الكيمياء (7 نقط) **الجزءان الأول والثاني مستقلان**

الجزء الأول : حركية تفكك خماسي أوكسيد ثنائي الأزوت (2,75 نقطة)

تعتبر الأكاسيد (NO_2 و N_2O_3 و NO و CNO_2 ...) من الملوثات الأساسية للغلاف الجوي وذلك لأنها تساهم في تكون الأمطار الحمضية المضرة بالبيئة من جهة وتزايد مفعول الاحتباس الحراري من جهة أخرى.
يهدف هذا التمرين إلى دراسة حركية تفكك خماسي أوكسيد ثنائي الأزوت N_2O_5 الذي ينتج عنه NO_2 و O_2 .

معطيات : نعتبر جميع الغازات كاملة ؛ ثابتة الغازات الكاملة $R = 8,31(S.I)$

معادلة الحالة للغازات الكاملة : $p.V = n.R.T$

نضع خماسي أوكسيد ثنائي الأزوت في وعاء فارغ مغلق حجمه ثابت $V = 0,50L$ ونزوده ببارومتر لقياس الضغط الكلي p للغازات داخل الوعاء عند درجة حرارة ثابتة $T = 318K$.

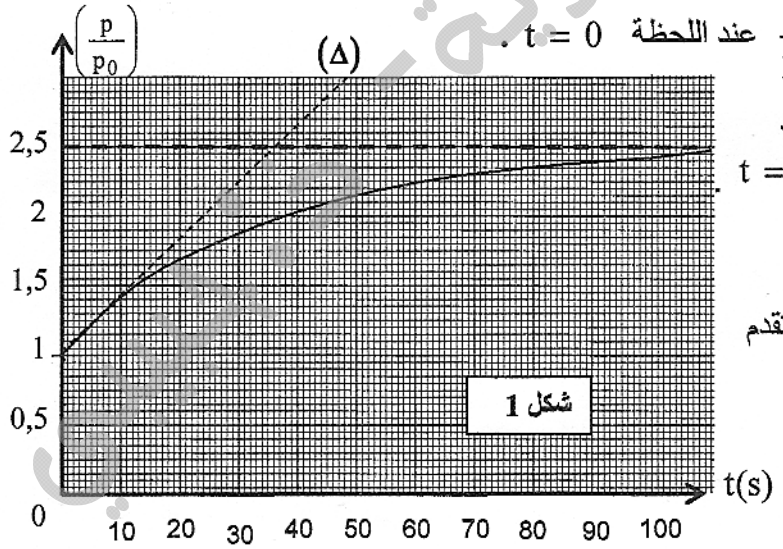
يتفكك خماسي أوكسيد ثنائي الأزوت في الوعاء وفق تفاعل بطيئ وكلي ننمذجه بالمعادلة التالية :

$$2N_2O_{5(g)} \rightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

نقيس عند بداية التفكك ($t = 0$) الضغط الكلي داخل الوعاء؛ فنجد $p_0 = 4,638.10^4 Pa$.

نقيس الضغط p عند لحظات مختلفة و نمثل تغيرات المقدار $\frac{p}{p_0}$ بدلالة الزمن ؛ فنحصل على المبيان الممثل في الشكل 1.

يمثل المستقيم (Δ) المماس للمنحنى $\frac{p}{p_0} = f(t)$ عند اللحظة $t = 0$.



1. احسب كمية المادة n_0 لخماسي أوكسيد ثنائيالأزوت الموجودة في الحجم V عند $t = 0$. | 0, 5

2 . احسب التقدم الأقصى x_{max} لهذا التفاعل . | 0,5

3- عبر عن كمية المادة الكلية n_T للغازات في الحجم V عند لحظة t بدلالة n_0 و x تقدم هذا التفاعل عند اللحظة t . | 0,5

4- بتطبيق معادلة الحالة للغازات الكاملة أثبت العلاقة $\frac{p}{p_0} = 1 + \frac{3x}{n_0}$. | 0, 5

5- أوجد تعبير السرعة الحجمية للتفاعل بدلالة n_0 و V ومشتقة الدالة $\frac{p}{p_0} = f(t)$ بالنسبة للزمن ؛ احسب قيمتها عند اللحظة $t = 0$. | 0,75

الجزء الثاني: معايرة محلول حمض البنزويك (4,25 نقطة)

حمض البنزويك مركب عضوي صيغته الإجمالية C_6H_5COOH ،يستعمل في صناعة عدة ملونات غذائية ،كما يستعمل كمادة حافظة في صناعة المواد الغذائية. يهدف هذا التمرين إلى معايرة محلول حمض البنزويك وتحديد قيمة pK_A المزدوجة $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$.

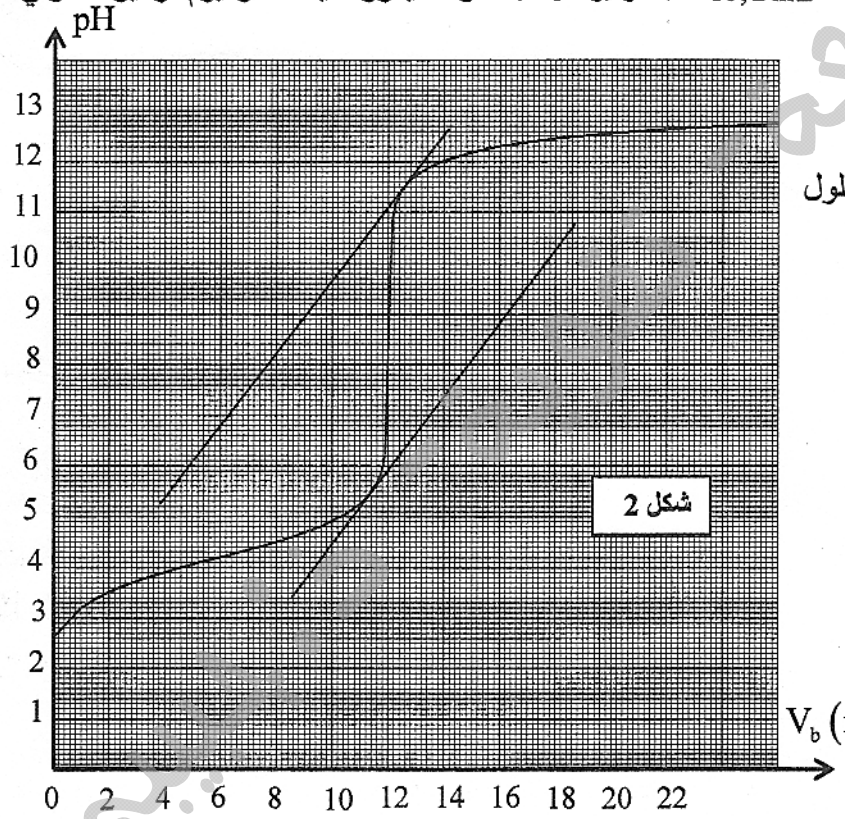
- **معطيات:** جميع القياسات تمت عند $25°C$ ؛ نذكر أن موصلية محلول أيوني مائي هي : $\sigma = \sum \lambda_i . [X_i]$
- الموصليات المولية الأيونية بالوحدة $mS.m^2.mol^{-1}$:

$\lambda_1 = \lambda_{Na^+} = 5,0$ ؛ $\lambda_2 = \lambda_{C_6H_5COO^-} = 3,2$ ؛ $\lambda_3 = \lambda_{CH_3COO^-} = 4,1$.

نهمل الموصلية المولية الأيونية للأيونين H_3O^+ و HO^-.

1- معايرة محلول حمض البنزويك

نعاير محلولا (S) لحمض البنزويك حجمه $V = 15,2\,mL$ تركيزه C ، بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $c_b = 2,0.10^{-1} mol.L^{-1}$.



1.1- اكتب معادلة تفاعل المعايرة . | 0,25

1.2- نحصل خلال هذه المعايرة على تطور pH المحلول بدلالة الحجم V_b لمحلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف (شكل 2) . | 0, 5

أ- حدد تركيز محلول حمض البنزويك.

ب- حدد pH الخليط عند التكافؤ.

1.3- نتوفر على الكاشفين الملونين المشار إليهما في الجدول التالي : | 0, 5

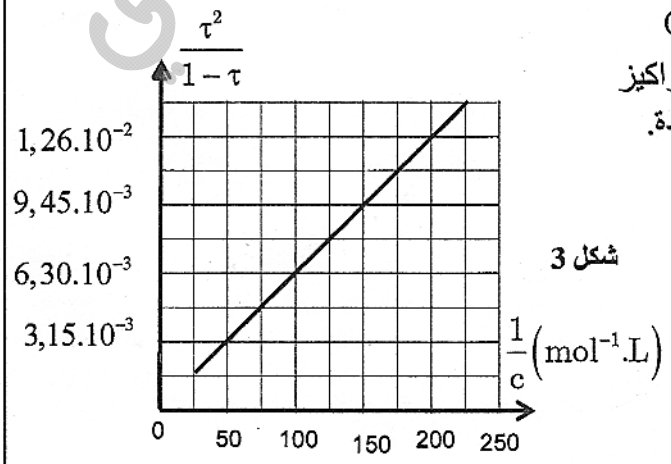
الكاشف	منطقة الانعطاف
هيليانتين	3,2 - 4,4
فينول فتاليين	8,2 - 10,0

اختر الكاشف الملون الملائم لهذه المعايرة معللا اختيارك .

2- تحديد الثابتة pK_A للمزدوجة $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$

اعتمادا على قياسات pH محاليل مائية لحمض البنزويك ذات تراكيز مختلفة C ، تم تحديد نسبة التقدم النهائي τ لكل محلول على حدة.

يمثل منحنى الشكل 3 المقدار $\frac{\tau^2}{1-\tau}$ بدلالة $\frac{1}{C}$.



شكل 3

2.1- أوجد تعبير ثابتة الحمضية K_A بدلالة τ و c . | 0, 5

2.2- باستغلال منحنى الشكل 3، حدد قيمة pK_A . | 0, 5

3. تفاعل حمض البنزويك مع أيون الإيثانوات

ندخل في كأس تحتوي على الماء $n_0 = 3.10^{-3} mol$ من حمض البنزويك و $n_0 = 3.10^{-3} mol$ من إيثانوات الصوديوم CH_3COONa ؛ فنحصل على محلول مائي حجمه $V = 100\,mL$. ننمذج التحول الكيميائي الحاصل بالمعادلة التالية :

$$C_6H_5COOH_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)}$$

أعطى قياس موصلية الخليط التفاعلي عند التوازن القيمة $\sigma = 255 mS.m^{-1}$.

1 **3.1-** بين أن تعبير التقدم النهائي للتفاعل يكتب على الشكل : $x_f = \frac{\sigma.V - n_0(\lambda_1 + \lambda_3)}{\lambda_2 - \lambda_3}$. احسب قيمة x_f .

1 **3.2-** أوجد تعبير ثابتة التوازن K المقرونة بمعادلة التفاعل بدلالة x_f و n_0، احسب قيمتها.

دعيم - مراجعة - تقوية - ذ: بيبي