

التمرين رقم: 01

بكالوريا 2008 تر + ر

I. نأخذ محلولاً مائياً (S_1) لحمض البنزويك C_6H_5-COOH تركيزه المولي $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ، نقيس عند التوازن في درجة الحرارة $25^\circ C$ ناقلية النوعية فنجد $\sigma = 0,86 \times 10^{-2} S \cdot m^{-1}$.

1- أكتب معادلة التفاعل المنمذجة لتحويل حمض البنزويك في الماء.

2- أنشئ جدول تقدم التفاعل.

3- أحسب التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول (S_1) عند التوازن.

تعطى: الناقلية المولية الشاردية: $\lambda(H_3O^+) = 35 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ، $\lambda(C_6H_5COO^-) = 3,24 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ، نهمل التشرد الذاتي للماء.

4- جد النسبة النهائية τ_{1f} لتقدم التفاعل، ماذا تستنتج؟

5- أحسب ثابت التوازن الكيميائي K_1 .

II. نعتبر محلولاً مائياً (S_2) لحمض الساليسيليك، الذي يمكن أن نرمز له (HA)، تركيزه المولي $C_1 = C_2$ وله $pH = 3,2$ في الدرجة $25^\circ C$.

1- جد النسبة النهائية τ_{2f} لتقدم تفاعل حمض الساليسيليك مع الماء.

2- قارن بين τ_{1f} و τ_{2f} ، استنتج أي الحمضين أقوى؟

التمرين رقم: 02

بكالوريا 2010 تر + ر

بغرض تحضير المحلول (S_1) لغاز النشادر NH_3 نحل منه $1,2 L$ في $500 mL$ من الماء المقطر.

1- أ. أحسب التركيز المولي C_1 للمحلول (S_1)، علماً أن الحجم المولي الغازي في شروط التجربة هو: $V_M = 24 L \cdot mol^{-1}$.

ب. أكتب المعادلة الكيميائية للتفاعل المنمذج لتحويل الكيميائي الحاصل.

2- إن قياس pH المحلول (S_1) في الدرجة $25^\circ C$ أعطى القيمة $11,1$.

أ. أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل.

ب. أحسب النسبة النهائية للتقدم τ_{1f} ، ماذا تستنتج؟

3- كلف الأستاذ في حصة الأعمال المخبرية فوج من التلاميذ لتحضير المحلول (S_2) حجمه $V = 50 mL$ و تركيزه المولي

$C_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ انطلاقاً من المحلول (S_1).

أ. ما هي الخطوات العملية المتبعة لتحضير المحلول (S_2).

ب. إن قيمة pH المحلول (S_2) المحضر تساوي $10,8$. أحسب قيمة النسبة النهائية τ_{2f} لتقدم التفاعل.

ج. ما تأثير الحالة الابتدائية للجملة على النسبة النهائية لتقدم التفاعل؟

4- أحسب قيمة ثابت الحموضة Ka للثنائية (NH_4^+/NH_3).

التمرين رقم: 03

بكالوريا 2016 ع ت

كل القياسات مأخوذة في الدرجة $25^\circ C$ وتعطى (C_0 C_6H_5COOH) M .

1- حمض البنزويك جسم صلب أبيض اللون يستعمل كحافظ للمواد الغذائية صيغته C_6H_5COOH أساسه المرافق شاردة

البنزوات $C_6H_5COO^-$ نحضر منه محلولاً مائياً (S_1) حجمه $V_1 = 50 mL$ ، تركيزه المولي $C_1 = 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ انطلاقاً من محلوله

التجاري ذي التركيز $C_0 = 0,025 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

أ. ما هو حجم المحلول التجاري V_0 الواجب استعماله؟

ب. أكتب البروتوكول التجريبي لتحضير المحلول (S_1) مبينا الزجاجيات المستعملة من بين ما يلي:

- حوجلات عيارية ($50 mL, 100 mL, 500 mL$)

- ماصات عيارية ($5 mL, 10 mL, 20 mL$)

جـ- ماذا يعني مصطلح عيارية المقترن بالمصات و الحوجلات المذكورة في السؤال 1-ب؟

2- إن قياس pH المحلول (S_1) أعطى القيمة 3,12.

أ- أكتب معادلة تشرد حمض البنزويك في الماء موضعا الثنائيتين (حمض/أساس) المشاركتين في هذا التحول.

ب- أحسب كسر التفاعل النهائي Q_{rf} .

3- نسكب 10 mL من المحلول (S_1) في بيشر و نضع هذا الأخير فوق مخلوط مغناطيسي و نضيف الماء له كل مرة حجما من الماء ثم

نقيس pH المحلول الناتج فنحصل على النتائج المدونة في الجدول التالي:

حجم الماء المضاف V_{H_2O}	0	10	40
$C (mol.L^{-1})$			
pH	3,12	3,28	3,49
τ_f			

أ- ما الفائدة من استعمال المخلوط المغناطيسي في هذه العملية؟

ب- أكمل الجدول أعلاه و استنتج تأثير إضافة الماء للمحاليل العضوية على C و τ_f .

التمرين رقم: 04

بكالوريا 2016 ت+ر

تحتوي قارورة على المحلول (S_0) لحمض عضوي HA تركيزه المولي C_0 .

1- أ- أكتب معادلة انحلال الحمض HA في الماء.

ب- أنشئ جدول التقدم لهذا التفاعل.

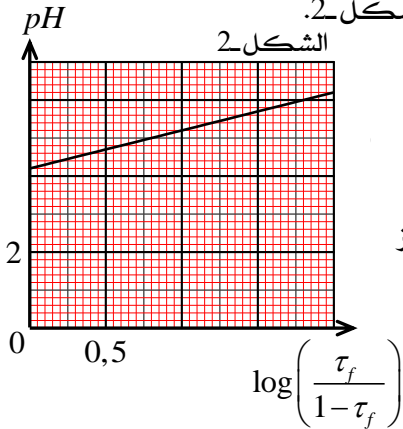
ج- أكتب عبارة النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل بدلالة pH المحلول و C_0 .

د- بين أن pH المحلول (S_0) يعطى بالعلاقة: $pH = pKa + \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)$

2- لغرض تحديد التركيز المولي C_0 لهذا الحمض و التعرف على صيغته، نحضر مجموعة محاليل ممددة مختلفة التراكيز المولية

انطلاقا من المحلول (S_0).

قياس الـ pH لكل محلول سمح برسم بيان الدالة $pH = f\left(\log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)\right)$ المبين في الشكل 2.



أ- أكتب عبارة الدالة الموافقة للمنحنى البياني.

ب- استنتج ثابت الحموضة Ka للثنائية (HA/A^-) .

ج- حدد النوع الكيميائي الغالب في محلول الحمض HA من أجل $\tau_f = 0,7$.

د- أعطى قياس الـ pH لـ احد المحاليل الممددة بـ 160 مرة القيمة 4,2. أحسب قيمة التركيز

المولي C_0 .

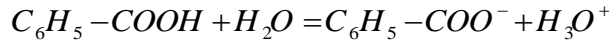
هـ- يبين الجدول التالي قيم ثابت pKa لبعض الثنائيات (HA/A^-) .

تعرف على الحمض HA الموجود في القارورة.

HA/A^-	(CH_3COOH/CH_3COO^-)	$(HCOOH/HCOO^-)$	$(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$
pKa	4,8	3,8	4,2

كل المحاليل مأخوذة عند الدرجة $25^\circ C$

1- معادلة التفاعل النمذجة لتحول حمض البنزويك في الماء:



2- جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$C_6H_5-COOH + H_2O = C_6H_5-COO^- + H_3O^+$			
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة بـ (mol)			
الابتدائية	0	C_1V	بوفرة	0	0
الانتقالية	x	$C_1V - x$	بوفرة	x	x
النهائية	x_f	$C_1V - x_f$	بوفرة	x_f	x_f

3- حساب التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول (S_1) عند التوازن:

$$[C_6H_5-COO^-]_f = [H_3O^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\sigma_f = \lambda(H_3O^+)[H_3O^+]_f + \lambda(C_6H_5COO^-)[C_6H_5COO^-]_f$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_6H_5COO^-)} \text{ ومنه: } \sigma_f = (\lambda(H_3O^+) + \lambda(C_6H_5COO^-))[H_3O^+]_f$$

$$[H_3O^+]_f = \frac{0,86 \times 10^{-2}}{(35 + 3,24) \times 10^{-3}} = 0,22 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_3O^+]_f = [C_6H_5COO^-]_f = 2,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ إذن:}$$

$$[C_6H_5-COOH]_f = \frac{C_1}{V} - \frac{x_f}{V} = C_1 - [H_3O^+]_f$$

$$[C_6H_5-COOH]_f = 1,0 \times 10^{-2} - 2,2 \times 10^{-4} = 9,78 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ إذن:}$$

4- النسبة النهائية τ_{1f} لتقدم التفاعل:

$$\tau_{1f} = \frac{[H_3O^+]_f V}{C_1 V} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_1} \text{ وعليه: } x_{\max} = C_1 V \text{ و } x_f = [H_3O^+]_f V$$

$$\tau_{1f} = \frac{2,2 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 0,022 = 2,2\% \text{ ت.ع:}$$

- نستنتج أن تفاعل حمض البنزويك مع الماء غير تام ($\tau_f < 1$) والحمض ضعيف.

5- حساب ثابت التوازن الكيميائي K_1 :

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]_f [C_6H_5COO^-]_f}{[C_6H_5-COOH]_f} = \frac{(2,2 \times 10^{-4})^2}{9,78 \times 10^{-3}} = 4,94 \times 10^{-6}$$

II. 1- النسبة النهائية τ_{2f} لتقدم تفاعل حمض الساليسيليك مع الماء.

$$\tau_{2f} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_1} = \frac{10^{-pH}}{C_1} = \frac{10^{-3,2}}{1,0 \times 10^{-2}} = 0,063 = 6,3\%$$

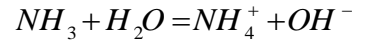
2- المقارنة بين τ_{1f} و τ_{2f} :

بما أن $C_1 = C_2$ فإن $\tau_{2f} > \tau_{1f}$ فإن حمض الساليسيليك أقوى من حمض البنزويك.

1-أ. حساب التركيز المولي C_1 للمحلول (S_1):

$$C_1 = \frac{n}{V_1} = \frac{V_g}{V_M V_1} = \frac{1,2}{24 \times 500 \times 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

ب- المعادلة الكيميائية للتفاعل للنموذج للتحويل الكيميائي الحاصل:



2-أ. جدول تقدم التفاعل:

معادلة التفاعل		$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$			
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة بـ (mol)			
الابتدائية	0	$C_1 V_1$	بوفرة	0	0
الانتقالية	x	$C_1 V_1 - x$	بوفرة	x	x
النهائية	x_f	$C_1 V_1 - x_f$	بوفرة	x_f	x_f

ب- حساب النسبة النهائية للتقدم τ_{1f} :

$$\tau_{1f} = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[OH^-]_f}{[H_3O^+]_f} = Ke 10^{pH} \text{ حيث: } x_f = [OH^-]_f V_1 \text{ من جدول تقدم التفاعل: } [OH^-]_f = \frac{Ke}{[H_3O^+]_f}$$

$$\tau_{1f} = \frac{Ke 10^{pH} V_1}{C_1 V_1} = \frac{Ke 10^{pH}}{C_1} \text{ ومنه: } x_{\max} = C_1 V_1 \text{ و } x_f = Ke 10^{pH} V_1$$

$$\tau_{1f} = \frac{10^{-14} \times 10^{11,1}}{0,1} = 0,0125 = 1,25\%$$

- نستنتج أن تفاعل النشادر مع الماء غير تام ($\tau_f < 1$) والأساس ضعيف.

3-أ. الخطوات العملية المتبعة لتحضير المحلول (S_2):

نأخذ بواسطة ماصة عيارية سعتها 10 mL حجما $V_1 = 10 \text{ mL}$ يوضع في حوالة عيارية سعتها 50 mL تحتوي قليلا من الماء المقطر ثم نكمل بالماء المقطر لخط العيار نرج و نجانس المحلول.

ب- حساب قيمة النسبة النهائية τ_{2f} لتقدم التفاعل:

$$\tau_{2f} = \frac{Ke 10^{pH}}{C_2} = \frac{10^{-14} \times 10^{10,8}}{2 \times 10^{-2}} = 0,031 = 3,1\%$$

ج- تأثير الحالة الابتدائية للجملة على النسبة النهائية لتقدم التفاعل:

عملية التمديد ترفع من قيمة النسبة النهائية لتقدم التفاعل τ_f .

4- حساب قيمة ثابت الحموضة Ka للشثائية (NH_4^+/NH_3):

$$pKa = pH - \log \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f} \text{ ومنه: } pH = pKa + \log \frac{[NH_3]_f}{[NH_4^+]_f}$$

$$[NH_3]_f = C_2 - \frac{x_f}{V} = C_2 - \frac{Ke}{[H_3O^+]_f} \text{ و } [NH_4^+]_f = [OH^-]_f = \frac{Ke}{[H_3O^+]_f} = \frac{x_f}{V}$$

$$pKa = 10,8 - \log \left(\frac{2 \times 10^{-2} \times 10^{-10,8}}{10^{-14}} - 1 \right) \text{ ت.ع: } pKa = pH - \log \left(\frac{C_2 10^{-pH}}{Ke} - 1 \right) \text{ إذن: } pKa = pH - \log \left(\frac{C_2 - \frac{Ke}{[H_3O^+]_f}}{\frac{Ke}{[H_3O^+]_f}} \right) \text{ ومنه:}$$

$$Ka = 10^{-pKa} = 10^{-9,2} = 6,3 \times 10^{-10} \text{ ومنه: } pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2 \text{ إذن:}$$

1- أ. حجم المحلول التجاري V_0 الواجب استعماله:

$$V_0 = \frac{C_1 V_1}{C_0} = \frac{0,01 \times 50}{0,025} = 20 \text{ mL}$$

من علاقة التخفيف: $C_0 V_0 = C_1 V_1$ ومنه:

ب. البروتوكول التجريبي لتحضير المحلول (S_1):

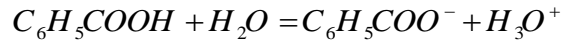
- باستخدام ماصة عيارية سعتها 20 mL نسحب الحجم V_0 من المحلول التجاري.

- نسكب الحجم V_0 في حوجة عيارية سعتها 50 mL.

- نضيف الماء المقطر مع الرج المستمر حتى خط العيار للحصول على المحلول (S_1).

ج. معنى مصطلح عيارية: سعة حجمية محددة بخط دائري في أعلى الزجاجية.

2- أ. معادلة تشرد حمض البنزويك في الماء مع ذكر الشائيتين (حمض/أساس) المشاركتين في هذا التحول:



$$\cdot (H_3O^+ / H_2O), (C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-)$$

ب. حساب كسر التفاعل النهائي Q_{rf} .

$$Q_{rf} = \frac{[C_6H_5COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[C_6H_5COOH]_f} \quad \text{حيث: } [C_6H_5COO^-]_f = [H_3O^+]_f \text{ و } [C_6H_5COOH]_f = C - [H_3O^+]_f$$

$$Q_{rf} = \frac{(10^{-3,12})^2}{0,01 - 10^{-3,12}} = 6,22 \times 10^{-5} \quad \text{ت. ع: } Q_{rf} = \frac{([H_3O^+]_f)^2}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{(10^{-pH})^2}{C - 10^{-pH}} \quad \text{ومنه:}$$

3- أ. الفائدة من استعمال المخلوط المغناطيسي في هذه العملية: لجعل المزيج متجانس.

ب. اتمام الجدول واستنتاج تأثير إضافة الماء للمحاليل العضوية على C و τ_f .

حجم الماء المضاف V_{H_2O}	0	10	40
$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,01	0,005	0,002
pH	3,12	3,28	3,49
τ_f	0,076	0,105	0,162

- بإضافة الماء: - يقل تركيز المحلول - تزداد النسبة النهائية لتقدم التفاعل.

1- أ. معادلة انحلال الحمض HA في الماء: $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$

ب. جدول التقدم لهذا التفاعل:

معادلة التفاعل		$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$			
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة بـ (mol)			
الابتدائية	0	$C_0 V$	بوفرة	0	0
الانتقالية	x	$C_0 V - x$	بوفرة	x	x
النهائية	x_f	$C_0 V - x_f$	بوفرة	x_f	x_f

ج. عبارة النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل بدلالة pH المحلول و C_0 .

$$x_f = [H_3O^+]_f V = 10^{-pH} V \quad \text{ومنه: } n_f(H_3O^+) = x_f \quad \text{نعلم أن: } \tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

$$\tau_f = \frac{10^{-pH} V}{C_0 V} = \frac{10^{-pH}}{C_0} \quad \text{إذن: } x_{\max} = C_0 V \quad \text{ومنه: } C_0 V - x_{\max} = 0$$

د- تبين أن pH المحلول (S_0) يعطى بالعلاقة: $pH = pKa + \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)$:

لدينا: $Ka = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f}$ ومنه: $\frac{Ka}{[H_3O^+]_f} = \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

$\log Ka - \log [H_3O^+]_f = \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ ومنه: $\log \frac{Ka}{[H_3O^+]_f} = \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

ومنه: $pH = pKa + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$ إذن: $-\log [H_3O^+]_f = -\log Ka + \log \frac{[A^-]_f}{[AH]_f}$

اعتمادا على جدول التقدم: $[A^-]_f = [H_3O^+]_f = 10^{-pH} = \tau_f C_0$

و $[AH]_f = C_0 - [H_3O^+]_f = C_0 - \tau_f C_0 = C_0(1-\tau_f)$ ومنه: $pH = pKa + \log\left(\frac{\tau_f C_0}{C_0(1-\tau_f)}\right)$

إذن: $pH = pKa + \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)$

2-أ. عبارة الدالة الموافقة للمنحنى البياني:

البيان عبارة عن خط مستقيم لا يمر من المبدأ معادلته من الشكل: $pH = a \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right) + b$ حيث a معامل توجيه البيان:

$a = \frac{5,2-4,2}{1-0} = 1$ و $b = 4,2$ إذن: $pH = \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right) + 4,2$

ب- استنتاج ثابت الحموضة Ka للشئائية (HA/A^-):

لدينا: العلاقة النظرية: $pH = pKa + \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)$ والعلاقة البيانية: $pH = \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right) + 4,2$

بالمطابقة بين العلاقتين نجد: $pKa = 4,2$ ومنه: $Ka = 10^{-pKa} = 10^{-4,2} = 6,3 \times 10^{-5}$

ج- تحديد النوع الكيميائي الغالب في محلول الحمض HA من أجل $\tau_f = 0,7$:

$\log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right) = \log\left(\frac{0,7}{1-0,7}\right) = 0,37$ $pH = 4,5$ بالقرءة البيانية نجد:

إذن: $pH > pKa$ أي: $[A^-] > [HA]$ وعليه الصفة الغالبة هي الصفة الأساسية.

د- حساب قيمة التركيز المولي C_0 :

لدينا: $pH = \log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right) + 4,2$ حيث $pH = 4,2$ وعليه: $\log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right) = 0$ ومنه: $\log 1$ أي: $\frac{\tau_f}{1-\tau_f} = 1$

ومنه: $2\tau_f = 1$ إذن: $\tau_f = 0,5$

ولدينا مما سبق: $\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C}$ وعليه: $C = \frac{10^{-pH}}{\tau_f} = \frac{10^{-4,2}}{0,5} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

ونعلم أن: $F = \frac{C_0}{C}$ ومنه: $C_0 = F C = 160 \times 1,26 \times 10^{-4} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

هـ- التعرف على الحمض HA الموجود في القارورة

لدينا: $pKa(HA/A^-) = 4,2$ وهذا ما يوافق: $pKa(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$

وعليه الحمض المعني هو: C_6H_5COOH