المادة: الكيمياء الشهادة: الثانوية العامة الفرع: علوم الحياة نموذج رقم -٣-المدّة: ساعتان

الهيئة الأكاديميّة المشتركة قسم: العلوم



نموذج مسابقة (يراعي تعليق الدروس والتوصيف المعدّل للعام الدراسي 2016-2017 حتى 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 :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2HI_{(g)}$$
 réaction (1)

Pour ce but, on porte à une température de 350°C, 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 $(2Na^+_{(aq)}+S_2O_3^{2-}_{(aq)})$ 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	В	С	D	Е	F	G	Н
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

- **1.1** Déterminer le nombre de moles 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 :
 - Le refroidissement brutal du ballon contenant le mélange réactionnel.
 - 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).

$$I_{2 \text{ (aq)}} + 2S_2O_3^{2-} \underbrace{}_{(aq)} \longrightarrow 2\Gamma_{(aq)} + S_4O_6^{2-} \underbrace{}_{(aq)}$$
 (réaction 2)

2.1 Montrer, que le nombre de mole de HI formé à chaque instant t est donné par la relation:

$$n(HI)_{(t)}$$
 en mmol = $1 - 5.10^{-2}$ V

V étant le volume de la solution de thiosulfate versé en mL à différents instants.

- **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 :

Abscisses: 1 cm correspond à 50 min

Ordonnées: 1 cm correspond à 0,1 mmol

- **2.4** La vitesse de formation de HI est déterminée graphiquement à deux instants $t_1 = 150$ min et $t_2 = 250$ min. On trouve les deux valeurs suivantes : $v = 2,24.10^{-4}$ mmol.min⁻¹ et $v_2 = 1,74.10^{-5}$ mmol.min⁻¹.
 - **2.4.1.** Faire correspondre chaque vitesse à l'instant convenable.
 - **2.4.2.** Préciser le facteur cinétique responsable de cette évolution.
- **2.5** Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

3. Etude de l'effet de certains 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(H ₂) _{initial} mmol	n(I ₂) _{initial} mmol	Température (°C)	La vitesse de formation de HI à t=150min en mmol. min ⁻¹
Expérience (1)	5	0,5	350	$2,24.10^{-4}$
Expérience (2)	8	0,5	350	
Expérience (3)	5	0,5	T	$3,0.10^{-4}$

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 chacune des trois expériences.
 - -La température T du mélange réactionnel à l'expérience (3) doit être plus élevée que 350 °C.

Exercice 2 (6 ½ points)

Détermination de la pureté d'un détartrant

Un détartrant pour cafetière vendu dans le commerce, se présente sous la forme d'une poudre blanche, son constituant principal est l'acide sulfamique NH₂SO₃H. 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:

Masse molaire de NH2SO3H = 97 g.mol⁻¹; Masse molaire de 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 C_a .

- **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).

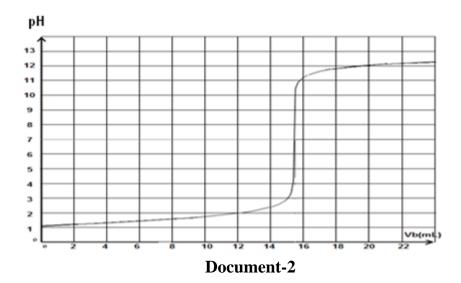
E 1.7 10.70 100 I	D.1 .1 ./	37 1	G . 1
Eprouvettes graduées : 10, 50 et 100mL	Balance de précision	Verre de montre	Spatule
Fioles jaugées : 50, 100 et 200mL	Entonnoir		

Document-1

2. Dosage de la solution d'acide sulfamique (S) par une solution d'hydroxyde de sodium

On dose un volume V_1 =20mL de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$ +OH $^-$ (aq)) de concentration $C_b = 10^{-1}$ 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 (V_{bE}, pH_E)
 - 2.2.2 Vérifier que l'acide HA est un acide fort.



- **2.3** Pour chacune des affirmations suivantes, choisir la vraie réponse. Justifier votre choix.
 - 2.3.1 Après addition de 16mL de 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 L'indicateur coloré convenable à ce dosage:

i- Hélianthine (3,2-4,4)

ii- Bleu de Bromothymol BBT (6-7,6)

iii- Phénolphtaléine (8,2-10)

- **2.4** Montrer que la concentration C_a 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 :

$$2 (H_3O^+ + A^-)_{(aq)} + CaCO_{3(s)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2A^-_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)}$$
 (Réaction 1)

 $2 (H_3O^+ + A^-)_{(aq)} + CaCO_{3 (s)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2A^-_{(aq)} + CO_{2 (g)} + H_2O_{(\ell)} \qquad \text{(Réaction 1)}$ 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 $C = 7,7.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, 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 ½ 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:

Masse molaire de l'oléine = 884 g.mol⁻¹, Masse volumique de l'oléine $\rho = 0.90$ g.mL⁻¹. Masse molaire de l'oléate 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.

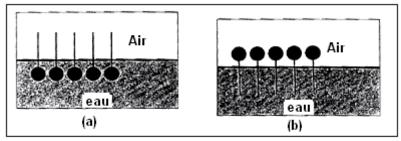
La tête représente la partie hydrophile et la queue représente la partie hydrophobe.



Document-1

1.1.1 Expliquer le sens de ces 2 termes.

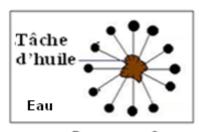
1.1.2 On introduit des ions oléates dans de l'eau pure. Identifier lequel des 2 schémas, du document-2, est correct.



Document-2

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.



Document-

2. Étude de la réaction entre une graisse et une base forte.

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. La solution d'hydroxyde de sodium réagit avec les graisses (oléine) 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 et possède deux autres caractéristiques. Citer ces 2 autres caractéristiques.
- **2.3** Identifier le produit (A).
- **2.4** Si le rendement de la réaction est 76%, déterminer la masse de savon obtenu quand on fait réagir 10mL 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 $C_{17}H_{33}$ -COOH, sont insolubles dans l'eau.

Document-4

On fait dissoudre dans un bécher une savonnette de petite masse dans 500mL d'eau distillée. On ajoute quelques mL d'une solution concentrée d'acide fort dans le bécher. Un précipité blanc apparait.

- **3.1** En se référant au document-4, montrer que l'acide oléique est un acide carboxylique insaturé.
- 3.2 Ecrire l'équation de la réaction complète entre les ions oléates et la solution d'acide fort.
- 3.3 En déduire l'apparition d'un précipité blanc dans le bécher.

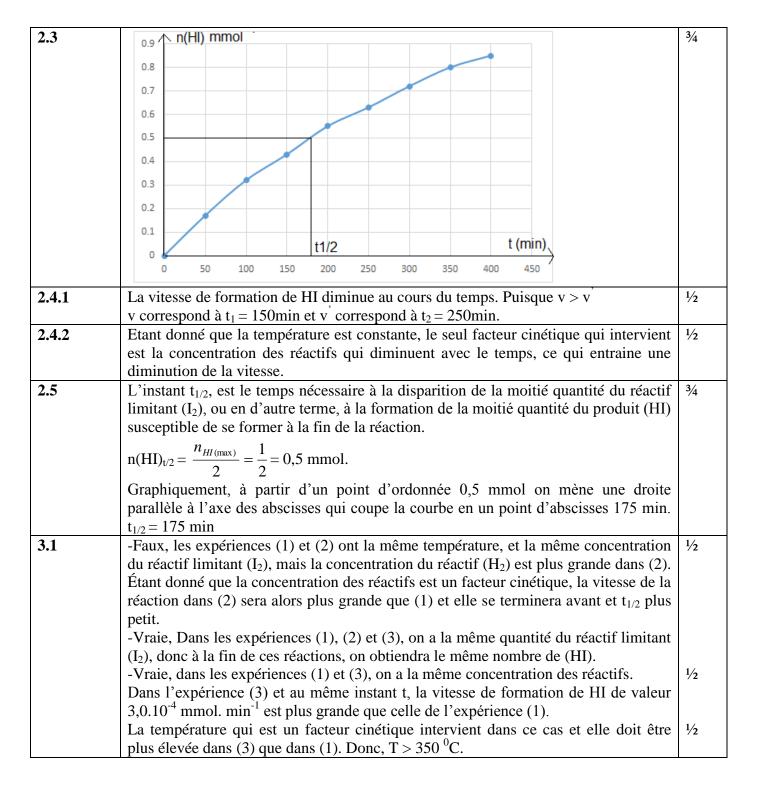
المادة: الكيمياء الشهادة: الثانوية العامة الفرع: علوم الحياة نموذج رقم -٣-المدّة: ساعتان

الهيئة الأكاديميّة المشتركة قسم: العلوم



أسس التصحيح (تراعي تعليق الدروس والتوصيف المعذل للعام الدراسي 2016-2017 وحتى صدور المناهج المطورة)

	Exercice 1 (7 points)	
D4:- 1-	Cinétique de la synthèse de l'iodure d'hydrogène	NI-4-
Partie de	Corrigé	Note
la question	D'annès la stanchiamátria de la récetion (1).	1/ 2
1.1	D'après la stœchiométrie de la réaction (1) :	¹⁄4 x3
	$R(H_2) = \frac{n(H_2)initial}{1} = 5.10^{-3}$	
	$R(I_2) = \frac{n(I_2)initial}{1} = 0.5.10^{-3}$	
	Le mélange des réactifs est non stœchiométrique.	
	$R(I_2) < R(H_2)$ donc I_2 est le réactif limitant.	
	A la fin de la réaction, on aura	
	$\frac{n(I_2)initial}{1} = \frac{n(HI)final}{2}$	
	$n(HI)$ final = $2 \times n(I_2)$ initial = $2 \times 0.5 \cdot 10^{-3} = 1.10^{-3}$ mol ou 1mmol.	
1.2	-Le refroidissement brutal du ballon est nécessaire pour bloquer la réaction lente	1/2
	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 en présence de I ₂ . Cela nous permet	
	de déceler le point d'équivalence quand cette couleur disparait ce qui indique que	1/2
	toute la quantité de diiode a réagi avec la solution versée par la burette.	
2.1	A tout instant t, $n(I_2)_{restant}$ (t) = $n(I_2)_{o}$ – $n(I_2)_{réagi}$ (t). (Réaction 1)	3/4
	avec $n(I_2)_{restant}$ (t) = $n(I_2)_{dosé}$ (Réaction 2)	
	D'après la stœchiométrie de la réaction (2) et à l'équivalence :	
	$n(I_2)_{\text{dosé}}(t) = \frac{n_{S_2O_3^{2-(verse)}}}{2} = \frac{CxV}{2} = \frac{5.10^{-2} xV.10^{-3}}{2} = 2,5.10^{-5} V \text{V (en mL)}.$	
	D'après la réaction (1), $n(HI)_{formé} = 2 \times n(I_2)_{réagi} = 2 \times [n(I_2)_o - n(I_2)_{restant}(t)]$	
	D'après la réaction (1), $n(HI)_{formé} = 2 \times n(I_2)_{réagi} = 2 \times [n(I_2)_o - n(I_2)_{restant}(t)]$ = $2 \times [0.5 - 2.5.10^{-2} \text{ V}].10^{-3} = [1 - 5.10^{-2} \text{ V}].10^{-3}$.	
	En mmol: $n(HI)_{formé} = 1 - 5.10^{-2} \text{ V}.$	
2.2	On applique l'expression : $n(HI)_{t \text{ formé}} = 1 - 5.10^{-2} \text{ V}$	1/4
	$\dot{a} t = 400 \text{min}, \ n(HI) = 1 - 5.10^{-2} \text{ x } 3 = 0.85 \text{ mmol}.$	
	Non, car n(HI) formé à la fin de la réaction et égale à 1 mmol est plus grande que la	1/4
	valeur calculée (0,85 mmol).	



	Exercice 2 (6 ½ points) Détermination de la pureté d'un détartrant	
Partie de	Corrigé	Note
la question		
1.1	L'acide sulfamique est un monoacide fort de formule HA, il se dissocie alors	1/2
	totalement dans l'eau selon l'équation suivante :	
	$HA_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$	
1.2	À l'aide d'une balance de précision, d'un verre de montre et d'une spatule, on pèse	1/2
	1,6 g de poudre de détartrant et on la verse dans une fiole jaugée 200mL à l'aide	
	d'un entonnoir. À 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.	
2.1	L'acide HA est considéré comme un acide fort. Donc, l'équation-bilan de dosage	1/2
	entre un acide et base forte :	
	$H_3O^+_{(aq)} + HO^{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(1)}.$	
2.2.1	Graphiquement, le point d'équivalence (E) est déterminé par la méthode des	1/2
	tangentes parallèles.	
	$V_{bE} = 15.4 \text{ mL et pH}_{E} = 7$	
2.2.2	V_{bE} =15,4 mL et pH _E =7 A choisir une de ces deux raisons pour montrer que l'acide dosé est un acide fort :	1/2
	* La courbe est formée de trois parties et d'un seul point d'inflexion.	
	* La solution est neutre au point d'équivalence car pH _E =7. C'est une	
	caractéristique du dosage d'un acide fort avec une base forte.	
2.3.1	ii-une solution basique	1/2
	$V (16 \text{ mL}) > V_{bE} (15,4 \text{ mL}),$	
	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.	
2.3.2.	ii- Le $pH_E = 7$,	1/2
	L'indicateur convenable est le BBT (6-7,6) car pH _E est inclus dans sa zone virage.	
2.4	À l'équivalence, le nombre de moles de OH versé par la burette est égal au nombre	3/4
	initial de moles d'acide présent initialement dans l'échantillon dosé;	
	Soit $n_{HO} = n_{H3O}^+$	
	$C_bV_{bE} = C_aV_1$	
	La concentration C _a de la solution (S) est :	
	$C_bV_{bE} = 0.1x15.4.10^3$	
	$C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_1} = \frac{0.1 \times 15.4.10^3}{20.10^{-3}} = 0.077 \text{mol. } L^{-1}$	
2.5	La masse d'acide sulfamique présente dans un volume de 200 mL de S est :	3/4
	$m_a = C_a \times V \times M_{NH2-SO3H}$	
	$m_a = 0.077 \times 0.2 \times 97 = 1.49 g$	
	Le pourcentage de HA dans le détartrant étudié est :	
	$m_{HA} = 1.00 + 1.49$	
	% m HA = $\frac{m_{HA}}{m_{\text{det artrant}}} x100 = \frac{1,49}{1,6} x100 = 93,12 \%$.	
2.6	detarran	1/4
2.6	$Ecart = \frac{94 - 93.2}{20.5} \times 100 = 0.9\% < 5\%$ Acceptable	⁻ /4
	94	
3.1	$m = 2,1 \text{ and } C_0CO$ continut. $m = 2,1 \text{ and } 10^{-3} \text{ mod}$	3/4
	une masse m=2,1 g de CaCO ₃ contient : $n_{CaCO_3} = \frac{m}{M} = \frac{2,1}{100} = 21.10^{-3}$ mol.	
	D'après la stœchiométrie de la réaction (1).	
	$n_{\mu_A} = n_{H,O^+} = n_{CaCO}$	
	$\frac{n_{HA}}{2} = \frac{n_{H_3O^+}}{2} = \frac{n_{CaCO_3}}{1}$	
	$nHA_{reagi} = 2 \text{ n CaCO}_{3_{reagi}} = 2 \text{ x } 2,1.10^{-3} = 4,2.10^{-3} \text{ mol.}$	
	Ce nombre de mol HA est trouvé dans le volume V de la solution C.	
	$V = \frac{n_{HA}}{C} = \frac{4,2.10^{-3}}{7,7.10^{-2}} = 0,0545 \text{ L} = 54,5\text{mL}.$	
	,	
3.2	La masse de HA utilisée = $4.2 \cdot 10^{-3} \times 97 = 0.407 \text{ g}$	1/2
	_	
	La masse du détartrant = $\frac{m_{HA}x100}{94} = \frac{0,407x100}{94} = 0,433 \text{ g}.$	
L	7+ 74	

	Exercice 3 (6 ½ points)	
	Etude de la réaction de Saponification	
Partie de	Corrigé	Note
la question		1/
1.1.1	La tête hydrophile est la partie qui est attirée par l'eau et repoussée par l'huile.	1/2
	La queue hydrophobe est la partie attirée par l'huile et repoussée par l'eau.	1/2
	Remarque : toute autre réponse est aussi acceptable : hydrophile aime l'eau et n'aime pas les lipides.	
1.1.2	Le schéma (a) est celui qui est correct.	3/4
1.1.2	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.	
1.1.3	Dans cette disposition, les queues (partie hydrophobe) sont insérées dans la tâche	3/4
	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.	
2.1	C'est une réaction de saponification.	1/2
2.2	Autre que totale, c'est une réaction lente et athermique.	1/2
2.3	Le produit A est le propan-1, 2, 3-triol.	1/4
	formule semi-développée : CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH.	1/4
2.4	$m_{\text{ol\'eine}} = \rho \text{ xV}_{\text{ol\'eine}} = 0.9 \text{ x } 10 = 9 \text{g}$	½ x2
	calculons la masse théorique du savon en supposant que la réaction (1) a un	
	rendement 100%.	
	D'après la stœchiométrique,	
	$\frac{n_{oleine}}{1} = \frac{n_{savon}}{3}; \frac{m_{oleine}}{M_{oleine}} = \frac{m_{savon}}{3M_{savon}}; m_{savon(the)} = \frac{3xM_{savon}xm_{oleine}}{M_{oleine}} = \frac{3x304x9}{884}$	
	$1 3 M_{oleine} 3M_{savon} M_{oleine} 884$	
	m_{savon} théorique = 9,285 g	
	Rendement = $\frac{m_{\text{savon}}(exp)}{m_{\text{savon}}(theo)} \times 100 = 76\%$	
	$m_{\text{savon}}(exp) = \frac{76xm_{\text{savon(the)}}}{100} = 7,05 \text{ g}$	
		1/
3.1	L'acide oléique est un acide carboxylique car sa formule renferme le groupe	1/2
	carboxyle – COOH.	
	Aussi, l'acide oléique est insaturé car le radical R- de formule C ₁₇ H ₃₃ - n'obéit pas à	
3.2	la règle C_nH_{2n+1} $C_{17}H_{33}\text{-COO}^- + H_3O^+ \to C_{17}H_{33}\text{-COOH} + H_2O$	1/2
3.3	La formation de l'acide oléique qui est insoluble dans l'eau donne le précipité blanc	1/2
J.J	dans le bécher.	/2
	dullo le decide.	I .