

سليم التقط

عناصر الإجابة

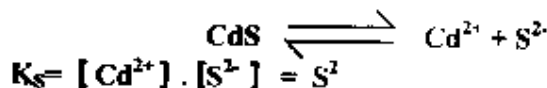
12 ن
08 ن

110

أولا : الكيمياء العامة : 12 نقطة

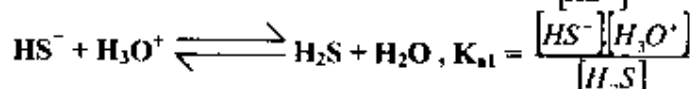
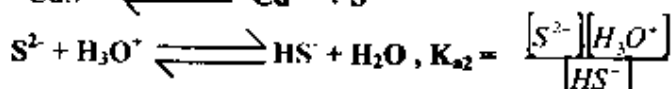
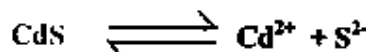
الإجابة عن السؤال الأول : 08 نقاط

(أ) حساب الذوبانية S:



$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-29}} = 6 \cdot 10^{-15} \text{ mole/l}$$

(ب) عبارة الذوبانية S' :



انخفاض الكبريت يسمح بكتابة :

$$[\text{Cd}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = [\text{S}^{2-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{Cd}^{2+}]} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$[\text{Cd}^{2+}]^2 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$[\text{Cd}^{2+}] \approx S'$$

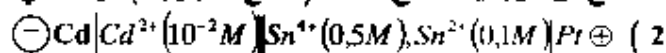
$$S' = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$

قيمة الذوبانية S' عند pH = 2 :

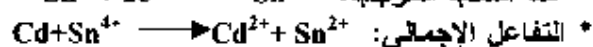
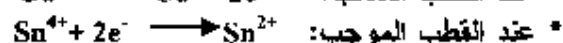
$$S' = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-29} \left(1 + \frac{10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-8}} + \frac{10^{-4}}{1,25 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-2}} \right)}$$

$$S' = 5,36 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

نستنتج أن ذوبانية الملح CdS (أملاح الكبريت) تزداد في الوسط الحمضي. S' >> S



أ - التفاعل النصفى عند كل مسرى :



ب - كمون القطب السالب: $E_1 = E^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + 0,06/2 \log [\text{Cd}^{2+}]$

$$E_1 = -0,35 + 0,03 \log 10^{-2} = -0,41 \text{V}$$

2,25

0,25

محلور الموضوع	عناصر الإجابة	العلامة
مجموع	مجزأة	
	0,25	111 $E_2 = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + (0,06/2) \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$ كمون القطب الموجب:
	0,25	$E_2 = 0,15 + 0,03 \log \frac{0,5}{0,1} = 0,17V$
	2x0,25	للقوة المحركة الكهربائية للبييل في بداية اشتغاله: $E = E_2 - E_1 = E_2 - E_1 = 0,17 + 0,41$ $E = 0,58V$ (3) معادلة تشكل المعقد: $(Cd^{2+} + 2CN^-) + 4(K^+ + CN^-) \longrightarrow [Cd(CN)_4]^{2-} + 2K^+ + 2(K^+ + Cl^-)$ $Cd(CN)_4^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$
	0,25	أ - حساب $[Cd^{2+}]$ الحرة:
	0,25	$C_{CaCl_2} = n/v = 0,04/0,2 = 0,2 mol/l$
	0,25	$C'_{KCN} = n'/v = 0,4/0,2 = 2 mol/l$
	0,25	$[CN^-] = 2 - 0,2(4) = 1,2 mol/l$
	0,25	$[Cd(CN)_4]^{2-} = 0,2 mol/l$
2,25	0,25	$K_d = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}} \Rightarrow [Cd^{2+}] = K_d \cdot \frac{[Cd(CN)_4]^{2-}}{[CN^-]^4}$
	0,25	$[Cd^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-17} \cdot 0,2 / (1,2)^4 = 1,35 \cdot 10^{-18} mol/l$
	0,25	ب - حساب الكمون الجديد E_1 : $E_1' = -0,35 + 0,06/2 \log [Cd^{2+}]$ $E_1' = -0,35 + 0,03 \log 1,35 \cdot 10^{-18}$ $E_1 = -0,886v$
	0,25	نستنتج أن الكمون يقل بالتعقيد.
04		التمرين الثاني: (1) حساب سرعة التفاعل: حساب ثابت السرعة K.
	0,5	$t_{1/2} = \frac{1}{K[ICH_3]_0}$
2,25	0,25	$K = \frac{1}{t_{1/2}[ICH_3]_0} = 1/187(1) = 5,34 \cdot 10^{-3} mol^{-1} \cdot l \cdot min^{-1}$
	0,5	$[ICH_3] = 1 \times 75/100 = 0,75 mol/l$
	0,5	$V = K[ICH_3]^2 = 5,34 \cdot 10^{-3} (0,75)^2$
	0,5	$V = 3 \cdot 10^{-3} mol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$
	0,5	(2) حساب $[ICH_3]$ بعد 160 دقيقة: $\frac{1}{[CH_3I]} - \frac{1}{[CH_3I]_0} = Kt$
0,75	0,25	$\frac{1}{[CH_3I]} - \frac{1}{1} = 5,34 \cdot 10^{-3} (160) \Rightarrow [CH_3I] = 0,539 mol/l$
		(3) الزمن اللازم لاختفاء 75% من CH_3I :
	0,5	$[CH_3I] = 1 \cdot \frac{25}{100} = 0,25 mol/l$
01	0,5	$Kt = \frac{1}{[CH_3I]} - \frac{1}{[CH_3I]_0} \Rightarrow t = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{0,25} - \frac{1}{1} \right)$ $t = 9^h, 21min, 46s$

112

تأهيل الإجابة للنموذجية وسلم التقييم كيمياء كيمياء دورة 2006

محلور الموضوع	عناصر الإجابة	مجموع	مجموع
أما أيا: الكيمياء العضوية 58 نقاط	التمرين الأول: أ - ب - الأشكال الحديثة للبولوني: الشرح: نتيجة للفعل التحريضي الدافع لمجموعة الميثيل، تندفع الإلكترونات π للحلقة البنزينية وينتج عن ذلك زيادة الكثافة الإلكترونية على المواضع أورثو أو بارا، مما يفسر توجيه المستبدلات الإلكترونية على هذه المواضع.	2x0.25 3x0.25 0.75	02 ن
التمرين الثاني:	1) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ (A) (B) 2) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3 + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{Cl}) - \text{CH}_3 + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$ (B) (C) 3) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{Cl}) - \text{CH}_3 + \text{Mg} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{MgCl}) - \text{CH}_3$ (C) (D) 4) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{MgCl}) - \text{CH}_3 + \text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}-\text{OH}} \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{MgCl}) - \text{CH}_3 + \text{MgCl}(\text{OH})$ (D) (E) 5) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{أكسدة}} \text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (E) (F) 6) $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{NaNH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + (\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}^-(\text{CH}_3)_2, \text{Na}^+)$ (F) (G) 7) $(\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}^-(\text{CH}_3)_2, \text{Na}^+) + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 + \text{NaCl}$ (G) (H) 8) $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 + \text{POCl}_3$ (H)	8x0.5	06 ن

مجموع	العلامة	مخاور الموض
01	0.5	(2) المركب الفعال ضوئيا هو المركب E: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}^* - \text{CH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ التمثيل بإسقاط فيشر: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
01	2×0,25	(3) آلية التفاعلين (6) و (7): $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} + \text{Na}^+ \text{NH}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{Na}^+ \end{array} + \text{NH}_3$
	0.5	ملاحظة: يمكن اعتماد الآلية انطلاقا من الصورة الإينولية للمركب (G) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{Na}^+ \end{array} + {}^{\delta-} \text{CH}_3 - \text{Cl} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array} + \text{Na}^+ \text{Cl}^-$