Le but de cet exercice est de vérifier cette indication.

**Données:**

M (NH2SO3H) =97 g.mol-1  M (CaCO3)=100 g.mol-1

**1. Préparation de la solution (S) d’acide sulfamique**

On dissout une masse m=1.6 g de ce détartrant dans l’eau distillée pour obtenir une solution (S) de volume V=200mL. La concentration de l’acide sulfamique dans la solution (S) est notée Ca.

**1.1** Ecrire l’équation de la réaction de l’acide sulfamique avec l’eau.

**1.2** Décrire en choisissant le matériel convenable du document-1, le protocole expérimental à suivre pour préparer la solution (S).

Eprouvettes graduées : 10, 50 et 100mL Balance de précision Verre de montre Spatule Fioles jaugées : 50, 100 et 200mL Entonnoir

**Document-1**

**2. Dosage d’une solution d’acide sulfamique par une solution d’hydroxyde de sodium**

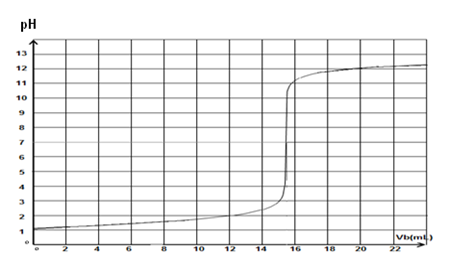
On dose 20mL de la solution (S) par une solution d’hydroxyde de sodium (Na+(aq)+OH-(aq)) de concentration Cb= 10-1 mol.L-1. Le suivi de ce dosage se fera avec un pH-mètre. Les résultats du dosage permettent d’obtenir la courbe présentée au document-2.

**2.1** Ecrire l’équation de la réaction de dosage**.**

**2.2** En se référant au document-2 :

**2.2.1** Déterminer graphiquement les coordonnées du point d’équivalence (VbE, pHE)

**2.2**.**2** Vérifier que l’acide HA est un acide fort.



**Document- 2**

**2.3.** Pour chacune des affirmations suivantes,choisirla vraieréponse en justifiant brièvement.

**2.3.1** Après addition de 16mL de la solution NaOH, les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel donnent :

i- une solution acide ii- une solution basique iii- une solution neutre

**2.3.2** Au point d’équivalence, l’addition de 80mL d’eau distillée au mélange réactionnel :

i- diminue le pHE ii- augmente le pHE iii- n’a pas d’effet sur le pHE.

**2.4.** Montrer que la concentration Ca de la solution (S) est 7,7.10-2 mol.L-1.

**2.5.** Déduire le pourcentage massique d’acide sulfamique dans le détartrant.

**2.6.** Comparer la valeur obtenue à celle indiquée sur l’étiquette. Justifier si le résultat est acceptable sachant que l'écart ne doit pas dépasser 5 %.

**3. Action du détartrant sur le calcaire**

La solution d'acide sulfamique réagit avec le calcaire CaCO3 selon l’équation de la réaction suivante :

2(H3O++ A-) (aq) + CaCO3 (s) Ca2+ (aq) + 2A- (aq) + CO2 (g) + H2O (l) (réaction 1)

On veut éliminer une masse m=2.1 g de calcaire (tartre) présent sur les parois d’une cafetière électrique.

**3.1**. A partir de la solution (S) d'acide sulfamique de C=7,7.10-2 mol.l-1, déterminer le volume V nécessaire pour éliminer totalement le tartre déposé.

**3.2**. Déduire la masse du détartrant dissoute dans le volume V sachant que sa pureté est 94%.

**Exercice 3 (6.5 points)**

**Etude de la réaction de Saponification**

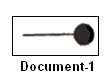
Une savonnette est constituée uniquement d’oléate de sodium C17H33-COONa. L’oléate de sodium dérive d’un acide gras insaturé, l’acide oléique, de formule C17H33-COOH.

**Données :**

Moléine = 884 g.mol-1, Masse volumique de l’oléine = 0.90 g.mL-1.

Moléate de sodium = 304 g.mol-1.

**1. Caractéristiques de l’ion oléate :**

La propriété de détergence de ce savon provient de l'ion oléate de formule

C17H33-COO-.

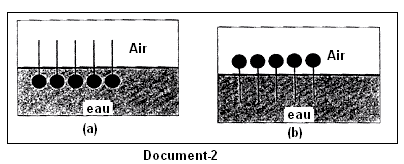
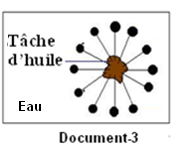
**1.1.** L’ion oléate C17H33-COO- est schématisé dans le document-1.

La tête représente la partie hydrophile et la queue représente la partie hydrophobe.

**1.1.1** Expliquer le sens de ces 2 termes.

**1.1.2** On introduit des ions oléates dans de l’eau pure. Identifier lequel des 2 schémas, du

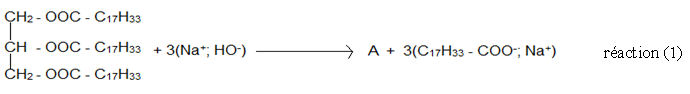
document-2, est correct.

****

**1.1.3** En présence d’une tâche d’huile dans l’eau, les ions oléates du savon sont disposés comme le montre le document-3. Expliquer brièvement cette disposition des ions.

**2. Evacuation de l'eau savonneuse**

Parfois la canalisation de l’évier se bouche par les graisses et les corps gras, pour cela on utilise un "produit déboucheur" contenant de l'hydroxyde de sodium ou soude pour la déboucher. L'hydroxyde de sodium réagit avec les graisses selon la réaction (1) :



En se référant à la réaction (1) :

**2.1** Donner le nom de cette réaction

**2.2** Cette réaction est totale, citer une autre caractéristique.

**2.3.** Identifier le produit (A)

**2.4** Si lerendement de la réactionest 76%, déterminer la masse de savon obtenu quand on fait réagir10mL d’oléine (triester d’acide oléique) avec un excès d’une solution d’hydroxyde de Sodium (Na+(aq)+OH-(aq)).

**3. Étude de la solubilité du savon**

Les acides gras, comme l’acide oléique C17H33-COOH, sont insolubles dans l’eau.

**Document 4**

On fait dissoudre une savonnette de petite masse dans 500mL d’eau distillée. Puis on divise cette solution dans deux béchers (A) et (B) d’une façon égale. On ajoute quelques mL d’huile dans le bécher (A) et quelques mL d’une solution concentrée d’acide fort dans le bécher (B).

Une solution homogène persiste dans le bécher (A) et un précipité blanc apparait dans le bécher (B).

**3.1** Montrerque l’acide oléique est un acide carboxylique insaturé.

**3.2** Ecrire la formule semi-développée de l’acide oléique sachant qu’il a une liaison double entre les carbones 9 et 10.

**3.3** Ecrire l’équation de la réaction des ions oléates avec l’acide fort.

**3.4** En déduire l’apparition d’un précipité blanc dans le bécher (B).

**3.5** Expliquer pourquoi la solution reste homogène dans le bécher (A).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **logo Arab** | **الهيئة الأكاديميّة المشتركة**  **قسم : العلوم** | **المادة: الكيمياء**  **الشهادة: الثانوية العامة**  **الفرع: علوم الحياة**  **نموذج رقم -2-**  **المدّة : ساعتان** |

**أسس التصحيح (تراعي تعليق الدروس والتوصيف المعدّل للعام الدراسي 2016-2017 وحتى صدور المناهج المطوّرة)**

**Barème proposé**

**Exercice 1 (7 points)**

**Cinétique de la synthèse de l’iodure d’hydrogène**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Partie de la question** | **Réponse proposée** | **Note** |
| **1.1** | D’après la stœchiométrie de la réaction (1) :  R(H2) = 5.10-3  R(I2) =0.5.10-3  Le mélange des réactifs est non stœchiométrique.  R(I2) < R(H2) donc I2 est le réactif limitant.  A la fin de la réaction, on aura  =  =2x =2x0.5.10-3 = 1.10-3mol ou 1mmol. | ¾ |
| **1.2** | -Le refroidissement brutal du ballon est nécessaire pour bloquer la réaction lente afin de réaliser le dosage qui nécessite la présence d’une seule réaction : réaction de dosage.  -L’ajout de l’empois d’amidon à la solution est nécessaire car il va jouer le rôle d’un indicateur coloré en donnant une couleur bleu. Cela nous permet de déceler le point d’équivalence quand cette couleur disparait ce qui indique que toute la quantité de diiode a réagi avec la solution versée par la burette. | ½  ½ |
| **2.1** | A tout instant t, nrestant (t)= no– nréagi(t).  avec n restant (t)= n dosé  D’après la stœchiométrie de la réaction (2) et à l’équivalence :  n dosé (t)= [S2O32-] xV/2=5.10-2 x V/2=2.5.10-2 V(en mL).  D’après la réaction (1), n(HI) formé= 2x n réagissant  2x [no–nrestant(t)]=2 [0.5-2.5.10-2 V] =1-5.10-2 V. | ¾ |
| **2.2** | On applique l’expression : n(HI)t formé=1-5.10-2 V  à t=400 min, n(HI)t= 400min = 1-5x10-2x3 = 0.85 mmol.  Non, car n(HI)formé à la fin de la réaction est calculée 1 mmol > 0.85 mmol. | ¼  ¼ |
| **2.3** |  | 1 |
| **2.4.1** | v1 à t1=150min > v2 à t2=250min donc la vitesse de formation de HI diminue au cours du temps. | ¼ |
| **2.4.2** | Etant donné que la température est constante, le seul facteur cinétique qui intervient est la concentration des réactifs qui diminuent avec le temps, ce qui entraine une diminution de la vitesse. | ½ |
| **2.5** | L’instant t1/2, est le temps nécessaire à la disparition de la moitié quantité du réactif limitant (I2), ou en d’autre terme, à la formation de la moitié quantité du produit (HI) susceptible de se former à la fin de la réaction.  n(HI)t/2 =n(HI)max/2 =1/2 = 0.5 mmol.  Graphiquement, à partir d’un point d’ordonnée 0.5 mmol on mène une droite parallèle à l’axe des abscisses qui coupe la courbe en un point d’abscisses 175 min. t1/2 = 175 min | ¾ |
| **3.1** | -Faux, les expériences (1) et (2) ont la même température, et la même concentration du réactif limitant (I2), mais la concentration du réactif (H2) est plus grande dans (2). Étant donné que la concentration des réactifs est un facteur cinétique, la vitesse de la réaction dans (2) sera alors plus grande que (1) et elle se terminera avant et t1/2 plus petit.  -Vraie, Dans les expériences (1), (2) et (3), on a la même quantité du réactif limitant (I2), donc à la fin de ces réactions, on obtiendra le même nombre de (HI).  -Vraie, dans les expériences (1) et (3), on a la même concentration des réactifs.  Dans l’expérience (3) et à t=150 min, la vitesse de formation de HI de valeur 3.24.10-4 mmol. min-1 est plus grande que celle de l’expérience (1).  La température qui est un facteur cinétique intervient dans ce cas et elle doit être plus élevée dans (3) que dans (1). Donc, T >350 0C. | ½  ½  ½ |

**Exercice 2 (6.5 points)**

**Détermination de la pureté d’un détartrant**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Partie de la question** | **Réponse proposée** | **Note** |
| **1.1** | L’acide sulfamique est un monoacide fort de formule HA, il se dissocie alors totalement dans l’eau selon l’équation suivante :  HA(s) + H2O(l) A-(aq) + H3O+ (aq) | ½ |
| **1.2** | A l’aide d’une balance de précision, d’un verre de montre et d’une spatule, on pèse 1.6 g de poudre de détartrant et on la verse dans une fiole jaugée 200mL à l’aide d’un entonnoir. A l’aide d’une pissette d’eau distillée on rince le verre de montre et les parois de la fiole et l’eau de rinçage est versée dans la fiole. Puis on continue à ajouter de l’eau jusqu’au trait de jauge. On bouche la fiole et on l’agite plusieurs fois pour homogénéiser la solution. | ½ |
| **2.1** | L’acide HA est considéré comme un acide fort. Donc,  l’équation-bilan de dosage entre un acide et base forte :  H3O+(aq) + HO–(aq) → 2H2O(l). | ¼ |
| **2.2.1** | Graphiquement, le point d’équivalence (E) est déterminé par la méthode des tangentes parallèles.  VbE =15.4 mL et pHE =7 | ½ |
| **2.2.2** | A choisir une de ces deux raisons pour montrer que l’acide dosé est un acide fort :  \* La courbe est formée de trois parties et d’un seul point d’inflexion.  \* La solution est neutre au point d’équivalence car pHE =7. C’est une  caractéristique du dosage d’un acide fort avec une base forte. | ½ |
| **2.3.1** | ii-une solution basique  V (16 mL) >VbE (15.4 mL),  Les ions présents dans la solution sont : Na+ et A- (ions spectateurs), eau (espèce neutre) et les ions OH-en excès (base forte). On a alors une solution basique. | ½ |
| **2.3.2.** | iii- n’a pas d’effet sur le pHE.  Le pHE=7 ne change pas après l’addition de l’eau car  Il n’y a que les ions spectateurs (Na+ et A-) et l’eau (espèce neutre). Donc, la nature de la solution dans le bécher n’a pas changé. | ½ |
| **2.4** | A l’équivalence, le nombre de moles de OH- versé par la burette est égal au nombre initial de moles d’acide présent initialement dans l’échantillon dosé ;  Soit n HO‑= n H3O+  CbVbE = CaVa  La concentration Ca de la solution (S) est :  Ca = CbVbE / Va  Alors Ca =0.1 x 15.4/20=0.077 mol.L-1. | ¾ |
| **2.5** | La masse d’acide sulfamique présente dans un volume de 200 mL de S est :  ma = Ca x V x MNH2-SO3H  ma = 0,077 x 0,2 x 97= 1.49 g  Le pourcentage de HA dans le détartrant étudié est :  % m HA = mHA/mdétartrant x 100  % m HA = 1.49/1.6 x 100 = 93.12 %. | ¾ |
| **2.6** | Acceptable | ¼ |
| **3.1** | une masse m=2.1 g de CaCO3 contient :  n CaCO3=2.1/100 = 21x10-3 mol.  D’après la stœchiométrie de la réaction (1).  nAH=2 nCaCO3=2 x 2.1.10-3= 4.2 x 10-3 mol.  Ce nombre de mol HA est trouvé dans le volume V de la solution C.  V = n/C = 4.2 x10-3/7.7x10-2 = 0.0545 L = 54.5mL. | ¾ |
| **3.2** | La masse de HA utilisée = 4.2 10-3 x 97= 0.407 g  La masse du détartrant = mHA x100 /pourcentage massique= 0.407/94 x100  =0.4334 g | ¾ |

**Exercice 3 (6.5 points)**

**Etude de la réaction de Saponification**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Partie de la question** | **Réponse proposée** | **Note** |
| **1.1.1** | La tête hydrophile est la partie qui est attirée par l’eau et repoussée par l’huile.  La queue hydrophobe est la partie attirée par l’huile et repoussée par l’eau. | ½  ½ |
| **1.1.2** | Le schéma (a) est celui qui est correct  La tête est la partie hydrophile de l'ion RCOO-, elle aime l'eau, donc, cette partie doit se trouver immergée dans l’eau. Par contre, la queue est la partie hydrophobe, donc, elle n’aime pas l’eau et doit se trouver dans l’air. | ½ |
| **1.1.3** | Dans cette disposition, les queues (partie hydrophobe) sont insérées dans la tâche d’huile car ces queues aiment la nature lipidique. Par contre, les têtes (partie hydrophile), qui aiment l’eau, se trouvent alors en contact de ce milieu. | ½ |
| **2.1** | C’est une réaction de saponification. | ¼ |
| **2.2** | Autre que totale, c’est une réaction lente. | ½ |
| **2.3** | Le produit A est le propan-1, 2, 3-triol  formule semi-développée : CH2OH-CHOH-CH2OH. | ¼  ¼ |
| **2.4** | moléine = xVoléine = 0.9 x 10 = 9g  calculons la masse théorique du savon en supposant que la réaction (1) a un rendement 100%.  D’après la stœchiométrique,    msavon théorique = 9,285 g  Rendement = x 100 = 76%  = 76 x/100 = 7.05 g | 1 |
| **3.1** | L’acide oléique est un acide carboxylique car sa formule renferme le groupe carboxyle – COOH.  Aussi, l’acide oléique est insaturé car le radical R de formule C17H33 n’obéit pas à la règle Cn­H2n+1. | ½ |
| **3.2** | L’acide oléique CH3-(CH2)7-CH=CH-(CH2)7-COOH | ¼ |
| **3.3** | C17H33-COO- + H3O+ → C17H33-COOH + H2O | ½ |
| **3.4** | La formation de l’acide oléique qui est insoluble dans l’eau donne le précipité blanc dans le bécher B. | ½ |
| **3.5** | Puisque le savon est soluble en même temps dans l’eau et dans l’huile cela va aboutir à la solution homogène obtenue dans le bécher A. | ½ |