وزارة التربية و التعليمة العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانـات الرسمية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة	دورة العام ٢٠١٨ الاستثنائية الثلاثاء ٣١ تموز ٢٠١٨

مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	الاسم: الرقم:

تتشكل هذه المسابقة من ثلاثة تمارين موزّعة على اربع صفحات من ١ الى ٤ . يسمح باستخدام آلة حاسبة غير مبرمجة. عالج التمارين الثلاثة التالية :

التمرين ١ (٧علامات) تفكك ماء الجافيل

ماء الجافيل هو محلول مائي من الصوديوم هيبوكلوريت ,$(Na^+ + C\ell O^-)$، يستخدم للتعقيم وكعامل تبيض.

ان تفكك ماء الجافيل يحدث من خلال تفاعل بطيء و كامل عبر المعادلة التالية :

$$2ClO^-_{(aq)} \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} + O_{2(g)}.$$

بإمكاننا تحفيز هذا التفاعل بأيونات الكوبالت Co^{2+}.

هدف هذا التمرين هو دراسة حركية هذا التفاعل بوجود ايونات الكوبالت.

معطيات : -الحجم المولي للغاز في ظروف التجربة $V_m=22.4L\text{x}moL^{-1}$.

-يعتبر غاز الاوكسجين غير قابل للذوبان.

١- دراسة تمهيدية

يتوفر لدينا محلول تجاري من الصوديوم هيبوكلوريت (S_0) تركيزه $C_0=1.3mol/L$.

١-١. اختر، معللاً ،من لائحة **المستند- ١** ، زجاجيات تناسب تحضير $Vs=100ml$ من محلول (S) مخفف خمسة اضعاف .

-كؤوس : 100 , 250 et 500 mL	- مخبارات مدرجة : 5, 10 et 20 mL
- ماصات حجمية : 5, 10 et 20 mL	- دوارق مخروطية : 50, 100 et 250 mL
- دوارق : 100 et 250 mL.	-سحاحات : 25 et 50 mL .

مستند - ١

١-٢ . برهن ان تركيز ايون الهيبوكلوريت في المحلول (S) هو: $[ClO^-]=26x10^{-2}mol.L^{-1}$.

٢- تفكك الحفزية لأيونات الهيبوكلوريت

يتوفر لدينا ثلاث كؤوس زجاجية مرقمة من ١ الى ٣ يحتوي كل واحد منهم نفس الحجم من محلول (S) .

-اضفنا في الكأس رقم ٢ حجم V' محلول زهري اللون من كوبالت (II) الكلوريد $(Co^{2+}+2Cl^-)$ تركيزه C .-

اضفنا في الكأس ٣ حجم $V''=2V'$ من نفس المحلول زهري اللون من كوبالت (II) الكلوريد $(Co^{2+}+2Cl^-)$ تركيزه C

-ابقينا الكأس رقم ١ كشاهد .

دوّنا الملاحظات في الجدول التالي :

	الملاحظات	
رقم الكأس	تصاعد غاز في وقت t	تلوّن الوسط في نهاية التفاعل
١	لم يحصل تصاعد غاز	
٢	تصاعد الغاز ،	لون زهري
٣	تصاعد الغاز اصبح اكثر منه في الكأس ٢	لون زهري

٢-١- بالاعتماد على معلومات الجدول اعلاه :

٢-١-١ – تحقق من ان ايون الكوبالت يلعب دور الحفّاز في تفاعل تفكك ايونات الهيبوكلوريت من خلال ملاحظات الكأس (١ و ٢) .

٢-١-٢- استنتج تأثير كمية الحفّاز المستخدم على سرعة تفكك ايونات الهيبوكلوريت.

٣-دراسة حركية

في الوقت $t = 0$ ، تم ادخال الحفاز (Co^{2+}) في حجم $V_1 = 100.0\ mL$ من محلول (S) دون تغيير في الحجم V_1.

تحققت الدراسة الحركية بعد قياس حجم الاوكسجين الغازي المتصاعد في اوقات متعددة ، (**المستند- ٢**).

الوقت (ثواني)	0	30	60	90	120	150	180	210	240
$[C\ell O^-]$ (10^{-2} mol.L^{-1})	26	22	19	16	13,6	11	9,0	7,0	5,6

مستند-٢

٣-١- برهن العلاقة التالية ; $[C\ell O^-]_t = 26.10^{-2} - \frac{V_{O_2}}{1120}$ في الوقت t،

VO_2 هو حجم الاوكسجين الغازي (mL) المتصاعد .

٣-٢- حدد حجم الاوكسجين O_2 في نهاية التفاعل.

٣-٣- ارسم المنحنى $[C\ell O^-] = f(t)$ في المجال $[0 - 240s]$.

المقاييس : -المحور السيني : $1cm \rightarrow 30s$

- المحور الصادي : $1\ cm \rightarrow 2.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

٣-٤-بالاعتماد على المنحنى $[C\ell O^-] = f(t)$ نلاحظ ان سرعة تفكك $C\ell O^-$ تنخفض مع الوقت ، عيّن العامل الحركي المسبب لهذا التغير.

٣-٥- حدد زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$.

التمرين ٢ (٧علامات) احماض ضعيفة

يتوفر لدينا اثنتين من القوارير ، يحتوي كل واحد منهم على محلول حمضي ضعيف يشار اليهم بمحلول (١) و محلول (٢). لواصق هذه القوارير تتضمن ما يلي حسب **المستند- ١**

محلول (١)	**محلول (٢)**
حمض الايثانويك CH_3COOH	حمض آحادي HA
pKa (CH_3COOH/ CH_3COO^-)	pKa (HA/A^-)
$C_1 = 9.0 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1}	C_2
$pH_1 = 2.9$	$pH_2 = 2.9$

المستند- ١

هدف هذا التمرين معرفة الحمض الاقوى بين هذه الاحماض الضعيفة.

١-تحديد pKa(CH_3COOH/ CH_3COO^-)

١-١- اكتب معادلة تفاعل حمض الايثانويك مع الماء.

١-٢- برهن ان $pKa(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,75$.

٢- معايرة المحلول (٢)

قمنا بمعايرة (في٢٥ درجة مئوية) حجم $V_2 = 10,0mL$ من محلول (٢) باستخدام محلول الصوديوم هيدروكسايد ($Na^+ + HO^-$) تركيزه $C_b = 5x10^{-3}mol.L^{-1}$ و بوجود دليل لون مناسب.

الحجم المستخدم من المحلول القاعدي للوصول الى نقطة التكافؤ هو $V_{bE}=20,0mL$. .

٢-١- اعط اسم الزجاجية المستخدمة في :

٢-١-١- سحب الحجم V_2.

٢-١-٢-اضافة محلول الصوديوم هيدروكسايد

٢-٢- اكتب معادلة تفاعل هذه المعايرة.

٢-٣- اختر ، من قائمة دالات اللون المبينة في **المستند- ٢** ، دليل اللون المناسب لهذه المعايرة. علل.

دليل ملوّن	Methyl orange	Cresol red	Bromocresol green
مجال تحول اللون	3.2 — 4.4	7.2—8.2	3.8—5.4

المستند- ٢

٢-٤- حدّد التركيز C_2 للمحلول (٢)

٢-٥- بالاستناد الى $C_1, pH_1, C_2, et\ pH_2$ حدد اي الحمضين CH_3COOH , HA هو الاقوى .

٣- دراسة المزدوجة (-HA/A)

اضفنا حجم $Vb = 10,0mL$ من محلول الصوديوم هيدروكسايد ($Cb=5x10^{-3}mol.L^{-1}$)

على حجم $V_2=10,0mL$ من محلول (٢) للحصول على منتصف التكافؤ. الرقم الهيدروجيني للمحلول الحاصل هو pH_3 .

٣-١- اختر الجواب الافضل. علل.

٣-١-١- ان صيغة القسمة $\frac{[A^-]}{[HA]}$ في المحلول الناتج هي:

c- $\frac{[A^-]}{[HA]} > 1$ b- $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ $a - \frac{[A^-]}{[HA]} < 1$ علل اجابتك.

٣-١-٢- القيمة المناسبة للرقم الهيدروجيني pH_3

a- $pH_3 = 4.75$ b- $pH_3 = 3.75$ c- $pH_3 = 5.75$

التمرين ٣ (٦ علامات) رائحة الاجاص

يمكننا الحصول على الايثانوات أميل او عطر الاجاص عبر تفاعل حمض الايثانويك مع كحول الاميليك المستخلص من البطاطا . الصيغة العامة لهذا الاستر هي : $CH_3 - COO - R$

المعطى : كتلة المول : ($g.mol^{-1}$) $M_C =12$, $M_H =1$, $M_O = 16$

١-تحديد هوية الاستر

الكحول الاميليك هو كحول آحادي ، مشبع و غير حلقي. كما ان اكسدته الخفيفة و المنضبطة تؤدي الى مركب عضوي(A) $C_nH_{2n}O$ وفق المعادلة :

$$C_nH_{2n+2}O + ½\ O_2 \rightarrow C_nH_{2n}O + H_2O$$

ان اكسدة الكتلة $m=8,8g$ من هذا الكحول تعطينا كمية مولية $n=0,1\ mol$ من المركب (A) .

١-١-حدد كتلة المول لكحول الاميليك.

١-٢- برهن ان الصيغة الجزيئية لهذا الكحول هو $C_5H_{12}O$.

١-٣- اجرينا عدة فحوصات على المركب (A) فحصلنا على النتيجة المبينة في **المستند -١** .

اختبار Schiff's reagent	اختبار 2,4-DNPH	تحليل السلسلة	المركب
لون زهري	راسب اصفر برتقالي	غير مشعبة	النتيجة

المستند-١

بالاعتماد على **المستند-١**:

١-٣-١- استنتج عائلة المركب العضوي (A) .

١-٣-٢- حدد هوية كحول الاميليك و المركب (A) .

١-٣-٣- اعط الاسم النظامي لكحول الاميليك.

١-٤- اكتب ، عبر الصيغ نصف موسعة ، تفاعل تخليق الايثانوات أميل .

٢-دراسة التخليق

لهدف تخليق الايثانوات أميل ، اجرينا ثلاثة تجارب مبينة في **المستند -٢**.

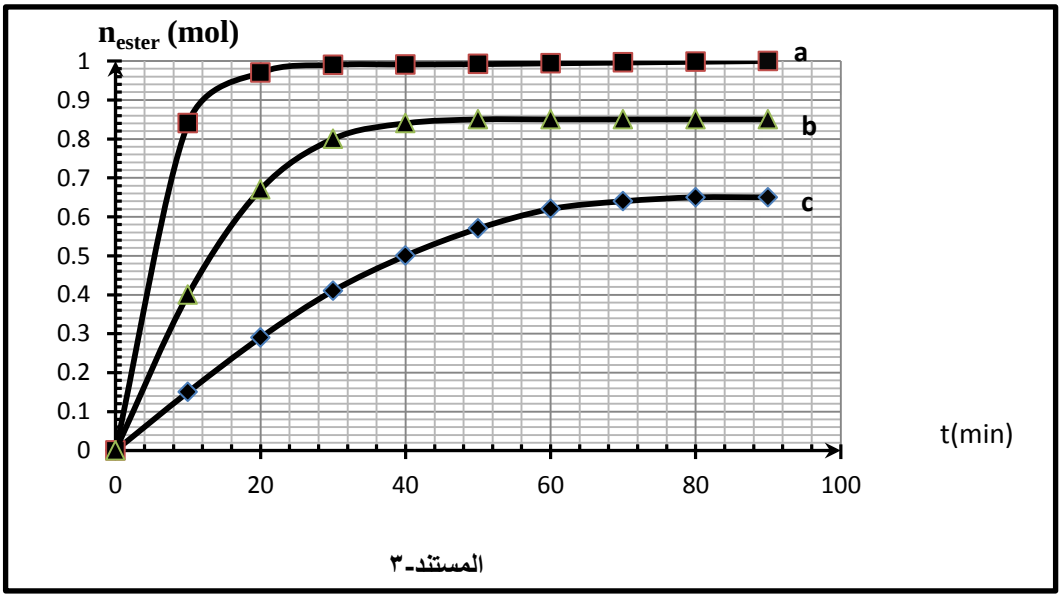
استخدمنا التسخين مع ارتداد في الاختبارات ١ و ٢ الى حين توقف تطور نظام التفاعل.

	حمض الايثانويك	كحول الاميليك	T^oC	حمض الكبريتيك
اختبار-١	١ مول	١ مول	T	بعض النقاط
اختبار-٢	١ مول	٣ مول	T	بعض النقاط

	الايثانويل كلورايد **Chlorure d'éthanoyle**	كحول الاميليك
اختبار -٣	١مول	١ مول

المستند -٢

المنحنيات الثلاثة للاختبارات الثلاثة مبينة في **المستند-٣**



المستند-٣

٢-١- اذا كان مردود الاسترة لمزيج متعادل المولات بين كحول أولي و حمض كربوكسيليك هو ٦٦% في ، اربط، مع تعليل، كل تجربة في **المستند-٢** مع المنحنى المناسب في **المستند-٣** .

٢-٢- عيّن دور حمض الكبريتيك في الاختبارين ١ و ٢ .

٢-٣- اكتب الصيغة نصف الموسعة ل الايثانويل كلورايد.

٢-٤- اعدنا التجربتين (١ و ٢) مع تغير وحيد للحرارة نحو الاعلى .

حدد بدقة صحة المعلومة التالية : عدد مولات الاستر الناتج في نهاية تطور هذا النظام التفاعلي كبر.

وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات الرسمية	امتحانات شهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة	دورة العام ٢٠١٨ الاستثنائية الثلاثاء ٣١ تموز ٢٠١٨

مسابقة في مادة الكيمياء	الاسم:
المدّة: ساعتان	الرقم:

This Exam Includes Three Exercises. It is Inscribed on 4 Pages Numbered from 1 to 4.
The use of Non-Programmable Calculator is allowed.

Answer the three Following Exercises

Exercise 1 (7 points) Decomposition of Javel Water

Javel water is an aqueous solution of sodium hypochlorite ($Na^+ + C\ell O^-$) used as disinfectant and bleaching agent. The decomposition of hypochlorite ions take place in a complete and slow reaction according to the following equation:

$$2C\ell O^-_{(aq)} \rightarrow 2C\ell^-_{(aq)} + O_{2\,(g)}$$

This reaction can be catalyzed by the cobalt ions (Co^{2+}).
The aim of this exercise is to study the kinetic of this decomposition reaction in the presence of cobalt ions.
Given: - Oxygen gas is practically insoluble in water
- Molar volume of gas at the experimental conditions: $V_m = 22.4\ L.mol^{-1}$

1. Preliminary Study

Available is a commercial sodium hypochlorite solution (S_o) of concentration $C_o = 1.3\ mol.L^{-1}$.

1.1. Choose, by justifying, from the list of the **document- 1**, the most appropriate glassware needed to prepare a volume $V_S = 100.0$ ml of a solution (S) five times more diluted.

Beakers: 100, 250 and 500 mL	Graduated cylinders: 5, 10 and 20 mL
Volumetric pipets: 5, 10 and 20 mL	Volumetric flasks: 50, 100 and 250 mL
Erlenmeyer flasks: 100 and 250 mL	Burets : 25 and 50 mL

Document-1

1.2. Show that the concentration of hypochlorite ions in the solution (S) is $[C\ell O^-] = 26\times10^{-2} mol.L^{-1}$.

2. Catalytic Decomposition of Hypochlorite Ions

Available are three beakers numbered from 1 to 3, each containing the same volume of the solution (S).
- A volume V′ of a pink color solution of cobalt (II) chloride ($Co^{2+} + 2C\ell^-$) of concentration C is poured into beaker 2.
- A volume V″ = 2 V′ of a pink color solution of the same cobalt (II) chloride ($Co^{2+} + 2C\ell^-$) of concentration C is poured into beaker 3.
- The beaker 1 is left as blank.

The observations are listed in the table of **document-2**

Observations		
Number of the beaker	**Gas release at an instant of time t**	**Color of the medium at the end of the reaction**
1	No gas release	
2	Gas release	Pink color
3	The gas release is more abundant than that in beaker 2	Pink color

Document-2

2.1. Referring to **document -2:**

2.1.1. Verify, based on the observations of the two beakers 1 and 2, that cobalt ion (Co^{2+}) is a catalyst for the decomposition of hypochlorite ions.

2.1.2. Deduce the effect of the quantity of the catalyst used on the rate of decomposition of hypochlorite ions.

3. Kinetic Study

At the instant of time t = 0, the catalyst (Co^{2+}) is added to a volume V_1 = 100.0 ml of the solution (S) without noticeable change in volume. The kinetic study is realized by measuring the volume of the oxygen gas released at different instants of time. The obtained results allow us to draw the table of **document- 3**.

Time (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240
[CℓO$^-$] (10^{-2} mol.L^{-1})	26	22	19	16	13.6	11	9.0	7.0	5.6

Document -3

3.1. Show that at each instant t the concentration of hypochlorite ions $[C\ell O^-]_t$ in mol.L^{-1} and the volume of oxygen gas formed V_{O_2} in ml are related by the following relation:

$$[C\ell O^-]_t = 26\times10^{-2} - \frac{V_{O_2}}{1120}$$

3.2. Deduce the volume of oxygen gas, V_{O_2}, released at the end of the reaction.

3.3. Plot the curve representing the change in the concentration of CℓO$^-$ ions as a function of time: [CℓO$^-$] = f (t) in the interval of time [0 – 240 s]. Take the following scale:

1cm $\rightarrow$ 30 s in abscissa and 1 cm $\rightarrow 2\times10^{-2}$ mol.L^{-1} in ordinate.

3.4. The rate of decomposition of CℓO$^-$ ions decreases with time. Indicate the kinetic factor responsible for this variation.

3.5. Determine the half-life time for the reaction $t_{1/2}$.

Exercise 2 (7 points) Weak Acids

Available are two flasks containing two weak acids solutions denoted solution (1) and solution (2). The labels on these two flasks show the indications given in **document -1**

Solution (1)	**Solution (2)**
Ethanoic acid CH_3COOH pKa (CH_3COOH/ CH_3COO^-) C_1= 9.0 $\times10^{-2}$ mol.L^{-1} pH_1=2.9	Monoacid HA pKa (HA/A$^-$) C_2 pH_2 = 2.9

Document -1

The aim of this exercise is to know which of the two weak acids CH_3COOH or HA is stronger.

1. Determination of the pKa of the Pair CH_3COOH/ CH_3COO^-

1.1. Write the equation of the reaction of ethanoic acid with water.

1.2. Show that pKa (CH_3COOH/ CH_3COO^-) = 4.75

2. Titration of the Solution (2)

A volume V_2 = 10.0 mL of the solution (2) is titrated, at 25°C, with a sodium hydroxide solution ($Na^+ + HO^-$) of concentration $C_b = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} in the presence of an appropriate colored indicator.
The volume of the basic solution added to reach equivalence is V_{bE} = 20.0 mL.

2.1. Name the glassware used to:

2.1.1. Withdraw the volume V_2.

2.1.2. Add the sodium hydroxide solution.

2.2. Write the equation of the titration reaction.

2.3. Choose, from the list of the **document- 2**, the appropriate colored indicator for this titration. Justify.

Colored indicator	Methyl orange	Cresol red	Bromocresol green
pH range of color change	3.2 — 4.4	7.2—8.2	3.8—5.4

Document- 2

2.4. Determine the concentration C_2 of the solution (2).

2.5. Referring to C_1, pH_1, C_2 and pH_2, specify which of the two acids, HA and CH_3COOH, is stronger.

3. Study of the Pair HA/A^-

A volume V_b = 10.0 mL of the sodium hydroxide solution ($Na^+ + HO^-$) of concentration $C_b = 5\times10^{-3}$ mol.L^{-1} is added to a volume V_2 = 10.0 mL of the solution (2) in order to reach half-equivalence. The measurement of the pH of the obtained solution gives a value pH_3.

3.1. Choose the correct answer. Justify

3.1.1. The ratio $\frac{[A^-]}{[HA]}$ in the obtained solution is:

a- $\frac{[A^-]}{[HA]} < 1$ **b-** $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ **c-** $\frac{[A^-]}{[HA]} > 1$

3.1.2. The value, of pH_3 is:

a- $pH_3 = 4.75$ **b-** $pH_3 = 3.75$ **c-** $pH_3 = 5.75$

Exercise 3 (6 points) Pear Perfume

Amyl ethanoate or pear perfume can be obtained by the reaction between ethanoic acid and amylic alcohol, which is extracted from potatoes. The general formula of this ester is:

$$CH_3 - COO - R$$

Given: Molar mass in g.mol^{-1}: M_C =12; M_H = 1; M_O =16

1. Identification of the Ester

Amylic alcohol is a saturated non cyclic monoalcohol.The controlled mild oxidation of amylic alcohol produces an organic compound (A) of formula $C_nH_{2n}O$ according to the equation:

$$C_nH_{2n+2}O + ½\ O_2 \rightarrow C_nH_{2n}O + H_2O$$

The oxidation of a mass m= 8.8 g of this alcohol, produces a quantity n= 0.1 mol of the organic compound (A).

1.1. Determine the molar mass of amylic alcohol.

1.2. Show that the molecular formula of the alcohol is $C_5H_{12}O$.

1.3. Experimental studies, carried out on the organic compound (A), gave the results shown in **document -1**

Compound (A)	**Structural Analysis**	**Test with 2,4-DNPH**	**Test with Schiff's reagent**
Result	Non-branched chain	Yellow- orange precipitate	Pink color

Document-1

By referring to **document-1**:

1.3.1. Deduce the chemical family of the organic compound (A).

1.3.2. Identify the compound (A).

1.3.3. Give the systematic name of amylic alcohol.

1.4. Write, using condensed structural formulas, the equation of the synthesis reaction of amyl ethanoate.

2. Study of the Synthesis

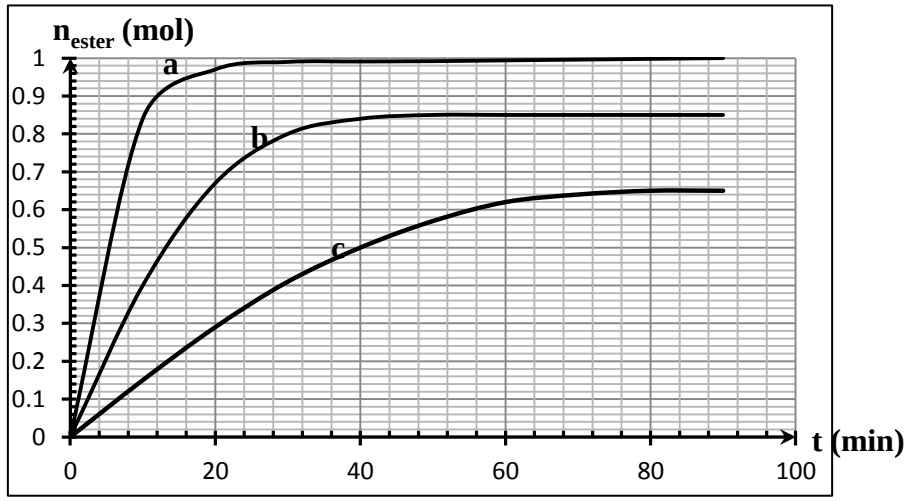
In order to synthesize amyl ethanoate, the three experiments given in **document -2** are realized.
The reacting mixture, in experiments 1 and 2, is heated to reflux until the evolution of the reacting system ceases.

	Ethanoic acid	**Amylic alcohol**	**Temperature**	**Sulfuric acid**
Experiment-1	1 mol	1 mol	T	Few drops
Experiment -2	1 mol	3 mol	T	Few drops

	Ethanoyl chloride	**Amylic alcohol**
Experiment -3	1 mol	1 mol

Document-2

The three curves represent the variation of the number of moles of ester formed as a function of time in the three experiments are drawn on the graph of **document-3**



Document-3

2.1. Knowing that the yield of the esterification reaction of an equimolar mixture of a carboxylic acid and a primary alcohol is 66% attribute, by justifiying, each experiment of **document -2** to the corresponding curve in **document-3**.

2.2. Indicate the role of sulfuric acid in the two experiments 1 and 2.

2.3. Write the condensed structural formula of ethanoyl chloride.

2.4. The experiment 1 is carried out again but at a temperature T′>T. Specify whether the following statement is true:
The number of moles of the ester obtained at the end of the evolution of the reacting system increases.