

اسم:
رقم:
مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعتان

تشتمل هذه المسابقة على تمارين موزعة على أربع صفحات مرقمة من ١ الى ٤ ؛
يسمح باستعمال الآلة الحاسبة غير المبرمجة

عالج التمارين الثلاثة التالية:

التمرين الاول (سبع علامات)
حركية كيميائية

قررنا في حصة اعمال تطبيقية تحديد هوية مركبين عضويين قبل اجراء دراسة حركية للتفاعل بينهما.
هذان المركبان هما سائلان موجود كل منهما في قارورة تحمل لصيقتها الاشارات التالية:

كحول احادي مشبع غير حلقي: $M = 74 \text{g.mol}^{-1}$

القارورة (2)

حمض كربوكسيلي مشبع غير حلقي: HA

القارورة (1)

الكتل المولية بالـ g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$.

معطيات:

١- تحديد هوية الحمض HA +

نسحب من القارورة (1) كتلة $m = 5 \text{g}$ من الحمض HA ونحلها في الماء المقطر لنحصل على محلول حجمه $500,0 \text{ mL}$ ندعوه (S_1) .

نعاير حجماً $V_a = 20,0 \text{ mL}$ من المحلول (S_1) بمحلول الصوديوم هيدروكسيد $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ تركيزه $C_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$

إن معادلة تفاعل المعايرة هي: $\text{HA} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

١،١- حدّد التركيز المولي للمحلول (S_1) علماً أن حجم القاعدة المضاف عند التكافؤ هو $V_{bE} = 16,6 \text{ mL}$.

٢،١- استنتج الكتلة المولية للحمض HA.

٣،١- حدّد هوية الحمض HA.

٢- تحديد هوية محتوى القارورة (2)

نجري تاكسداً منتظماً للكحول المعبأ في القارورة (2) بوجود مؤكسد. نحصل على مركب عضوي يعطي راسباً أصفر برتقالي مع الـ 2,4-D.N.P.H، لكنه لا يتفاعل مع محلول فهلنغ.

١،٢- بيّن ان الصيغة الخام لهذا الكحول هي $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

٢،٢- حدّد هوية هذا الكحول.

٣- تطور زمني

ثبتنا درجة الحرارة T لثمانية دوراق مخروطة مرقمة 1، 2، 3، ...، 8 يحوي كل منها خليطاً من $0,20 \text{ mol}$ من الحمض HA و $0,20 \text{ mol}$ من كحول القارورة (2).

حضرنا هذه الخلائط في اللحظة $t = 0$ وعايرنا من ساعة إلى اخرى الحمض المتبقي في كل خليط.

حددنا كمية الاستير المتشكل بعد كل معايرة، ودونا النتائج في الجدول التالي:

t (h) الوقت (ساعة)	1	2	3	4	5	6	7	15
عدد مولات الاستير n (ester) (10^{-2} mol)	4,5	7,8	10	11,2	11,7	12	12	12

- ١،٣ - اكتب الصيغة نصف الموسعة للمركب العضوي الناتج عن هذا التفاعل واعط اسميه.
- ٢،٣ - خطط المنحنى البياني الذي يمثل تغير كمية الاستير مع الوقت $n(\text{ester}) = f(t)$ خلال الفترة الزمنية (من صفر الى ٧ ساعات)
- اعتمد المقياس التالي: ٢ سم على المحور السيني تعادل ساعة واحدة
- ١ سم على المحول الصادي يعادل $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- ٣،٣ - حدّد سرعة تشكل الاستير عند اللحظة $t = 3 \text{ h}$.
- ٤،٣ - أعدنا الدراسة الحركية اعلاه مع تغيير واحد:
- خلطنا في كل ورق مخروطي $0,20 \text{ mol}$ من الحمض مع $0,20 \text{ mol}$ من الكحول وعدة نقاط من حفاز (مصدر ايونات H^+) . خطط ، على الرسم البياني السابق ذاته (السؤال ٣،٢) سير المنحنى الجديد $n(\text{ester}) = g(t)$. برّر الإجابة.

التمرين الثاني (ست علامات) تحضير استير

ان الاستره هي تفاعل كيميائي تتشكل خلاله المجموعة الوظيفية استير ($-\text{RCOO}$)، انطلاقاً من مزج الكحول بالحمض الكربوكسيلي او بأحد مشتقاته.

سوف نعالج في هذا التمرين تحضير الاستير انطلاقاً من حمض كربوكسيلي ندعوه (A)
معطيات: الكتل المولية بـ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$.

١ - تحضير انهيدريد الحمض

نسخن حمض احادي كربوكسيلي (A) بوجود مجفف قوي P_2O_5 . نحصل على انهيدريد الحمض (B) حسب المعادلة التالية:



١،١ استنتج العلاقة بين x و y

٢،١ حدد بدقة اهمية استعمال ال P_2O_5 في هذا التحول الكيميائي

٣،١ بين ان الصيغة الجزيئية للانهيدريد (B) هي $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ علماً ان النسبة المئوية لكتلة الاكسجين في هذا المركب هي ٣٧%

٤،١ اكتب الصيغة نصف الموسعة لكل من الانهيدريد والحمض الاولي.

٢ - تفاعل الأستره

معطى:

$$\mu = 0,80 \text{ g / mL. ، ١- بروبانول ،}$$

نسكب في ورق مخروطي نظيف وجاف حجماً V_1 من ١- بروبانول وحجماً V_2 يحتوي على $0,6 \text{ mol}$ من الانهيدريد (B). نضع هذا الدورق في مغس مائي حرارته ٦٠ درجة مئوية، ونستمر بالتحريك.

١،٢ - اكتب معادلة هذا التفاعل مستعملاً الصيغ نصف الموسعة للمركبات العضوية. سمّ الاستير المتشكل.

٢،٢ - برر استعمال الدورق المخروطي الجاف في هذا الاختبار.

٣،٢ - احسب حجم ال ١- بروبانول المستعمل ليكون المزيج البدئي متعادل المولات.

٤،٢ - استنتج الكمية القصوى للاستير (بال mol) الممكن الحصول عليها في نهاية التفاعل.

٥،٢ - نعيد مرة ثانية الاختبار الموصوف اعلاه، لكن باستخدام الحمض (A) عوضاً عن الانهيدريد (B). اختر مبرراً من اللانحة

التالية القيمة المناسبة لكمية الاستير المتشكل في نهاية التفاعل الكيميائي:

$$0,67 \text{ mol}, 0,6 \text{ mol}, 0,40 \text{ mol}$$

٦،٢ - حدّد هوية مركب عضوي، عدا الحمض (A)، يمكنه الحلول عوضاً عن الانهيدريد (B) في تحضير هذا الاستير.

التمرين الثالث (سبع علامات)
غاز النشادر (الامونيا) NH_3

إن النشادر NH_3 هو غاز مثير ولا لون له. فضلاً عن خصائصه المألوفة في التبريد يستعمل في تخليق العديد من المركبات الأخرى المستخدمة كأسمدة...

سنعالج في هذا التمرين مسألة التخليق الصناعي للنشادر، كما سندرس تواجه في أحد نواتج الصيانة.
١- التخليق الصناعي للنشادر

إن تخليق النشادر في الصناعة يجري في الطور الغازي تبعاً للتوازن التالي:



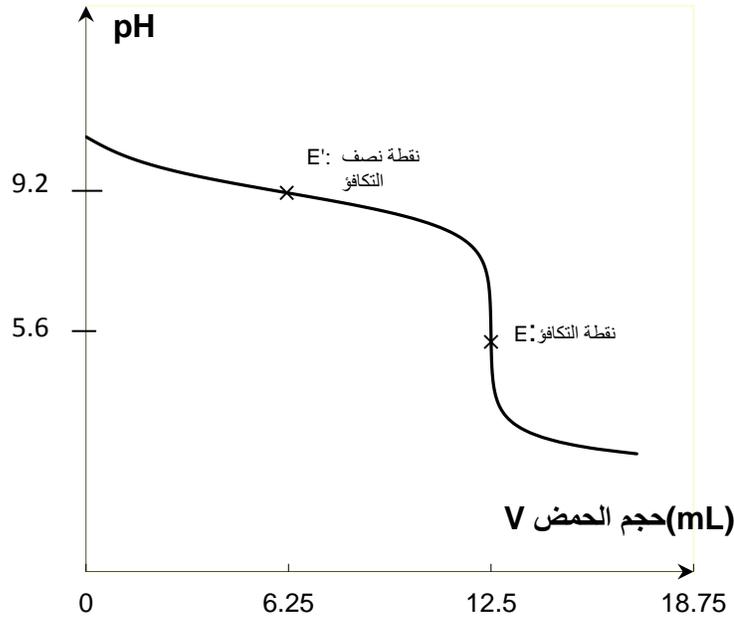
أدخلنا في مفاعل مزيجاً متناسب الكميات من الغاز N_2 والغاز H_2 بوجود حفّاز من معدن الحديد Fe. أجرينا هذا التخليق تحت ضغط $P = 250 \text{ bar}$ على درجة حرارة $t = 450^\circ C$

- ١،١- أشر إلى نوع التحفيز. برّر الإجابة.
- ١،٢- اعطِ التركيب المولي للمزيج الحاصل عند التوازن نسبة إلى n و α حيث أن n هي كمية N_2 التي أدخلناها في البدء و α هي معامل تحول N_2 عند التوازن
- ١،٣- اكتب العبارة الحرفية لثابت هذا التوازن K_p .
- ١،٤- حدّد بدقّة (ميرراً) كيف يجب أن نؤثر على الضغط P كي نزيد معامل التحول α للغاز N_2 .

٢- ناتج الصيانة المصنوع من النشادر

إن المحلول التجاري "أمونياك الكالي" هو محلول نشادر مثالي لتنظيف السجاد، وإزالة البقع الدهنية، وحياء الوان بعض الانسجة.. ويهدف تحديد النسبة المئوية لكتلة NH_3 في هذا المحلول، عملنا على النحو التالي:

- خففنا المحلول التجاري ٦٥٠ مرة، دعونا المحلول المخفف (S).
- أجرينا على درجة الحرارة $25^\circ C$ ، معايرة بقياس الـ pH للحجم $V_S = 10,0 \text{ mL}$ من المحلول (S) بمحلول حمض هيدروكلوريك $(H_3O^+ + Cl^-)$ تركيزه $C = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- هذه المعايرة سمحت لنا بتخطيط المنحنى التالي الذي يمثل تغيّر الـ pH مع حجم الحمض المضاف.
- ٢،١- استخرج من الرسم البياني، معيارين يبيّنان أن NH_3 هي قاعدة ضعيفة.
- ٢،٢- اكتب معادلة تفاعل المعايرة.
- ٢،٣- حدّد التركيز المولي C_S لمحلول النشادر (S).
- ٢،٤- استنتج التركيز المولي للنشادر NH_3 في المحلول التجاري "أمونياك الكالي".

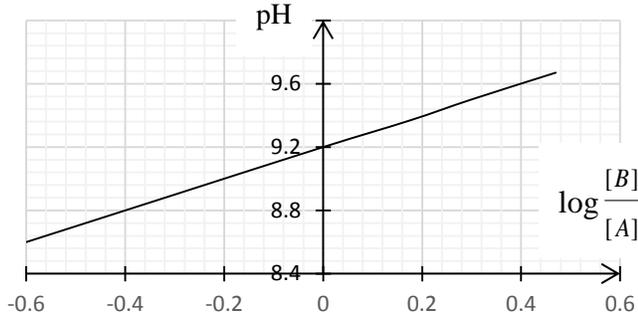


- ٢،٥- احسب النسبة المئوية لكتلة الـ NH_3 في المحلول التجاري، علماً أن الكتلة الحجمية لهذا المحلول هي $0,92 \text{ g/mL}$.
نعطي الكتلة المولية للنشادر $M(NH_3) = 17 \text{ g.mol}^{-1}$

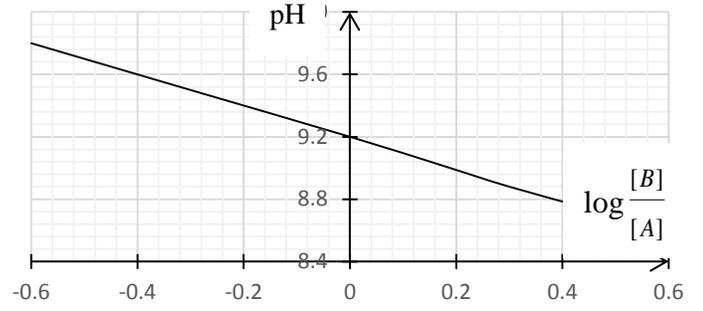
٦،٢- ان التراكيز المولية للنشادر NH_3 ولحمضه المرافق NH_4^+ دعت على التوالي [B] و [A]. مثلنا بيانياً تغيّر الـ pH مع

$$\log \frac{[B]}{[A]}$$

اختر مبرراً من هذين الرسمين البيانيين الرسم المناسب لهذا التغيّر.

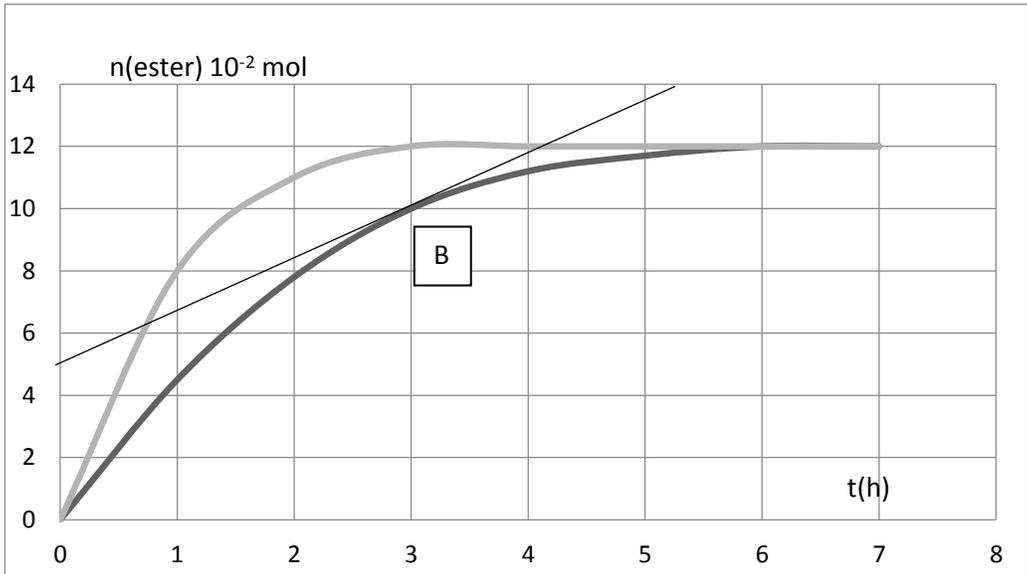


الرسم البياني (a)



الرسم البياني (b)

First Exercise

Question	Answer	mark
1.1	At the equivalence point : $n(\text{OH}^-)$ added to reach equivalence = $n(\text{HA})$ introduced into the beaker $C_b \times V_{bE} = C_a \times V_a$ The Concentration of the solution (S) is: $C_a = \frac{C_b \times V_{bE}}{V_a} = \frac{0.2 \times 16.6}{20} = 16.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.75
1.2	$n(\text{HA})$ in 500 mL of solution = $\frac{16.6}{2} \times 10^{-2} = 8.3 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Molar mass of the acid: $M(\text{HA}) = \frac{m(\text{HA})}{n(\text{HA})} = \frac{5}{8.3 \times 10^{-2}} = 60.2 \text{ g.mol}^{-1}$.	0.75
1.3	HA is an alkanolic acid, its general formula is $C_nH_{2n}O_2$. $M(\text{HA}) = 14n + 32 = 60.2$; therefore $n = 2$. The acid HA is the ethanoic acid of formula CH_3COOH .	0.75
2.1	The general formula of a saturated non-cyclic chain monoalcohol is $C_xH_{2x+1}OH$. $M(\text{alcohol}) = 14x + 18 = 74$; therefore $x = 4$ and the molecular formula of this alcohol is $C_4H_{10}O$.	0.5
2.2	The product of the mild oxidation of the alcohol is a ketone since it gives a yellow-orange precipitate with 2,4-DNPH but it does not react with Fehling solution. so the alcohol is a secondary alcohol. Its formula is : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ Its name is 2-butanol.	1
3.1	The condensed structural formula of the organic compound obtained is: $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; its name is 1-méthylpropyl ethanoate	0.5
3.2	The curve is: 	1

3.3	<p>The rate of formation of the ester is: $r = \frac{dn(\text{ester})}{dt}$ at $t = 3$ hours.</p> <p>Graphically, it is equal to the slope of the tangent at the curve at the point of abscissa 3 hours.</p> <p>A(0 ; $5 \cdot 10^{-2}$ mol) and B(3 heures; $10 \cdot 10^{-2}$ mol)</p> $r = \frac{Y_B - Y_A}{X_B - X_A} = \frac{(10 - 5) \times 10^{-2}}{3} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.h}^{-1}$	1
3.4	<p>The presence of the catalyst increases the rate of this reaction.</p> <p>At each instant of time t, $n(\text{ester})$ formed (in the presence of H^+) is greater than $n(\text{ester})$ formed (in the absence of H^+).</p>	0.75

Second Exercise

Question	Answer	Mark
1.1	According to the mass conservation law: $x = 2n$ and $y = 4n - 2$; so $y = 2x - 2$.	0.5
1.2	P_2O_5 is a strong dehydrating agent, it absorbs water formed in the dehydration reaction of the acid (A), shifting the equilibrium in the direction of formation of the anhydride.	0.5
1.3	$\frac{M(B)}{100} = \frac{3 \times 16}{\%O}$; $M(B) = 14x + 46 = 129.7$; therefore $x = 6$ and the molecular formula of (B) is $C_6H_{10}O_3$.	0.75
1.4	The formula of (A) is: $CH_3 - CH_2 - COOH$. And that of (B) is: $CH_3 - CH_2 - CO - O - CO - CH_2 - CH_3$.	0.5
2.1	The equation of this reaction is: $CH_3 - CH_2 - CO - O - CO - CH_2 - CH_3 + CH_3 - CH_2 - CH_2OH \rightarrow$ $CH_3 - CH_2 - CO - O - CH_2 - CH_2 - CH_3 + CH_3 - CH_2 - COOH$. Ester formed is propyl propanoate	0.75 0.25
2.2	An equimolar initial mixture $\Rightarrow n(\text{alcohol})$ initial is equal to 0.6 mol. But $n(\text{alcohol})$ initial = $\frac{d(\text{alcohol}) \times V_1}{M(\text{alcohol})}$; with $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ and $d = 0.80 \text{ g.mL}^{-1}$; We find $V_1 = 45 \text{ mL}$.	1
2.3	From the equation of the reaction: $n(\text{ester})$ maximal = $n(\text{alcohol})$ initial = $n(B)$ initial = 0.6 mol	0.5
2.4	$n(\text{ester})$ at the end of the transformation is 0.40 mol since the corresponding reaction is limited and this value is always less than 0.6 mol.	0.75
2.5	This compound is propanoyl chloride of formula: $CH_3 - CH_2 - COCl$.	0.5

Third Exercise

Question	Answer	mark
1.1	This is a heterogeneous catalysis since the reactants and the catalyst are in different phases.	0.5
1.2	N_2 : $n(1 - \alpha)$ mol ; H_2 : $3n(1 - \alpha)$ mol and NH_3 : $2n\alpha$ mol	1
1.3	In order to increase the degree of transformation α , one should increase the total pressure under which the synthesis is carried out (Le Chatelier's principle).	1
2.1	The two criteria are: <ul style="list-style-type: none"> - The curve shows two inflection points. - The pH at equivalence is less than 7.0 	0.5
2.2	The equation of the titration reaction is: $H_3O^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2O$	0.5
2.3	At equivalence : $n(H_3O^+)$ added to reach equivalence = $n(NH_3)$ introduced into the beaker $C \times V_E = C_S \times V$ $C_S = \frac{C \times V_E}{V_S} = \frac{8 \times 10^{-3} \times 12.5}{10} = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.4	The Concentration of the commercial solution is: $C_0 = 0.01 \times 650 = 6.5 \text{ mol.L}^{-1}$	0.5
2.5	% by mass of the commercial solution in $NH_3 = \frac{C_0 \times M(NH_3)}{d(\text{solution}) \times 10}$ avec $d(\text{solution}) = 0.92 \text{ g/mL}$; therefore % by mass in $NH_3 = 12.0 \%$	1
2.6	$pH(\text{mixture}) = pK_a(NH_4^+ / NH_3) + \log \frac{[B]}{[A]}$ <p>The graph that corresponds to this change is the graph (a) since :</p> <ul style="list-style-type: none"> - it is an increasing line (when $[B]$ increases, that of $[A]$ decreases and $\log \frac{[B]}{[A]}$ increases ; so pH increases) - it passes in a point of abscissa at the origin equal to 9.2 which is the $pK_a(NH_4^+ / NH_3)$ = constant = 9.2 (from the curve $pH = f[V(\text{acid})]$ added. 	1