

اسم:  
رقم:  
مسابقة في مادة الكيمياء  
المدة: ساعتان

تشتمل هذه المسابقة على ثلاثة 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:  $M = 74g.mol^{-1}$

القارورة (2)

حمض كربوكسيلي مشبع غير حلقي: HA

القارورة (1)

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

معطيات:

١- تحديد هوية الحمض HA

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

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

إن معادلة تفاعل المعايرة هي:  $HA + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$

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

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  $C_4H_{10}O$ .

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  $0,20 mol$  من الحمض HA و  $0,20 mol$  من كحول القارورة (2).

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

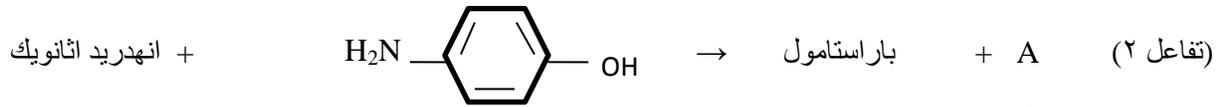
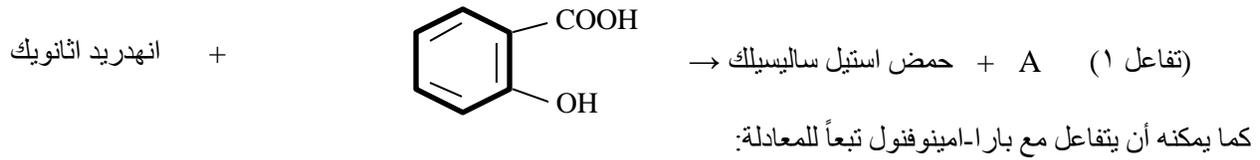
حددنا كمية الاستير المتشكل بعد كل معايرة، ودونا النتائج في الجدول التالي:

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 اسمها.
- ٢،٣ - خطط المنحنى البياني الذي يمثل تغيّر كمّيّة 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 المحور 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 تغيّر 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  $\text{H}^+$ ) . خطط ، على الرسم البياني السابق ذاته (السؤال ٣،٢) سير المنحنى الجديد  $n(\text{ester}) = g(t)$ . برّر الإجابة.

### التمرين الثاني (ست علامات) انهريد اثنويك

إن الانهريد اثنويك  $(\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3)$ ، هو مركب عضوي يسهم في خلق وظائف جديدة في الكيمياء العضوية. هو يتفاعل مع حمض ساليسيلك تبعاً للمعادلة



#### ١- تحضير الانهريد اثنويك

يمكننا ان نحضر الانهريد اثنويك انطلاقاً من الحمض اثنويك بوجود مجفف قوي  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

١،١ - اكتب معادلة هذا التفاعل.

٢،١ - حدّد بدقّة (مبرراً) أهمية استخدام  $\text{P}_2\text{O}_5$  في هذا التحول الكيميائي.

#### ٢- حول التفاعلات (١) و (٢).

١،٢ - سمّ الوظيفة الكيميائية التي خُلقت في جزيء الحمض استيل ساليسيلك.

٢،٢ - اكتب الصيغة نصف الموسعة للمركب (A).

٣،٢ - أشر إلى الأثر على مردود التفاعل (١) إذا أحلنا الحمض اثنويك عوضاً عن الانهريد اثنويك. برّر الإجابة.

#### ٣- تحضير الباراستامول

معطيات: - الكتلة المولية

-  $M(\text{انهريد اثنويك}) = 102 \text{ g.mol}^{-1}$ .

حللنا كتلة  $m$  تحتوي على  $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  من بارا-امينوفنول في وسط حامض وأضفنا إليها، النقطة تلو الأخرى، مزيداً من انهريد اثنويك.

حصلنا في نهاية التحضير على كمية باراستامول نقي معادلة لـ  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

١،٣ - اكتب الصيغة البنوية للباراستامول.

٢،٣ - حدّد مردود هذا التفاعل.

#### ٤- حمض استيلساليسيلك و صوديوم هيدروكسيد.

يمكن للصوديوم هيدروكسيد أن يتفاعل مع الحمض استيساليسيلك تبعاً لنوعين من التفاعلات الكيميائية:  
لنعتين



٤، ١- انسب إلى كل من التفاعلين (A) و (B) نعتين مناسبين مختارين من اللائحة التالية:  
حمضو - قاعدي، أكسدة - اختزال، تميؤ في وسط قلوي (تصين)، بطيء أو سريع.  
٤، ٢- سمّ الأيونات الناتجة عن التفاعل (B).

#### التمرين الثالث (سبع علامات)

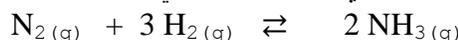
#### غاز النشادر (الامونيا) $\text{NH}_3$

إن النشادر  $\text{NH}_3$  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  $\text{N}_2$  والغاز  $\text{H}_2$  بوجود حفّاز من معدن الحديد Fe.

أجرينا هذا التخليق تحت ضغط  $P = 250 \text{ bar}$  على درجة حرارة  $t = 450^\circ\text{C}$

١، ١- أشر إلى نوع التحفيز. برّر الإجابة.

١، ٢- اعطِ التركيب المولي للمزيج الحاصل عند التوازن نسبة إلى  $n$  و  $\alpha$  حيث أن  $n$  هي كمية  $\text{N}_2$  التي أدخلناها في البدء و  $\alpha$

هي معامل تحول  $\text{N}_2$  عند التوازن

١، ٣- اكتب العبارة الحرفية لثابت هذا التوازن  $K_p$ .

١، ٤- حدّد بدقّة (مبّرراً) كيف يجب أن نؤثر على الضغط  $P$  كي نزيد معامل التحول  $\alpha$  للغاز  $\text{N}_2$ .

#### ٢- ناتج الصيانة المصنوع من النشادر

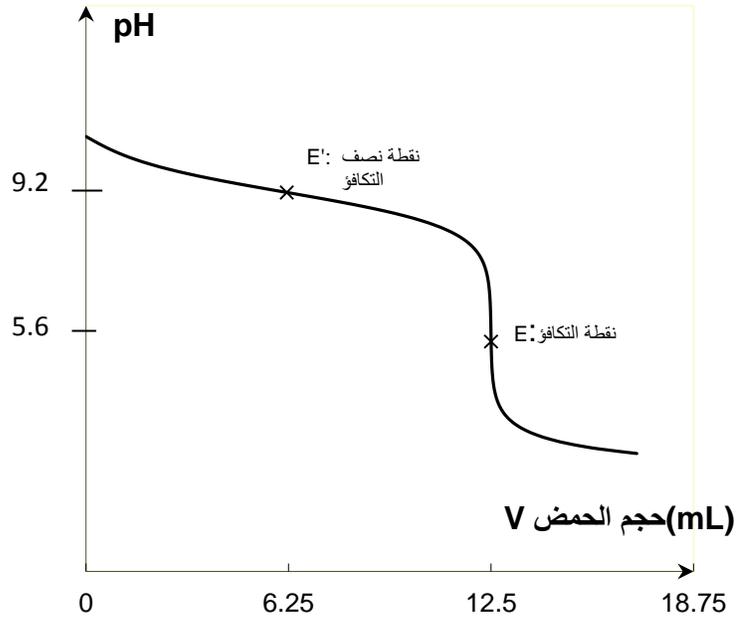
إن المحلول التجاري "أمونياك الكالي" هو محلول نشادر مثالي لتنظيف السجاد، وإزالة البقع الدهنية، وحياء الوان بعض الانسجة..  
ويهدف تحديد النسبة المئوية لكتلة  $\text{NH}_3$  في هذا المحلول، عملنا على النحو التالي:

- خففنا المحلول التجاري ٦٥٠ مرة، دعونا المحلول المخفف (S).

- أجرينا على درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$ ، معايرة بقياس الـ pH للحجم  $V_S = 10,0 \text{ mL}$  من المحلول (S) بمحلول حمض

هيدروكلوريك ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) 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.
- ١،٢ - استخرج من الرسم البياني، معيارين يبيّنان أن  $\text{NH}_3$  هي قاعدة ضعيفة.
  - ٢،٢ - اكتب معادلة تفاعل المعايرة.
  - ٣،٢ - حدّد التركيز المولي  $C_S$  لمحلول النشادر (S).
  - ٤،٢ - استنتج التركيز المولي للنشادر  $\text{NH}_3$  في المحلول التجاري "امونياك الكالي".



- ٥،٢ - احسب النسبة المئوية لكتلة الـ  $\text{NH}_3$  في المحلول التجاري، علماً أن الكتلة الحجمية لهذا المحلول هي  $0,92 \text{ g/mL}$ .  
نعطي الكتلة المولية للنشادر  $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g.mol}^{-1}$
- ٦،٢ - استخلص، من الرسم البياني،  $\text{pK}_a$  الثنائي  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .
- ٧،٢ - بهدف تحضير محلول ثابت الرقم الهيدروجيني  $\text{pH} = 9,2$ ، نقترح ان ننجز المزيجين التاليين:

25 mL من محلول حمض الهيدروكلوريك تركيزه +C  
40 mL من المحلول (S) تركيزه  $C_S$

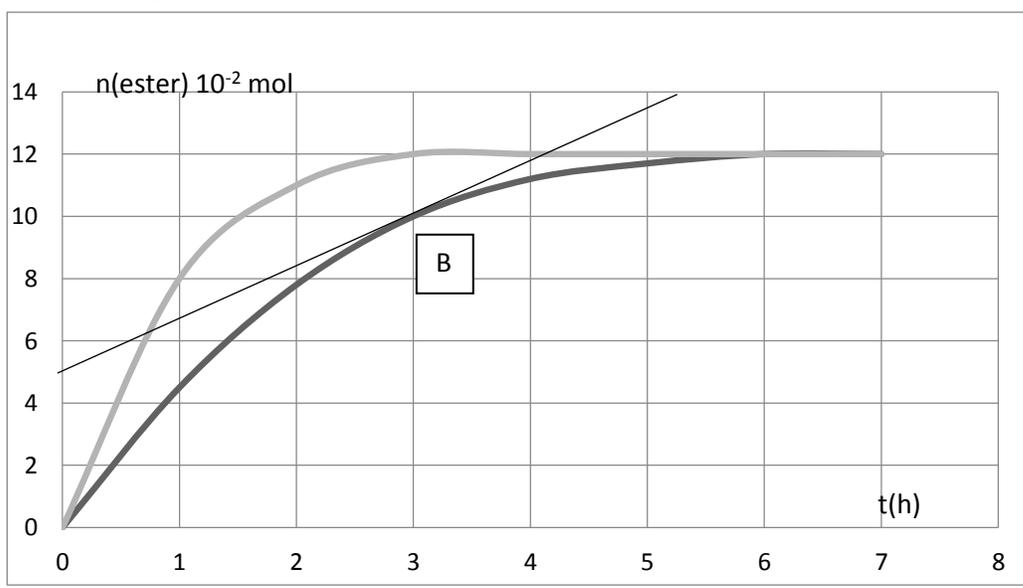
(a) المزيج

25 mL من محلول حمض الهيدروكلوريك تركيزه +C  
60 mL من المحلول (S) تركيزه  $C_S$

(b) المزيج

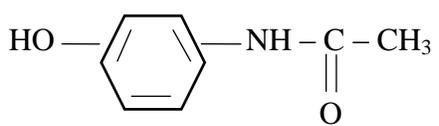
اختر مبرراً مزيجاً من الاثنين أعلاه ثابت الرقم الهيدروجيني  $\text{pH} = 9,2$ .

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 alcanoic 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 $\text{CH}_3\text{COOH}$ .	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 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .	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: $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ; 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: <math>r = \frac{dn(\text{ester})}{dt}</math> at <math>t = 3</math> 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 ; <math>5 \cdot 10^{-2}</math> mol) and B(3 heures; <math>10 \cdot 10^{-2}</math> 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 <math>t</math>, <math>n</math> (ester) formed (in the presence of <math>H^+</math>) is greater than <math>n</math> (ester) formed (in the absence of <math>H^+</math>).</p>	0.75

### Second Exercise

Question	Answer	mark
1.1	The equation of the reaction: $2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.75
1.2	$\text{P}_2\text{O}_5$ is a strong dehydrating agent that absorbs the water formed in this reaction therefore shifting the equilibrium in the direction of formation of the anhydride.	0.5
2.1	Chemical function created in the reaction 1: ester function	0.5
2.2	When ethanoic acid replaces ethanoic anhydride, the yield of the reaction decreases since the reaction becomes limited.	0.75
2.3	The formula of A is $\text{CH}_3\text{COOH}$	0.5
3.1	The structural formula of paracetamol is: <div style="text-align: center;">  </div>	0.5
3.2	The yield of this reaction: $\text{yield} = \frac{n(\text{paracetamol})_{\text{experimental}}}{n(\text{paracetamol})_{\text{theoretical}}} = \frac{n_1}{n_2}$ $n_2 = n(\text{para-aminphenol})_{\text{initial}} = 0.033 \text{ mol.}$ with $n_1 = 0.025 \text{ mol}$ , the yield is equal to 0.757, or 75.7%.	1
4.1	Reaction A : acid-base and fast. Reaction B : hydrolysis in basic medium.	1
4.2	the produced ions: ethanoate ion and salicylate ion.	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 $\alpha$ , 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"> <li>- The curve shows two inflection points.</li> <li>- The pH at equivalence is less than 7.0</li> </ul>	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 the 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 $NH_3 = \frac{C_0 \times M(NH_3)}{d(\text{solution}) \times 10}$ with $d(\text{solution}) = 0.92 \text{ g/mL}$ ; therefore % by mass in $NH_3 = 12.0 \%$	1
2.6	$pK_a(NH_4^+ / NH_3) = pH(\text{mixture})$ at half-equivalence = 9.2	0.25
2.7	in order to obtain a buffer solution of $pH = 9.2$ , the ratio of the volume of the base over that of the acid should be equal to 6.25/10 the mixture (a) is the appropriate one since the ratio in this mixture is equal to $25/40 = 6.25/10$	0.75