

تطور حالة جملة كيميائية نحو حالة التوازن

تتعلمون في هذه الوحدة

- قياس pH محلول ثم تعيين خاصية المحلول (حمضي ، معتدل ، أساسي) ؛
- التمييز بين الأحماض القوية والأحماض الضعيفة وبين الأسس القوية والأسس الضعيفة ؛
- توضيف النسبة النهائية لتقدم التفاعل من أجل تبرير حالة التوازن ؛
- استعمال ثوابت الحموضة K_a و pK_a من أجل مقارنة الثنائيات أساس/ حمض ؛
- استعمال منحني المعايرة $pH = f(V)$ من أجل تعيين التركيز المولي للمحلول المعابر .

ما تعرفت عليه سابقا

- حسب برونستد
- الحمض هو كل فرد كيميائي يمكنه تحرير بروتونات
- الأساس هو كل فرد كيميائي يمكنه اكتساب بروتونات
- الثنائية (أساس/ حمض) تتشكل من حمض وأساس مرافق له وفق المعادلات النصفية :

$$(HA/A^-) : HA = H^+ + A^-$$

$$(BH^+/B^-) : BH^+ = H^+ + B^-$$
- التفاعل (أساس/ حمض) عبارة عن تفاعل يتميز بانتقال بروتون H^+ من الحمض A_1H العائد للثنائية (HA_1/A_1^-) إلى الأساس A_2^- العائد للثنائية (HA_2/A_2^-) أي أنه تفاعل بين ثنائيتين :

$$A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$$
- معايرة نوع كيميائي يعني تعيين تركيزه المولي في محلول .
- تحقيق المعايرة يعني معايرة محلول تركيزه المولي مجهول بواسطة محلول تركيزه المولي معلوم .
- نحصل على التكافؤ عند تحقيق مزيج في الشروط الستوكيومترية فهو يوافق تغير طبيعة التفاعل المحد .

• طرق تعيين pH محلول مائي

- من أجل قياس pH محلول ، يمكن استعمال جهاز قياس pH إذا كان القياس يتطلب دقة ويمكن استعمال ورق pH (أو كاشف ملون) إذا كان القياس تقريبي ولا يتطلب دقة عالية .
- الكاشف الملون : إن استعمال كاشف ملون (مثل : الهليانثين ، أزرق البروموتيمول أو الفينول فتالين) يمكن من تحديد مجال قيمة pH لمحلول مائي .
- ورق pH : يوجد ورق pH في علبة (على شكل ورق ملفوف أو أشرطة) . ومن أجل قياس pH نغمس الورق في المحلول ثم نقرن اللون المتحصل عليه مع الألوان المعطاة أو المرفقة مع الشريط حيث كل لون يوافق قيمة للـ pH لنقرأ قيمة الـ pH الموافقة .
- جهاز قياس pH : يتكون من جزأين . مسريان يغمسان في المحلول (المسريان يشكلان مسبار الجهاز) . فولط — متر لقياس فرق الكمون بين المسرين . يجب معايرة الجهاز قبل استعماله وذلك بواسطة المحلولين المناسبين فهو يعطي مباشرة قيمة pH المحلول .
- دقة القياس : إن دقة قياس pH محلول بواسطة الجهاز يتعلق بمحالييل المعايرة وبحالة المسبار ، لهذا قيمة الـ pH دوما تقريبية. إذا كانت شروط إجراء القياس مناسبة فإن قيمة الـ pH ترقق بارتياح 0,05 ، هذا يوافق دقة قدرها 10% في معرفة قيمة $[H_3O^+]$.

تطور حالة جملة كيميائية نحو حالة التوازن

pH محلول مائي

تعريف الـ pH و الخاصية المميزة له

- عصور الليمون له طعم حمضي . هذه الحموضة تعود إلى تواجد شوارد الأكسونيوم H_3O^+ . إن الخواص الحمضية أو الأساسية لمحلول ، تتعلق بتركيز الشوارد H_3O^+ فيه والتي يمكن أن تتغير من 1 mol/L إلى 10^{-14} mol/L . إن استعمال هذه القيم الصغيرة تطرح بعض الإشكالات . لهذا قام العالم الدانماركي S, SORENSEN في سنة 1909 بإدراج الدالة اللوغارتمية (log) ذي الأساس 10 من أجل استعمال المقدار pH عوضاً لتركيز شوارد الأكسونيوم H_3O^+ .
- من أجل المحاليل الممددة (المخففة) حيث $[H_3O^+] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ فإن الـ pH يعرف بالعلاقة :

$$pH = -\text{Log} [H_3O^+] \quad \text{هذه العلاقة تكافئ : } [H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ (mol/L)}$$

نشاط :

- نعتبر محلولين مائيين :

— الأول (S_1) لكور الهيدروجين حيث : $[H_3O^+]_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

— الثاني : (S_2) لحمض الإيثانويك حيث : $[H_3O^+]_2 = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

لنحسب pH كل من (S_1) و (S_2) . باستعمال الآلة الحاسبة نحصل على :

$$pH(S_1) = 2 \quad ; \quad pH(S_2) = 2,4 \quad ; \quad pH_1 = -\text{Log} [H_3O^+]_1$$

نلاحظ أنه $[H_3O^+]_1 > [H_3O^+]_2$ يؤدي إلى $pH_1 < pH_2$

نتيجة : كلما تزايد $[H_3O^+]$ تناقص pH والعكس بالعكس .

- ملاحظة : عند 25°C ، المحاليل المعتدلة لها $pH = 7$ ، المحاليل الحمضية لها $pH < 7$ و المحاليل الأساسية لها $pH > 7$.
- الجداء الشاردي للماء K_e : نعرف K_e في المحاليل المائية كما يلي : $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$ عند 25°C $K_e = 10^{-14}$.

محلول حمضي و محلول أساسي

حمض قوي ، حمض ضعيف : نعتبر محلولين عند نفس درجة الحرارة .

— (S_1) محلول لكور الهيدروجين تركيزه المولي $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ وله $pH_1 = 2$

— (S_2) محلول لحمض الإيثانويك تركيزه المولي $C_2 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ وله $pH_2 = 3,4$

لنقارن بين $[H_3O^+]$ و C كل محلول :

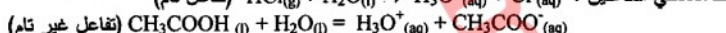
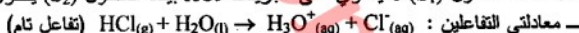
$$\text{في المحلول } (S_1) : [H_3O^+] = 10^{-pH_1} = 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{أي : } [H_3O^+]_1 = C_1$$

إن HCl يتشرد كلياً في الماء فهو حمض قوي .

$$\text{— في المحلول } (S_2) : [H_3O^+]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-3,4} = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{أي : } [H_3O^+]_2 < C_2$$

إن CH_3COOH يتشرد جزئياً في الماء فهو حمض ضعيف .

• ملاحظة : المحلول (S_1) لا يحتوي على الجزيئات HCl بينما المحلول (S_2) يحتوي على الجزيئات CH_3COOH .



نتيجة : — نقول عن HA أنه حمض قوي إذا تشرد كلياً في الماء أي أعطى تفاعل تام مع الماء حيث جزيئات الحمض لا تصادفها في محلوله : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$ (نستخدم سهم $\rightarrow$ بين طرفي المعادلة)

— نقول عن HA أنه حمض ضعيف إذا تشرد جزئياً في الماء أي أعطى تفاعل غير تام مع الماء حيث جزيئات الحمض تصادفها في محلوله : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$ (نستخدم مساواة $\rightleftharpoons$ بين طرفي المعادلة)

أساس قوي ، أساس ضعيف

نعتبر محلولين من ماءات الصوديوم $OH^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$ و مثيل أمين $(CH_3NH_2)_{(aq)}$ لهما التركيز المولي نفسه

$C = 10^{-2} \text{ mol/L}$. عند 25°C أعطى مقياس الـ pH متر لهما على الترتيب القياسان : $pH_1 = 12$ و $pH_2 = 10,8$

لنعين التركيز المولي لشوارد الهيدروكسيد و لنقارنها مع C في كل محلول : — في ماءات الصوديوم :

$$[H_3O^+]_1 = 10^{-pH_1} = 10^{-12} \text{ mol/L} \quad \text{لدينا عند } 25^\circ\text{C} \quad \text{الجداء الشاردي : } K_e = [OH^-] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14}$$

و منه : $[\text{OH}^-]_1 = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$. نلاحظ أن : $[\text{OH}^-]_1 = C_1$.

إن NaOH يذوب كلياً في الماء فهو أساس قوي : $\text{NaOH}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$.

— في مثيل أمين : $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-10,8} = 1,58 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$. حسب الجدء الشاردي :

— نلاحظ أن : $[\text{OH}^-]_2 = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 6,33 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. $[\text{OH}^-]_2 < C_2$ و بالتالي :

$\text{CH}_3\text{NH}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$: CH_3NH_2 يتشرد جزئياً في الماء فهو أساس ضعيف :

نتيجة : — نقول عن B أنه أساس قوي إذا تشرد كلياً في الماء أي أعطى تفاعل تام مع الماء حيث جزيئات الأساس لا تصادفها في محلوله :

$\text{B}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{BH}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$ (نستخدم سهم $\rightarrow$ بين طرفي المعادلة)

— نقول عن B أنه أساس ضعيف إذا تشرد جزئياً في الماء أي أعطى تفاعل غير تام مع الماء حيث جزيئات الأساس تصادفها في محلوله :

$\text{B}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{BH}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)}$ (نستخدم مساواة $=$ بين طرفي المعادلة)

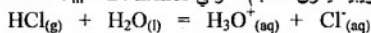
تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

مقارنة التقدم النهائي والتقدم الأعظمي و نسبة تقدم التفاعل

نشاط 1 :

نحضر 1,0 L من محلول كلور الهيدروجين وذلك بإذابة 240 mL من غاز HCl في الماء المقطر . نقيس pH المحلول

فنجد 2,0 . في الشروط التجريبية يكون الحجم المولي $V_m = 24 \text{ L/mol}$. معادلة التفاعل :



— حساب التقدم الأعظمي x_{max} : جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$				
الحالة	التقدم	$n(\text{HCl})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{Cl}^-)$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
الحالة الابتدائية	0	n_0	زيادة	0	0
الحالة الإنتقالية	x	$n_0 - x$	زيادة	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0 - x_{\text{max}} = 0$	زيادة	x_{max}	x_{max}

نحصل على التقدم الأعظمي عندما يختفي المتفاعل المحد تماماً و نعلم أن HCl هو المتفاعل المحد لأن الماء زيادة و منه :

$$n_0 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = n_0 = V/V_m = 0,24/24 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

— تعيين التقدم النهائي x_f : التقدم النهائي x_f لتفاعل كيميائي هو التقدم الملاحظ عند توقف تطور حالة الجملة الكيميائية .

pH = 2 يعني $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ فيكون التقدم النهائي $V \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f$ أي : $x_f = 10^{-2} \text{ mol}$.

— حساب النسبة x_f / x_{max} : $x_f / x_{\text{max}} = 10^{-2} / 10^{-2} = 1$ يعني $x_f / x_{\text{max}} = 100\%$. نسمي النسبة x_f / x_{max} نسبة تقدم التفاعل

— نلاحظ أن تفاعل غاز HCl مع الماء تاماً .

نشاط 2 :

نسكب في حوجة سعتها 500 mL (تحتوي على الماء المقطر) حجم 2,86 mL من حمض الإيثانويك . كثافته $d = 1,05$ ، نكمل

الحجم بعد ذلك إلى خط العيار بالماء المقطر . بعد الرج نقيس pH المحلول فنجد 2,9 .

— معادلة التفاعل : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$

— كمية المادة الابتدائية n_0 للحمض : $n_0 = m/M = \rho V/M = d \rho_0 V/M$ حيث $n_0 = m/M = \rho V/M = d \rho_0 V/M$: الكثافة الحجمية للماء $\rho_0 = 1 \text{ g/mL}$

إذن : $n_0 = d \rho_0 V/M = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

— تعيين التقدم الأعظمي x_{max} : جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$				
الحالة	التقدم	$n(\text{CH}_3\text{COOH})$	$n(\text{H}_2\text{O})$	$n(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)$
الحالة الابتدائية	0	n_0	زيادة	0	0
الحالة الإنتقالية	x	$n_0 - x$	زيادة	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	$n_0 - x_{\text{max}} = 0$	زيادة	x_{max}	x_{max}

نحصل على التقدم الأعظمي عندما يختفي المتفاعل المحد تماماً و نعلم أن CH_3COOH هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود

زيادة و منه : $n_0 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = n_0 = d \rho_0 V/M = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

— تعيين التقدم النهائي x_f : التقدم النهائي x_f لتفاعل كيميائي هو التقدم الملاحظ عند توقف تطور حالة الجملة الكيميائية .

pH = 2,9 يعني $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ أي : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ فيكون التقدم النهائي :

$$x_f = n_f [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

— حساب النسبة $x_f / x_{\max} = (6,3 \cdot 10^{-4}) / (5 \cdot 10^{-2}) = 1,26 \cdot 10^{-2}$: $x_f / x_{\max}$
 المتفاعل المحد CH_3COOH لم يستهلك كليا وهذا يعني أن التفاعل غير تام أي أن عند الحالة النهائية للجملة تكون المتفاعلات والنواتج متواجدة في الوسط التفاعلي في نفس الوقت :

— التقدم النهائي : التقدم النهائي x_f لتفاعل كيميائي هو التقدم الملاحظ عند توقف تطور حالة الجملة الكيميائية .

— التقدم الأعظمي : يمثل التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لتفاعل كيميائي التقدم الموافق لاستهلاك المتفاعل المحد كليا .

— نسبة التقدم للتفاعل : تعرف نسبة التقدم في اللحظة (t) $\tau = x / x_{\max}$ (ت) عددا دون وحدة يمكن أن يعبر عنه بنسبة مئوية $0 < \tau_f \leq 1$ وتتغير هذه النسبة خلال تطور الجملة و تسمى النسبة النهائية للتقدم τ_f عند بلوغ الجملة حالتها النهائية .

$$\tau_f = x_f / x_{\max}$$

نتيجة : يكون التحول الكيميائي تاما إذا كان $\tau_f = 1$ أي $\tau_f = 100\%$ و غير تام (محدودا) إذا كان $\tau_f < 1$ أي $\tau_f < 100\%$

دراسة حالة التوازن

• إتجاه تطور جملة كيميائية :

نشيط :

نسكب في بيشر ين A و B ، 50 mL من محلول حمض الإيثانويك تركيزه المولي $C = 0,10 \text{ mol/L}$ عند 25°C : أعطى قياس pH المحلول $\text{pH} = 2,9$.

— نضيف بحد في البيشر A قطرات من حمض الإيثانويك النقي . بعد الرج والإستقرار نقيس pH المحلول فنجد $\text{pH}_A = 2,7$.

— نضيف في البيشر B 0,5 g من إيثانوات الصوديوم . بعد الرج والإستقرار نقيس pH المحلول فنجد $\text{pH}_B = 5$.

— إتجاه التطور في البيشر A :

إن إضافة قطرات من حمض الإيثانويك النقي للبيشر A تجعل الـ pH يتناقص أي أن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ يتزايد و بالتالي تتطور الجملة في اتجاه تشكل شوارد الأوكسونيوم H_3O^+ : نعبّر عن ذلك : الجملة تتطور في الإتجاه المباشر لمعادلة التفاعل (Sens direct)



عند إضافة 0,5 g من إيثانويات الصوديوم ، pH المحلول يتزايد وهذا يعني أن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ يتناقص و بالتالي الجملة تتطور في اتجاه إستهلاك الشوارد H_3O^+ : نعبّر عن ذلك : الجملة تتطور في الإتجاه المعاكس لمعادلة التفاعل :



تبين النتائج السابقة أن التفاعل المنمذج لتحول الجملة الكيميائية يحدث في اتجاهين متعاكسين في آن واحد فتكون معادلة التفاعل :



عدة تفاعلات كيميائية يمكن أن تحدث (حسب الشروط المفروضة) في الإتجاه المباشر أو الإتجاه العكسي .

الرمز (=) لا يعين إتجاه التطور (إذا تواجدت كل الأنواع الكيميائية) . إن معادلة التفاعل تعبر عن إنحفاظ الكتلة والشحنة فقط .

• حالة التوازن لجملة كيميائية

نشيط :

— (S1) محلول لحمض الإيثانويك حجمه $V_1 = 200 \text{ mL}$ وتركيزه المولي $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

نقيس pH المحلول فنجد $\text{pH}_1 = 3,6$.

1. اكتب معادلة تفاعل الحمض مع الماء ثم قدم جدولا لتقدم التفاعل .

2. عين تراكيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول في الحالة النهائية .

الحل :

1. كتابة معادلة التفاعل بين الحمض والماء : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$

— جدول تقدم تفاعل الحمض CH_3COOH مع الماء :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$		
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	.	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_1 \cdot V_1 - x_{\text{eq}}$	.	x_{eq}

2. تعيين تراكيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول في الحالة النهائية :

— في محلول CH_3COOH توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و CH_3COO^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها . CH_3COOH هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم للتقدم X لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,6} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

و حسب جدول تقدم التفاعل فإن :

$$n(\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}) = n(\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}) = x_{\text{eq}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}] = [\text{CH}_3\text{COO}^{-}_{(\text{aq})}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

— قيمة الـ $[H_3O^+]_{eq} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$ تسمح بحساب
 — عند التوازن لدينا : $n_{eq}(CH_3COOH) = C_1 \cdot V_1 - x_{eq} = C_1 \cdot V_1 - n_{eq}(H_3O^+)$
 إذن : $[CH_3COOH]_{eq} = (C_1 \cdot V_1 - n_{eq}(H_3O^+)) / V_1$ أي : $[CH_3COOH]_{eq} = C_1 - [H_3O^+]_{eq} = 5 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-4} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 ونحصل أخيرا على :
 خلاصة : الأنواع الكيميائية الأربعة : $H_3O^+_{(aq)}$ ، $CH_3COO^-_{(aq)}$ ، $CH_3COOH_{(aq)}$ ، $H_2O_{(l)}$
 متواجدة في الجملة عند الحالة النهائية (كمية المادة لها لا تتغير) إذن الجملة في حالة توازن لأن التحول غير تام.
 نتيجة : في تحول لجملة كيميائية ، تكون الجملة في حالة توازن ، إذا كانت المتفاعلات والنواتج متواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة .

• التفسير المجري لحالة التوازن :

ينتج عن التصادم الفعال بين أفراد المتفاعلات إنكسار الروابط لتتشكل روابط جديدة فتظهر نواتج ولكن أفراد النواتج تصادم مع بعضها البعض كذلك لتتشكل المتفاعلات الابتدائية . من الناحية الإحصائية ، في البداية ظهور النواتج يكون أسرع من اختفائها ولكن بعد مدة تكون سرعة تشكل نواتج مساوية إلى سرعة اختفائها بحيث كمية المادة للمتفاعلات وللنواتج لا تتغير فتكون حالة الجملة في توازن لهذا يندمج التحول الكيميائي المحدود (غير التام) بتفاعل يحدث في اتجاهين متعاكسين في نفس الوقت .

• حالة التوازن الديناميكي لجملة كيميائية :

عند حالة التوازن لجملة كيميائية كميات المادة للمتفاعلات والنواتج لا تتغير على المستوى العياني . لكن على المستوى المجري ونظرا للحركة المستمرة للأفراد الناتجة عن الحرارة (Agitation thermique) تحدث اصطدامات فعالة بين أفراد المتفاعلات من جهة وبين أفراد النواتج من جهة أخرى ، لهذا نتكلم عن توازن ديناميكي .

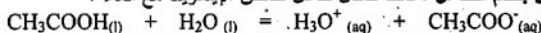
كسر التفاعل Q_r

ب أن كسر التفاعل Q_r مقدار يميز الجملة الكيميائية وهي في حالة ما . قيمته خلال التفاعل تتلدا على مدى تقدم التفاعل وعبارته تتعلق بطبيعة الجملة . — من أجل التفاعل ذي المعادلة : $aA + bB = cC + dD$
 نعرف كسر التفاعل $Q_r = ([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b)$:
 حيث $[A]$ ، $[B]$ ، $[C]$ ، $[D]$ تمثل التراكيز المولية للمتفاعلات والنواتج و يكون Q_r عددا دون وحدة إصطلاحا .
 — عند حساب Q_r نستخدم في البسط تراكيز النواتج وفي المقام تراكيز المتفاعلات .
 — يعبر $Q_{r,i}$ عن كسر التفاعل الابتدائي بينما يعبر $Q_{r,f}$ عن كسر التفاعل النهائي وهذا يعني أن Q_r يتغير مع تطور الجملة .

إصطلاحات في كيفية حساب Q_r :

- مثال 1 : تكون معادلة التفاعل في وسط مائي بين شاردة الإيثانوات و حمض الميثانويك :
 $CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} = CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$
 كل الأنواع مذابة في الماء إذن : $Q_r = ([CH_3COOH] \times [HCOO^-]) / ([CH_3COO^-] \times [HCOOH])$
- مثال 2 : في حالة تفاعل المذيب (الماء) قد يكون متفاعل أو ناتج . معادلة تفاعل للميثانويك مع الماء هي :
 $HCOOH_{(l)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$
 كسر التفاعل هو : $Q_r = ([H_3O^+] \cdot [HCOO^-]) / ([HCOOH] \times 1)$ (تنبه $[H_2O] = 55 \text{ mol/L}$ في الحقيقة) .
 بما أن الماء مذيب يستعمل بزيادة فإنه إصطلاحا يؤخذ $[H_2O] = 1$
- مثال 3 : في حالة تفاعل يكون أحد المتفاعلات أو أحد النواتج نوع كيميائي صلب .
 نضع صفيحة من التوتياء $Zn_{(s)}$ في محلول كبريتات النحاس II . بعد مدة نلاحظ زوال اللون الأزرق للشوارد Cu^{2+} وتشكل راسب أحمر على صفيحة الزنك :
 $Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)}$
 كسر التفاعل : $Q_r = ([Zn^{2+}] \times 1) / ([Cu^{2+}] \times 1)$. إصطلاحا نأخذ $[Cu_{(s)}] = 1$ ، $[Zn_{(s)}] = 1$
- مثال 4 : حالة تفاعل حيث أحد المتفاعلات أو النواتج غاز تكون عبارة Q_r في هذه الحالة معقدة .

علاقة كسر التفاعل بتقدم التفاعل : نأخذ كمثال تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء .



ينكنا جدول تقدم التفاعل يمكن من إيجاد العلاقة بين كميات المادة و تقدم التفاعل x . إذا كان V حجم الوسط التفاعلي فإن :

$$[HCOO^-] = x/V , [H_3O^+] = x/V , [CH_3COOH] = n_0 - (x/V)$$

$$Q_r = (x^2/V^2) / (n_0 - (x/V))$$

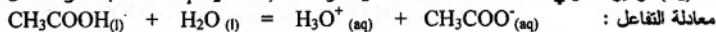
بالتالي يكون كسر التفاعل ، التقدم x يتغير من 0 إلى التقدم النهائي x_r ، فهذا يعني أن Q_r يتغير من $Q_{r,i}$ إلى $Q_{r,f}$ خلال التحول الكيميائي .

ثابت التوازن K :

• كسر التفاعل عند حالة التوازن : نعتبر محلولين لحمض الإيثانويك عند نفس درجة الحرارة

— (S₁) تركيزه المولي : $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ وله $\text{pH}_1 = 3,40$

— (S₂) تركيزه المولي : $C_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ وله $\text{pH}_2 = 3,56$. لنحسب كسر التفاعل لكل محلول :



حساب $Q_{r,f}$ بالنسبة للمحلول (S₁) : $\text{pH}_1 = 3,4$ يعني $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3,4}$ أي $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 إذن $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 3,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ و بالتالي : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C_1 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

و منه : $Q_{r,f} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f) / ([\text{CH}_3\text{COOH}]_f) = 1,65 \cdot 10^{-5}$

حساب $Q_{r,f}$ بالنسبة للمحلول (S₂) : $\text{pH}_2 = 3,56$: $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C_2 - [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 4,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

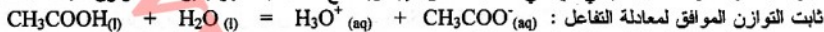
و منه : $Q_{r,f} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f) / ([\text{CH}_3\text{COOH}]_f) = 1,65 \cdot 10^{-5}$

نلاحظ أن قيمة $Q_{r,f}$ ثابتة بالنسبة للمحلولين أي أن التفاعل الحادث (تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء) يتميز بنفس كسر التفاعل النهائي ولا يتعلق بالتركيز الابتدائي للمحلول .

نتيجة : كسر التفاعل النهائي $Q_{r,f}$ يمثل قيمة كسر التفاعل عند الحالة النهائية للجلمة أي عند حالة التوازن حيث كميات المادة للمفاعلات والنواتج لا تتغير .

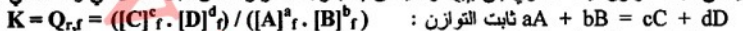
• ثابت التوازن K :

تبين سابقا أن كسر التفاعل النهائي $Q_{r,f}$ في تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء ثابت فهو يميز حالة توازن الجلمة . نسمي $Q_{r,f}$ هذا



ثابت التوازن الموافق لمعادلة التفاعل : $Q_{r,f}$ لا يتعلق بالتركيز الابتدائي للجلمة . كل معادلة تفاعل ترفق بثابت K

يسمى ثابت التوازن قيمته تساوي إلى $Q_{r,f}$ ولا يتعلق إلا بدرجة الحرارة . من أجل تفاعل في وسط مائي :



حيث الحالة النهائية تمثل حالة التوازن .

ملاحظات :

1— ثابت التوازن K يوافق معادلة التفاعل في اتجاه معين ، فهو يميز التفاعل الحادث حيث المعاملات الستوكيومترية أصغرية .

فهو عدد دون وحدة .

2— ثابت التوازن K لا يتعلق بكيفية الحصول على التوازن ولا بكميات المادة للمفاعلات .

• اتجاه تطور جلمة كيميائية و كسر التفاعل

الجلمة الكيميائية تتطور أنيا نحو حالة التوازن المميزة

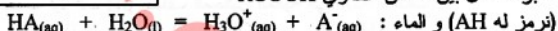
بثابت التوازن K و منه نقول أن قيمة كسر التفاعل

Q_r تزول إلى قيمة ثابت التوازن K مهما تكن الحالة

الابتدائية للجلمة : انظر المخطط المقابل .

• النسبة النهائية لتقدم التفاعل و ثابت التوازن :

نعتبر التفاعل بين حمض عضوي RCOOH



(نرمز له (AH) و الماء : A^- للحمض الذي حجمه V فيكون : $x_{\text{max}} = C \cdot V$

و ليكن C التركيز المولي للمحلول الذي حجمه V فيكون : $\tau_f = x_f / x_{\text{max}} = x_f / (C \cdot V)$

بما أن عند حالة التوازن ، ثابت التوازن $K = Q_{r,f}$ فإن : $K = (\tau_f^2 \cdot C) / (1 - \tau_f)$

نتيجة : النسبة النهائية لتقدم التفاعل تتعلق بثابت التوازن حيث عند التوازن النسبة النهائية للتقدم تتزايد كلما تزايد ثابت التوازن K

ملاحظة : من أجل $K > 10^4$ نحصل على $\tau_f > 99\%$ و بالتالي يكون التحول الكيميائي شبه تام .

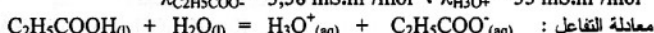
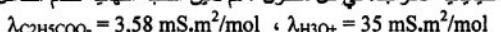
• النسبة النهائية لتقدم التفاعل و الحالة الابتدائية

نشاط : نعتبر محلولين (S₁) و (S₂) لحمض البروبانويك تركيزيهما الموليين على الترتيب $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ،

$C_2 = 10^{-3} \text{ mol/L}$. نفيس الناقلية النوعية لكل محلول بواسطة جهاز قياس الناقلية ، فنجد $\sigma_1 = 143 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$ ،

$\sigma_2 = 43 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$. في كل محلول يتفاعل حمض البروبانويك مع الماء . نعين عند التوازن التراكيز المولية للأشواغ

الكيميائية المتواجدة في كل محلول . ثم نعين النسبة النهائية لتقدم التفاعل في كل حالة . علما أن :



معادلة التفاعل :

الأنواع المتواجدة في كل محلول (عدا الماء) هي : HO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, H_3O^+ . لكن $[\text{HO}^-]$ ضعيف جدا يمكن إهماله مقارنة مع $[\text{H}_3\text{O}^+]$. من خلال المعادلة $[\text{CH}_3\text{COO}]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$ حساب التراكيز في المحلول (S_1) : $\sigma_1 = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-} [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]$ إذن : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_f = \sigma_1 / (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-}) = 3,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ومنه : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]_f = C_1 - [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 9,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ حساب التراكيز في المحلول (S_2) : بنفس الطريقة السابقة نجد : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]_f = \sigma_2 / (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-}) = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]_f = C_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 8,89 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ حساب النسبة النهائية للتقدم في كل حالة : في المحلول (S_1) يكون $\tau_f = x_f / x_{\text{max}}$ بما أن $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V$ و $x_{\text{max}} = n_0 = C_1 \cdot V$ إذن : $\tau_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C_1 = (3,71 \cdot 10^{-4}) / (10^{-2}) = 3,7 \%$ يعني أن $\tau_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C_1$ في المحلول (S_2) : بنفس الطريقة نجد $\tau_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C_2 = (1,11 \cdot 10^{-4}) / (10^{-3}) = 11,1 \%$ أي : $\tau_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C_2$ نتيجة : النسبة النهائية لتقدم التفاعل تتعلق بالحالة الابتدائية للجملة .

التحولات حمض - أساس

التفكك الذاتي للماء :

نقيس الناقلية النوعية للماء المقطر بواسطة جهاز قياس الناقلية فنجد $\sigma = 5,5 \mu\text{S/m}$ عند 25°C . الماء المقطر ناقل ضعيف جدا للتيار الكهربائي (σ ضعيفة) دلالة على وجود عدد قليل من شوارد الشوارد المسؤولة عن هذا النقل الكهربائي هي H_3O^+ و HO^- لأن الماء مقطر .

تعيين pH الماء المقطر

• حسب معادلة التفكك الذاتي للماء فإن $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ لدينا : $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{HO}^-} [\text{HO}^-]$ حيث : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$, $\lambda_{\text{HO}^-} = 20 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$. $\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+] (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HO}^-})$ إذن : $10^{-7} \text{ mol/L} = \sigma / (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}) = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ ومنه يكون pH الماء المقطر يساوي إلى 7 . $2 \text{ H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ وفق التفاعل ذي المعادلة :

الجداء الشاردي للماء

التفكك الذاتي للماء يؤدي إلى توازن كيميائي . نعرف الجداء الشاردي للماء $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$ والذي يمثل ثابت التوازن الموافق لمعادلة التفاعل $2 \text{ H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$ فهو يتغير بتغير درجة الحرارة .

نتيجة : من أجل كل محلول مائي ، عند 25°C : $K_e = 10^{-14}$.
نعريف $pK_e = -\log K_e$ أي : $pK_e = 14$ ومنه $K_e = 10^{-pK_e}$.

سلم الـ pH :

يتغير pH المحاليل المائية عمليا من 0 إلى 14 . وحسب قيم الـ pH نصنف المحاليل المائية إلى ثلاثة أصناف :

— المحلول المائي المعتدل : نقول عن محلول مائي معتدل إذا كان عند التوازن $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ يكتب حينئذ الجداء الشاردي للماء $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14}$ ومنه : $\log K_e = \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+] = -14$ أي $pH = 7$ وهذا يعني $pH = 1/2 pK_e$.

— المحلول المائي الحمضي : نقول عن محلول أنه حامضي إذا كان عند التوازن : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} > [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ بضرب طرفي المتراجعة بـ $[\text{H}_3\text{O}^+]$: $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 > K_e$ ومنه : $-\log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 < -\log K_e$ و $pH < 1/2 pK_e$ وهذا يعني $pH < 7$.

— المحلول المائي الأساسي : نقول عن محلول أنه أساسي إذا كان عند التوازن $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} < [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ بنفس طريقة الحسابات ، نجد : $pH > 1/2 pK_e$ و هذا يعني $pH > 7$.

ثوابت الحموضة K_a و pK_a للثنائيات (أساس/حمض)

تعريف ثابت الحموضة K_a للثنائية (أساس/حمض) :

معادلة تفاعل الحمض HA مع الماء : $\text{HA}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{A}^-_{(aq)}$ إن ثابت التوازن K الموافق لمعادلة التفاعل يسمى أيضا ثابت الحموضة K_a للثنائية (HA/A^-) :

$$K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{A}^-]_f) / ([\text{HA}]_f)$$

نعرف الـ K_a للثنائية A/B كالتالي : $K_a = ([H_3O^+]_f \cdot [B]_f) / ([A]_f)$
 نعرف الـ pK_a للثنائية (أساس/حمض) A/B كالتالي : $pK_a = -\log K_a$ و يعني $K_a = 10^{-pK_a}$
 ملاحظة : ثوابت الحموضة K_a و pK_a يمكن من مقارنة قوة الأحماض فيما بينها وكذلك قوة الأسس فيما بينها .
 - كلما كان K_a أكبر كان pK_a أصغر فكان الحمض أقوى و الأساس أضعف .
 - كلما كان K_a أصغر كان pK_a أكبر فكان الأساس أقوى و الحمض أضعف .

• العلاقة بين pH و pK_a :

من أجل كل ثنائية (أساس/حمض) A/B : $pK_a = -\log K_a = -(\log [H_3O^+]_f \cdot [B]_f / [A]_f)$
 فإن : $pK_a = -\log [H_3O^+]_f - \log [B]_f / [A]_f$ إذن : $pK_a = pH - \log [B]_f / [A]_f$
 نستنتج العلاقة التالية : $pH = pK_a + \log [B]_f / [A]_f$

مقارنة سلوك الأحماض في محلول مائي

نشاط : نعتبر محلولين : S_1 محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH و S_2 محلول حمض الميثانويك $HCOOH$:

pH = 3,4	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/L}$	$K_A (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 1,8 \cdot 10^{-5}$	محلول CH_3COOH
pH = 2,9	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/L}$	$K_A (HCOOH / HCOO^-) = 1,8 \cdot 10^{-4}$	محلول $HCOOH$

- اكتب معادلات تفاعل الحمض AH مع الماء : $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$
 - انشئ جداول تقدم التفاعل ثم اكتب عبارة نسبة التقدم بدلالة C تركيز الحمض و بدلالة pH المحلول :
 - جدول انتقم للجملة من أجل حجم V من المحلول :

معادلة التفاعل	$AH_{(aq)} + H_2O = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C \cdot V - x_f$	.	x_f	x_f

AH هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الألكسونيوم للتقدم X لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الألكسونيوم لهذا المحلول : $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} \text{ mol/L}$
 - حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$
 و منه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{H_3O^+} = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$
 - حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $C \cdot V - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C \cdot V \text{ mol}$
 و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{max} = (10^{-pH} \cdot V) / (C \cdot V) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / C = 10^{-pH} / C$

- املأ الجدول التالي :

المحلول	pH	τ	K_A	pK_A
محلول CH_3COOH	3,4	4 %	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
محلول $HCOOH$	2,9	12,6 %	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74

- كيف تتغير نسبة التقدم النهائي بدلالة pH محاليل حمضية لها نفس التركيز ؟
 - كلما كان pH أصغر كانت نسبة التقدم النهائي أكبر بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز .
 - ما تأثير ثابت الحموضة K_A على نسبة التقدم النهائي ؟
 - نرى بتبين من الجدول أن نسبة التقدم النهائي تكون مرتفعة كلما كان ثابت الحموضة أكبر بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز .
 - ما تأثير نسبة التقدم النهائي على قوة الأحماض ؟
 - يكون الحمض A_1 أقوى من الحمض A_2 إذا كانت نسبة التقدم النهائي أكبر $\tau_1 > \tau_2$ بالنسبة لمحاليل حمضية لها نفس التركيز .
 - اكتب عبارة K_A بدلالة τ نسبة التقدم النهائي في حالة محلول حمضي .
 - نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{max} = (10^{-pH} \cdot V) / (C \cdot V) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / C = 10^{-pH} / C$
 - عند التوازن لدينا : $n_{eq}(AH) = C \cdot V - x_{eq} = C \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)$
 إذن : $[AH]_{eq} = (C \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)) / V$ أي : $[AH]_{eq} = C - n_{eq}(H_3O^+) / V$
 و حسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n_{(H_3O^+)(aq)} = n_{(AO^-)(aq)} = x_{eq} \Rightarrow [H_3O^+]_{(aq)} = [A^-]_{(aq)}$
 و منه : $\tau = [H_3O^+]_f / C \Rightarrow [H_3O^+]_f = \tau \cdot C$ و منه : $[H_3O^+]_{(aq)} = [A^-]_{(aq)} = x_{eq} / V \Rightarrow [AH]_{eq} = C - x_{eq} / V$
 و منه : $K_A = ([H_3O^+]_{eq}^2 / (C - [H_3O^+]_{eq})) \Rightarrow K_A = \tau^2 / (1 - \tau) \cdot C$
 خلاصة : بالنسبة للأحماض في محاليل مائية لها نفس التركيز ، يكون حمض أقوى إذا كان pH المحلول ضعيف وإذا كان ثابت الحموضة K_A للثنائية الداخلة كبير أي أن الثابت pK_A يكون صغير .

مقارنة سلوك الأسس في محلول مائي

نشاط : نعتبر محلولين : S_1 محلول حمض الأمونياك NH_3 و S_2 محلول ميثيل أمين CH_3NH_2 :

pH = 10,6	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/L}$	$K_A (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 6,3 \cdot 10^{-10}$	محلول NH_3
pH = 11,3	$C_A = 10^{-2} \text{ mol/L}$	$K_A (HCOOH / HCOO^-) = 2,0 \cdot 10^{-11}$	محلول CH_3NH_2

- اكتب معادلة تفاعل الأساس B مع الماء : $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} = BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$
- انشئ جدول تقدم التفاعل ثم اكتب عبارة نسبة التقدم بدلالة C تركيز الأساس و بدلالة pH المحلول :
- جدول التقدم للجلمة من أجل حجم V من المحلول :

معادلة التفاعل	$B_{(aq)} + H_2O = BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C \cdot V - x_f$	.	x_f	x_f

- B هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الألكسونيوم للتقدم X للدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الألكسونيوم لهذا المحلول : $[H_3O^+]_f = K_e / 10^{pH} \text{ mol/L}$
- حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{HO^-} = [HO^-]_f \cdot V = K_e / 10^{pH} \cdot V \text{ mol}$
- و منه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{HO^-} = K_e / 10^{pH} \cdot V \text{ mol}$
- حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $C \cdot V - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C \cdot V \text{ mol}$
- و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{max} = ([HO^-]_f \cdot V) / (C \cdot V) \Rightarrow \tau = [HO^-]_f / C = 10^{pH - pK_e} / C$

— املا الجدول التالي :

المحلول	pH	τ	K_A	pK_A
محلول NH_3	10,6	4 %	$6,3 \cdot 10^{-10}$	9,2
محلول CH_3NH_2	11,4	25 %	$2,0 \cdot 10^{-11}$	10,7

— كيف تتغير نسبة التقدم النهائي بدلالة pH محاليل حمضية لها نفس التركيز ؟

— كلما كان pH أكبر كانت نسبة التقدم النهائي أكبر بالنسبة لمحاليل أساسية لها نفس التركيز .

— ما تأثير ثابت الحموضة K_A على نسبة التقدم النهائي ؟

— يتبين من الجدول أن نسبة التقدم النهائي أكبر كلما كان ثابت الحموضة أصغر بالنسبة لمحاليل أساسية لها نفس التركيز .

— ما تأثير نسبة التقدم النهائي على قوة الأسس ؟

— يكون الأساس B_1 أقوى من الأساس B_2 إذا كانت نسبة التقدم النهائي أكبر $\tau_1 > \tau_2$ بالنسبة لمحاليل أساسية لها نفس التركيز

— اكتب عبارة K_A بدلالة τ نسبة التقدم النهائي في حالة محلول أساسي .

— نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{max}$ حيث أن $x_{max} = C \cdot V$ و منه : $[OH^-]_{eq} = ([BH^+]_{eq}) = \tau \cdot C$

و منه ثابت التوازن : $K = ([BH^+]_{eq}) \cdot [OH^-]_{eq} / ([B]_{eq}) = C \cdot \tau^2 / (1 - \tau) = C \cdot \tau^2 / (1 - \tau)$

من جهة أخرى لدينا : $K = ([BH^+]_{eq}) \cdot [OH^-]_{eq} / ([B]_{eq}) = ([H_3O^+]_{eq} / [H_3O^+]_{eq}) \cdot ([H_3O^+]_{eq} / [H_3O^+]_{eq})$

و منه : $K = K_e / K_A = C \cdot \tau^2 / (1 - \tau) \Rightarrow K_A = (1 - \tau) / (C \cdot \tau^2) \cdot K_e$

خلاصة : بالنسبة للأسس في محاليل مائية لها نفس التركيز ، يكون أساس أقوى إذا كان pH المحلول كبير وإذا كان ثابت الحموضة K_A للثنائية الداخلة صغير أي أن الثابت pK_A يكون كبير .

مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية A/B

العلاقة : $pH = pK_A + \log [B]_f / [A]_f$ تبرز ثلاث حالات :

— الحالة الأولى : pH المحلول يساوي إلى pK_A للثنائية المعتمدة .

إذا كان $pH = pK_A$ يعني $\log [B]_f / [A]_f = 0$ و منه :

$[B]_f / [A]_f = 1$ إذن : $[B]_f = [A]_f$ وبالتالي لا توجد صفة غالبية .

— الحالة الثانية : pH المحلول أكبر من pK_A للثنائية المعتمدة

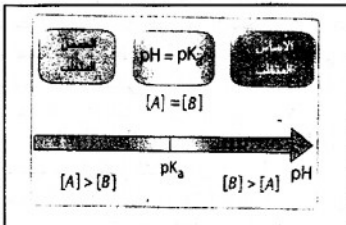
إذا كان $pH > pK_A$ يعني $\log [B]_f / [A]_f > 0$ و منه :

$[B]_f / [A]_f > 1$ إذن : $[B]_f > [A]_f$ وبالتالي الصفة الأساسية هي الغالبة .

— الحالة الثالثة : pH المحلول أصغر من pK_A للثنائية المعتمدة .

إذا كان $pH < pK_A$ يعني $\log [B]_f / [A]_f < 0$

و منه $[B]_f / [A]_f < 1$ إذن : $[B]_f < [A]_f$ وبالتالي تكون الصفة الحمضية هي غالبية .



● مخطط توزيع الصفة الغالبية

لمعرفة الصفة الغالبية لثنائية (A/B) يستعمل عادة مخطط يدعى مخطط الصفة الغالبية فهو يبرز تطور النسبة المئوية للصفة الحمضية والنسبة المئوية للصفة الأساسية بدلالة pH بحيث تقدر هذه النسب مئوية .

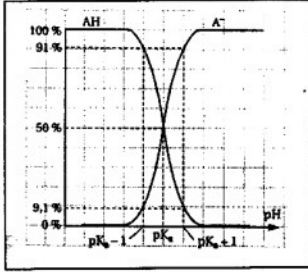
عند تقاطع المنحنيين : 50 % = % للحمض = % للأساس

وهذا يعني : $[B]_f = [A]_f$ أي $pH = pK_a$

ت حسب هذه النسب بالنسبة للتركيز الكلي للحمض والأساس في المحلول

$$\% \text{ للحمض} = \frac{[A]_f}{([B]_f + [A]_f)} \cdot 100$$

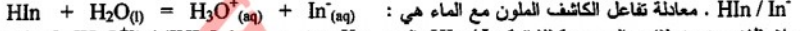
$$\% \text{ للأساس} = \frac{[B]_f}{([B]_f + [A]_f)} \cdot 100$$



تطبيق على الكاشف الملون

نأخذ ثلاث أنابيب اختبار ، نضع في الأول كمية من الماء المقطر ، في الثاني كمية من محلول حمض الإيثانويك وفي الثالث كمية من محلول الصود . نضيف قطرات من أزرق البروموتيمول إلى كل محلول . في الأنبوب الأول حيث $pH = 7$ يظهر لون المحلول أخضر (اللون الأصلي لأزرق البروموتيمول) . في الأنبوب الثاني حيث $pH < 7$ يظهر لون المحلول أصفر . في الأنبوب الثالث حيث $pH > 7$ يظهر لون المحلول أزرق . حسب طبيعة الوسط يظهر أزرق البروموتيمول بلون معين وهذا يعني أن له صفتين (حمضية وأساسية) تختلفان في اللون .

الكاشف الملون عبارة عن حمض عضوي ضعيف أو أساس ضعيف إذا وجد في محلول مائي فإن لون الحمض وأساسه المرافق مختلفان أي للكاشف ثنائية (أساس/حمض) حيث الصفة الحمضية والصفة الأساسية ليس لها نفس اللون ونرمز للثنائية :

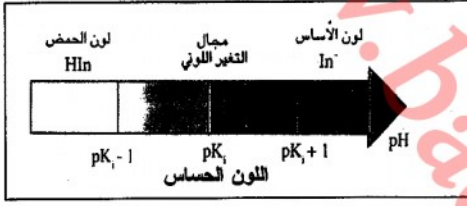


ملاحظات : نرمز لثابت الحموضة للثنائية HIn / In^- بالرمز Ka_i حيث : $Ka_i = \frac{[In^-]_f [H_3O^+]_f}{[HIn]_f}$

$$pH = pKa_i + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$$

● إن لون المحلول يتعلق بالنسبة $R = \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$ و بالتالي بقيمة الـ pH ومنه نميز ثلاث حالات :

- 1- إذا كان $R > 10$ فإن الصفة In^- تشكل أغلبية إذن لون المحلول يفرضه لون In^- ومنه $pH > pKa_i + 1$
- 2- إذا كان $R < 10$ فإن الصفة HIn تشكل أغلبية إذن لون المحلول يفرضه لون HIn ومنه $pH < pKa_i - 1$
- 3- من أجل المجال $pKa_i - 1 < pH < pKa_i + 1$ حيث $pKa_i - 1 < pH < pKa_i + 1$ فإن لون المحلول يكون مزيج من اللونين لهذا الكاشف (لون حساس) فيسمى هذا المجال بمجال التغير اللوني حيث : $Ka_i = [H_3O^+]_f$ و $pH = pKa_i$



فإن لون المحلول يكون مزيج من اللونين لهذا الكاشف (لون حساس) فيسمى هذا المجال بمجال التغير اللوني حيث : $Ka_i = [H_3O^+]_f$ و $pH = pKa_i$

المعايرة حمض — أساس

معايرة محلول حمض (أو أساس) هي تعيين تركيز الحمض المستعمل (أو أساس) في هذا المحلول ، وذلك بإنجاز تفاعل حمض — أساس يسمى بتفاعل المعايرة .

شروط تفاعل المعايرة :

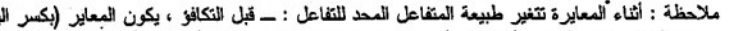
- أ- سريعاً : ينتهي لحظياً أو بعد مدة قصيرة ، هـ كلياً : يستهلك فيه المتفاعل المحد كليا ،
- ب- انتقالياً : لا يتفاعل النوع المعيار المختار إلا مع النوع المعيار .

طرق المعايرة

- المعايرة اللونية : وهي تعتمد على تغير لون المزيج التفاعلي خلال التفاعل .
- المعايرة بقياس الناقلية : وهي تعتمد على تتبع تطور ناقلية المزيج التفاعلي خلال التفاعل .
- المعايرة pH مترية : وهي تعتمد على متابعة تطور pH المزيج التفاعلي خلال التفاعل .

التكافؤ : يتحقق التكافؤ خلال معايرة حمض — أساس ، عند اختفاء المتفاعلين (المعاير (بكرس الباء) و المعاير (بفتح الباء)) حسب النسب الستوكيومترية أي نسب توافق المعاملات التناسيبية الموائمة لمعادلة تفاعل المعايرة .

مثلا أثناء معايرة محلول مائي لحمض A_1H بمحلول مائي للأساس A_2^- يحدث تفاعل بين حمض الثنائية A_1H/A_1^- و أساس



عند التكافؤ لدينا : $n(A_1H) = n(A_2^-)$

ملاحظة : أثناء المعايرة تتغير طبيعة المتفاعل المحد للتفاعل : — قبل التكافؤ ، يكون المعاير (بكرس الباء) متفاعلا محدا للتفاعل . — بعد التكافؤ يكون المعاير (بفتح الباء) متفاعلا محدا للتفاعل . — نقطة تغير المتفاعل المحد هي نقطة التكافؤ .

مميزات نقطة التكافؤ

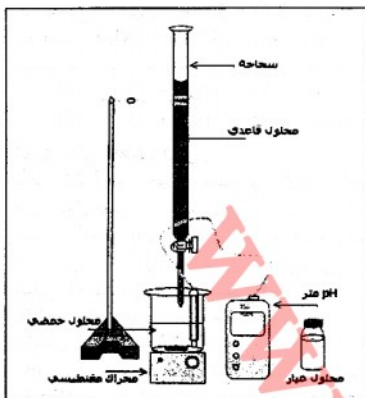
تميز نقطة التكافؤ بالتغيير المفاجئ للميزة الفيزيائية المتميزة خلال التفاعل (لون المحلول ، pH ، الناقلية) عندها تكون كميتا

المتفاعلين (المعايير والمعاير) شبه منعقدة و عندها تتغير طبيعة المتفاعل المحد للتفاعل و يسمى حجم المحلول المعايير المضاد الحجم المكافئ و نرمز له بـ V_E . عند التكافؤ المتفاعل المعايير و المتفاعل المعايير يكونا في الشروط الستوكيومترية .

المعايرة pH مترية

• التركيبة التجريبية لعملية المعايرة و الخطوات المتبعة :

- لمعايرة حمض A بأساس B بقياس pH المزيج التفاعلي تتبع الخطوات التالية
 - نعين بواسطة ماصة حجما معينا V_A من المحلول المعايير (بكسر الياه) ذي تركيز مولي C_A مجهول مثلا و نصبه في بيشر .
 - نضيف إلى محتوى البيشر قليلا من الماء المقطر و نغمر فيه مسبار جهاز pH — متر بعد ضبطه بواسطة محاليل عيارية ثم نشغل المحرك المغناطيسي لجعل المزيج التفاعلي متجانسا .
 - نملا السخاحة بالمحلول المعايير (بفتح الياه) ذي تركيز C_B معروف .
 - نصب تدريجيا بواسطة السخاحة ، المحلول المعايير و نقيس pH المزيج التفاعلي عند كل إضافة .
 - ندون في جدول ، الحجم المضاد V_B من المحلول المعايير و pH المزيج عند كل إضافة .
 - نرسم منحنى المعايرة الذي يمثل تغيرات pH المزيج بدلالة حجم المحلول المسكوب V_B أي $pH = f(V_B)$.



• مثال 1 : معايرة محلول حمض الإيثانويك بواسطة محلول الصود .

نضع في البيشر $V_A = 20 \text{ ml}$ من المحلول الحمضي ثم نسكب تدريجيا المحلول الأساسي الذي تركيزه المولي $C_B = 10^{-2} \text{ mol/L}$. ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي :

$V_B \text{ mL}$	0	2	4	6	8	12	16	18	18,5	19	19,5
pH	3,4	3,8	4,2	4,4	4,6	5	5,4	5,75	5,9	6,1	6,4

$V_B \text{ mL}$	20	20,5	21	21,5	22	24	26	28
pH	8,6	10,4	10,7	10,9	11	11,3	11,5	11,6

معادلة تفاعل المعايرة هي : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$

— نرسم منحنى المعايرة $pH = f(V_B)$

— مناقشة منحنى المعايرة : المنحنى المحصل عليه يتكون من ثلاثة أجزاء :

- في الجزء MN ($0 < V_B < 11 \text{ mL}$) يتزايد الـ pH ببطء لأن HO^- تختفي قليلا . HO^- هو المتفاعل المحد .
- في الجزء NB ($11 \text{ mL} < V_B < 13 \text{ mL}$) تغير مفاجئ للـ pH و يوافق ذلك تغير المتفاعل المحد . يوجد في هذا الجزء نقطة انعطاف E توافق نقطة التكافؤ .
- في الجزء BQ ($V_B > 13 \text{ mL}$) يتزايد قليلا و ببطء ليؤول إلى قيمة حدية (المنحنى يؤول إلى خط مقارب أفقي هو CH_3COOH هو المتفاعل المحد .

يحدث التكافؤ عندما تكون المتفاعلات في الشروط

الستوكيومترية . لكن E نقطة التكافؤ حيث عندها V_{BE} يؤخذ من منحنى المعايرة . توجد نقطة التكافؤ E في الجزء NB :

$V_{BE} = 12 \text{ mL}$ و $pH_E = 8,3$: عند نقطة التكافؤ :

(الساس) $n_E = n_0(\text{حمض})$ أي $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_E(\text{HO}^-)$ ومنه : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$

و بالتالي : $C_A = (C_B \cdot V_{BE}) / V_A = (10^{-2} \cdot 12) / 20 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

كيفية تحديد نقطة التكافؤ : توجد عدة طرق لتحديد نقطة التكافؤ منها :

— طريقة المماسات :

يمكن تحديد نقطة التكافؤ E للمعايرة الحمضية القاعدية بطريقة هندسية تعتمد على رسم مماسين T_1 و T_2 للمنحنى $pH = f(V_B)$ متوازيين من جهتي المنطقة التي تضم نقطة التكافؤ وعند الأوضاع أكثر تقرا . ثم نرسم المستقيم الذي يوازي المماسين

بحيث يكون متناظرا بالنسبة لهما فتكون نقطة التكافؤ E نقطة تقاطعه مع المنحني .

طريقة الإشتقاق (الإعلام الآلي)

لتحديد نقطة التكافؤ يمكن استعمال جهاز الإعلام الآلي الذي يرسم المنحني $g(V) = dpH/dV$ و $g(V)$ تمثل dpH/dV مشتقة الدالة $pH = f(V_B)$ بالنسبة للحجم المضاف V_B . نقطة التكافؤ تمثل النهاية القصوى للمنحني $g(V) = dpH/dV$. عند محور الفواصل V_B ، حجم المحلول المعايير عند التكافؤ ، تكون قيمة المشتقة dpH/dV قصوى (قيمة عظمى أو صغرى) .

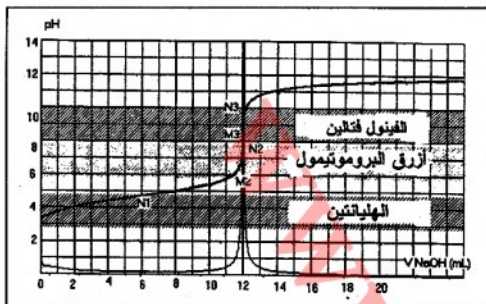
المعايرة اللونية

تعتمد على نفس مبدأ المعايرة الـ pH مترية و لكن باستبدال جهاز الـ pH متر بكاشف ملون مناسب . عند بداية المعايرة نضيف بضع قطرات من كاشف ملون إلى المحلول المعايير . أثناء المعايرة اللونية يتم تحديد التكافؤ بتغير لون الكاشف الملون المضاف إلى المحلول المعايير .

— اختيار الكاشف الملون لمعايرة حمض — أساس :

لتحديد الكاشف الملون يجب تمثيل مناطق تغير لون الكاشف على المنحني $pH = f(V)$ حيث يمثل V حجم المحلول المعايير المضاف .

مثال : خلال معايرة حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم نلاحظ من خلال المنحني :



— الهليانثين ينتهي من التغير عند النقطة N_1 .

— أزرق البروموتيمول يبدأ في التغير عند النقطة M_2 وينتهي من الإلتفاف عند النقطة N_2 .

— الفيونول فتالين يبدأ في التغير عند النقطة M_3 وينتهي عند النقطة N_3 .

مجال الـ pH للتغير اللوني للفيونولتالين يضم نقطة التكافؤ $pH_E = 8,3$ أي أنه يمكن استعمال هذا الكاشف الملون للمعايرة السابقة

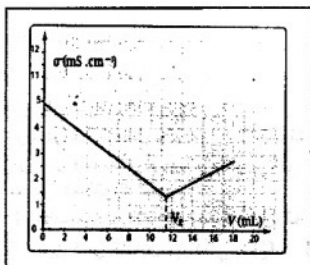
نتيجة : يكون كاشف ملون مناسب لمعايرة حمض — أساس ، إذا تضمن مجال تغيره

اللونية قيمة pH نقطة التكافؤ .

تتبع معايرة حمض — أساس بقياس الموصلية .

المعايرة عن طريق قياس الناقلية

لتتبع معايرة حمض — أساس بقياس الناقلية ، نرسم المنحني $\sigma = f(V)$ الذي يمثل تطور الناقلية النوعية σ بدلالة الحجم V للمحلول المضاف . يوافق نقطة التكافؤ ، تقاطع جزئين المستقيمين لهذا المنحني .



نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة حمض — أساس .

نعتبر تفاعل المعايرة — أساسية لحمض الإيثانويك بمحلول الصودا (التجربة السابقة) . نرسم للحمض بـ AH للتبسيط .

معايير حمض $V_A = 10,0$ mL من هذا المحلول بواسطة

محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه :

$C_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. نضيف حمض $V = 60$ mL

من الماء من أجل غمر مسبار جهاز pH متر .

إن متابعة عملية المعايرة pH مترية تمكن من رسم البيان

$g(V_B) = dpH/dV_B$ و كذلك رسم البيان $pH = f(V_B)$.

نريد التأكد من أن تفاعل المعايرة تام . من أجل ذلك نعين

النسبة النهائية للتقدم عند سكب حجم $V_B = 6,0$ mL من

محلول هيدروكسيد الصوديوم .

— اكتب معادلة تفاعل المعايرة . — من أجل $V_B = 6,0$ mL ، عين المتفاعل المحد

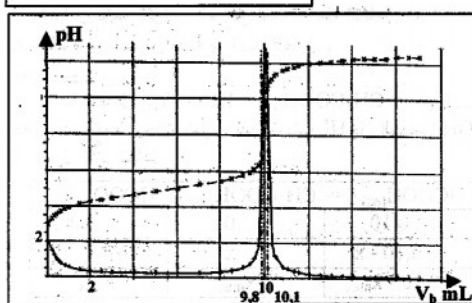
— من أجل $V_B = 6,0$ mL ، عين التقدم الأعظمي x_{max} (يمكن الإستعانة بجدول التقدم) .

— عين كمية المادة $(n_{H_2O})_r$ المتبقية في الحجم الكلي للوسط التفاعلي بعد التحول .

— عين النسبة النهائية للتقدم . ماذا تستنتج ؟ (عند $25^\circ C$: $K_e = 10^{-14}$)

الحل

— كتابة معادلة تفاعل المعايرة : $AH(aq) + HO^-(aq) = A^-(aq) + H_2O$



بـ من أجل $V_B = 6,0 \text{ mL}$ ، المتفاعل المحد هو الصود لأنه حسب المنحنى فإن الحجم المكافئ هو $V_{BE} = 10 \text{ mL}$.
 جـ تعيين التقدم الأعظمي $x_{\max}$ من أجل $V_B = 6,0 \text{ mL}$:

معادلة التفاعل	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$	=	$\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$	+	H_2O
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$C_A \cdot V_A \text{ mol}$		$C_B \cdot V_B \text{ mol}$		0		0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_A \cdot V_A - x_f$		$C_B \cdot V_B - x_f$		x_f		.

التقدم الأعظمي : نعلم أن (OH^-) هو المتفاعل المحد لأن الحجم المضاف أقل من الحجم المكافئ و منه :

$$C_B \cdot V_B - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = C_B \cdot V_B = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

دـ تعيين كمية المادة $(\text{H}_2\text{O})_f$ المتبقية في الحجم الكلي للوسط التفاعلي بعد التحول : $n(\text{OH}^-)$ المسكوبة :

$$\text{pH} = 5 : V_B = 6,0 \text{ mL} \text{ من أجل } n_f(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) = C_B \cdot V_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 6,0 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{إن : } [\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}]_f = K_a / 10^{-\text{pH}} = 10^{-14} / 10^{-5} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\text{و منه : } n_f(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) = [\text{HO}^{-}] \cdot (V_B + V_A + V) = 1,0 \cdot 10^{-9} \cdot (10,0 + 60 + 6) \cdot 10^{-3} = 76 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

هـ تعيين النسبة النهائية للتقدم : كمية المادة النهائية لـ $n_f(\text{OH}^-)$ مهملة أمام كمية المادة الابتدائية و منه :

$$x_f = C_B \cdot V_B - n_f(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) = C_B \cdot V_B = 6,0 \cdot 10^{-4} - 76 \cdot 10^{-12} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\max} = 1$ إذن التحول تام .

نتيجة : عند حساب نسبة التقدم لتفاعل المعايرة بالنسبة لحجوم V_B مختلفة و أصغر من V_{BE} تحصل على $\tau = 1$ أي أن التحول لمقرون بتفاعل المعايرة حمض - أساس تحول تام .

تمارين الكتاب المدرسي

التمرين 1ـ

نريد دراسة التفاعل بين شوارد الإيثوات $\text{CH}_3\text{COO}^{-}(\text{aq})$ مع حمض الميثانويك HCOOH (I) .
 من أجل ذلك نضع في بيشر يحتوي على 500 mL من الماء المقطر ، $0,10 \text{ mol}$ من إيثوات الصوديوم و $0,10 \text{ mol}$ من حمض الميثانويك .

1. اكتب معادلة التفاعل الحادث و بين أنه تفاعل حمض - أساس . قدم جدولاً لتقدم التفاعل .
3. عين كسر التفاعل الابتدائي $Q_{r,i}$. 4. عين عبارة كسر التفاعل النهائي بدلالة النسبة النهائية لتقدم التفاعل τ_f .
5. علما أن ثابت التوازن الموافق لمعادلة هذا التفاعل هو $K = 13$ ، استنتج النسبة النهائية للتقدم τ_f في هذه التجربة .
6. كيف يمكن تحسین قيمة τ_f لهذا التفاعل .

الحل 1ـ

1. معادلة التفاعل $\text{CH}_3\text{COO}^{-}(\text{aq}) + \text{HCOOH}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HCOO}^{-}(\text{aq})$.
 خلال هذا التفاعل يحدث تحويل للبروتونات H^+ من الحمض HCOOH إلى الأساس $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ فهو تفاعل حمض - أساس .
2. جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COO}^{-}(\text{aq}) + \text{HCOOH}_{(\text{aq})}$	=	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HCOO}^{-}(\text{aq})$
الحالة الابتدائية ($x = 0$)	0,10	0,10	0
الحالة الإنتقالية (x)	0,10 - x	0,10 - x	x
الحالة النهائية ($x_{\max}$)	0,10 - $x_{\max}$	0,10 - $x_{\max}$	$x_{\max}$

3. كسر التفاعل الابتدائي $Q_{r,i} = ([\text{HCOO}^{-}]_i \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_i) / ([\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_i \cdot [\text{HCOOH}]_i) = 0$ لأن $n_0(\text{HCOO}^{-}) = n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0$.

4. عبارة $Q_{r,f}$ بدلالة τ_f لدينا : $Q_{r,f} = ([\text{HCOO}^{-}]_f \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_f) / ([\text{CH}_3\text{COO}^{-}]_f \cdot [\text{HCOOH}]_f)$.
 بفرض أن حجم الوسط التفاعلي لا يتغير إذن : $Q_{r,f} = (x_f \cdot x_f) / ((0,1 - x_f)(0,1 - x_f))$ أي : $Q_{r,f} = x_f^2 / (0,1 - x_f)^2$.
 لدينا : $\tau_f = x_f / x_{\max} \Rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{\max}$. من جدول التقدم ، لو اختفى $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ كلياً أو اختفى HCOOH كلياً فإن $x_{\max} = 0,10 \text{ mol} \Rightarrow Q_{r,f} = (10^{-2} \cdot \tau_f^2) / (10^{-2}(1 - \tau_f)^2) = \tau_f^2 / (1 - \tau_f)^2 = (\tau_f / (1 - \tau_f))^2$

5. تعيين τ_f في التجربة : عند التوازن : $\tau_f^2 / (1 - \tau_f)^2 = 13 \Rightarrow \tau_f = 0,78$ ينتج $0 < \tau_f < 1$ حيث $\tau_f = 78\%$.
6. يمكن تحسين قيمة τ_f بوضع أحد المتفاعلات بزيادة أي جعل المزيج الابتدائي ليس في الشروط الستوكيومترية .

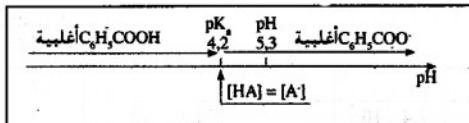
التحريين 2

دراسة ثنائية حمض البنزويك - شاردة البنزوات $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$

1. نقيس pH محلول حمض البنزويك ذي التركيز المولي $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ فنجد $pH_1 = 3,1$.
- أكتب معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء ثم أكتب عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية المدروسة .
- لماذا يمكن القول أن حمض البنزويك ضعيف من خلال قياس pH_1 ؟
2. نقيس بعد ذلك pH لمحلول بنزوات الصوديوم $(C_6H_5COO^- (aq) + Na^+ (aq))$ تركيزه المولي $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ فنجد $pH_2 = 8,1$.
- أكتب معادلة تفاعل شاردة البنزويك مع الماء ثم أكتب عبارة ثابت التوازن الموافق لمعادلة هذا التفاعل .
- لماذا يمكن القول أن شاردة البنزوات لا تتفاعل كليا مع الماء من خلال قياس pH_2 ؟
3. نضيف إلى المحلول الأول (محلول حمض البنزويك) بضع قطرات من محلول الصودو فنلاحظ أن $pH = 5$ للمزيج .
- دون حساب و باستعمال مخطط الصفة الغالبة ، ما هو النوع الذي يشكل الأغلبية في المزيج ؟
- أكتب معادلة التفاعل حمض - أساس الحادث بين محلول الصودو و محلول حمض البنزويك .
- احسب قيمة ثابت التوازن الموافق لمعادلة هذا التفاعل .
4. نحقق الآن مزيجا بين 20 mL من محلول حمض البنزويك و 20 mL من محلول بنزوات الصوديوم
- أكتب معادلة التفاعل حمض - أساس الحادث
- احسب قيمة ثابت التوازن الموافق لمعادلة هذا التفاعل
5. أوجد علاقة بين pH المزيج و pK_a للثنائية $(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$ ثم استنتج pH المزيج .
- مثل كيفية شكل مخطط تولد الثنائية $(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$
- عيّن على المخطط القيم الأربعة السابقة لـ pH . يعطى : $pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$

الحل 2

1. - معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء : $C_6H_5COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + C_6H_5COO^-(aq)$
عبارة ثابت الحموضة : $K_a = ([H_3O^+] \cdot [C_6H_5COO^-]_f) / ([C_6H_5COOH]_f)$
- الماء بزيادة إذن الحمض هو المتفاعل المحد و منه : $x_{max} = n_0 (\text{حمض}) = C_1 \cdot V$: $pH_1 = 3,1 \Rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-3,1} \Rightarrow [H_3O^+]_f = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
بالتالي النسبة النهائية للتقدم : $\tau_f = x_f / x_{max} = [H_3O^+]_f / C_1 = 7,9 \cdot 10^{-2} = 7,9\%$
و هذا يعني $\tau_f = 7,9\%$ التفاعل غير تام إذن حمض البنزويك حمض ضعيف .
2. - معادلة تفاعل شاردة البنزوات مع الماء : $C_6H_5COO^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_5COOH(aq) + HO^-(aq)$
ثابت التوازن الموافق لمعادلة التفاعل : $K = ([C_6H_5COOH]_f \cdot [HO^-]_f) / ([C_6H_5COO^-]_f)$
- الماء بزيادة إذن النوع $C_6H_5COO^-$ هو المتفاعل المحد و منه : $x_{max} = C_2 \cdot V$
إذن : $[HO^-] = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$: $pH_2 = 8,1 \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-8,1}$
ومنه : $x_f = [HO^-] \cdot V$. النسبة النهائية للتقدم : $\tau_f = [HO^-]_f / C_2$
أي : $\tau_f = 1,26 \cdot 10^{-6} / 10^{-2} \Rightarrow \tau_f = 1,26 \cdot 10^{-4}$
- معادلة توزيع الصفة الغالبة للثنائية AH/A :



- معادلة تفاعل حمض البنزويك مع شاردة الهيدروكسيد : $C_6H_5COOH(aq) + HO^-(aq) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(aq) + H_2O(l)$
ثابت التوازن الموافق للمعادلة : $K = ([C_6H_5COO^-]_f) / ([C_6H_5COOH]_f \cdot [HO^-]_f)$
لدينا : $K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] \Rightarrow [HO^-] = K_e / [H_3O^+]$
ومنه : $K = K_a / K_e$ أي $K = ([C_6H_5COO^-]_f \cdot [H_3O^+]_f) / ([C_6H_5COOH]_f \cdot [HO^-]_f \cdot [H_3O^+]_f)$
بالتالي : $K = 10^{-pK_a} / K_e = 10^{-4,2} / 10^{-14} = 6,3 \cdot 10^9$
4. - معادلة تفاعل حمض البنزويك مع شاردة البنزوات :
 $C_6H_5COOH(aq) + C_6H_5COO^-(aq) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(aq) + C_6H_5COOH(aq)$

b- ثابت التوازن الموافق : $K = ([C_6H_5COO^-]_f \cdot [C_6H_5COOH]_f) / ([C_6H_5COOH]_f \cdot [C_6H_5COO^-]_f) = 1$

c- علاقة pH و pKa : $pH = pK_a + \log [C_6H_5COO^-]_f / [C_6H_5COOH]_f$

حساب pH المزيج :

$$[C_6H_5COOH]_i = (C_1 V_1) / (V_1 + V_2) \Rightarrow [C_6H_5COOH]_i = (10^{-2} \cdot 20) / (20 + 20) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[C_6H_5COO^-]_i = (C_2 V_2) / (V_1 + V_2) \Rightarrow [C_6H_5COO^-]_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ملاحظة : $V = V_1 + V_2 \Rightarrow V = 40 \text{ mL} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 40 \text{ mL}$ هو حجم المزيج

من المعادلة أو من جدول التقدم : $V = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

إذا ثابت التوازن : $K = Q_{r,f} = x_f^2 / (2 \cdot 10^{-4} - x_f)^2 = 1$

فيكون pH المزيج : $pH = pK_a + \log [C_6H_5COO^-]_f / [C_6H_5COOH]_f$ و بما أن :

$$pH = pK_a = 4,2 \quad \text{فإن} \quad [C_6H_5COO^-]_f = [C_6H_5COOH]_f$$

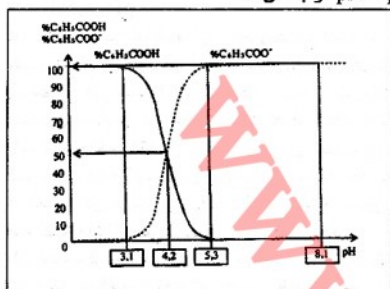
5. مخطط توزيع الصفة الغالبة للتثانية :

تعليق : عند $pH = 3,1$ حمض البنزويك HA بشكل أغلبية .

عند $pH = 4,2$

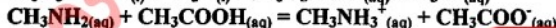
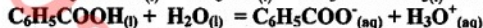
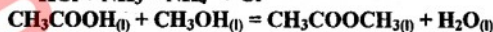
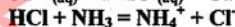
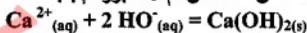
فإن : $HA \% = A \%$

عند $pH = 5,3$ وعند $pH = 8,1$ ، شاردة البنزوات A^- تشكل أغلبية .



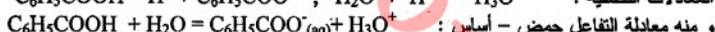
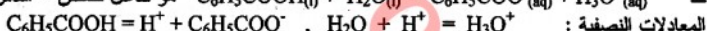
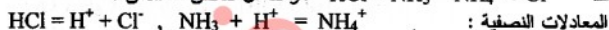
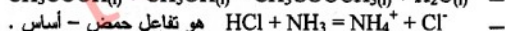
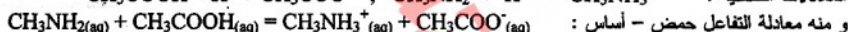
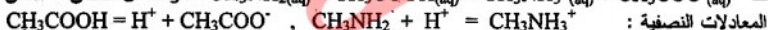
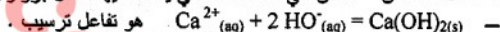
التمرين - 3

هل التفاعلات التالية تفاعلات حمض - أساس أم لا ؟ برر الإجابة .



الحل - 3

التفاعلات حمض - أساس هي التفاعلات التي يحدث فيها انتقال بروتونات من الحمض إلى الأساس .



التمرين - 4

1- اكمل الجدول التالي :

pH		3,4		6,8		9,6
$[H_3O^+]$ (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-2}$		$7,4 \cdot 10^{-5}$		$2,6 \cdot 10^{-2}$	

2- كيف يتغير pH محلول عندما يتناقص $[H_3O^+]$ ؟

الحل - 4

1- اكمل الجدول : $pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$

pH	1,3	3,4	4,1	6,8	1,6	9,6
$[H_3O^+]$ (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$

2- عندما يتناقص $[H_3O^+]$ يزداد الـ pH والعكس صحيح .

التمرين 5

- يعتبر التفاعل بين حمض كلور الهيدروجين HCl والماء تاما .
- اكتب معادلة تفاعل الحمض مع الماء .
 - احسب pH المحلول الناتج ، علما أنه حضر بإذابة 0,1 mL من غاز HCl في 1 L من الماء المقطر .
 - كم يجب أن تكون كمية المادة لغاز HCl المذاب في 1 L من الماء المقطر للحصول على محلول له $pH = 2,0$ ؟

الحل 5

- كتابة معادلة تفاعل الحمض مع الماء :
 $HCl = H^+ + Cl^-$, $H_2O + H^+ = H_3O^+$
 ومنه معادلة التفاعل الحمض مع الماء :
 $HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$
- حساب pH المحلول الناتج : بما أن الحمض قوي ، يعطي تفاعل تام مع الماء ومنه : $[H_3O^+] = [HCl]$
 $n(H_3O^+) = (H_3O^+) \cdot V = 10^{-pH} \cdot V = 10^{-2} \cdot 1 = 10^{-2} \text{ mol}$
 $n(HCl) = V/V_M = 0,1/22400 = 4,46 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
 ومنه : $[H_3O^+] = 4,46 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$; $[HCl] = n(HCl)/V_S = (4,46 \cdot 10^{-6})/1 = 4,46 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
 ومنه : $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (4,46 \cdot 10^{-6}) = 5,35$
- كمية المادة لغاز HCl المذاب في 1 L من الماء المقطر للحصول على محلول له $pH = 2,0$:
 بما أن HCl حمض قوي ، يعطي تفاعل تام مع الماء ومنه : $n(H_3O^+) = n(HCl)$
 $n(HCl) = 10^{-2} \text{ mol}$; $n(H_3O^+) = [H_3O^+] \cdot V = 10^{-pH} \cdot V = 10^{-2} \cdot 1 = 10^{-2} \text{ mol}$

التمرين 6

- تفاعل حمض الأزوت (HNO_3) مع الماء
- اكتب معادلة تفاعل الحمض مع الماء (يمكن اعتبار التفاعل تاما) تغطي الشاتية (HNO_3/NO_3^-)
 - احسب pH المحلول علما أن التركيز المولي له $C = 0,01 \text{ mol/L}$
 - نأخذ 10 mL من هذا المحلول ، نضعها في حوالة ثم نضيف إليها 90 mL من الماء المقطر . ما هو pH المحلول الجديد ؟

الحل 6

- كتابة معادلة تفاعل الحمض مع الماء :
 $HNO_3 = H^+ + NO_3^-$, $H_2O + H^+ = H_3O^+$
 ومنه معادلة التفاعل الحمض مع الماء :
 $HNO_3 + H_2O = NO_3^- + H_3O^+$
- حساب pH المحلول علما أن التركيز المولي له $C = 0,01 \text{ mol/L}$: بما أن الحمض قوي ، يعطي تفاعل تام مع الماء
 ومنه : $[H_3O^+] = [HCl] = C = 0,01 \text{ mol/L}$ ومنه : $pH = -\log [H_3O^+] = -\log (10^{-2}) = 2$
- pH المحلول الجديد بعد التمديد : بعد التمديد ، الحجم يصبح : $V = 10 + 90 = 100 \text{ mL}$ ولكن كمية المادة لـ H_3O^+ لا يتغير و يتغير فقط التركيز ومنه :
 $n(H_3O^+) = [H_3O^+] \cdot V \Rightarrow [H_3O^+] = n(H_3O^+)/V = (0,01 \cdot 10)/100 = 10^{-3} \text{ mol/L}$
 ومنه : $pH' = -\log [H_3O^+] = -\log (10^{-3}) = 3$

التمرين 7

- نحضر المحاليل التالية والتي لها نفس التركيز المولي $C = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ثم نقيس pH كل محلول .
- محلول حمض الإيثانويك $pH = 3,9$.
 - محلول كلور الهيدروجين $pH = 3,0$.
 - محلول كلور الأمونيوم $pH = 6,2$
 - محلول حمض الأزوت $pH = 3,0$.
1. بين في كل حالة إذا كان التفاعل تاما أم محدودا (تفاعل المذاب مع الماء)
2. من بين الأحمض السابقة من هي القوية ومن هي الضعيفة ؟

الحل 7

- تبيان في كل حالة إذا كان التفاعل تاما أم محدودا : هـ محلول حمض الإيثانويك $pH = 3,9$
 كتابة المعادلات النصفية حمض — اساس ثم معادلات التفاعل مع الماء :
 المعادلات النصفية :
 $CH_3COOH = H^+ + HCOO^-$, $H_2O + H^+ = H_3O^+$
 ومنه معادلات التفاعل لهائذين الحمضين مع الماء :
 $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+$
 بـ جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل حمض الإيثانويك CH_3COOH مع الماء :

معادلة التفاعل	CH_3COOH	$+ H_2O$	$= CH_3COO^- + H_3O^+$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$C \cdot V - x$	.	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$C \cdot V - x_{max}$	.	x_{max}

2- نسبة التقدم النهائي هي : CH_3COOH هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الألكسونيوم

للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الألكسونيوم لهذا المحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$

— حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V \text{ mol}$

و منه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} \cdot V \text{ mol}$

— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $C \cdot V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C \cdot V \text{ mol}$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = (10^{-\text{pH}} \cdot V) / (C \cdot V) \Rightarrow \tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C = 10^{-\text{pH}} / C$

— محلول حمض الإيثانويك $\text{pH} = 3,9$: $\tau = 0,126$: $\tau = 10^{-\text{pH}} / C = 10^{-3,9} / C = (1,26 \cdot 10^{-4}) / (1,0 \cdot 10^{-3}) = 0,126$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = 0,126 < 1$ إذن التفاعل غير تام .

— محلول كلور الهيدروجين $\text{pH} = 3,0$: $\tau = 1$: $\tau = 10^{-\text{pH}} / C = 10^{-3} / C = (1,0 \cdot 10^{-3}) / (1,0 \cdot 10^{-3}) = 1$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = 1$ إذن التفاعل تام .

— محلول كلور الأمونيوم $\text{pH} = 6,2$:

كتابة المعادلات النصفية حمض — أساس ثم معادلات التفاعل مع الماء : $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^-$

المعادلات النصفية : $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) = \text{H}^+ + \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$

و منه معادلات التفاعل لهذين الحمضين مع الماء : $\text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$

طـ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{NH}_4^+ (\text{aq})$	+	H_2O	=	$\text{NH}_3 (\text{aq})$	+	H_3O^+
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.	.	.	0	.	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$C \cdot V - x$	.	.	.	x	.	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$C \cdot V - x_{\text{max}}$	.	.	.	x_{max}	.	x_{max}

2- نسبة التقدم النهائي هي : NH_4^+ هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الألكسونيوم للتقدم x

لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الألكسونيوم لهذا المحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$

— حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V \text{ mol}$

و منه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} \cdot V \text{ mol}$

— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $C \cdot V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C \cdot V \text{ mol}$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = (10^{-\text{pH}} \cdot V) / (C \cdot V) \Rightarrow \tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C = 10^{-\text{pH}} / C$

و منه : محلول كلور الأمونيوم $\text{pH} = 6,2$: $\tau = 10^{-\text{pH}} / C = 10^{-6,2} / C = (6,3 \cdot 10^{-7}) / (1,0 \cdot 10^{-3}) < 1$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau < 1$ إذن التفاعل غير تام .

— محلول حمض الأزوت $\text{pH} = 3,0$: $\tau = 1$: $\tau = 10^{-\text{pH}} / C = 10^{-3} / C = (1,0 \cdot 10^{-3}) / (1,0 \cdot 10^{-3}) = 1$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = 1$ إذن التفاعل تام .

2. الأحماض القوية هي التي تعطي تفاعل تام مع الماء و منه : كلور هيدروجين و حمض الأزوت أحماض قوية و الأحماض

الضعيفة هي التي تعطي تفاعل غير تام مع الماء و منه : حمض الإيثانويك و شاردة الأمونيوم NH_4^+ أحماض ضعيفة .

التمرين 8

نحضر 100 mL من محلول كلور الهيدروجين تركيزه المولي $C_a = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

1. اكتب معادلة تفاعل غاز HCl مع الماء ثم بين الثنائيات (أساس / حمض) الداخلة في هذا التفاعل .

2. عين pH المحلول باعتبار التفاعل تاما .

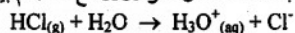
3. نضيف للمحلول السابق 50 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

— اكتب معادلة تفاعل شوارد الهيدروكسيد $\text{HO}^-(\text{aq})$ مع شوارد الألكسونيوم (الهيدرونيوم) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

طـ احسب pH المزيج باعتبار التفاعل تاما .

الحل 8

1. كتابة معادلة تفاعل غاز HCl مع الماء ثم بين الثنائيات (أساس / حمض) الداخلة في هذا التفاعل :



الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في هذا التفاعل هي : $\text{HCl}_{(\text{g})} / \text{Cl}^-$ و $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}$

2. تعيين pH المحلول : التفاعل تام : $[\text{HCl}] = C = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \Rightarrow \text{pH} = -\log C = -\log (10^{-3}) = 3$

3. — كتابة معادلة تفاعل شوارد الهيدروكسيد $\text{HO}^-(\text{aq})$ مع شوارد الألكسونيوم (الهيدرونيوم) $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$:



طـ حساب pH المزيج باعتبار التفاعل تاما : عدد مولات HO^- المضافة : $n(\text{HO}^-) = C_b \cdot V_b = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

عدد مولات H_3O^+ الموجودة : $n(H_3O^+) = C_a \cdot V_a = 10^{-4} \text{ mol}$
 - جدول التقدم من أجل حجم كلي $V = 150 \text{ mL}$

معادلة التفاعل	$HO^-(aq)$	+	$H_3O^+(aq)$	=	$2 H_2O$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$C_b \cdot V_b$		$C_a \cdot V_a$		.
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_b \cdot V_b - x_{\max}$		$C_a \cdot V_a - x_{\max}$		.

- المتفاعل المحد : إما $x_{\max} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ أو $x_{\max} = 10^{-4} \text{ mol}$ و منه $C_b \cdot V_b - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ و منه $C_a \cdot V_a - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 10^{-4} \text{ mol}$
 أي المتفاعل المحد هو : شوارد الهيدروكسيد HO^- و منه :
 $n(H_3O^+) = C_a \cdot V_a - x_{\max} = 10^{-4} - 0,5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
 $[H_3O^+]_f = n(H_3O^+)/V = (5 \cdot 10^{-5})/(150 \cdot 10^{-3}) = 3,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ و منه :
 $\Rightarrow pH = -\log(3,33 \cdot 10^{-4}) = 3,47$

التمرين 9

نقيس pH لعدة محاليل لحمض البنزويك (C_6H_5COOH) مختلفة في التركيز المولي C نحصل على النتائج التالية :

C(mol/L)	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
pH	2,95	3,10	3,25	3,60
C(mol/L)	$5,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
pH	3,75	4,25	4,50	5,10

- اكتب معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء . 2. باستعمال المحلول الأول (pH = 2,95) بين أن التفاعل غير تام .
- من أجل كل قياس قارن بين pH و $(-\log C)$ علل .
- ارسم البيان $pH = f(-\log C)$ من أجل : $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} < C < 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

الحل 9

- كتابة معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء : $C_6H_5COOH(aq) + H_2O = C_6H_5COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$
- باستعمال المحلول الأول (pH = 2,95) بين أن التفاعل غير تام :
- جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل حمض البنزويك C_6H_5COOH مع الماء :

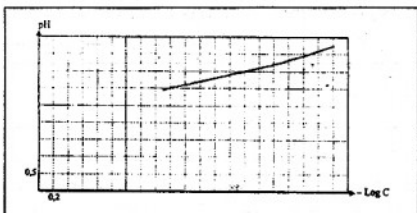
معادلة التفاعل	$C_6H_5COOH + H_2O = C_6H_5COO^- + H_3O^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$C \cdot V - x$	.	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$C \cdot V - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

- نسبة التقدم النهائي هي : C_6H_5COOH هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول : $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} \text{ mol/L}$
 - حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$
 و منه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{H_3O^+} = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$
- حساب التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لهذا التفاعل : $C \cdot V - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = C \cdot V \text{ mol}$
 و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\max} = (10^{-pH} \cdot V) / (C \cdot V) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / C = 10^{-pH} / C$
 - محلول حمض الإيثانويك pH = 2,95 : $\tau = 10^{-pH} / C = 10^{-2,95} / C = (1,12 \cdot 10^{-3}) / (2,0 \cdot 10^{-2}) < 1$: $pH = 2,95$
 و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau < 1$ إذن التفاعل غير تام .
- المقارنة بين pH و $(-\log C)$ من أجل كل قياس :

pH	2,95	3,10	3,25	3,60	3,75	4,25	4,50	5,10
(-log C)	1,70	1,96	2,3	3,00	3,30	4,00	4,30	5,00

نلاحظ أن $pH < (-\log C)$ أي $(-\log C) < (-\log [H_3O^+]_f)$

أي $[H_3O^+]_f < C$ التعليل : بما أن التفاعل غير تام فإن : $n_{C_6H_5COOH} > [H_3O^+]_f \cdot V \Rightarrow C \cdot V > [H_3O^+]_f \cdot V$
 و منه : $[H_3O^+]_f < C$ و يدل كذلك على أن حمض البنزويك C_6H_5COOH حمض ضعيف .



4. رسم البيان $pH = f(-\log C)$ من أجل :
 $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} < C < 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

التمرين - 10

نعتبر محلولاً لحمض كلور الإيثانويك (CH_2ClCOOH)
 حجمه $V = 20,0 \text{ mL}$ تركيزه المولي $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$
 وله $pH = 2,37$.

- اكتب معادلة تفاعل الحمض مع الماء .
- عين التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لهذا التفاعل .
- عين التقدم النهائي x_f والنسبة النهائية للتقدم . هل التحول الكيميائي تام ؟

الحل - 10

- كتابة معادلة تفاعل الحمض مع الماء : $\text{CH}_2\text{ClCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{ClCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
- تعيين التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لهذا التفاعل :
- جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ مع الماء :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C \cdot V - x_{\max}$	.	$x_{\max}$

- حساب التقدم الأعظمي $x_{\max} = C \cdot V \text{ mol} = 10^{-2} \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$: $x_{\max}$:
 3. عين التقدم النهائي x_f والنسبة النهائية للتقدم . هل التحول الكيميائي تام ؟
 نسبة التقدم النهائي هي : CH_2ClCOOH هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم
 للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-pH} \text{ mol/L}$
 حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$
 ومنه قيمة التقدم هي $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol} = (4,2 \cdot 10^{-3}) \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
 حساب التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لهذا التفاعل : $C \cdot V - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = C \cdot V \text{ mol} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 ومنه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\max} = (10^{-pH} \cdot V) / (C \cdot V) \Rightarrow \tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C = 10^{-pH} / C$
 ومنه : $\tau = 10^{-pH} / C = 10^{-2,37} / 10^{-2} = (4,2 \cdot 10^{-3}) / (10^{-2}) = 4,2 \cdot 10^{-1} < 1$
 ومنه نسبة التقدم النهائي : $\tau < 1$ إذن التفاعل غير تام .

التمرين - 11

- نعتبر محلولاً (S_0) لحمض اليود HI كثافته بالنسبة للماء $d = 1,26$ ويحتوي على $P = 28\%$ من حمض اليود النقي .
- عين التركيز المولي لحمض اليود في المحلول (S_0) .
 - نحضر إنطلاقاً من المحلول (S_0) حجماً $V_1 = 500 \text{ mL}$ من المحلول (S_1) تركيزه المولي $C_1 = 0,05 \text{ mol/L}$.
 - نأخذ حجماً $V_1 = 5 \text{ mL}$ من المحلول (S_1) ، نضعه في حوجة سعتها 200 mL ثم نكمل الحجم إلى خط العيار بواسطة الماء المقطر . ما هو تركيز المحلول S_2 المحصل عليه ؟
 - pH المحلول S_2 يساوي $2,90$. احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل الحادث . هل يمكن اعتبار التفاعل تاماً ؟

الحل - 11

- التركيز المولي لحمض اليود في المحلول (S_0) :
 1- حساب التركيز المولي C_0 للمحلول الموجود في القارورة : الكتلة الحجمية للمحلول هي : $\rho = 1,26 \text{ g/mL}$. الحجم V لـ 100 g من المحلول هو $V = m/\rho = 100/1,26 = 79,36 \text{ mL}$ ، ومنه كمية المادة للحمض الموافقة لـ 28 g من حمض اليود هي : $n = m/M = 28/128 = 0,218 \text{ mol}$. ومنه نحسب التركيز المولي C_0 للمحلول الموجود في المحلول (S_0) :
 $C_0 = (0,218) / (79,36 \cdot 10^{-3}) = 2,75 \text{ mol/L}$
- طريقة لتحضير المحلول (S_1) : من أجل عملية التمديد ، نأخذ حجماً V_0 من المحلول (S_0) بواسطة ماصة ثم نفرغها في دورق سعته 500 mL ثم نكمل ملا الدورق بالماء ثم نقوم بالرجح بعد أن نسد الدورق بإحكام .
 قيمة الحجم V_0 : عند التمديد كمية المادة للحمض لا تتغير :
 $C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot (V_0 + V_{\text{eau}}) \Rightarrow V_0 = (0,05 \cdot (500)) / 2,75 = 9 \text{ mL}$
- تركيز المحلول S_2 المحصل عليه : عند إضافة الماء إلى المحلول (S_1) ، كمية المادة للحمض لا تتغير :
 $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot (V_1 + V_{\text{eau}}) \Rightarrow C_2 = (C_1 \cdot V_1) / (V_1 + V_{\text{eau}}) = (0,05 \cdot (5)) / 200 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

ب- حساب نسبة التقدم النهائي للتفاعل الحادث : - جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل لحمض اليود مع الماء :

معادلة التفاعل	HI + H ₂ O = I ⁻ + H ₃ O ⁺			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_2 \cdot V_2 - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

- حساب التقدم الأعظمي $x_{\max} = C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$: $C_2 \cdot V_2 - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$

نسبة التقدم النهائي هي : HI هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم للتقدم x لدراسة

تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول : $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} \text{ mol/L}$

- حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $x_f = [H_3O^+]_f \cdot V_2 = 10^{-pH} \cdot V_2 \text{ mol}$

ومن نسبة التقدم النهائي : $\tau = [H_3O^+]_f / C_2 = 10^{-pH} / C_2$: $\tau = x_f / x_{\max} = (10^{-pH} \cdot V_2) / (C_2 \cdot V_2) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / C_2 = 10^{-pH} / C_2$

ومنه : $\tau = 10^{-pH} / C_2 = 10^{-2.9} / C = (1,26 \cdot 10^{-3}) (1,25 \cdot 10^{-3}) = 1$

ومن نسبة التقدم النهائي : $\tau = 1$ إذن التفاعل تام .

التمرين - 12

نحضر محلولاً حمض الإيثانويك وذلك بإذابة 10^{-3} mol من الحمض في 1 L من الماء المقطر .

- اكتب معادلة التفاعل لحمض الإيثانويك مع الماء .
- إن قياس الناقلية النوعية للمحلول يعطي $\sigma_1 = 4,9 \text{ m.S.m}^{-1}$. استنتج النسبة النهائية لتقدم السائل .
- نأخذ 10 ml من هذا المحلول في حوجة سعتها 100 mL ثم نكمل الحجم بواسطة الماء المقطر .
- بفرض حدوث عملية التمديد فقط . عين تركيز المحلول الناتج .
- ب- نفس الناقلية النوعية للمحلول الجديد فنجد $\sigma_2 = 1,2 \text{ m.S/m}$. عين $[CH_3COO^-]$ في المحلول .
- ع- عين النسبة النهائية للتقدم في هذه الحالة .
- قارن النسبة النهائية للتقدم في المحلولين الابتدائي والممدد .

تعطى : عند 25°C : $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$, $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

الحل - 12

1. كتابة معادلة التفاعل لحمض الإيثانويك مع الماء : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

2. استنتاج النسبة النهائية لتقدم التفاعل :

- جدول تقدم تفاعل الحمض مع الماء :

معادلة التفاعل	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$c \cdot V - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

نفرض أن حجم المحلول الناتج هو $CH_3COOH \cdot V$ هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد

الأوكسونيوم للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول : $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} \text{ mol/L}$

- حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $x_f = [H_3O^+]_f \cdot V = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$

ومن نسبة التقدم النهائي : $x_f = [H_3O^+]_f \cdot V = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$

- حساب التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لهذا التفاعل : $c \cdot V - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = c \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ mol}$

ومن نسبة التقدم النهائي : $\tau = [H_3O^+]_f / c = (10^{-pH} \cdot V) / (1,0 \cdot 10^{-3} \cdot V) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / c$

في محلول حمض الإيثانويك توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و CH_3COO^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها .

ومنه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$\sigma_1 = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(CH_3COO^-)} [CH_3COO^-] = \lambda_{(H_3O^+)} (n_{H_3O^+}/V) + \lambda_{(CH_3COO^-)} (n_{CH_3COO^-}/V)$

وحسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n_{(H_3O^+)} = n_{(CH_3COO^-)} = x_f$

ومنه : $\sigma_1 = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \cdot (x_f/V)$ ومنه : $x_f = (\sigma_1 \cdot V) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)})$

وحيث أن : $[H_3O^+]_f = (\sigma_1) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)})$ ومنه : $x_f = [H_3O^+]_f \cdot V \Rightarrow [H_3O^+]_f = x_f / V$

ت. ع : $[H_3O^+]_f = (\sigma_1) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ومنه نسبة التقدم النهائي :

$\tau = [H_3O^+]_f / c = (1,25 \cdot 10^{-4}) / (10^{-3}) = 0,125$. $\tau < 1$ لأن $\tau < 1$

3. - تعيين تركيز المحلول الناتج : عند إضافة الماء إلى المحلول السابق ، كمية المادة للحمض لا تتغير :

$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot (V_1 + V_{eau}) \Rightarrow C_2 = (C_1 \cdot V_1) / (V_1 + V_{eau}) = (10^{-3} \cdot (10)) / 100 = 10^{-4} \text{ mol/L}$

ب- تعيين $[CH_3COO^-]$ في المحلول الجديد : عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$$\sigma_2 = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(CH_3COO^-)} [CH_3COO^-] = \lambda_{(H_3O^+)} (n_{H_3O^+}/V) + \lambda_{(CH_3COO^-)} (n_{CH_3COO^-}/V)$$

و حسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n(H_3O^+_{(aq)}) = n(CH_3COO^-_{(aq)}) = x_f$ ومنه :

$$\sigma_2 = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \cdot (x_f/V) \quad \text{ومنه :} \quad x_f = (\sigma_2 \cdot V) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \quad \text{و حيث أن :}$$

$$[CH_3COO^-]_f = (\sigma_2) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \quad \text{ومنه :} \quad x_f = [CH_3COO^-]_f \cdot V \Rightarrow [CH_3COO^-]_f = x_f / V$$

$$[CH_3COO^-]_f = (\sigma_2) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{ت. ع :}$$

$$\tau' = [CH_3COO^-]_f / c = (3 \cdot 10^{-5}) / (10^{-4}) = 0,3 \quad \text{ب- تعيين النسبة النهائية للتقدم :}$$

التفاعل الحادث غير تام لأن $\tau' < 1$.

4. مقارنة النسبة النهائية للتقدم في المحلولين الابتدائي والممدد : $\tau' > \tau$. التمدد يزيد من نسبة التقدم النهائي .

التصميم - 13

نضع تدريجيا كلور الفضة الصلب $AgCl$ في الماء . نلاحظ أن $AgCl$ يذوب كلياً في الماء وهذا بعد مدة زمنية كبيرة . نقيس الناقلية النوعية للمحلول فنجد $\sigma = 0,19 \text{ m.S/m}$

1. اكتب معادلة انحلال كلور الفضة في الماء . 2. مثل جدولاً لتقدم التفاعل حيث x_f التقدم النهائي و V حجم المحلول .

3. عين التراكيز المولية لأنواع الشارديّة المتواجدة في المحلول . ماذا يمكن القول عن انحلال كلور الفضة الصلب في الماء ؟

$$\text{المعطيات :} \quad \lambda(Cl^-) = 7,6 \text{ m.S.m}^2/\text{mol} \quad , \quad \lambda(Ag^+) = 6,2 \text{ m.S.m}^2/\text{mol}$$

الحل - 13

1. كتابة معادلة انحلال كلور الفضة في الماء : $AgCl(s) = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

2. جدول تقدم التفاعل حيث x_f التقدم النهائي و V حجم المحلول :

معادلة التفاعل	$AgCl(s) = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$		
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n(AgCl) = c \cdot V$	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$c \cdot V - x_f = 0$	x_f	x_f

3. تعيين التراكيز المولية لأنواع الشارديّة المتواجدة في المحلول :

$$c \cdot V - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = c \cdot V \text{ mol} \quad \text{حساب التقدم الأعظمي لهذا التفاعل :}$$

في محلول $AgCl$ توجد الشوارد التالية : $Ag^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ أما H_3O^+ و HO^- فهي مهملة لقلتها .
ومن هنا عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$$\sigma = \lambda_{(Ag^+_{(aq)})} [Ag^+] + \lambda_{(Cl^-)} [Cl^-] = \lambda_{(Ag^+)} (n_{Ag^+}/V) + \lambda_{(Cl^-)} (n_{Cl^-}/V)$$

$$n(Ag^+_{(aq)}) = n(Cl^-_{(aq)}) = x_{\max} = x_f \quad \text{و حسب جدول تقدم التفاعل فإن :}$$

$$\sigma = (\lambda_{(Ag^+)} + \lambda_{(Cl^-)}) \cdot [Ag^+] \quad \text{ومن هنا :} \quad \sigma = (\lambda_{(Ag^+)} + \lambda_{(Cl^-)}) \cdot [Ag^+] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[H_3O^+] = [H_3O^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

التصميم - 14

نعتبر محلولاً (S_1) لغاز النشادر تركيزه المولي $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$ حجمه V_1 وله $pH = 11,1$.

1. اكتب معادلة تفاعل غاز النشادر NH_3 مع الماء . 2. بين أن NH_3 لا يتفاعل كلياً مع الماء .

3. اقترح طريقة تمكن من تحضير محلول (S_2) لغاز النشادر حجمه $V_2 = 100 \text{ ml}$ وتركيزه المولي $C_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

و هذا انطلاقاً من V_1 و (S_1) . 4. إذا كان pH المحلول (S_2) يساوي 10,8 عين النسبة النهائية للتقدم في المحلول (S_2)

5. ماذا يمكن القول عن تأثير عملية التمدد على تفاعل NH_3 مع الماء ؟ يعطى الثنائية : (NH_4^+ / NH_3)

الحل - 14

1. كتابة معادلة تفاعل غاز النشادر NH_3 مع الماء : $NH_3(aq) + H_2O = HO^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$

2. تبين أن NH_3 لا يتفاعل كلياً مع الماء : — جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$NH_3(aq) + H_2O = HO^-_{(aq)} + NH_4^+_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$C_1 \cdot V_1 - x$	.	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_1 \cdot V_1 - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

2- نسبة التقدم النهائي هي : NH_4^+ هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الهيدروكسيد للتقدم

x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الهيدروكسيد لهذا المحلول :

$$\text{في الحالة النهائية :} \quad n(HO^-_{(aq)}) = [HO^-] \cdot V_1 = x_f$$

— حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : قيمة الـ pH تسمح بحساب

$$x_f = n(\text{HO}^-(\text{aq})) = 10^{-14}/10^{\text{pH}} \cdot V_1$$

— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التحول : $x_{\text{max}} = C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = [\text{HO}^-]_f / C_1 = 1,26 \cdot 10^{-2}$
و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau < 1$ إذن التفاعل غير تام .

3. اقترح طريقة تمكن من تحضير محلول (S₂) : من أجل عملية التمديد ، نأخذ حجم V_1 من المحلول (S₁) بواسطة ماصة ثم نفرغها في دورق سعته 100 mL ثم نكمل ملاً الدورق بالماء ثم نقوم بالرج بعد أن نسد الدورق بإحكام .
قيمة الحجم V_1 : عند التمديد كمية المادة للحمض لا تتغير :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot (V_1 + V_{\text{eau}}) \Rightarrow V_1 = (2,5 \cdot 10^{-2} \cdot (100)) / 0,1 = 25 \text{ mL}$$

4. تعيين النسبة النهائية للتقدم للتفاعل في المحلول (S₂) : NH_4^+ هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الهيدروكسيد للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الهيدروكسيد لهذا المحلول :

في الحالة النهائية : $n(\text{HO}^-(\text{aq})) = [\text{HO}^-] \cdot V_2 = x_f$

— حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : قيمة الـ pH تسمح بحساب

$$x_f = n(\text{HO}^-(\text{aq})) = 10^{-14}/10^{\text{pH}} \cdot V_2$$

— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التحول : $x_{\text{max}} = C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau' = [\text{HO}^-]_f / C_2 = 2,5 \cdot 10^{-2}$
و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau' < 1$ إذن التفاعل غير تام .

5. $\tau > \tau'$: عملية التمديد تجعل NH_3 يتشرد أكثر في الماء .

التمرين - 15

نعتبر محلولين (S₁) و (S₂) لهما نفس التركيز المولي 10^{-2} mol/L حيث :

(S₁) — محلول لحمض أحادي كلور الإيثانويك CH_2ClCOOH

(S₂) — محلول لحمض ثنائي كلور الإيثانويك CHCl_2COOH

الناقية النوعية عند 25°C للمحلولين على الترتيب $\sigma_1 = 0,121 \text{ S/m}$ ، $\sigma_2 = 0,330 \text{ S/m}$

1. اكتب معادلات التفاعلات بين كل حمض والماء . 2. عين التركيز المولي للشوارد في كل محلول .

3. استنتج النسبة النهائية للتقدم لكل تفاعل . 4. احسب ثوابت التوازن K_1 و K_2 الموافقة للتفاعلين .

5. هل النسبة النهائية للتقدم تتعلق بثابت التوازن ؟ المعطيات : عند 25°C : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol}$ ،

$$\lambda(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) = 3,83 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol} \quad , \quad \lambda(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) = 4,22 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol}$$

الحل - 15

1. كتابة معادلات التفاعلات بين كل حمض والماء : $\text{CH}_2\text{ClCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{ClCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$\text{CHCl}_2\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CHCl}_2\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

2. تعيين التركيز المولي للشوارد في كل محلول : — جدول تقدم تفاعل الحمض مع الماء :

معادلة التفاعل (المحلول 1)	CH_2ClCOOH	$+$	H_2O	$=$	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	$+$	H_3O^+
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.			0		0
كمية المادة في حالة التوازن	$C \cdot V - x_{\text{eq}}$	.			x_{eq}		x_{eq}

بالنسبة للمحلول CH_2ClCOOH : في محلول CH_2ClCOOH توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ أما HO^- فهي مهملة لقلتها . و منه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$$\sigma = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)} [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-] = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} (n_{\text{H}_3\text{O}^+}/V) + \lambda_{(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)} (n_{\text{CH}_2\text{ClCOO}^-}/V)$$

و حسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) = n(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-(\text{aq})) = x_{\text{eq}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-(\text{aq})]$

و منه : $\sigma = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)}) \cdot (x_{\text{eq}}/V)$ و منه : $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-(\text{aq})] = (\sigma_1) / (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)}) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

و منه : $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = [\text{CH}_2\text{ClCOO}^-(\text{aq})] = (\sigma_1) / (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)}) = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] = [\text{CHCl}_2\text{COO}^-(\text{aq})] = (\sigma_2) / (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CHCl}_2\text{COO}^-)}) = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

3. استنتاج النسبة النهائية للتقدم لكل تفاعل : لدينا : $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f / V$

— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لكل تفاعل : $x_{\text{max}} = C \cdot V \text{ mol}$

و منه : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V) / (C \cdot V) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C = (3 \cdot 10^{-6}) / (10^{-2}) = 0,3$

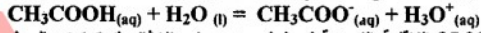
و منه : $\tau' = x_f / x_{\text{max}} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V) / (C \cdot V) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C = (8,6 \cdot 10^{-3}) / (10^{-2}) = 0,86$

4. حساب ثوابت التوازن K_1 و K_2 الموافقة للتفاعلين :

عند التوازن ، العلاقة بين $[CH_2ClCOO^-]_{eq}$ و $[H_3O^+]_{eq}$: $[H_3O^+]_{eq} = [CH_2ClCOO^-]_{eq}$: $x_{eq} = n_{eq}(CH_2ClCOO^-) = n_{eq}(H_3O^+)$: $[H_3O^+]_{eq} = [CH_2ClCOO^-]_{eq}$: $[H_3O^+]_{eq} = [CH_2ClCOOH]_{eq}$: C ، والملاقة بين C و $[H_3O^+]_{eq}$ هي :
لدينا : $n_{eq}(CH_2ClCOOH) = C \cdot V - x_{eq} = C \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)$
إذن : $[CH_2ClCOOH]_{eq} = C - n_{eq}(H_3O^+)/V$ أي : $[CH_2ClCOOH]_{eq} = (C \cdot V - n_{eq}(H_3O^+))/V$
ونحصل أخيرا على : $[CH_2ClCOOH]_{eq} = C - [H_3O^+]_{eq}$: عبارة ثوابت التوازن K_1 :
 $K_1 = ([CH_2ClCOO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([CH_2ClCOOH]_{eq})$
ومما سبق نجد : $K_1 = ([H_3O^+]_{eq}^2) / (C - [H_3O^+]_{eq}) = 1,28 \cdot 10^{-3}$
ومنه نجد : $K_2 = ([H_3O^+]_{eq}^2) / (C - [H_3O^+]_{eq}) = 4,81 \cdot 10^{-2}$
5. $K_2 > K_1$ علما أن $\tau' > \tau$: النسبة النهائية للتقدم تتعلق بثابت التوازن وتتاسب طردا معه .

التمرين - 16

حمض الإيثانويك يتفاعل مع الماء في تفاعل محدود وفق المعادلة :



نقيس عند $25^\circ C$ الناقلية النوعية لمحلول من حمض الإيثانويك تركيزه المولي $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ فنجد $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mS/m}$

- عين كسر التفاعل عند حالة التوازن . 2. ما هي عبارة σ بدلالة $[H_3O^+]_f$ و $[CH_3COO^-]_f$ ؟
- قدم جدولاً لتقدم التفاعل . نرمز إلى التقدم النهائي $x_f = x_{eq}$ وحجم المحلول V
- ما هي العبارة الحرفية لـ σ بدلالة $\lambda_{H_3O^+}$ ، $\lambda_{CH_3COO^-}$ ، x_{eq} ؟ V و $[H_3O^+]_f$ و $[CH_3COO^-]_f$.
- عين عند حالة التوازن $[CH_3COOH]_f$ ثم استنتج ثابت التوازن K الموافق لمعادلة التفاعل .
- المعطيات : $\lambda_{(H_3O^+)} = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda_{(CH_3COO^-)} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2/\text{mol}$

الحل - 16

- تعيين كسر التفاعل عند حالة التوازن : $Q_{f,eq} = ([CH_3COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([CH_3COOH]_{eq})$
- عبارة σ بدلالة $[H_3O^+]_f$ و $[CH_3COO^-]_f$: في المحلول الحمضي CH_3COOH توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و CH_3COO^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها . ومنه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :
 $\sigma = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(CH_3COO^-)} [CH_3COO^-]$
- جدول لتقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C \cdot V - x_{eq}$	.	x_{eq}	x_{eq}

- العبارة الحرفية لـ σ بدلالة $\lambda_{H_3O^+}$ ، $\lambda_{CH_3COO^-}$ ، x_{eq} و V :
في محلول CH_3COOH توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و CH_3COO^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها .
ومنه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :
 $\sigma = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(CH_3COO^-)} [CH_3COO^-] = \lambda_{(H_3O^+)} (n_{H_3O^+}/V) + \lambda_{(CH_3COO^-)} (n_{CH_3COO^-}/V)$
وحسب جدول تقدم التفاعل فإن : $[H_3O^+]_f = [CH_3COO^-]_f$
ومنه : $\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \cdot (x_{eq}/V)$
ومنه : $[H_3O^+]_{eq} = [CH_3COO^-]_{eq} = (\sigma) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
5. تعيين عند حالة التوازن $[CH_3COOH]_f$: العلاقة بين C و $[CH_3COOH]_{eq}$ و $[H_3O^+]_{eq}$ هي :
لدينا : $n_{eq}(CH_3COOH) = C \cdot V - x_{eq} = C \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)$
إذن : $[CH_3COOH]_{eq} = C - n_{eq}(H_3O^+)/V$ أي : $[CH_3COOH]_{eq} = (C \cdot V - n_{eq}(H_3O^+))/V$
ونحصل أخيرا على : $[CH_3COOH]_{eq} = C - [H_3O^+]_{eq} = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
— استنتاج ثابت التوازن K الموافق : $K = ([CH_3COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([CH_3COOH]_{eq}) = 1,67 \cdot 10^{-5}$

التمرين - 17

- نضع في بيشر حجما $V = 20 \text{ ml}$ من محلول نترات الفضة ذي التركيز المولي $C = 0,10 \text{ mol/L}$ و صفيحة من النحاس كتلتها $m = 6,35 \text{ g}$. بعد عدة دقائق يتلون المحلول بالأزرق بينما ترسب الفضة على صفيحة النحاس .
- إعط عبارة كسر التفاعل النهائي عند حالة التوازن .
 - احسب كمية المادة الابتدائية للنحاس $n_0(Cu)$. قدم جدولاً لتقدم التفاعل (يمكن أن نرمز للتقدم النهائي $x_f = x_{eq}$) .

3. ما هي العلاقة التي تربط بين ثابت التوازن K ، التقدم x_{eq} و حجم المحلول V ، عند حالة التوازن ؟
 4. تأكد أن $x_{eq} = (1,0 \cdot 10^{-3} - 4,8 \cdot 10^{-11})$ هو حل للمعادلة السابقة .
 5. عين $[Ag^+]_{eq}$ ثم أحسب التقدم النهائي τ . هل التحول تام أم شبه تام ؟
 المعطيات : $K = 2,2 \cdot 10^{15}$ ، $M(Cu) = 63,5 \text{ g/mol}$

الحل - 17

1. عبارة كسر التفاعل النهائي عند حالة التوازن : $2 AgNO_3 + Cu = Cu^{2+}_{(aq)} + 2 NO_3^{-}_{(aq)} + 2 Ag$
 أو اختصارا : $2 Ag^+ + Cu = Cu^{2+}_{(aq)} + 2 Ag$: ومنه : $Q_{r,eq} = [Cu^{2+}] / ([Ag^+]^2)$
 2. حساب كمية المادة الابتدائية للنحاس : $n_0(Cu) = m/M = 0,1 \text{ mol}$:
 — جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$2 Ag^+ + Cu = Cu^{2+}_{(aq)} + 2 Ag$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n(Ag^+) = C \cdot V$	$n(Cu)$	0	0
كمية المادة في حالة التوازن	$C \cdot V - 2 x_{eq}$	$n(Cu) - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

3. العلاقة التي تربط بين ثابت التوازن K ، التقدم x_{eq} و حجم المحلول V ، عند حالة التوازن :
 عند التوازن : $x_{eq} = n_{eq}(Cu^{2+}) = n_{eq}(Ag)$: ومنه : $x_{eq} = x_{eq}/V$: و من جدول التقدم :
 $n_{eq}(Ag^+) = C \cdot V - 2 x_{eq} \Rightarrow [Ag^+]_{eq} = (C \cdot V - 2 x_{eq}) / (V)$
 ومنه : $K = Q_{r,eq} = [Cu^{2+}] / ([Ag^+]^2) = (x_{eq}/V) / (C \cdot V - 2 x_{eq})^2 = (x_{eq} \cdot V) / (C \cdot V - 2 x_{eq})^2$
 ومنه : $K = (x_{eq} \cdot V) / (C \cdot V - 2 x_{eq})^2$
 4. لكي نتأكد أن $x_{eq} = (1,0 \cdot 10^{-3} - 4,8 \cdot 10^{-11})$ هو حل للمعادلة السابقة ، نعوض عن x_{eq} في عبارة الثابت للتوازن فنجد :
 $K = (x_{eq} \cdot V) / (C \cdot V - 2 x_{eq})^2 \approx 2,2 \cdot 10^{15}$
 5. تعيين $[Ag^+]_{eq}$: $[Ag^+]_{eq} = (C \cdot V - 2 x_{eq}) / (V) = 4,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$
 — حساب التقدم النهائي τ : $\tau = x_f / x_{max}$: حيث : $x_f = x_{eq} = (1,0 \cdot 10^{-3} - 4,8 \cdot 10^{-11})$
 — حساب التقدم الأعظمي x_{max} : إما $x_{max} = (C \cdot V) / 2 = 0,10 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$ أو : $n(Cu) - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n(Cu) = 0,1 \text{ mol}$:
 ومنه : $\tau = x_f / x_{max} \approx 1$ التحول شبه تام .

التمرين - 18

- نمزج حجما $V_1 = 30 \text{ mL}$ من محلول كبريتيد الصوديوم ($2 Na^+ + SO_3^{2-}$) تركيزه المولي $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$ وحجما $V_2 = 30 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك تركيزه المولي $C_2 = 0,10 \text{ mol/L}$.
 1. اكتب معادلة التفاعل الحادث . 2. قدم جدولا لتقدم التفاعل . 3. احسب $Q_{r,i}$.
 4. عبر عن $Q_{r,f}$ بدلالة τ (عند التوازن) . 5. علما أن ثابت التوازن للتفاعل $K = 251$ استنتج τ في الشروط التجريبية .
 المعطيات : (CH_3COOH / CH_3COO^-) ، (HSO_3^- / SO_3^{2-})

الحل - 18

1. كتابة معادلة التفاعل الحادث : $CH_3COOH_{(aq)} + SO_3^{2-}_{(aq)} = CH_3COO^{-}_{(aq)} + HSO_3^{-}_{(aq)}$
 2. جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$CH_3COOH_{(aq)} + SO_3^{2-}_{(aq)} = CH_3COO^{-}_{(aq)} + HSO_3^{-}_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	$C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_1 \cdot V_1 - x_f$	$C_2 \cdot V_2 - x_f$	x_f	x_f

3. حساب $Q_{r,i}$: $Q_{r,i} = ([HSO_3^-]_i \cdot [CH_3COO^-]_i) / ([CH_3COOH]_i \cdot [SO_3^{2-}]_i) = (0 \cdot 0) / (C_1 \cdot C_2) = 0$:
 4. التعبير عن $Q_{r,f}$ بدلالة τ (عند حالة التوازن) : $Q_{r,f} = ([HSO_3^-]_f \cdot [CH_3COO^-]_f) / ([CH_3COOH]_f \cdot [SO_3^{2-}]_f)$:
 حسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n(HSO_3^-) = n(CH_3COO^-) = x_{eq} = x_f \Rightarrow [HSO_3^-]_f = [CH_3COO^-]_f$
 — حساب التقدم الأعظمي x_{max} : إما $x_{max} = C_1 \cdot V_1 = 0,10 \cdot 30 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ أو : $C_2 \cdot V_2 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C_2 \cdot V_2 = 0,10 \cdot 30 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$:
 ومنه : $x_{max} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$:
 ومنه : $Q_{r,f} = (x_f)^2 / (x_{max} - x_f)^2 = (x_f / x_{max} - x_f)^2 = (x_f / x_{max} - x_f)^2$:
 ومنه : $Q_{r,f} = (x_f / x_{max} - x_f)^2 = [(x_f / x_{max}) / (1 - x_f / x_{max})]^2 \Rightarrow Q_{r,f} = \tau^2 / (1 - \tau)^2$:
 5. استنتج τ في الشروط التجريبية : نعلم أن $K = Q_{r,f}$:
 $K = Q_{r,f} = \tau^2 / (1 - \tau)^2 = 251$: ومنه : $K = \tau^2 / (1 - \tau)^2 = 251$: ومنه : $\tau = 0,94$.

التمرين - 19

نمذج حجمًا $V_1 = 30 \text{ mL}$ ، محلول بيكربونات الصوديوم NaHCO_3 تركيزه المولي $(N) = 0,15 \text{ mol/L}$ ، وحمض كلور الماء $V_2 = 20 \text{ mL}$ من محلول الأملاح NH_4Cl تركيزه $C_2 = 0,2 \text{ mol/L}$.
 1. اكتب معادلة التفاعل الحادث . 2. قسّم جدولاً لحساب التغيرات في التركيزات الكيميائية أثناء التفاعل الإبتدائي $Q_{R,t}$.
 4. عبر عن $Q_{R,t}$ في حالة الاتزان بدلالة النسبة السهائية τ .
 5. إذا كان ثابت التوازن الموافق للتفاعل $K = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ، استنتج τ الشروط التجريبية .
 ملحوظات : $(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)$ ، $(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-})$

الحل - 19

1. كتابة معادلة التفاعل الحادث : $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
 2. جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{NH}_3 (\text{aq}) = \text{NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	$C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_1 \cdot V_1 - x_f$	$C_2 \cdot V_2 - x_f$	x_f	x_f

3. حساب كسر التفاعل الابتدائي $Q_{r,i}$:
- $$Q_{r,i} = ([\text{NH}_4^+]_i \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_i) / ([\text{HCO}_3^-]_i \cdot [\text{NH}_3]_i) = (0,0) / (C_1 \cdot C_2) = 0$$
4. التعبير عن $Q_{r,f}$ في حالة التوازن بدلالة النسبة النهائية للتقدم τ :
- $$Q_{r,f} = ([\text{HSO}_3^-]_f \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f) / ([\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot [\text{SO}_3^{2-}]_f)$$
- حسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n(\text{NH}_4^+) = n(\text{CO}_3^{2-}) = x_{\text{eq}} = x_f \Rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{CO}_3^{2-}]_f$
- حساب التقدم الأعظمي x_{max} : إما $C_1 \cdot V_1 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C_1 \cdot V_1 = 0,15 \cdot 0,03 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ أو $C_2 \cdot V_2 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C_2 \cdot V_2 = 0,10 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ومنه : $x_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. حيث $x_{\text{max}} = 2,25 x_{\text{max}}$ و $C_1 \cdot V_1 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ومنه :
- ننشر المقام $Q_{r,f} = [(x_f)^2] / [(x_{\text{max}} - x_f) \cdot (2,25 x_{\text{max}} - x_f)]$ بالقسمة على $(x_{\text{max}})^2$ نجد :
- فنجد : $Q_{r,f} = [\tau^2] / [(\tau^2 - 3,25 \tau + 2,25)]$ ثم نقسم البسط والمقام على (x_{max}) ثم نعوض : $\tau = x_f / x_{\text{max}}$:
5. استنتاج τ في الشروط التجريبية : لدينا : $Q_{r,f} = [\tau^2] / [(\tau^2 - 3,25 \tau + 2,25)]$ ومنه نحصل على معادلة من الدرجة الثانية بالنسبة لـ τ و حيث أن : $Q_{r,f} = K = 7,9 \cdot 10^{-2}$ ومنه نحصل على الحل الموجب المقبول : $\tau = 0,32$.

التّمرين - 20

تفريد دراسة أكسدة الشوارد $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ بواسطة الشوارد $\text{Ag}^+(\text{aq})$ في وسط مائي . ثابت التوازن الموافق للتفاعل هو $K = 3,2$ من أجل ذلك ، نحضر خلطاً لها نفس الحجم $V = 1 \text{ L}$. الجدول التالي يبين حالتين للجملة خلال تقدم التفاعل :

	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Ag}_{(\text{s})}$	
الحالة 1	1.10^{-2}	1.10^{-1}
الحالة 2	1.10^{-1}	5.10^{-3}

1. اكتب معادلة التفاعل باستعمال الشوائب : $(Ag^+)/Ag$ ، Fe^{+3}/Fe^{+2}
2. احسب Q_r في كل حالة . 3. توقع في أي اتجاه تتطور الجملة في كل حالة . 4. احسب ثابت التوازن الموافق لكل تحول .
5. احسب التقدم النهائي x_f في كل حالة ثم استنتج التركيب النهائي للوسط .

الحل - 20

1. كتابة معادلة التفاعل باستعمال الثابتات : $Fe^{2+}_{(aq)} + Ag^{+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + Ag_{(s)}$
2. حساب Q_r في كل حالة : $Q_r = ([Fe^{3+}] / ([Fe^{2+}] \cdot [Ag^{+}])$
 في الحالة الأولى : $Q_r = (10^{-2}) / (10^{-2} \cdot 10^{-2}) = 10^2$
 في الحالة الثانية : $Q_r = (5 \cdot 10^{-3}) / (10^{-1} \cdot 10^{-1}) = 0,5$
3. جهة تطور الجملة في كل حالة : في الحالة الأولى : $Q_r > K$ الجملة سوف تتطور في الجهة التي تجعل Q_r ينقص أي في جهة نقصان (الناتج) Fe^{3+} وبالتالي للزيادة في $Fe^{2+}_{(aq)}$ و $Ag^{+}_{(aq)}$ (المفاعلات) أي نحو اليسار .
 في الحالة الثانية : $Q_r < K$ الجملة سوف تتطور في الجهة التي تجعل Q_r تزداد أي في جهة زيادة Fe^{3+} (الناتج) و بالتالي النقصان في $Fe^{2+}_{(aq)}$ و $Ag^{+}_{(aq)}$ (المفاعلات) أي نحو اليمين .
4. حساب ثابت التوازن الموافق لكل تحول : في الحالة الأولى : التفاعل الغير مباشر هو التفاعل الغالب ،

و منه : $K' = 1/K = 1/3,2 = 0,31$. في الحالة الثانية : التفاعل المباشر هو التفاعل الغالب ، و منه : $K' = 3,2$.
5. حساب التقدم النهائي x_f في كل حالة : في الحالة الأولى : جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$Fe^{2+}(aq)$	$+ Ag^+(aq)$	$= Fe^{3+}(aq)$	$+ Ag(s)$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-1}
كمية المادة في الحالة النهائية	$10^{-2} + x_f$	$10^{-2} + x_f$	$10^{-2} - x_f$	$10^{-1} - x_f$

في حالة التوازن : $Q_r = K$ ، و منه : $K = [(10^{-2} - x_f) / [(10^{-2} + x_f) \cdot (10^{-2} + x_f)]] = 3,2$.
بعد التبسيط ، نحصل على معادلة من الدرجة الثانية بالنسبة لـ x_f و منه نأخذ الحل الموجب : $x_f = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
— استنتاج التركيب النهائي للوسط : نعوض عن x_f بالقيمة $x_f = 8,7 \cdot 10^{-3}$:

معادلة التفاعل	$Fe^{2+}(aq)$	$+ Ag^+(aq)$	$= Fe^{3+}(aq)$	$+ Ag(s)$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-1}
كمية المادة في الحالة النهائية	$1,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

في الحالة الثانية : جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$Fe^{2+}(aq)$	$+ Ag^+(aq)$	$= Fe^{3+}(aq)$	$+ Ag(s)$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	10^{-1}	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-1}
كمية المادة في الحالة النهائية	$10^{-1} - x_f$	$10^{-1} - x_f$	$5 \cdot 10^{-3} + x_f$	$10^{-1} + x_f$

في حالة التوازن : $Q_r = K$ ، و منه : $K = [(5 \cdot 10^{-3} + x_f) / [(10^{-1} - x_f) \cdot (10^{-1} - x_f)]] = 3,2$.
بعد التبسيط ، نحصل على معادلة من الدرجة الثانية بالنسبة لـ x_f و منه نأخذ الحل الموجب و الأصغر من 10^{-1} :
 $x_f = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. — استنتاج التركيب النهائي للوسط : نعوض عن x_f بالقيمة $x_f = 1,71 \cdot 10^{-2}$:

معادلة التفاعل	$Fe^{2+}(aq)$	$+ Ag^+(aq)$	$= Fe^{3+}(aq)$	$+ Ag(s)$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	10^{-1}	10^{-1}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-1}
كمية المادة في الحالة النهائية	$8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$2,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,17 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

التمرين 21

- نعتبر محلولاً لحمض الإيثانويك تركيزه المولي C_0 .
1. اكتب معادلة تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء .
2. عبر عن $[H_3O^+]_f$ و $[CH_3COO^-]_f$ بدلالة C_0 والنسبة النهائية τ لتقدم التفاعل .
3. استنتج $[CH_3COO^-]_f$ بدلالة C_0 و τ . 4. بين أن ثابت الحموضة للتثانية $K_A = C_0 (\tau^2 / (1 - \tau))$.
5. من أجل مختلف قيم C_0 نعين عن طريق قياس الناقلية قيمة τ . — اكمل الجدول التالي :

$C_0(\text{mol/L})$	1×10^{-2}	5×10^{-3}	1×10^{-3}	5×10^{-4}
τ	4×10^{-2}	$5,6 \times 10^{-2}$	$12,5 \times 10^{-2}$	16×10^{-2}
$X = 1/C_0$				
$Y = \tau^2 / (1 - \tau)$				

— ارسم البيان $Y = f(X)$. c — استنتج قيمة K_A .

الحل 21

1. كتابة معادلة تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O = CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$.
2. التعبير عن $[H_3O^+]_f$ و $[CH_3COO^-]_f$ بدلالة C_0 والنسبة النهائية τ لتقدم التفاعل :
— جدول تقدم تفاعل الحمض مع الماء :

معادلة التفاعل	$CH_3COOH_{(aq)}$	$+ H_2O$	$= CH_3COO^-_{(aq)}$	$+ H_3O^+_{(aq)}$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_0 \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_0 \cdot V - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

الحجم المحلول الناتج هو $CH_3COOH \cdot V$ هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد

المحلول : $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} \text{ mol/L}$: حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول :

في التقدّم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$

في التقدّم النهائي x_f هي : $x_f = n_{H_3O^+} = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$

حساب التقدّم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $C_0 \cdot V - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C_0 \cdot V \text{ mol}$

ومن نسبة التقدّم النهائي : $\tau = [H_3O^+]_f / C_0 \Rightarrow \tau = x_f / x_{max} = (10^{-pH} \cdot V) / (C_0 \cdot V) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / C_0$

وحسب جدول تقدم التفاعل فإن : $[CH_3COO^-]_{(aq)} = [C_0 \cdot V - n_{(H_3O^+)_{(aq)}}] / V$: $[CH_3COO^-]_{(aq)} = C_0 \cdot (1 - \tau)$

و منه تصبح : $[H_3O^+]_{(aq)} = [CH_3COO^-]_{(aq)} = C_0 \cdot \tau$

3. استنتاج $[CH_3COO^-]_{(aq)}$ بدلالة C_0 و τ : لدينا : $n_{eq}(CH_3COOH) = C_0 \cdot V - x_{eq} = C_0 \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)_{(aq)}$

إذن : $[CH_3COOH]_{eq} = (C_0 \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)_{(aq)}) / V = C_0 - [H_3O^+]_{eq}$ أي : $[CH_3COOH]_{eq} = C_0 - n_{eq}(H_3O^+)_{(aq)} / V$

ونحصل أخيرا على : $[CH_3COOH]_{eq} = C_0 - [H_3O^+]_{eq} = C_0 - (C_0 \cdot \tau) = C_0 (1 - \tau)$

4. تبين أن ثابت الحموضة هو : $K_A = C_0 (\tau^2 / (1 - \tau))$: $K_A = ([H_3O^+]_{eq} \cdot [CH_3COO^-]_{eq}) / [CH_3COOH]_{eq}$: $K_A = (C_0 \cdot \tau \cdot C_0 \cdot \tau) / (C_0 (1 - \tau))$

لدينا : $[H_3O^+]_{eq} = [CH_3COO^-]_{eq} = C_0 \cdot \tau$ و $[CH_3COOH]_{eq} = C_0 (1 - \tau)$ نعوض في

فنجد بعد التبسيط : $K_A = C_0 (\tau^2 / (1 - \tau))$

5. أكمل الجدول :

$C_0(\text{mol/L})$	1×10^{-2}	5×10^{-3}	1×10^{-3}	5×10^{-4}
τ	4×10^{-2}	$5,6 \times 10^{-2}$	$12,5 \times 10^{-2}$	16×10^{-2}
$X = C_0 \tau$	100	200	1000	2000
$Y = \tau^2 / (1 - \tau)$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$3,04 \cdot 10^{-2}$

ب- رسم البيان $Y = f(X)$:

ج- استنتاج قيمة K_A : المنحنى $Y = f(X)$ عبارة عن خط مستقيم يمر من المبدأ أي :

$Y = a \cdot X$

حيث a يمثل الميل أو معامل توجيه المستقيم .

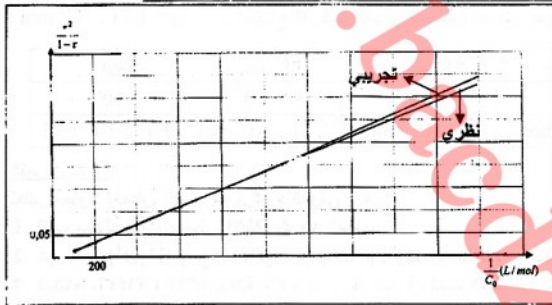
$Y = a \cdot X = a \cdot 1 / C_0 = \tau^2 / (1 - \tau)$

و منه : $a \cdot 1 / C_0 = K_A \cdot 1 / C_0$

و منه : $K_A = a$

نحسب قيمة الميل من المنحنى فنجد :

$K_A = a = 1,67 \cdot 10^{-5}$



التجربة 22

نسكب 0,10 mol من حمض البروبانويك C_2H_5COOH في الماء المقطر من أجل الحصول على 500 mL من محلول (S_0)

إنتلاقا من (S_0) ونحضر منه محلولاً (S) حجمه $V = 1,00 \text{ L}$ وتركيزه المولي $C = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

1. تعطى قائمة الوسائل الموجودة في المخبر : بيشرات وإبرالاميرات بسعات مختلفة .

ماسة عيارية : 10,0 mL ، 20 mL ، 100 mL . اقترح بروتوكول تجريبي يمكن من تحضير (S) إنتلاقا من (S_0) .

2. قدم جدولاً لتقدم التفاعل المنمذج لتحول $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ من حمض البروبانويك للحصول على 1,0 L من المحلول (S) .

نرمز إلى التقدّم النهائي $x_f = x_{eq}$ عند التوازن .

3. أوجد علاقة بين الناقلية النوعية σ للمحلول و الناقلات النوعية المولية للشوارد ، الحجم V و التقدّم x_{eq} عند التوازن .

4. نقيس عند 25°C ، الناقلية النوعية للمحلول (S) فنجد $\sigma = 6,20 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$. هـ بين كيف يمكن تحقيق القياس .

ب- لماذا يجب استعمال محلول ممدد ؟ هـ عين قيمة x_{eq} ثم استنتج قيم التراكيز المولية للشوارد المتواجدة في المحلول عند

حالة التوازن . 5. عين التركيز المولي لحمض البروبانويك عند حالة التوازن .

6. عين عبارة ثابت التوازن عند 25°C ثم احسب قيمتها .

الحل 22

اقترح بروتوكول تجريبي يمكن من تحضير (S) إنتلاقا من (S_0) : نأخذ حجم V_0 من المحلول (S_1) بواسطة ماصة ثم نفرغها

في دورق سعته 1000 mL ثم نكمل ملاً الدورق بالماء ثم نقوم بالرج بعد أن نسد الدورق بإحكام .

قيمة الحجم V_0 : عند التمديد كمية المادة للحض لا تتغير : نحسب أولاً C : $C_0 = n/V = 0,1/(500 \cdot 10^{-3}) = 0,2$

$C_0 \cdot V_0 = C \cdot (V_0 + V_{eau}) \Rightarrow V_0 = (2 \cdot 10^{-3} \cdot (1000))/0,2 = 10 \text{ mL}$

معادلة التفاعل	$C_2H_5COOH_{(aq)} + H_2O = C_2H_5COO^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$2 \cdot 10^{-3} - x_{eq}$	.	x_{eq}	x_{eq}

3. إيجاد علاقة بين الناقلية النوعية σ للمحلول و الناقلات النوعية المولية للشوارد ، الحجم V و التقدم النهائي x_{eq} عند التوازن :
في محلول C_2H_5COOH توجد الشوارد التالية : H_3O^{+} و $C_2H_5COO^{-}$ أما HO^{-} فهي مهملة لقلتها .
و منه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$$\sigma = \lambda_{(H_3O^{+})} [H_3O^{+}] + \lambda_{(C_2H_5COO^{-})} [C_2H_5COO^{-}] = \lambda_{(H_3O^{+})} (n_{H_3O^{+}}/V) + \lambda_{(C_2H_5COO^{-})} (n_{C_2H_5COO^{-}}/V)$$

$$n(H_3O^{+}_{(aq)}) = n(C_2H_5COO^{-}_{(aq)}) = x_{eq} = x_f \Rightarrow [H_3O^{+}]_f = [C_2H_5COO^{-}]_f$$

$$\sigma = (\lambda_{(H_3O^{+})} + \lambda_{(C_2H_5COO^{-})}) \cdot (x_{eq}/V)$$

4. هـ كيفية تحقيق القياس : نستعمل خلية قياس الناقلية لقياس ناقلية المحلول (G) . نضبط توترا كهربائيا متساويا بين الصفيحتين قيمته المنتجة U_{eq} . نقرأ شدة التيار المنتجة على مقياس الأمبير ، ثم نحسب الناقلية $G = I_{eff}/U_{eff}$ ، ومن العلاقة $\sigma = G/K$ ، مع العلم K هو ثابت الخلية وقيمته مسجلة على الجهاز .
بـ يجب أن نستعمل محاليل ممددة لأنه إذا كان المحلول مركزا فإن الناقلية المولية المولية الشاردية (λ) تصبح تتعلق بتركيز المحلول ، و بالتالي تصبح العلاقة التي نطبقها $\sigma = \lambda_{(H_3O^{+})} [H_3O^{+}] + \lambda_{(C_2H_5COO^{-})} [C_2H_5COO^{-}]$ غير دقيقة ، أما إذا كان المحلول ممددا فإن λ تكون مستقلة عن التركيز المولي للمحلول .

$$c- \text{تعيين قيمة } x_{eq} : \text{ جدول تقدم التفاعل فإن : } x_f = n(C_2H_5COO^{-}_{(aq)}) = n(H_3O^{+}_{(aq)}) \text{ و منه :}$$

$$x_f = (\sigma \cdot V) / (\lambda_{(H_3O^{+})} + \lambda_{(C_2H_5COO^{-})}) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \sigma = (\lambda_{(H_3O^{+})} + \lambda_{(C_2H_5COO^{-})}) \cdot (x_f/V)$$

— استنتاج قيم التراكيز المولية للشوارد المتواجدة في المحلول عند حالة التوازن :

$$[H_3O^{+}_{(aq)}] = [C_2H_5COO^{-}_{(aq)}] = (\sigma) / (\lambda_{(H_3O^{+})} + \lambda_{(C_2H_5COO^{-})}) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[HO^{-}] = K_w / [H_3O^{+}]_{eq} = 6,25 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L} \quad \text{— قيمة الـ } [H_3O^{+}_{(aq)}] \text{ تسمح بحساب}$$

5. تعيين التركيز المولي لحمض البروبانويك عند حالة التوازن : عند التوازن لدينا :

$$n_{eq}(C_2H_5COOH) = C \cdot V - x_{eq} = C \cdot V - n_{eq}(H_3O^{+})$$

$$[C_2H_5COOH]_{eq} = C - n_{eq}(H_3O^{+})/V \quad \text{إذن : } [C_2H_5COOH]_{eq} = (C \cdot V - n_{eq}(H_3O^{+}))/V$$

$$\text{و نحصل أخيرا على : } [C_2H_5COOH]_{eq} = C - [H_3O^{+}]_{eq} = 2 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-4} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$6. \text{تعيين عبارة ثابت التوازن عند } 25^{\circ}\text{C} : K = ([C_2H_5COO^{-}]_{eq} \cdot [H_3O^{+}]_{eq}) / ([C_2H_5COOH]_{eq}) = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

التمرين — 23

نعتبر محلولين لحمضين عضريين . — (S₁) محلول لحمض الإيثانويك حجمه $V_1 = 200 \text{ mL}$ وتركيزه المولي

$$C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \text{— (S}_2\text{) محلول لحمض أحادي كلور الإيثانويك حجمه } V_1 = V_2 \text{ وتركيزه المولي } C_2 =$$

$$pH_2 = 2,6 \quad \text{و} \quad pH_1 = 3,6$$

نقيس pH كل محلول فنجد

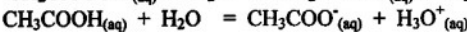
1. كتب معادلة تفاعل كل حمض مع الماء ثم قدم جدولا لتقدم كل تفاعل .

2. عين تراكيز الأنواع الكيميائية المتواجدة في كل محلول في الحالة النهائية .

3. استنتج ثوابت الحموضة K_{a1} و K_{a2} الموائفتين لكل ثنائية . 4. قارن بين قوة الحمضين .

الحل — 23

1. كتابة معادلات التفاعلات بين كل حمض والماء :



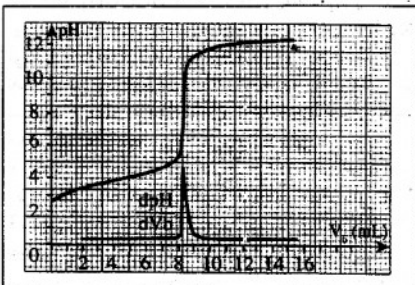
— جدول تقدم تفاعل الحمض $CH_2ClCOOH$ مع الماء :

معادلة التفاعل (المحلول 1)	$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2ClCOO^{-} + H_3O^{+}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في حالة التوازن	$C_2 \cdot V_2 - x_{eq}$	.	x_{eq}	x_{eq}

— جدول تقدم تفاعل الحمض CH_3COOH مع الماء :

معادلة التفاعل	$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O = CH_3COO^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_1 \cdot V_1 - x_{eq}$	.	x_{eq}	x_{eq}

تعاير حجما $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ تركيزه المولي C_a مجهول بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $\text{C}_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. ليكن V_b حجم المحلول الأساسي المضاف. نرسم بواسطة الإعلام الآلي المنحنيين: $\text{pH} = f(V_b)$ و $\text{dpH}/\text{d}V_b = g(V_b)$.



1. اكتب معادلة تفاعل المعايرة.
2. عين بيانيا الحجم المضاف عند التكافؤ V_{bE} ثم pH_E الموافق.
3. اوجد علاقة بين C_a ، V_a ، C_b ، V_{bE} ثم استنتج C_a .
4. باستعمال البيان $\text{pH} = f(V_b)$ ، عين قيمة pH من أجل $V_b = 4 \text{ mL}$ ثم استنتج $[\text{HO}^-]$ المتواجدة في البشور وكذلك كمية المادة $n(\text{HO}^-)$.
5. عين النسبة النهائية لتقدم تفاعل المعايرة من أجل $V_b = 4 \text{ mL}$ ماذا تستنتج؟

1. كتابة معادلة تفاعل المعايرة: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$
2. تعيين بيانيا الحجم المضاف عند التكافؤ V_{bE} ثم pH_E الموافق: تعريف نقطة التكافؤ E ثم استنتاج احداثياتها: عند التكافؤ، النقطة E هي النقطة من المنحنى $\text{pH} = f(V_b)$ التي من أجلها قيمة ميل المماس للمنحنى عندها أعظمي و يوافق القيمة العظمي للمنحنى $\text{dpH}/\text{d}V_b$. نبحث عن فاصلة القيمة العظمي والتي هي نفسها فاصلة النقطة E . احداثيات نقطة التكافؤ (V_E, pH_E) هي: $V_{bE} = 8 \text{ mL}$ ، $\text{pH}_E = 8,4$
3. العلاقة بين C_a ، V_a ، C_b ، V_{bE} : عند نقطة التكافؤ، كميات المادة لشوارد الهيدروكسيد و جزيئات $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$ ومنه: $\text{C}_a \cdot V_a = \text{C}_b \cdot V_{bE}$ ومنه: $\text{C}_a = \text{C}_b \cdot V_{bE} / V_a = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
4. باستعمال البيان $\text{pH} = f(V_b)$ ، نعين قيمة pH من أجل $V_b = 4 \text{ mL}$ ثم نستنتج $[\text{HO}^-]$ المتواجدة في البشور وكذلك كمية المادة $n(\text{HO}^-)$: بالقرءاء البيانية: $\text{pH} = 4,2$ ، $V_b = 4 \text{ mL}$ (نستخدم طريقة المماسات لتحديد نقطة التكافؤ) $[\text{HO}^-] = K_a / [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = K_a / 10^{-\text{pH}} = 10^{-14} / 10^{-4,2} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$ ومنه: $n(\text{OH}^-) = [\text{HO}^-] \cdot (V_b + V_a) = 1,6 \cdot 10^{-10} \cdot (4 + 10) \cdot 10^{-3} = 2,24 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$
5. تعيين النسبة النهائية لتقدم تفاعل المعايرة من أجل $V_b = 4 \text{ mL}$:

معادلة التفاعل	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)} +$	$\text{HO}^-_{(aq)} =$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = \text{C}_a \cdot V_a \text{ mol}$	$n(\text{HO}^-_{(aq)})$ مسكوب	0	0
كمية المادة عند $\text{pH} = 4,2$	$\text{C}_a \cdot V_a - x_f$	$\text{C}_b \cdot V_b - x_f$ مسكوب	x_f	.

- $n_i(\text{HO}^-_{(aq)}) = \text{C}_b \cdot V_b = 0,1 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- $\text{pH} = 4,2$ إذن: $[\text{HO}^-_{(aq)}]_f = K_a / 10^{-\text{pH}} = 10^{-14} / 10^{-4,2} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$
- ومنه: $n(\text{HO}^-_{(aq)}) = [\text{HO}^-] \cdot (V_b + V_a) = 1,6 \cdot 10^{-10} \cdot (4 + 10) \cdot 10^{-3} = 2,24 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$
- كمية المادة النهائية لـ $n(\text{OH}^-)$ مهمله أمام كمية المادة الابتدائية ومنه: $x_f = \text{C}_b \cdot V_b - n_i(\text{HO}^-_{(aq)}) = \text{C}_b \cdot V_b$
- التقدم الأعظمي: نعلم أن (OH^-) هو المتفاعل المحد ومنه: $x_{\text{max}} = \text{C}_b \cdot V_b = x_f$ $\text{C}_b \cdot V_b - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = \text{C}_b \cdot V_b = x_f$
- ومن نسبة التقدم النهائي: $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 1$ إذن تفاعل المعايرة تام.

ندرس التثايلة الموافقة لحمض البنزويك $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$ ، يمكن أن نرمز لها (AH/A^-) حيث pK_a لها 4,2

1. نفيس بواسطة جهاز pH متر pH محلول (S_1) لحمض البنزويك تركيزه المولي $\text{C}_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ فنجد $\text{pH}_1 = 3,1$. بين أن حمض البنزويك ضعيف.
2. أكتب معادلة تفاعل الحمض مع الماء ثم أكتب عبارة ثابت الحموضة K_a للتثايلة (AH/A^-)
3. في تجربة أخرى نفيس pH محلول (S_2) لبنزوات الصوديوم $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ تركيزه المولي $\text{C}_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ فنجد $\text{pH}_2 = 8,1$ (بنزوات الصوديوم نوع صلب شارد يتشرد كليا في الماء).
- بين أن شاردة البنزوات أساس ضعيف في الماء.
4. اكتب معادلة تفاعل شاردة البنزوات مع الماء ثم أعط عبارة ثابت التوازن الموافق لهذا التفاعل.
5. نضيف إلى (S_1) بضع قطرات من محلول الصود (S) فنلاحظ أن pH يصبح 5,2 بين دون حساب ومن خلال سلم pH

ما هو الفرد الكيميائي الغالب في الثنائية في المحلول الناتج .

6- بين على سلم pK_a مختلف الثنائيات التي تتدخل في المحلول (S_1) وفي محلول هيدروكسيد الصوديوم .

7- أكتب معادلة التفاعل الحادث عند مزج المحلول (S_1) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم والذي له ثابت التوازن للتفاعل أكبر

8- احسب ثابت التوازن لهذا التفاعل . 9- استنتج هل التحول تام أم لا ؟

10- نحقق محلول S' بمزج 20 cm^3 من المحلول S_1 و 20 cm^3 من المحلول S_2 . انطلاقاً من التفاعل الذي يحدث في المزيج والذي له ثابت التوازن للتفاعل أكبر ، استنتج بدون حساب أن تركيز حمض البنزويك في المحلول S' يساوي إلى تركيز أساسه المرافق . استنتج قيمة pH للمحلول S' .

الحل - 28

1. تبين أن حمض البنزويك ضعيف : $C_6H_5COOH(aq) + H_2O = C_6H_5COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$.
- جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل تحمض البنزويك C_6H_5COOH مع الماء :

معادلة التفاعل	$C_6H_5COOH + H_2O = C_6H_5COO^- + H_3O^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_1 \cdot V_1 - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

- حساب التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لهذا التفاعل : $C_1 \cdot V_1 - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$

- حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم : $[H_3O^+] = 10^{-pH_1} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ومنه :

- استنتاج التقدم النهائي x_f لتفاعل تحمض البنزويك C_6H_5COOH :

$n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V_1 \text{ mol}$ ومنه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V_1 \text{ mol}$

ومن نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\max} = ([H_3O^+]_f \cdot V_1) / (C_1 \cdot V_1) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / C_1 = 7,9 \cdot 10^{-2}$

التفاعل الحادث غير تام لأن $\tau < 1$ ومنه نستنتج أن حمض البنزويك ضعيف .

طريقة 2 : لو أن حمض البنزويك قوي لكان $pH_1 = 10^{-C_1} = 2$ لكن لدينا $pH_1 = 3,1$ ومنه حمض البنزويك ضعيف .

2. كتابة عبارة ثابت الحموضة K_A للثنائية (AH/A^-) : $K_A = ([A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([AH]_{eq}) = 10^{-pK_A} = 6,3 \cdot 10^{-6}$

3. تبين أن شاردة البنزوات أساس ضعيف في الماء :

- جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل شاردة البنزوات مع الماء :

معادلة التفاعل	$C_6H_5COO^- + H_2O = C_6H_5COOH + OH^-$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_2 \cdot V_2 - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

- حساب التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لهذا التفاعل : $C_2 \cdot V_2 - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = C_2 \cdot V_2 \text{ mol}$

- حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم : $[H_3O^+] = 10^{-pH_2} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ومنه :

$[OH^-] = K_A / [H_3O^+]_{eq} = 10^{-14} / 10^{-8,1} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

- استنتاج التقدم النهائي x_f لتفاعل شاردة البنزوات : $x_f = n(OH^-) = [OH^-]_f \cdot V_2 \text{ mol}$

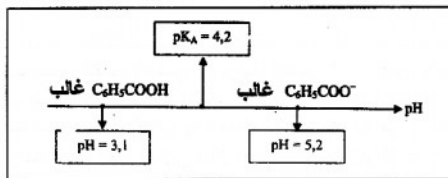
ومن نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\max} = ([OH^-]_f \cdot V_2) / (C_2 \cdot V_2) \Rightarrow \tau = [OH^-]_f / C_2 = 1,26 \cdot 10^{-4}$

التفاعل الحادث غير تام لأن $\tau < 1$ ومنه نستنتج أن شاردة البنزوات أساس ضعيف .

4. عبارة ثابت التوازن الموافق : $K = ([C_6H_5COOH]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}) / ([C_6H_5COO^-]_{eq}) = K_A / K_b = 1,6 \cdot 10^{-10}$

5. تبين دون حساب ومن خلال سلم pH ، الصفة الغالبة في المحلول : إذا كان $pH > pK_A$ فإن الصفة الأساسية في الثنائية

(AH/A^-) هي الغالبة أي $C_6H_5COO^-$ هي الغالبة والمخطط التالي يوضح ذلك .

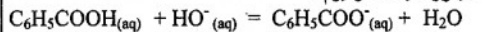


6. تبين على سلم pK_a مختلف الثنائيات التي تتدخل في

المحلول (S_1) وفي محلول هيدروكسيد الصوديوم :

7. كتابة معادلة التفاعل الحادث بين المحلول (S_1) ومحلول

هيدروكسيد الصوديوم :



8- ثابت التوازن الموافق :

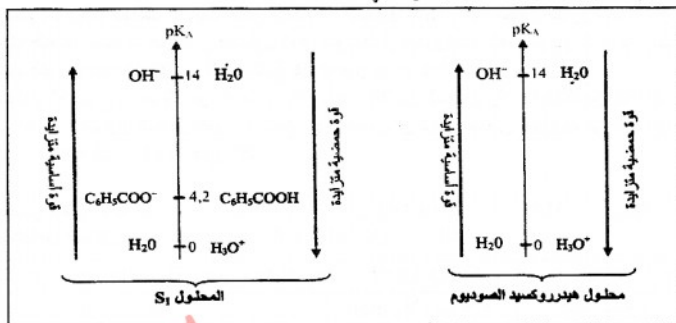
$$K = ([C_6H_5COO^-]_{eq} / [HO^-]_{eq} \cdot [C_6H_5COOH]_{eq}) = 1/K = 6,3 \cdot 10^{10}$$

9- استنتاج هل التحول تام أم لا : بما أن ثابت التوازن أكبر بكثير من 1 إذن يمكن اعتبار التحول تام .

10- نحقق محلول S' بمزج 20 cm^3 من المحلول S_1 و 20 cm^3 من المحلول S_2 . انطلاقاً من التفاعل الذي يحدث في المزيج

والذي له ثابت التوازن للتفاعل أكبر ، استنتج بدون حساب أن تركيز حمض البنزويك في المحلول S' يساوي إلى تركيز أساسه

المرفق . استنتج قيمة pH للحلول S' : من مخطط pK_a التالي :



معادلة التفاعل الحادث هي : $C_6H_5COOH(aq) + C_6H_5COO^-(aq) = C_6H_5COO^-(aq) + C_6H_5COOH(aq)$
 نلاحظ أن المتفاعلات و النواتج نفسها أي : $K = 1$
 و منه : $pH = pK_a + \log[C_6H_5COO^-]/[C_6H_5COOH] = pK_a = 4,2$

التمرين - 29

- لدينا حوالة تحتوي على كاشف ملون مجهول تركيزه المولي $C_0 = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ نقيس له pH فنجد 4,18 . يمكن أن نرمز للثنائية الموافقة للكاشف (HIn/In⁻) ، محلول الكاشف حضر من الصفة الحمضية HIn للثنائية .
- اكتب معادلة تفاعل HIn مع الماء . 2. عين $[H_3O^+]_f$ في المحلول .
 - باعتبار حجم $V = 100 \text{ mL}$ من محلول الكاشف ، عين النسبة النهائية لتقدم التفاعل HIn مع الماء . هل تشرّد الحنض كليا ؟ برر إجابتك . 4. عين عبارة ثابت الحموضة K_a الموافقة للثنائية .
 - بعد حساب التراكيز المولية لكل الأنواع المتواجدة عند حالة التوازن تأكد أن $K = 1,95 \cdot 10^{-5}$.
 - استنتج pK_a للثنائية ثم تعرف عن الكاشف انطلاقا من الجدول التالي :

pKa	لون الأساس	مجال التغير اللوني	لون الحنض	كاشف ملون
3,7	أصفر برتقالي	3,1 - 4,4	أحمر	هيليانتين
4,7	أزرق	3,8 - 5,4	أصفر	أخضر بروموكروزول
7,0	أزرق	6,0 - 7,6	أصفر	أزرق بروموتيمول

الحل - 29

- كتابة معادلة تفاعل HIn مع الماء : $HIn + H_2O = In^- + H_3O^+$
 - عين $[H_3O^+]_f$ في المحلول : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ و منه : $[H_3O^+] = 10^{-4,18} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
 - تعيين النسبة النهائية لتقدم التفاعل HIn مع الماء :
- جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل الحنض HIn مع الماء :

معادلة التفاعل	$HIn + H_2O = In^- + H_3O^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_0 \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_0 \cdot V - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

- حساب التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لهذا التفاعل : $C_0 \cdot V - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = C_0 \cdot V \text{ mol}$
- حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ و منه : $[H_3O^+] = 10^{-4,18} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- استنتاج التقدم النهائي x_f للتفاعل : قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V \text{ mol}$
- و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\max} = ([H_3O^+]_f \cdot V) / (C_0 \cdot V) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / C_0 = 0,23$
- التفاعل الحادث غير تام لأن $\tau < 1$ و منه نستنتج أن الحنض HIn ضعيف .
- تعيين عبارة ثابت الحموضة K_a الموافقة للثنائية : $K_a = ([In^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([HIn]_{eq})$
 - حساب التراكيز المولية لكل الأنواع المتواجدة عند حالة التوازن :
 - في محلول HIn توجد الأنواع التالية : HIn و HO^- ، In^- و H_3O^+

: وحسب جدول تقدم التفاعل فإن : $[H_3O^+] = 10^{-4,18} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$$n(H_3O^+(aq)) = n(In^-(aq)) = x_{eq} \Rightarrow [H_3O^+(aq)] = [In^-(aq)] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

— قيمة الـ $[H_3O^+(aq)]$ تسمح بحساب $[HO^-] = K_e / [H_3O^+]_{eq} = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$

— عند التوازن لدينا : $n_{eq}(HIn) = C_0 \cdot V - x_{eq} = C_0 \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)$

$$[HIn]_{eq} = C_0 - n_{eq}(H_3O^+)/V \quad \text{أي :} \quad [HIn]_{eq} = (C_0 \cdot V - n_{eq}(H_3O^+))/V$$

و إن : $[HIn]_{eq} = C_0 - n_{eq}(H_3O^+)/V = 2,9 \cdot 10^{-4} - 6,6 \cdot 10^{-5} = 2,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$$K_a = ([In^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([HIn]_{eq}) = (6,6 \cdot 10^{-5})^2 / (2,24 \cdot 10^{-4}) = 1,95 \cdot 10^{-5}$$

6. استنتاج pK_a للتائية : $pK_a = -\log(1,95 \cdot 10^{-5}) = 4,7$ إن الكاشف هو أخضر بروموكريزول .

التمرين — 30

نضع في بيشر حجما $V_B = 100 \text{ mL}$ من محلول غاز النشادر تركيزه

المولي C_B ، نسكب تدريجيا محلولاً لحمض كلور الماء تركيزه المولي

الحمضي ، نقيس pH المزيج لنحصل على المنحنى $pH = f(V_A)$ التالي :

1. اكتب معادلة تفاعل المعايرة .

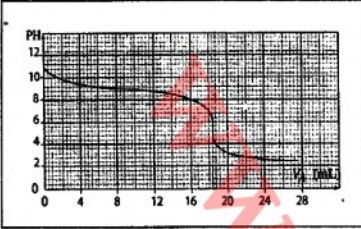
2. احسب ثابت التوازن K الموافق لهذا التفاعل .

3. عين بيانيا نقطة التكافؤ E (pH_E ، V_{AE})

4. ما هي الأنواع الكيميائية التي تشكل أغلبية في التائية (AH/A^-)

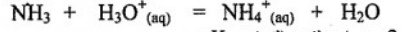
من أجل $pH = 2$ ، $pH = 5,2$ ، ثم $pH = 9,2$ ؟

المعطيات : $pK_{a1}(NH_4^+/NH_3) = 9,2$ ، $pK_{a2}(H_3O^+/H_2O) = 0$ ، $pK_{a3}(H_2O/HO^-) = 14$



الحل — 30

1. كتابة معادلة تفاعل المعايرة :



2. حساب ثابت التوازن K :

$$K = ([NH_4^+]_{eq}) / ([NH_3]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) = 1/K_a$$

$$K = 1/10^{-9,2} = 1,58 \cdot 10^9$$

3. تعيين بيانيا نقطة التكافؤ E (pH_E ، V_{AE})

احداثيات نقطة التكافؤ هي :

$$V_{AE} = 18,4 \text{ mL} , pH_E = 5,7$$

4. ما هي الأنواع الكيميائية التي تشكل أغلبية

من أجل $pH < pK_a - 1$: إذا كان $pH < pK_a - 1$ فإن

الصفة الحمضية في التائية (AH/A^-) هي الغالبة أي

الأنواع الكيميائية NH_4^+ هي الغالبة .

من أجل $pH = 5,2$: إذا كان $pH < pK_a - 1$ فإن

الصفة الحمضية في التائية (AH/A^-) هي الغالبة أي الأنواع الكيميائية NH_4^+ هي الغالبة .

من أجل $pH = 9,2$: إذا كان $pH = pK_a$ فإن الصفة الحمضية و الأساسية متعادلة في التائية (AH/A^-) و منه لا توجد أنواع

غالبة هي الغالبة أي الأنواع الكيميائية : NH_4^+ و NH_3 موجودة بالتساوي .

التمرين — 31

معايرة منظف آلة تحضير القهوة .

منظف آلة تحضير القهوة التجارية يباع على شكل مسحوق أبيض

فهو يحتوي على حمض السونفاميك (H_2N-SO_3-H)

و الذي يمكن أن نرمز له بـ AH . 1. اكتب معادلة التفاعل القائم

مع الماء .

2. نذيب $1,80 \text{ g}$ من هذا المنظف في الماء المقطر . نضع المحلول

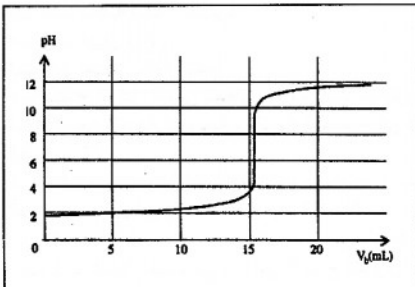
الناتج في حوض عيارها 200 mL حيث تكمل الحجم إلى خط العيار

بواسطة الماء المقطر . نحصل على محلول (S) تركيزه

المولي C_A . نعاير 20 mL من (S) بواسطة محلول هيدروكسيد

الصوديوم (الصود) تركيزه المولي $C_B = 0,10 \text{ mol/L}$.

إن المتابعة pH مترية لعملية المعايرة (بعد إضافة 80 mL من الماء



- المقطر من أجل غمر مسبار الجهاز) تمكن من الحصول على البيان المقابل . - اكتب معادلة تفاعل المعايرة
b- عين نقطة التكافؤ . - احسب التركيز المولي C_A للمحلول (S) ثم استنتج كتلة الحمض AH المحتواة في المحلول (S)
d- عين النسبة المئوية لنقاوة الحمض AH في المنظف التجاري .
e- ما هو الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة ؟ برر إجابتك .
المعطيات :

الفينول فتاليين	أزرق البروتيمول	الهليانثين	الكاشف
8,1 - 10	6,0 - 7,6	3,1 - 4,4	مجال تغير اللون في pH

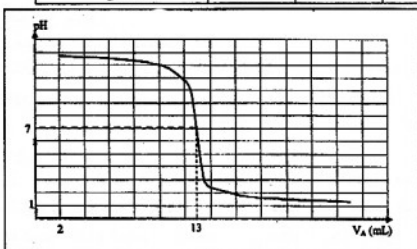
الحل - 31

- كتابة معادلة التفاعل التام مع الماء : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$
- كتابة معادلة تفاعل المعايرة : $H_3O^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)} = 2 H_2O$
- تعيين نقطة التكافؤ : أحداثيات نقطة التكافؤ هي : $E (pH_E = 7,1, V_E = 15,3 \text{ mL})$
- حساب التركيز المولي C_A للمحلول (S) :
عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الهيدروكسيد و جزيئات AH التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :
 $(AH) = n(HO^{-}) \Rightarrow C_{a1} \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$ ومنه : $AH_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)} \rightarrow A^{-}_{(aq)} + H_2O$
ومنه : $C_{a1} = C_b \cdot V_{bE} / (V_a + 80) = (0,1 \cdot 15,3) / (20 + 80) = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
ومن تركيز المحلول (S) قبل إضافة 80 mL من الماء هو : $C_a \cdot 20 = 1,53 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \Rightarrow C_a = 7,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- استنتاج كتلة الحمض AH المحتواة في المحلول (S) : كمية المادة للحمض في المحلول (S) هي :
 $n = C_a \cdot V_{200} = 7,65 \cdot 10^{-2} \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
كتلة الحمض AH : $m = n \cdot M = 1,53 \cdot 10^{-2} \cdot 97 = 1,48 \text{ g}$
d- تعيين النسبة المئوية لنقاوة الحمض AH في المنظف التجاري : كتلة الحمض النقية في 1,80 g من المنظف التجاري هي :
1,48 g . ومنه النسبة المئوية لنقاوة الحمض AH في المنظف التجاري هي : $\rho = 1,48 / 1,80 \cdot 100 = 82 \%$
e- الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة هو أزرق البروتيمول لأن مجال تحوله اللوني يشمل نقطة التكافؤ .

التحريز - 32

- بطاقة منظف تجاري (Déboucheur) تحمل المعلومات التالية : الكتلة الحجمية $\rho = 1,23 \text{ kg/L}$. النسبة المئوية الكتلية لهيدروكسيد الصوديوم 20 % ، $M_{(NaOH)} = 40 \text{ g/mol}$. نريد التأكد من هذه المعلومات . توجد في المخبر الوسائل التالية : ماصات عيارية : 5 mL ، 10 mL ، 20 mL . مخلاط مغناطيسي . حوجلات عيارية : 100 mL ، 500 mL ، 1000 mL . سحاحة مدرجة : 25 mL . pH متر معاير . بياشر وأرلئة ماير مختلفة السعة .
- احسب التركيز المولي لهيدروكسيد الصوديوم في المحلول التجاري
 - نمدد المحلول التجاري 100 مرة للحصول على محلول (S) ثم نعاير هجما $V_B = 20 \text{ mL}$ من المحلول (S) بواسطة محلول حمض كلور الماء تركيزه المولي $C_A = 0,10 \text{ mol/L}$. المتابعة pH مترية أعطت الجدول التالي :

$V_A \text{ (mL)}$	2	4	6	8	10	11	12	12,5
pH	12,7	12,6	12,5	12,3	12,0	11,6	10,8	10,0
$V_A \text{ (mL)} \cdot$	13,5	14	15	16	17	20	22	25
pH	2,9	2,4	2,1	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3



- اشرح الطريقة التجريبية لتحقيق التمديد .
- اكتب معادلة تفاعل المعايرة .
- ارسم البيان $pH = f(V_A)$
- عين أحداثيات نقطة التكافؤ
- استنتج التركيز المولي للمحلول (S) وكذلك للمحلول التجاري .
- قارن بين النتيجة التجريبية والنتيجة المحسوبة في السؤال 1 .

الحل - 32

- التركيز المولي لهيدروكسيد الصوديوم في المحلول التجاري :
الصود هو محلول لهيدروكسيد الصوديوم NaOH .
ومعادلة انحلال الصود في الماء تكتب : $NaOH \rightarrow Na^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)}$ ومنه : $[NaOH] = [HO^{-}]_{(aq)}$
ومن كمية المادة للصود في 1 L من المنتج التجاري هي : $n = 1,23 \cdot 10^3 \cdot 20 / (40 \cdot 100) = 6,15 \text{ mol}$

هذه الكمية موجودة في 1 L من المنظف و منه : $C_{\text{NaOH}} = 6,2 \text{ mol/L}$

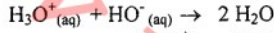
2. اشرح الطريقة التجريبية لتحقيق التمديد : باستخدام ماصة نأخذ 10 mL من المنتج التجاري ثم نسكب محتوى الماصة في دورق سعته 1000 mL بعددنا نضيف كمية من الماء إلى الدورق ثم نحرك ثم نكمل ملأ الدورق بإضافة الماء و بعد التحريك نحصل على 100 mL من المحلول الممدد 100 مرة أي تركيزه : $C_B = C_{\text{NaOH}} / 100 = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$



c- رسم البيان $\text{pH} = f(V_A)$:

d- تعيين إحدائي نقطة التكافؤ : احداثيات نقطة التكافؤ هي : $E (\text{pH}_E = 7, V_{AE} = 13 \text{ mL})$

e- استنتاج التركيز المولي للمحلول (S) : عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة المتوارد الهيدروكسيد و جزيئات AH التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :



$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HO}^-) \Rightarrow C_A \cdot V_{AE} = C_B \cdot V_B$$

و منه : $C_B = C_A \cdot V_{AE} / V_B = (0,1 \cdot 13) / 20 = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

و منه نستنتج التركيز المولي للمحلول التجاري المركز بـ 100 مرة : $C'_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot 100 = 6,5 \text{ mol/L}$

f- المقارنة بين النتيجة التجريبية والنتيجة المحسوبة في السؤال 1 : نحسب دقة القياس :

$$\Delta C_B / C_B \% = (6,5 - 6,2) / 6,2 \cdot 100 \approx 5 \%$$

تمارين نماذج للبكالوريا

مراقبات مستمرة ، فروض و اختبارات

BAC

التحول الكيميائي ليس دائما تام

التمرين 1

نقيس pH محلولين S_1 و S_2 :

acide méthanoïque HCOOH من محلول حمض الميثانويك $V_1 = 100 \text{ mL}$: S_1 تركيزه $C_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$\text{pH}_1 = 2,9$
$C_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ من محلول لحمض الكلور تركيزه $V_2 = 100 \text{ mL}$: S_2	$\text{pH}_2 = 2$

هـ ما هو تركيز شوارد الأوكسونيوم في كل محلول ؟ بـ اكتب معادلات التفاعل لهاذين الحمضين مع الماء .
جـ لماذا تراكيز شوارد الأوكسونيوم مختلفة ؟

الحل 1

هـ تركيز شوارد الأوكسونيوم في كل محلول : في كل محلول : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ و منه :
بالنسبة لحمض الميثانويك HCOOH : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
بالنسبة لحمض الكلور : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
بـ كتابة معادلات التفاعل لهاذين الحمضين مع الماء : المعادلات النصفية :
 $\text{HCOOH} = \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$
 $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$
و منه معادلات التفاعل لهاذين الحمضين مع الماء :
 $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$
 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
جـ تراكيز شوارد الأوكسونيوم مختلفة لأن تفاعل حمض الكلور يحرر شوارد H_3O^+ أكثر من حمض الميثانويك .

التمرين 2

انطلاقا من قياس النفاثيات النوعية لمحلولين حمضيين S_1 و S_2 ، يمكن تحديد نسبة التقدم τ_1 و τ_2 الموافقة لتفاعلات كل من هاذين الحمضين مع الماء .

acide méthanoïque HCOOH من محلول حمض الميثانويك $V_1 = 100 \text{ mL}$: S_1 تركيزه $C_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$\tau_1 = 12,5 \%$
acide éthanique CH_3COOH من محلول حمض الإيثانويك $V_2 = 200 \text{ mL}$: S_2 تركيزه $C_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$\tau_2 = 4 \%$

هـ اكتب المعادلات النصفية حمض — اساس ثم معادلات التفاعل لكل من هاذين الحمضين مع الماء .
بـ قارن بين نسب التقدم . ماذا تستخلص ؟

الحل 2

هـ كتابة المعادلات النصفية حمض — اساس ثم معادلات التفاعل لكل من هاذين الحمضين مع الماء :
المعادلات النصفية :
 $\text{HCOOH} = \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$
 $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$
و منه معادلات التفاعل لهاذين الحمضين مع الماء :
 $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
بـ المقارنة بين نسب التقدم : $\tau_1 > \tau_2$ و منه نستخلص أن تفاعل حمض الميثانويك مع الماء يحرر شوارد H_3O^+ أكثر من حمض الإيثانويك .

التمرين 3

1- نحضر محلول حمض الأروت حجمه $V = 100 \text{ mL}$ تركيزه $C = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ بطريقة التمديد لمحلول حمض الأروت

الأم في الماء .

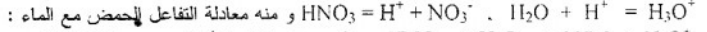
هـ اكتب المعادلات النصفية حمض - اساس ثم معادلة التفاعل بين حمض الأزوت و الماء .

و احسب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل . 2- نقيس pH هذا المحلول المحضر فنجد $pH = 2$.

ز احسب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول . 3- احسب نسبة التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل . ماذا تستخلص ؟

الحل -3

هـ كتابة المعادلات النصفية حمض - اساس ثم معادلة التفاعل بين حمض الأزوت و الماء :



و منه معادلة التفاعل لإحضر مع الماء :

معادلة التفاعل	HNO_3	+	H_2O	=	H_3O^+	+	NO_3^-
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	.	.	.	0	.	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$1 \cdot 10^{-3} - x$	.	.	.	x	.	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$1 \cdot 10^{-3} - x_{max}$	.	.	.	x_{max}	.	x_{max}

و منه : $1 \cdot 10^{-3} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2- احسب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول : $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} \text{ mol/L}$

3- احسب نسبة التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : - احسب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل :

و منه نسبة التقدم : $\tau = x_f / x_{max} = 1$. نستخلص أن تفاعل حمض الأزوت مع الماء هو تفاعل تام .

التمرين -4

2- نقيس pH لمحلولين S_1 و S_2 :

acide méthanoïque $HCOOH$ من محلول $V_1 = 100 \text{ mL}$: S_1 تركيزه $C_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$pH_1 = 2,9$
acide benzoïque C_6H_5COOH من محلول $V_2 = 100 \text{ mL}$: S_2 تركيزه $C_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$pH_2 = 3,1$

هـ اكتب معادلات التفاعل لهذين الحمضين مع الماء . 1- اكتب جدول تقدم التفاعل الموافق لكل تفاعل .

و احسب قيمة التقدم الأعظمي x_{max} لكل تفاعل . 2- احسب تركيز شوارد الأوكسونيوم في كل محلول .

3- استنتج التقدم النهائي x_f لكل تفاعل . 3- حدد نسبة التقدم النهائي τ لكل تفاعل .

4- قارن بين نسب التقدم . ماذا تستخلص ؟

الحل -4

هـ كتابة المعادلات النصفية حمض - اساس ثم معادلات التفاعل لكل من هاذين الحمضين مع الماء :



المعادلات النصفية :



و منه معادلات التفاعل لهذين الحمضين مع الماء :



2- جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل حمض الميثانويك $HCOOH$ مع الماء :

معادلة التفاعل	$HCOOH$	+	H_2O	=	$HCOO^-$	+	H_3O^+
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 10^{-3} \text{ mol}$	.	.	.	0	.	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$10^{-3} - x$	.	.	.	x	.	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$10^{-3} - x_{max}$	.	.	.	x_{max}	.	x_{max}

3- جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل حمض البنزويك C_6H_5COOH مع الماء :

معادلة التفاعل	C_6H_5COOH	+	H_2O	=	$C_6H_5COO^-$	+	H_3O^+
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 10^{-3} \text{ mol}$	.	.	.	0	.	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$10^{-3} - x$	.	.	.	x	.	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$10^{-3} - x_{max}$	.	.	.	x_{max}	.	x_{max}

c- تحديد قيمة التقدم الأعظمي $x_{\max}$ للتفاعلين : $10^{-3} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 10^{-3} \text{ mol}$

d- حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم في كل محلول : في كل محلول : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ و منه :
 بالنسبة لحمض الميثانويك : $HCOOH$: $[H_3O^+] = 10^{-2.9} = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 بالنسبة لحمض البنزويك : C_6H_5COOH : $[H_3O^+] = 10^{-3.1} = 7.94 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

e- استنتاج التقدم النهائي x_f لتفاعل حمض الميثانويك : $HCOOH$:
 $x_f = n_{H_3O^+} = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ و منه قيمة التكم x_f هي : $n_{H_3O^+} = C_1 \cdot V_1 = 1.26 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 f- استنتاج التقدم النهائي x_f لتفاعل حمض البنزويك : C_6H_5COOH :
 $x_f = n_{H_3O^+} = 7.94 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ و منه قيمة التكم x_f هي : $n_{H_3O^+} = C_2 \cdot V_2 = 7.94 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1} = 7.94 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

g- تحديد نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل حمض الميثانويك : $HCOOH$:
 $\tau_1 = x_f / x_{\max} = 12.6 \%$
 h- تحديد نسبة التقدم النهائي τ لتفاعل حمض البنزويك : C_6H_5COOH :
 $\tau_2 = x_f / x_{\max} = 7.94 \%$

i- المقارنة بين نسب التقدم : $\tau_1 > \tau_2$ و منه نستخلص أن تفاعل حمض الميثانويك مع الماء يحرر شوارد H_3O^+ أكثر من حمض البنزويك .

5- التمرين

a- محلول لامض الإيثانويك CH_3COOH $acide \text{ éthanique}$ حجمه $V = 200 \text{ mL}$ تركيزه $C = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و قيمة الـ pH له يساوي $pH = 3,4$. هـ اكتب المعادلة النصفية حمض - أساس ثم معادلة تفاعل الحمض مع الماء .
 b- انشئ جدول التقدم لهذا التفاعل . جـ احسب كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم ، كمية المادة لشوارد éthanate و كمية المادة لجزيئات حمض الإيثانويك CH_3COOH الموجودة في المحلول المدروس .
 2- تحقق المزيج المكون من :

- 100 mL من محلول إيثانوات الصوديوم CH_3COONa $\text{éthanate de sodium}$ تركيزه $C_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
 - 100 mL من محلول لحمض الكلور تركيزه $C_3 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ فكان pH المزيج يساوي $pH = 3,4$.
 هـ انشئ جدول التقدم لهذا التفاعل .

b- احسب كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم ، كمية المادة لشوارد éthanate و كمية المادة لجزيئات حمض الإيثانويك CH_3COOH الموجودة في المزيج .

c- قارن بين كميات المادة لشوارد الأوكسونيوم ، لشوارد éthanate و لجزيئات حمض الإيثانويك CH_3COOH الموجودة في المزيج مع كميات المادة لشوارد الأوكسونيوم ، لشوارد éthanate و لجزيئات حمض الإيثانويك CH_3COOH الموجودة في السؤال 1-c . d- انطلاقاً من هذه النتائج برر مفهوم التوازن الكيميائي .

الحل - 5

a- هـ كتابة المعادلة النصفية حمض - أساس ثم معادلة تفاعل الحمض مع الماء :
 المعادلات النصفية : $CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$ ، $H_2O + H^+ = H_3O^+$
 و منه معادلة التفاعل مع الماء :
 $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
 b- جدول التقدم لهذا التفاعل :

معادلة التفاعل	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$2 \cdot 10^{-3} - x$	.	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$2 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

c- حساب كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم الموجودة في المحلول المدروس : حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم في المحلول :
 $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3.4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ و منه :
 $n_{H_3O^+} = [H_3O^+] \cdot V = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
 - كمية المادة لشوارد éthanate : حسب جدول التقدم :
 $n_{H_3O^+} = n_{CH_3COO^-} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
 - كمية المادة لجزيئات حمض الإيثانويك : CH_3COOH :

$$n_{CH_3COOH} = n_i - n_{CH_3COO^-} = 2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2- a- كتابة المعادلة النصفية حمض - أساس ثم معادلة تفاعل إيثانوات الصوديوم CH_3COONa مع حمض الكلور :
 المعادلات النصفية : $CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$ ، $H_3O^+ = H_2O + H^+$
 و منه معادلة التفاعل مع الماء :
 $CH_3COO^- + H_3O^+ = CH_3COOH + H_2O$
 b- جدول التقدم لهذا التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$2 \cdot 10^{-3} - x$	$2 \cdot 10^{-3} - x$	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$2 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	$2 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$

b- حساب كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم الموجودة في الميزج : حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم في المحلول :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3.4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{منه : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{منه : } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V = 4 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

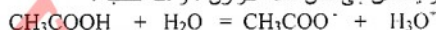
$$\text{— كمية المادة لشوارد } \text{ethanoate} : \text{ حسب جدول التقدم : } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{— كمية المادة لجزيئات حمض الإيثانويك } \text{CH}_3\text{COOH} :$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_i - n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5} = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

c- المقارنة بين كميات المادة لشوارد الأوكسونيوم ، لشوارد ethanoate ولجزيئات حمض الإيثانويك CH_3COOH الموجودة في الميزج مع كميات المادة لشوارد الأوكسونيوم ، لشوارد ethanoate ولجزيئات حمض الإيثانويك CH_3COOH الموجودة في السؤال 1- c : متساوية .

d- تبرير مفهوم التوازن الكيميائي : المساواة السابقة تؤكد أن التفاعل $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ يحدث في الإتجاهين المتعاكسين و يصلان إلى نفس حالة التوازن . و منه نكتب :



6- التمرين

نقيس الناقلية النوعية σ للمحلولين S_1 و S_2 :

acide méthanoïque HCOOH الميثانويك $V_1 = 100 \text{ mL}$: S_1 تركيزه $C_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$\sigma_1 = 50,6 \text{ mS/m}$
acide éthanique CH_3COOH الإيثانويك $V_2 = 200 \text{ mL}$: S_2 تركيزه $C_2 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$\sigma_2 = 16,2 \text{ mS/m}$

1- اكتب المعادلة النصفية حمض — أساس ثم معادلة تفاعل كل حمض مع الماء .

a- اثنى جدول التقدم الموافق لكل تفاعل . b- حدد قيمة التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لكل تفاعل .

3- من أجل تحديد هل التقدم النهائي x_f مساويا للتقدم الأعظمي $x_{\max}$:

a- بين ، من أجل كل حمض ، أن العبارة التي تربط الناقلية النوعية للمحلول ، التقدم النهائي x_f لتفاعل الحمض مع الماء و

الحجم V للمحلول تكتب على الشكل : $x_f/V = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{RCOO}^-}) \cdot \sigma$. تهمل الناقلية النوعية للشوارد HO^- .

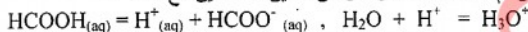
b- احسب قيمة التقدم النهائي x_f لكل تفاعل . 4- حدد نسبة التقدم النهائي τ لكل تفاعل .

b- قارن بين قيم النسب التقدم . ماذا تستخلص

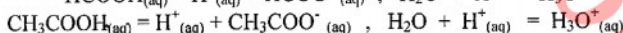
$$\text{تعطى : } \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol} , \lambda_{\text{HCOO}^-} = 5,45 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol} , \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$$

الحل - 6

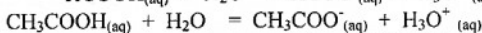
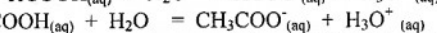
1- كتابة المعادلات النصفية حمض — أساس ثم معادلات التفاعل لكل من هاذين الحمضين مع الماء :



المعادلات النصفية :



و منه معادلات التفاعل لهاذين الحمضين مع الماء :



2-a- جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل حمض الميثانويك HCOOH مع الماء :

معادلة التفاعل	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 10^{-3} \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$10^{-3} - x$	.	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$10^{-3} - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

— جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل حمض الإيثانويك CH_3COOH مع الماء :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$2 \cdot 10^{-3} - x$	.	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$2 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}2}$	.	$x_{\text{max}2}$	$x_{\text{max}2}$

- b- تحديد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} لتفاعل حمض الميثانويك مع الماء : $10^{-3} - x_{\text{max}1} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}1} = 10^{-3} \text{ mol}$
- تحديد قيمة التقدم الأعظمي x_{max} لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء : $2 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}2} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}2} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- 3- هـ العبارة التي تربط الناقلية النوعية للمحلول ، التقدم النهائي x_f لتفاعل الحمض مع الماء و الحجم V للمحلول : في محلول حمض الميثانويك توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و HCOO^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها . و منه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول : $\sigma = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{(\text{HCOO}^-)} [\text{HCOO}^-] = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} (n_{\text{H}_3\text{O}^+}/V) + \lambda_{(\text{HCOO}^-)} (n_{\text{HCOO}^-}/V)$
- و حسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) = n(\text{HCOO}^-_{(\text{aq})}) = x$: و منه : $\sigma_f = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{HCOO}^-)}) \cdot (x_f/V)$ و بنفس الطريقة نجد : $\sigma_f = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}) \cdot (x_f/V)$
- b- حساب قيمة التقدم النهائي x_f لتفاعل حمض الميثانويك مع الماء : من العبارة $\sigma_f = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{HCOO}^-)}) \cdot (x_f/V)$ نستنتج قيمة التقدم x_f : $x_f = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. و بنفس الطريقة نجد : $x_{f2} = 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$
- 4- ا- تحديد نسبة التقدم النهائي τ لكل تفاعل : $\tau_1 = x_{f1}/x_{\text{max}1} = 12,5\%$ ، $\tau_2 = x_{f2}/x_{\text{max}2} = 4\%$
- b- المقارنة: بين نسب التقدم : $\tau_1 > \tau_2$ و منه نستخلص أن تفاعل حمض الميثانويك مع الماء يحرر شوارد H_3O^+ أكثر من حمض الإيثانويك و هذا ما يفسر أن pH محلول لحمض الإيثانويك يكون أكبر من pH محلول حمض الميثانويك و هذا من أجل نفس التركيز للمحلولين .

التمرين 7

نذيب 100 mL من كلور الهيدروجين الغازي في 250 mL من الماء . الـ pH للماء هو : $\text{pH}_i = 7,0$. نقيس pH المحلول النهائي فنجد : $\text{pH}_f = 1,8$.

- 1- بين أنه حدث تفاعل حمض — أساس بمقارنة قيم الـ pH بين الحالة الابتدائية و الحالة النهائية . اكتب معادلة تفاعل .
- 2- التقدم x المختار هو لكمية المادة لجزيئات كلور الهيدروجين . احسب التقدم النهائي x_f و التقدم الأعظمي x_{max} .
- 3- احسب نسبة التقدم للتفاعل . ماذا تستخلص ؟ أعطى : الحجم المولي عند 25°C : $V_M = 25 \text{ L}$

الحل 7

- 1- حدث تفاعل حمض — أساس لأنه بمقارنة قيم الـ pH بين الحالة الابتدائية و الحالة النهائية نجد أنه ينقص من 7,0 إلى 1,8 ، إذن التركيز بشوارد الأكسونيوم يزداد . حيث تم التخلي عنها من قبل كلور الهيدروجين .
- كتابة معادلة تفاعل : $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
- 2- حساب التقدم النهائي x_f : في الحالة الابتدائية ، كمية المادة لكلور الهيدروجين هي : $n_{\text{HCl}} = x_i = 0,100/25 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- التقدم النهائي x_f يوافق كمية المادة لشوارد الأكسونيوم التي تنتج : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-1,8} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و منه :
- $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ و $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C \cdot V = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,250 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- التقدم الأعظمي x_{max} يوافق : $x_i - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_i = x_{\text{max}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- 3- حساب نسبة التقدم للتفاعل : نسبة التقدم : $\tau = x_f/x_{\text{max}} = 1$. نستخلص أن تفاعل حمض الكلور مع الماء هو تفاعل تام .

التمرين 8

- 1- على بطاقة قارورة حمض في المخبر نقرأ المعلومات التالية : حمض الأروت : 71% كتليا ، $d = 1,41$.
- ا- احسب التركيز المولي c_s للمحلول الموجود في القارورة .
- b- إذابة حمض الأروت النقي HNO_3 في الماء تحرر شوارد الأوكسونيوم و شوارد النترات . اكتب معادلة إذابة الأروت في الماء .
- 2- نأخذ 10 cm^3 من محلول القارورة بواسطة ماصة و نسكبها في بيشر ثم نكمل ماء البيشر بإضافة 990 cm^3 من الماء . نقيس pH المحلول الناتج فنجد : $\text{pH} = 0,8$.
- ا- ما هو المتفاعل المحد ؟ بعد اختيار الفرد الذي ندرس تقدمه x ، احسب التقدم النهائي و التقدم الأعظمي .
- b- ما هي نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض الأروت مع الماء ؟ هل التفاعل تام ؟

الحل 8

- 1- ا- حساب التركيز المولي c_s للمحلول الموجود في القارورة : الكتلة الحجمية للمحلول هي : $\rho = 1,41 \text{ g/mL}$. الحجم V لـ 100 g من المحلول هو $V = m/\rho = 100/1,41 = 70,9 \text{ mL}$ ، و منه كمية المادة للحمض الموافقة لـ 71 g من حمض الأروت هي : $n = m/M = 71/63 = 1,1 \text{ mol}$. و منه نحسب التركيز المولي c_s للمحلول الموجود في القارورة :

$$c_s = (1,1)/(7,09 \cdot 10^{-2}) = 16 \text{ mol/L}$$

- ب- كتابة معادلة تفاعل إذابة الأزوت في الماء : $\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$:
 2- هـ المتفاعل المحد هو حمض الأزوت لأن الماء موجود بزيادة . نختار الفرد الذي ندرس تقدمه x هو الشوارد $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ،
 حساب التقدم النهائي : في 10 cm^3 من المحلول الموجود في القارورة ، كمية المادة لجزيئات الحمض المذابة هي :
 $n_{\text{HNO}_3} = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 16 = 0,16 \text{ mol}$. نحسب التركيز لـ H_3O^+ بعد التمديد : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-0,8} = 0,16 \text{ mol/L}$:
 الحجم الكلي بعد التمديد هو : $V_f = 10 + 990 = 1 \text{ L}$. التقدم النهائي x_f يوافق كمية المادة للشوارد الأكمونيوم التي تنتج :
 $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,16 \text{ mol}$:
 $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C \cdot V = 0,16 \cdot 1 = 0,16 \text{ mol}$:
 التقدم الأعظمي x_{max} يوافق : $x_i - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_i = x_{\text{max}} = 0,16 \text{ mol}$:
 ب- حساب نسبة التقدم للتفاعل : نسبة التقدم : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 1$. نستخلص أن تفاعل حمض الأزوت مع الماء هو تفاعل تام

التمرين 9

pH محلول حمض البروم الأم هو $\text{pH} = 2,4$.

- اكتب معادلة تفاعل انحلال غاز بروم الهيدروجين $\text{HBr}(\text{g})$ في الماء . حدد الثنائيات A/B .
- استنتج تركيز شوارد البروم Br^- .
- نريد الحصول على محلول حمض البروم أين $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. ما هو حجم الماء الواجب إضافته إلى 25 mL من المحلول الأم للحصول على هذا التركيز .

الحل 9

- كتابة معادلة تفاعل انحلال غاز بروم الهيدروجين $\text{HBr}(\text{g})$ في الماء : $\text{HBr}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Br}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$:
 تحديد الثنائيات A/B : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, $\text{HBr}/\text{Br}^-(\text{aq})$:
 2- استنتاج تركيز شوارد البروم Br^- : - جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{HBr}(\text{g})$	+	H_2O	=	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+	$\text{Br}^-(\text{aq})$
كمية المادة في الحالة الابتدائية (mol)	n_i	.	.	.	0	.	0
كمية المادة في الحالة النهائية (mol)	$n_i - x_{\text{max}}$	.	.	.	x_{max}	.	x_{max}

- المتفاعل المحد هو حمض الأزوت لأن الماء موجود بزيادة . نختار الفرد الذي ندرس تقدمه x هو الشوارد $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ،
 حـ حسب الجدول ، $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{Br}^-]_{\text{aq}} = 10^{-2,4} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$:
 3- حجم الماء الواجب إضافته إلى 25 mL من المحلول الأم للحصول على التركيز $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$:
 عند إضافة الماء إلى المحلول الأم لا تتغير كمية المادة للحمض لأن الماء لا يحتوي على الحمض ومنه :
 $n_i(\text{HBr}) = n_f(\text{HBr})$:
 وحسب معادلة التفاعل (وعلمنا أن التفاعل تام) يصبح لدينا :
 $n(\text{HBr}) = n(\text{H}_3\text{O}^+) \Rightarrow n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) \Rightarrow C_1 \cdot V_1 = C_f \cdot V_f$
 $\Rightarrow V_f = \frac{C_1 \cdot V_1}{C_f} = \frac{(4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 25)}{(2 \cdot 10^{-4})} = 500 \text{ mL}$
 $V_e = 500 - 25 = 475 \text{ mL}$
 V_f يمثل الحجم الكلي بعد إضافة الماء ومنه حجم الماء المضاف هو :

التمرين 10

- نمدد حمض الميثانويك HCOOH بالماء بشكل نحصل على 1,0 L من المحلول تركيزه المولي $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.
 $\text{pH}_1 = 2,4$ له هي pH .
- اكتب معادلة التفاعل . ب- ما هو المتفاعل المحد ؟ اختر الفرد الذي ندرس تقدمه x لدراسة تقدم التفاعل .
- احسب التقدم النهائي والتقدم الأعظمي . د- حدد نسبة التقدم النهائي . هل التفاعل تام ؟
- نأخذ $V_1 = 20 \text{ mL}$ من هذا المحلول ونمزجه مع $V_2 = 10 \text{ mL}$ من محلول ميثانوات الصوديوم HCOONa .
 $\text{Methanoate de sodium}$ تركيزه $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. نقيس pH المحلول الناتج فنجد : $\text{pH} = 3,5$.
- كيف يتغير الـ pH خلال المزج ؟ ماذا نستخلص ؟ ب- اكتب معادلة التفاعل .
- حدد المتفاعل المحد واتضح جدول متابعة التفاعل بدلالة التقدم x . نختار كمية المادة للشوارد H_3O^+ للتقدم x .
- حدد التقدم الأعظمي ونسبة التقدم النهائي . ماذا نستخلص ؟

الحل 10

- ا- كتابة معادلة التفاعل : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$:
 ب- تحديد المتفاعل المحد : المتفاعل المحد هو حمض الميثانويك لأن الماء موجود بزيادة .
- حساب التقدم النهائي والتقدم الأعظمي : نختار كمية المادة x للشوارد H_3O^+ لدراسة تقدم التفاعل :
 $n_{\text{HCOOH}} = C_1 \cdot V_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 1,0 = 0,1 \text{ mol}$

معادلة التفاعل	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$1,0 \cdot 10^{-1} - x$	.	x	x
كمية المادة في الحالة النهائية	$1,0 \cdot 10^{-1} - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

في الحالة النهائية : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2.4} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ و منه : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

و منه : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

و منه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

— التقدم الأعظمي : حسب جدول التقدم : $1,0 \cdot 10^{-1} - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

— نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\max} = 4,0 \cdot 10^{-3} / 1,0 \cdot 10^{-1} = 4\%$. تفاعل حمض الميثانويك مع الماء هو تفاعل غير تام .

2— مع تغير الـ pH خلال المزج : ميثانات الصوديوم تتحلل كلياً في المحلول المائي إلى شوارد الميثانات HCOO^- و شوارد الصوديوم Na^+ . عندما نحقق المزيج من حمض الميثانويك و محلول ميثانات الصوديوم فإن الـ pH يزداد من 2,4 إلى 3,5 . إذن تركيز شوارد الأكسونيوم ينقص . و تفسر ذلك أن شوارد الأكسونيوم H_3O^+ تفاعلت مع الشوارد HCOO^- لتعطي جزيئات حمض الميثانويك HCOOH .

ب— كتابة معادلة التفاعل : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCOO}^-(\text{aq}) = \text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

ج— تحديد المتفاعل المحد و انشاء جدول متابعة التفاعل بدلالة التقدم x : $V_1 = 20 \text{ mL}$ من المحلول 1 تأتي بـ :

$$n(\text{HCOO}^-) = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = (x_f \cdot V_1) / V = (4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 20 \cdot 10^{-3}) / (1,0) = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

و منه : $n(\text{HCOOH}) = (1,0 \cdot 10^{-1} - 4,0 \cdot 10^{-3}) \cdot 20 \cdot 10^{-3} / (1,0) = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

— $V_2 = 10 \text{ mL}$ من المحلول 2 تأتي بـ : $n(\text{HCOO}^-) = c_2 \cdot V_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

و في المجموع : $n(\text{HCOO}^-) = 8,0 \cdot 10^{-5} + 1,0 \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

معادلة التفاعل	$\text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	.
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$1,1 \cdot 10^{-3} - x$	$8,0 \cdot 10^{-5} - x$	$1,9 \cdot 10^{-3} + x$	.
كمية المادة في الحالة النهائية	$1,1 \cdot 10^{-3} - x_{\max}$	$8,0 \cdot 10^{-5} - x_{\max}$	$1,9 \cdot 10^{-3} + x_{\max}$	.

المتفاعل المحد : إما : $1,1 \cdot 10^{-3} - x = 0 \Rightarrow x = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ أو :

$8,0 \cdot 10^{-5} - x = 0 \Rightarrow x = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ و منه $x_{\max} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ إذن المتفاعل المحد هو شوارد الأكسونيوم .

د— تحديد التقدم الأعظمي : $x_{\max} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. التقدم النهائي : في الحالة الابتدائية :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = (n(\text{H}_3\text{O}^+) - x_f) / (V_1 + V_2) = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+) - (V_1 + V_2) \cdot 10^{-\text{pH}}$$

$$\Rightarrow x_f = 8,0 \cdot 10^{-5} - (30 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^{-3.5} = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

— نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\max} = 0,90 = 90\%$. التفاعل الحادث غير تام .

كتابة معادلة التفاعل : $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

التمرين 11

نمزج حجماً $V = 5 \text{ mL}$ من محلول نترات الرصاص $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq})$ تركيزه $C_A = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و حجماً

$V_B = 50 \text{ mL}$ من محلول يود البوتاسيوم $(\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}))$ تركيزه $C_B = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، فنلاحظ تكون راسب

أصفر ليود الرصاص $\text{PbI}_2(\text{s})$. نرشح الخليط و بعد غسل و تجفيف الراسب ، نحدد كتلته ، فنجد $m = 0,41 \text{ g}$.

1 — اكتب معادلة الترسيب .

2 — احسب كمية مادة كل من شوارد الرصاص و شوارد اليود في الحالة الابتدائية . ماذا تلاحظ بخصوص تركيب هذا الخليط ؟

3 — ما هو التقدم الأعظمي لتفاعل الترسيب ؟ 4 — احسب نسبة التقدم النهائي للتفاعل . ماذا تستنتج ؟

5 — ما هو تركيب الجلمة ، بالمول ، في الحالة النهائية ؟

الحل 11

1 — كتابة معادلة الترسيب : $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) = \text{PbI}_2(\text{s})$

2 — حساب كمية مادة كل من شوارد الرصاص و شوارد اليود في الحالة الابتدائية : $n_i(\text{Pb}^{2+}) = C_A \cdot V_A = 1 \text{ mmol}$

$n_i(\text{I}^-) = C_B \cdot V_B = 2 \text{ mmol}$. تركيب هذا الخليط ستوكيومري .

3 — التقدم الأعظمي لتفاعل الترسيب : جدول تقدم التفاعل حيث $x_{\max}$ التقدم الأعظمي :

معادلة التفاعل	$Pb^{2+}_{(aq)} + 2 I^{-}_{(aq)} = PbI_{2(s)}$	
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n(Pb^{2+}) = C_A \cdot V_A$	$n(I^{-}) = C_B \cdot V_B$
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_A \cdot V_A - x_{max}$	$C_B \cdot V_B - 2 x_{max}$
		x_{max}

بما أن الخليط ستوكيومري فلا يوجد متفاعل محد ومنه : $C_A \cdot V_A - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C_A \cdot V_A = 1 \text{ mmol}$

أو : $C_B \cdot V_B - 2 x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1 \text{ mmol}$ ومنه : $x_{max} = 1 \text{ mmol}$

4 - حساب نسبة التقدم النهائي للتفاعل : الخليط ستوكيومري فإن : $n(PbI_{2(s)}) = x_{max} = x_f$

ومن نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{max} = 1$ ومنه نسبة التقدم النهائي : $\tau = 1$ إذن التفاعل تام .

5 - تركيب الجملية ، بالمول ، في الحالة النهائية : $n(Pb^{2+}) = n(I^{-}) = 0$ ، $n(NO_3^{-}) = 2 C_A \cdot V_A = 2 \text{ mmol}$ ،

$n(PbI_{2(s)}) = x_{max} = x_f = 1 \text{ mmol}$ ، $n(K^{+}) = C_B \cdot V_B = 2 \text{ mmol}$ ،

التمرين - 12

تتوفر على محلول مائي S_A لحمض الكلور تركيزه $C_A = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ومحلول مائي S_B لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_B = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. نمزج حجما $V_A = 100 \text{ mL}$ من المحلول S_A وحجما $V_B = 150 \text{ mL}$ من المحلول S_B . نحرك الخليط فنلاحظ ارتفاع درجة الحرارة . بعد الرجوع إلى درجة الحرارة الابتدائية يعطي قياس pH الخليط : $pH = 4,1$. اعط الأدوات الضرورية لقياس pH الخليط .

2 - ما هي الأفراد الكيميائية المتواجدة في كل من S_A و S_B .

3 - اكتب لمعادلة الكيميائية للتفاعل حمض - أساس الذي حدث بين شوارد الأوكسونيوم وشوارد الهيدروكسيد .

4 - احسب كميتي المادة الإبتدائيتين $n_i(OH^{-})$ و $n_i(H_3O^{+})$ في الخليط .

b - أنشئ الجدول الوصفي للتحويل باستعمال التقدم x .

5 - احسب تركيز $[H_3O^{+}]$ في الخليط عند الحالة النهائية و استنتج قيمة التقدم النهائي .

6 - اوجد نسبة التقدم النهائي . ماذا تستنتج ؟

الحل - 12

1 - الأدوات الضرورية لقياس pH الخليط : جهاز pH متر ، محلول عياري $pH = 4$ و $pH = 7$ ، ماء مقطر .

2 - الأفراد الكيميائية المتواجدة في S_A : $H_3O^{+}_{(aq)}$ ، $Cl^{-}_{(aq)}$ ، H_2O ، حيث $HO^{-}_{(aq)}$ قليلة جدا .

و الأفراد الكيميائية المتواجدة في S_B : $HO^{-}_{(aq)}$ ، $Na^{+}_{(aq)}$ ، $H_3O^{+}_{(aq)}$ ، H_2O ، حيث $H_3O^{+}_{(aq)}$ قليلة جدا .

3 - كتابة المعادلة الكيميائية للتفاعل حمض - أساس : $H_3O^{+}_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)} = 2 H_2O$

4 - احسب كميتي المادة الإبتدائيتين $n_i(OH^{-})$ و $n_i(H_3O^{+})$ في الخليط : $n(OH^{-}) = C_B \cdot V_B = 0,18 \text{ mmol}$

$n(H_3O^{+}) = C_A \cdot V_A = 0,2 \text{ mmol}$

b - الجدول الوصفي للتحويل باستعمال التقدم x :

معادلة التفاعل	$HO^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)} = 2 H_2O$	
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$C_B \cdot V_B$	$C_A \cdot V_A$
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_B \cdot V_B - x_{max}$	$C_A \cdot V_A - x_{max}$

5 - حساب تركيز $[H_3O^{+}]$ في الخليط عند الحالة النهائية : $[H_3O^{+}]_f = 10^{-pH} = 10^{-4,1} = 7,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

- استنتاج قيمة التقدم النهائي : $[HO^{-}_{(aq)}]_f = K_e / 10^{-pH} = 10^{-14} / 10^{-4,1} = 1,26 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$

ومنه : $n_f(HO^{-}_{(aq)}) = [HO^{-}] \cdot (V_A + V_B) = 1,26 \cdot 10^{-10} \cdot (250) \cdot 10^{-3} = 3,14 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$

كمية المادة النهائية لـ $n(OH^{-})$ مهمل أمام كمية المادة الإبتدائية : $n(OH^{-}) = C_B \cdot V_B - n_f(OH^{-}) = C_B \cdot V_B = 0,18 \text{ mmol}$

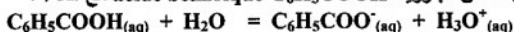
6 - إيجاد نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{max} = 0,18 / 0,18 = 1$:

ومن نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{max} = 1$ إذن تفاعل المعايرة تام .

حالة التوازن لجملية كيميائية

التمرين - 13

لكن معادلة تفاعل حمض البنزويك C_6H_5COOH مع الماء :



عند التوازن وفي درجة حرارة التجربة ، محلول مائي حجمه $V = 100 \text{ mL}$ يحتوي على $1,58 \cdot 10^{-1} \text{ moles}$

C_6H_5COOH ، $1 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$ من شوارد الأوكسونيوم و $1 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$ من شوارد البنزوات $C_6H_5COO^{-}$.

هـ اعطى عبارة ثابت التوازن K الموافق لتفاعل حمض البنزويك مع الماء . b- احسب قيمة ثابت التوازن

الحل - 13

هـ عبارة ثابت التوازن K الموافق للتفاعل : $K = ([H_3O^+]_{eq} \cdot [C_6H_5COO^-]_{eq}) / ([C_6H_5COOH]_{eq})$
b- حساب قيمة ثابت التوازن : $K = (10^{-3})^2 / (1.58 \cdot 10^{-1}) = 6.3 \cdot 10^{-6}$

التصميم - 14

تحقق 3 محاليل لحمض البنزويك C_6H_5COOH حجم كل منها $V = 1 L$.

رقم المحلول	التركيز	pH
1	$C_1 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$	$pH_1 = 2,59$
2	$C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$pH_2 = 2,74$
3	$C_3 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	$pH_3 = 3,10$

- اكتب معادلة تفاعل الحمض مع الماء . 2- احسب تركيز و كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم في كل محلول .
- انضم جدول التقدم في كل محلول . 3- احسب كسر التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ لكل تفاعل .
- قارن بين قيم كسر التفاعل . ماذا تستخلص ؟ 4- احسب نسبة التقدم النهائي τ لكل تفاعل .
- قارن بين قيم نسب التقدم النهائية . ماذا تستخلص ؟

الحل - 14

- كتابة معادلة تفاعل الحمض مع الماء : $C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
- حساب تركيز و كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم في كل محلول : في كل محلول : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ومنه :
بالنسبة للمحلول رقم 1 : $[H_3O^+] = 10^{-2,59} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow n_{H_3O^+} = [H_3O^+] \cdot V = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
بالنسبة للمحلول رقم 2 : $[H_3O^+] = 10^{-2,74} = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow n_{H_3O^+} = [H_3O^+] \cdot V = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
بالنسبة للمحلول رقم 3 : $[H_3O^+] = 10^{-3,10} = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \Rightarrow n_{H_3O^+} = [H_3O^+] \cdot V = 7,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- جدول التقدم في كل محلول :

معادلة التفاعل (المحلول 1)	$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$		
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_1 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$	.	0
كمية المادة في حالة التوازن	$10^{-1} - x_{eq}$	.	x_{eq}
معادلة التفاعل (المحلول 2)	$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$		
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	.	0
كمية المادة في حالة التوازن	$5 \cdot 10^{-2} - x_{eq}$	.	x_{eq}
معادلة التفاعل (المحلول 3)	$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$		
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	.	0
كمية المادة في حالة التوازن	$1 \cdot 10^{-2} - x_{eq}$	.	x_{eq}

- حساب كسر التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ لكل تفاعل : $Q_{r,eq} = ([H_3O^+]_{eq} \cdot [C_6H_5COO^-]_{eq}) / ([C_6H_5COOH]_{eq})$
بالنسبة للمحلول رقم 1 : $Q_{r,eq} = (2,57 \cdot 10^{-3})^2 / (10^{-1} - 2,57 \cdot 10^{-3}) = 6,8 \cdot 10^{-6}$
بالنسبة للمحلول رقم 2 : $Q_{r,eq} = (1,82 \cdot 10^{-3})^2 / (5 \cdot 10^{-2} - 1,82 \cdot 10^{-3}) = 6,8 \cdot 10^{-6}$
بالنسبة للمحلول رقم 3 : $Q_{r,eq} = (7,94 \cdot 10^{-4})^2 / (10^{-2} - 7,94 \cdot 10^{-4}) = 6,8 \cdot 10^{-6}$
- المقارنة بين قيم كسر التفاعل : قيم كسر التفاعل $Q_{r,eq}$ عند التوازن متساوية رغم اختلاف كمية المادة الابتدائية . نستخلص من ذلك أن كسر التفاعل $Q_{r,eq}$ هي قيمة ثابتة من أجل درجة حرارة معطاة و لا يتعلق بالحالة الابتدائية للجملة .
- حساب نسبة التقدم النهائي τ لكل تفاعل :

- بالنسبة للمحلول رقم 1 : $\tau_1 = x_{eq} / x_{max} = (2,57 \cdot 10^{-3}) / (10^{-1}) = 2,57 \%$
- بالنسبة للمحلول رقم 2 : $\tau_2 = x_{eq} / x_{max} = (1,82 \cdot 10^{-3}) / (5 \cdot 10^{-2}) = 3,7 \%$
- بالنسبة للمحلول رقم 3 : $\tau_3 = x_{eq} / x_{max} = (7,94 \cdot 10^{-4}) / (10^{-2}) = 7,94 \%$

- المقارنة بين قيم نسب التقدم النهائية : $\tau_3 > \tau_2 > \tau_1$. نستخلص من ذلك أن الحالة الابتدائية للجملة تؤثر على نسبة التقدم النهائي للتفاعل حيث عندما نمدد المحلول الحمضي فإننا نقص من كمية الحمض و منه نسبة التقدم النهائي للتفاعل تزداد .

التمرين - 15

لينا محاليل لحمض الإيثانويك CH_3COOH بتركيز مختلفة و حجم كل منها $V = 1 \text{ L}$. بواسطة خلية قياس الناقلية حيث ثابتها $K = S/L = 0,845 \text{ cm}$ ، نقيس الناقلية G لمختلف هاته المحاليل عند التوازن . ندون النتائج في جدول القيم التالي :

C (mol/L)	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
G (S)	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$
σ (S/m)				
x_{eq} (mol)				
$Q_{r,eq}$				

- 1- احسب ، من أجل مختلف التراكيز ، قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول الحمضي . اكمل الجدول .
 - 2- اكتب معادلة تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء . b- استنتج عبارة كسر التفاعل $Q_{r,eq}$ عند التوازن .
 - 3- اكتب انشئ جدول تقدم تفاعل حمض مع الماء .
 - b- استنتج العلاقة التي تربط الناقلية النوعية σ للمحلول ، تقدم التحول عند التوازن x_{eq} و الناقلات النوعية المولية الشاردية λ لشوارد الإيثانوات و شوارد الأوكسونيوم . نهمل الناقلية النوعية لشوارد $\text{HO}^+_{(aq)}$ لقلتها .
 - c- احسب قيمة التقدم x_{eq} عند التوازن لكل محلول . اكمل الجدول .
 - 4- ا- استنتج العلاقة التي تربط كسر التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ ، تركيز المحلول C و قيمة التقدم عند التوازن x_{eq} .
 - b- احسب قيمة كسر التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ لكل محلول . ثم اكمل الجدول . ماذا تلاحظ ؟
- تعطى : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

الحل - 15

- 1- حساب قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول الحمضي : $G = \sigma \cdot S/L = \sigma \cdot K \Rightarrow \sigma = G/K$: ومنه يمكن أن نكمل الجدول لاحقاً .

- 2- كتابة معادلة تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
- b- استنتج عبارة كسر التفاعل $Q_{r,eq}$ عند التوازن : $Q_{r,eq} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}) / ([\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq})$
- 3- ا- جدول تقدم تفاعل حمض مع الماء :

معادلة التفاعل (المحلول 1)	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في حالة التوازن	$C \cdot V - x_{eq}$	.	x_{eq}	x_{eq}

- b- استنتج العلاقة التي تربط الناقلية النوعية σ للمحلول ، تقدم التحول عند التوازن x_{eq} و الناقلات النوعية المولية الشاردية λ لشوارد الإيثانوات و شوارد الأوكسونيوم : في محلول حمض الإيثانويك توجد الشوارد التالية : CH_3COO^- و H_3O^+ أما HO^+ فهي مهملة لقلتها . و منه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$$\sigma = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} (n_{\text{H}_3\text{O}^+}/V) + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} (n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}/V)$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}) = n(\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}) = x_{eq} = \text{حسب جدول تقدم التفاعل فإن :}$$

$$\sigma_r = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}) \cdot (x_{eq}/V)$$

- c- حساب قيمة التقدم x_{eq} عند التوازن لكل محلول : لدينا : $\sigma_r = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}) \cdot (x_{eq}/V)$ ومنه : $x_{eq} = (\sigma_r \cdot V) / (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)})$ ومنه يمكن أن نكمل الجدول لاحقاً .

- 4- ا- استنتج العلاقة التي تربط كسر التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ ، تركيز المحلول C و قيمة التقدم عند التوازن x_{eq} :

$$Q_{r,eq} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}) / ([\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq}) = [(x_{eq}/V)^2] / [C \cdot V - x_{eq}]/(V)]$$

- b- حساب قيمة كسر التفاعل عند التوازن $Q_{r,eq}$ لكل محلول : $Q_{r,eq} = [(x_{eq}/V)^2] / [C \cdot V - x_{eq}]/(V)]$ ثم اكمل الجدول :

C (mol/L)	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
G (S)	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$
σ (S/m)	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$
x_{eq} (mol)	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$3,44 \cdot 10^{-5}$	$7,16 \cdot 10^{-6}$
$Q_{r,eq}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$

— نلاحظ أن قيم كسر التفاعل Q_{req} عند التوازن متساوية رغم اختلاف كمية المادة الابتدائية . نستخلص من ذلك أن كسر التفاعل Q_{req} هي قيمة ثابتة من أجل درجة حرارة معطاة و لا يتعلق بالحالة الابتدائية للجملة .

التمرين 16

عند 25°C ، قمنا بقياس الناقلية النوعية للماء النقي فوجدنا : $\sigma = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ S/m}$.

- 1- اشرح لماذا الماء مادة ناقلة للكهرباء .
- 2- اكتب معادلة التفاعل التي توضح أن الماء أمفوليت ampholyte ، علما أن الحالة النهائية لهذا التفاعل هي حالة توازن .
- 3- احسب التركيز بشوارد الأوكسونيوم و بشوارد الهيدروكسيد في الماء .
- 4- احسب ثابت التوازن الموافقة للتفاعل السابق .

تعطي : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda_{\text{HO}^-} = 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

الحل 16

1- اشرح لماذا الماء مادة ناقلة للكهرباء : بعض جزيئات الماء يمكن أن تعطي بروتونات و أخرى يمكن أن تكتسب بروتونات : فنقول أن الماء أمفوليت ampholyte ، لأنه يمكن أن يلعب دور الحمض و الأساس في نفس الوقت و منه يمكن أن تصادف في الماء شوارد الأوكسونيوم و شوارد الهيدروكسيد .

2- كتابة معادلة التفاعل التي توضح أن الماء أمفوليت ampholyte : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

3- حساب التركيز بشوارد الأوكسونيوم و بشوارد الهيدروكسيد في الماء : الناقلية النوعية للماء :

حسب معادلة التفاعل يمكن أن نكتب أن تركيزي شوارد الأوكسونيوم و شوارد الهيدروكسيد متساويين : $[\text{HO}^-]_{(\text{aq})} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})}$ و منه :

$$\sigma = (\lambda_{(\text{HO}^-)} + \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (\sigma) / (\lambda_{(\text{HO}^-)} + \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)}) = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$$

و منه : $[\text{HO}^-]_{(\text{aq})} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

4- حساب ثابت التوازن الموافق للتفاعل السابق : $K = [\text{HO}^-]_{(\text{aq})} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} = 1,0 \cdot 10^{-14}$

التمرين 17

نطوي ثوابت التوازن : K_1 و K_2 الموافقة للتفاعلات التالية :

معادلة التفاعل	K
$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} \quad (1)$	$K_1 = 8,9 \cdot 10^{-9}$
$\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} \quad (2)$	$K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$

- 1- احسب قيمة ثابت التوازن K لمعادلة التفاعل : $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$
- 2- ما هو تطور جهة التفاعل إذا زادت حموضة الأمطار ؟

الحل 17

1- حساب قيمة ثابت التوازن K لمعادلة التفاعل : $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$

لدينا : $K_1 = [\text{Ca}^{2+}]_{(\text{eq})} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{(\text{eq})}$ و $K_2 = ([\text{Ca}^{2+}]_{(\text{eq})} \cdot [\text{HCO}_3^{-}]_{(\text{eq})}) / ([\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{eq})})$ و منه :

لدينا K تسوي : $K = ([\text{Ca}^{2+}]_{(\text{eq})} \cdot [\text{HCO}_3^{-}]_{(\text{eq})}) / ([\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{eq})})$ و منه يمكن كتابة K على الشكل التالي :

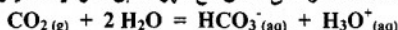
$$K = ([\text{Ca}^{2+}]_{(\text{eq})} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{(\text{eq})}) / (1) \cdot ([\text{HCO}_3^{-}]_{(\text{eq})}) / ([\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{eq})} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{(\text{eq})})$$

$$K = K_1 / K_2 = 1,9 \cdot 10^2$$

2- إذا زادت حموضة الأمطار فإن تركيز $[\text{H}_3\text{O}^+]$ يزداد . يكون كسر التفاعل أقل من K . و منه التفاعل سوف يتطور أنيا إلى اليمين أي في جهة اختفاء المادة الكلسية calcaire .

التمرين 18

عندما يكون الماء المقطر على تماس مع الهواء فإن غاز CO_2 يذوب فيه حسب المعادلة التالية :



ثابت التوازن الموافق لهذا التحول هو $K = 4,2 \cdot 10^{-7}$.

- 1- إذا كان pH الماء المقطر هو 5,8 ، احسب التركيز المولي للأفراد الكيميائية في المحلول .
- 2- احسب كمية المادة لجزيئات CO_2 المذابة في 5,0 L من الماء ثم استنتج حجم غاز CO_2 المذاب .

يعطي : الحجم المولي $V_M = 25 \text{ L/mol}$

الحل 18

1- حساب التركيز المولي للأفراد الكيميائية في المحلول : الأفراد الكيميائية في المحلول هي : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ و $\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}$

و $\text{CO}_2(\text{g})$ ، H_2O : حيث : $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,8} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

ننشئ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i \text{ mol}$. 0 0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$n_i - x$. x x
كمية المادة في الحالة النهائية	$n_i - x_{\text{max}}$. x_{max} x_{max}

حسب الجدول : $[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ومنه عند التوازن : $K = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} \cdot [\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})}) / ([\text{CO}_2(\text{g})]_{(\text{eq})} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{(\text{eq})}) = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
 2- حساب كمية المادة لجزيئات CO_2 المذابة في 5,0 L من الماء : حسب الجدول : $[\text{CO}_2(\text{g})]_{(\text{aq})} \cdot V = n_i - x_{\text{max}}$: $n_i = [\text{CO}_2(\text{g})]_{(\text{aq})} \cdot V + x_{\text{max}} = 6,1 \cdot 10^{-6} \cdot 5 + 1,6 \cdot 10^{-6} \cdot 5 = 3,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ومنه :
 — استنتاج حجم غاز CO_2 المذاب : $V_{\text{CO}_2} = n_i \cdot V_M = 3,85 \cdot 10^{-5} \cdot 25 = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ L}$

التمرين 19

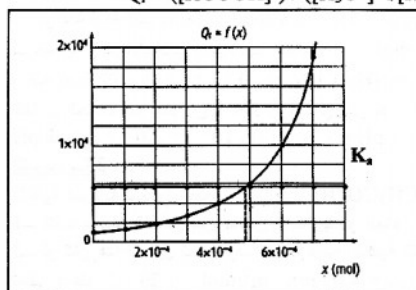
نمزج محلول S_1 لحمض الميثانويك HCOOH مع المحلول S_2 لإيثانات الصوديوم HCOONa . التركيز المولي لمختلف الأفراد الكيميائية في المحلول في الحالة الابتدائية هو $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.
 1- اكتب معادلة التفاعل الموافق للتحويل .
 2- عبر عن x من التفاعل Q_r بدلالة التقدم x الذي يمثل كمية المادة لجزيئات الحمض HCOOH التي تنتج .
 3- ارسم منحني تطور كسر التفاعل بدلالة التقدم x .
 4- استنتج التقدم النهائي x_f ونسبة التقدم النهائي . تعطي : $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$ للثنائية : $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} / \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$

الحل 19

1- كتابة معادلة التفاعل الموافق للتحويل : $\text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$
 2- التعبير عن كسر التفاعل Q_r بدلالة التقدم x الذي يمثل كمية المادة لجزيئات الحمض HCOOH التي تنتج :
 $Q_r = ([\text{HCOOH}]_{(\text{aq})}) / ([\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} \cdot [\text{HCOO}^-]_{(\text{aq})})$
 ننشئ جدول تقدم التفاعل : من أجل $V = 1 \text{ L}$ تصبح كميات المادة تساوي التراكيز :

معادلة التفاعل	$\text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_i = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$1,0 \cdot 10^{-3} - x$ $1,0 \cdot 10^{-3} - x$ $1,0 \cdot 10^{-3} + x$.
كمية المادة في حالة التوازن	$1,0 \cdot 10^{-3} - x_{\text{eq}}$ $1,0 \cdot 10^{-3} - x_{\text{eq}}$ $1,0 \cdot 10^{-3} + x_{\text{eq}}$.

ومنه : $Q_r = ([\text{HCOOH}]_{(\text{aq})}) / ([\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} \cdot [\text{HCOO}^-]_{(\text{aq})}) = (1,0 \cdot 10^{-3} + x) / (1,0 \cdot 10^{-3} - x)^2$
 3- رسم منحني تطور كسر التفاعل بدلالة التقدم x :



نحسب قيم كسر التفاعل Q_r من أجل قيم مختلفة لـ x تتراوح بين 0 و $8 \cdot 10^{-4}$. عبارة ثابت التوازن : $K'_a = ([\text{HCOOH}]_{(\text{eq})}) / ([\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{eq})} \cdot [\text{HCOO}^-]_{(\text{eq})}) = 1/K_a$
 $K'_a = 1/(1,8 \cdot 10^{-4}) = 5,6 \cdot 10^3$
 عند التوازن : $Q_r = Q_{r,\text{eq}} = K'_a$
 المنحني : $x_{\text{eq}} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. التقدم الأعظمي :
 $1,0 \cdot 10^{-3} - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 4- استنتاج التقدم النهائي x_f : $x_f = x_{\text{eq}} = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 — نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 0,5 = 50\%$
 التفاعل الحادث غير تام .

التمرين 20

نعتبر معادلة التفاعل التالية : $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3_{(\text{aq})} = \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$
 1- بين أن هذا التفاعل هو تفاعل حمض — أساس . 2- حدد الثنائيات A/B الداخلة في التفاعل . 3- اعط عبارة كسر التفاعل

الحل 20

1- هذا التفاعل هو تفاعل حمض — أساس لأنه حدث فيه انتقال بروتون من الحمض HCOOH إلى الأساس NH_3 .
 المعادلات النصفية : $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} = \text{H}^+ + \text{HCOO}^-_{(\text{aq})}$, $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$
 ومنه معادلات التفاعل لهذين الحمضين مع الماء : $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3_{(\text{aq})} = \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$

2- تحديد الشائيات A/B الداخلة في التفاعل : $\text{HCOOH}_{(aq)} / \text{HCOO}^-_{(aq)}$ ، $\text{NH}_4^+_{(aq)} / \text{NH}_3_{(aq)}$

3- عبارة كسر التفاعل : $Q_r = ([\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HCOO}^-]) / ([\text{HCOOH}] \cdot [\text{NH}_3])$

التمرين 21

تعتبر محلولين مائيين S_1 و S_2 . 1- اكمل الجدول التالي :

	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ mol/L}$
S_1		$4,9 \cdot 10^{-4}$
S_2	2,4	

2- ما هو المحلول أكثر حمضية ؟ برر إجابتك .

الحل 21

	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ mol/L}$
S_1	$\text{pH} = -\log(4,9 \cdot 10^{-4}) = 3,4$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
S_2	2,4	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,4} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

2- المحلول الأكبر حمضية هو S_2 لأن $\text{pH}_2 < \text{pH}_1$ أو : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 < [\text{H}_3\text{O}^+]_2$

التمرين 22

محلول حمض الميثانويك HCOOH تركيزه $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ له $\text{pH} = 2,9$.

1- اكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء . 2- بين أن التحول الكيميائي الحادث غير تام .

3- لو كان هذا التحول تام ، كيف تصبح قيمة pH للمحلول ؟

الحل 22

1- كتابة معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء : $\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

2- أثبات التحول الكيميائي الحادث غير تام : - جدول تقدم تفاعل حمض مع الماء :

معادلة التفاعل	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$c \cdot V - x_{\text{max}}$	.	x_{max}	x_{max}

نفرض أن حجم المحلول الناتج هو V . HCOOH هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2,9} \text{ mol/L}$

- حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 10^{-2,9} \cdot V \text{ mol}$

و منه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-2,9} \cdot V \text{ mol}$

- حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $c \cdot V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = c \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot V \text{ mol}$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = (10^{-2,9} \cdot V) / (1,0 \cdot 10^{-2} \cdot V) \Rightarrow \tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / c = 0,13$

التفاعل الحادث غير تام لأن $\tau < 1$. 3- لو كان هذا التحول تام تصبح : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = c$ لأن $\tau = 1$. و منه تصبح قيمة

pH للمحلول : $\text{pH} = -\log(1,0 \cdot 10^{-2}) = 2,0$

التمرين 23

الناقلية النوعية لمحلول حمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه $c = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ عند 25°C $\sigma = 4,93 \text{ mS/m}$:

1- اكتب معادلة التفاعل بين حمض الإيثانويك و الماء . 2- بين أن التحول الكيميائي الحادث غير تام .

3- لو كان هذا التحول تام ، كيف تصبح قيمة الناقلية النوعية للمحلول ؟

تعطى : عند 25°C : $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

الحل 23

1- كتابة معادلة التفاعل بين حمض الإيثانويك و الماء : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

2- أثبات أن التحول الكيميائي الحادث غير تام : - جدول تقدم تفاعل الحمض مع الماء :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$c \cdot V - x_{\text{max}}$	.	x_{max}	x_{max}

نفرض أن حجم المحلول الناتج هو V . CH_3COOH هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الألكسونيوم للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الألكسونيوم لهذا المحلول : $[H_3O^+]_f = 10^{-pH} \text{ mol/L}$
 — حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$
 و منه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{H_3O^+} = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$

— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $c \cdot V - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = c \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot V \text{ mol}$
 و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{max} = (10^{-pH} \cdot V) / (1,0 \cdot 10^{-3} \cdot V) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / c$
 في محلول حمض الإيثانويك توجد الشوارد التالية : CH_3COO^- و H_3O^+ أما HO^- فهي مهملة لقلتها .
 و منه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$$\sigma = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(CH_3COO^-)} [CH_3COO^-] = \lambda_{(H_3O^+)} (n_{H_3O^+}/V) + \lambda_{(CH_3COO^-)} (n_{CH_3COO^-}/V)$$

$$n_{(H_3O^+)}(aq) = n_{(CH_3COO^-)}(aq) = x_f : \text{وحسب جدول تقدم التفاعل فإن :}$$

$$x_f = (\sigma \cdot V) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \text{ و منه : } \sigma_f = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \cdot (x_f/V)$$

$$\text{و حيث أن : } [H_3O^+]_f = (\sigma) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \text{ و منه : } x_f = [H_3O^+]_f \cdot V \Rightarrow [H_3O^+]_f = x_f/V$$

$$\text{ت. ع : } [H_3O^+]_f = (\sigma) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) = 0,126 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\tau = [H_3O^+]_f / c = (0,126 \cdot 10^{-3}) / (1,00 \cdot 10^{-3}) = 0,126$$

$$\text{3- لو كان هذا التحول تام تصبح : } [H_3O^+]_f = c \text{ لأن } \tau = 1 \text{ و منه تصبح : } [H_3O^+]_{(aq)} = [CH_3COO^-]_{(aq)} = c$$

$$\text{و منه : } \sigma_f = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(CH_3COO^-)}) \cdot [H_3O^+]_f = (35 \cdot 10^{-3} + 4,09 \cdot 10^{-3}) \cdot 1,00 = 39,1 \text{ mS/m}$$

التمرين 24

محلول حمض كلوروإيثانويك نرمز له للتبسيط AH تركيزه $c = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ له $pH = 2,1$.

1- اكتب معادلة التفاعل بين هذا الحمض و الماء ثم اخط عبارة كسر التفاعل .

2- اتمش جدول التقدم من أجل حجم V من المحلول .

3- استنتج ، عند التوازن ، العلاقة بين $[A]_{(eq)}$ و $[H_3O^+]_{eq}$ و العلاقة بين c و $[AH]_{(eq)}$ و $[H_3O^+]_{eq}$.

4- حدد القيمة العددية لتركيز $[H_3O^+]_{eq}$ ، $[A]_{(eq)}$ و $[AH]_{(eq)}$.

5- عرف ثابت التوازن K ثم حدد قيمته العددية .

الحل - 24

1- كتابة معادلة التفاعل بين هذا الحمض و الماء :



— عبارة كسر التفاعل : $Q_r = ([A^-] \cdot [H_3O^+]) / ([AH])$

2- جدول التقدم من أجل حجم V من المحلول :

معادلة التفاعل	$AH_{(aq)} + H_2O = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$c \cdot V - x_{max}$	.	x_{max}	x_{max}

3- استنتاج ، عند التوازن ، العلاقة بين $[A^-]_{(eq)}$ و $[H_3O^+]_{eq}$: في الحالة النهائية (حالة التوازن) :

$$[H_3O^+]_{eq} = [A^-]_{eq} \text{ و منه : } x_{eq} = n_{eq}(A^-) = n_{eq}(H_3O^+)$$

و العلاقة بين c ، $[AH]_{(eq)}$ و $[H_3O^+]_{eq}$:

$$\text{لدينا : } n_{eq}(AH) = c \cdot V - x_{eq} = c \cdot V - n_{eq}(H_3O^+) \text{ إذن : } [AH]_{eq} = (c \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)) / V$$

$$\text{أي : } [AH]_{eq} = c - n_{eq}(H_3O^+) / V \text{ ونحصل أخيرا على : } [AH]_{eq} = c - [H_3O^+]_{eq}$$

$$\text{4- تحديد القيمة العددية } [H_3O^+]_{eq} \text{ ، } [A^-]_{(eq)} \text{ و } [AH]_{(eq)} : [H_3O^+]_{eq} = 10^{-pH} = 10^{-2,1} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[AH]_{eq} = c - [H_3O^+]_{eq} = 5,0 \cdot 10^{-2} - 7,9 \cdot 10^{-3} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

5- تعريف ثابت التوازن K ثم تحديد قيمته العددية : ثابت التوازن K هو كسر التفاعل عند التوازن :

$$K = ([A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([AH]_{eq}) = (7,9 \cdot 10^{-3})^2 / (4,2 \cdot 10^{-2}) = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

التمرين 25

الجزء 1

نعتبر محلول مائي S لحمض AH تركيزه المولي c .

1- اكتب معادلة التفاعل بين الحمض و الماء و اتمش جدول التقدم للجملة من أجل حجم V من المحلول .

2- بين أن نسبة التقدم النهائي هي : $\tau = [H_3O^+]_{eq} / c$.

3- بين أن كسر التفاعل عند التوازن يعطى بالعبارة : $Q_{r,eq} = ([H_3O^+]_{eq})^2 / (c - [H_3O^+]_{eq})$.

4- بين أن الناقلية النوعية للمحلول S عبرتها : $\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot [H_3O^+]_{eq}$.

عند 25 °C ، نقيس الناقلية النوعية σ لثلاث محاليل لحمض الإيثانويك تراكيزها c مختلفة :

$c \text{ (mol/L)}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$\sigma \text{ (mS/m)}$	4,89	11,4	16,2

1- باستخدام العبارات المستنتجة في الجزء 1 احسب τ و $Q_{r,eq}$ لكل محلول .

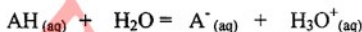
2- ماذا يمكن القول عن $Q_{r,eq}$ ؟ 3- كيف يتطور τ بدلالة التركيز c ؟

تعطى : عند 25 °C : $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,09 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

الحل - 25

الجزء 1

1- كتابة معادلة التفاعل بين الحمض و الماء :



- جدول التقدم للجملة من أجل حجم V من المحلول :

معادلة التفاعل	$AH_{(aq)} + H_2O = A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$c \cdot V - x_{\max}$	.	$x_{\max}$	$x_{\max}$

2- إثبات أن نسبة التقدم النهائي هي : $\tau = [H_3O^+]_{eq} / c$: $\tau = [H_3O^+]_{eq} / c$ هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الألكسونيوم للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم لهذا المحلول :

$$[H_3O^+]_f = 10^{-pH} \text{ mol/L}$$

- حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$

و منه قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{H_3O^+} = 10^{-pH} \cdot V \text{ mol}$

- حساب التقدم الأعظمي $x_{\max}$ لهذا التفاعل : $c \cdot V - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = c \cdot V \text{ mol}$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\max} = (10^{-pH} \cdot V) / (c \cdot V) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / c$

3- إثبات أن كسر التفاعل عند التوازن يعطى بالعلاقة : $Q_{r,eq} = ([H_3O^+]_{eq})^2 / (c - [H_3O^+]_{eq})$

عند التوازن ، العلاقة بين $[A^-]_{(eq)}$ و $[H_3O^+]_{eq}$: $[H_3O^+]_{eq} = [A^-]_{(eq)}$ و $x_{eq} = n_{eq}(A^-) = n_{eq}(H_3O^+)$

و العلاقة بين c ، $[AH]_{(eq)}$ و $[H_3O^+]_{eq}$ هي لدينا : $n_{eq}(AH) = c \cdot V - x_{eq} = c \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)$

إذن : $[AH]_{eq} = (c \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)) / V$ أي : $[AH]_{eq} = c - n_{eq}(H_3O^+) / V$

و نحصل أخيرا على : $Q_{r,eq} = ([A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([AH]_{eq})$. عبارة كسر التفاعل :

و مما سبق نجد : $Q_{r,eq} = ([H_3O^+]_{eq})^2 / (c - [H_3O^+]_{eq})$

4- تبين أن الناقلية النوعية σ لمحلول S عبارتها : $\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot [H_3O^+]_{eq}$

في المحلول الحمضي AH توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و A^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها .

و منه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$$\sigma = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(A^-)} [A^-] = \lambda_{(H_3O^+)} (n_{H_3O^+} / V) + \lambda_{(A^-)} (n_{A^-} / V)$$

و حسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n_{(H_3O^+)} = n_{(A^-)} = x_{eq}$

و منه : $\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot (x_{eq} / V)$ و منه : $\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot [H_3O^+]_{eq}$

الجزء 2

1- حساب τ و $Q_{r,eq}$ لكل محلول : $\tau = [H_3O^+]_{eq} / c$ و $Q_{r,eq} = ([H_3O^+]_{eq})^2 / (c - [H_3O^+]_{eq})$ و منه :

و منه : $\tau = [H_3O^+]_{eq} / c$ و $Q_{r,eq} = ([H_3O^+]_{eq})^2 / (c - [H_3O^+]_{eq})$

$c \text{ (mol/L)}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$\sigma \text{ (mS/m)}$	4,89	11,4	16,2
$[H_3O^+]_{eq} \text{ (mol/L)}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$4,14 \cdot 10^{-4}$
τ	0,125	0,0584	0,0414
$Q_{r,eq}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$

2- ما يمكن القول عن $Q_{r,eq}$: نلاحظ أن كسر التفاعل عند التوازن هو ثابت مستقل عن الحالة الابتدائية : $Q_{r,eq} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

عند التوازن ، كسر التفاعل يدعى أيضا ثابت التوازن K : $K = Q_{r,eq}$

3- كيفية تطور τ بدلالة التركيز c : نلاحظ أن نسبة التقدم عند التوازن تتعلق بالحالة الابتدائية : هي دالة متناقصة لتركيز المحلول الحمضي .

التحولات الموافقة للتفاعلات حمض - أساس

التمرين 26-

عند 40°C ، تركيز شوارد H_3O^+ للماء النقي يساوي إلى $1,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

a- ما هو pH الماء النقي عند هذه الدرجة ؟ b- اكتب معادلة تفكك الماء .

c- اتمنى جدول التقدم ثم اكتب عبارة ثابت التوازن الموافق لهذا التحول .

d- استنتج قيمة هذا الثابت عند هذه الدرجة . e- نجد في الجداول pK_e عند 25°C يساوي إلى 14 . ماذا تستخلص ؟

الحل 26-

a- pH الماء النقي عند هذه الدرجة : $\text{pH} = -\log(1,58 \cdot 10^{-7}) = 6,8$

b- كتابة معادلة تفكك الماء : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

c- جدول التقدم :

معادلة التفاعل	H_3O^+	+	HO^-	=	$2 \text{H}_2\text{O}$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	.			0	
كمية المادة في حالة التوازن	.			$1,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$	$1,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$

- كتابة عبارة ثابت التوازن الموافق لهذا التحول : $Q_{r,\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$

d- استنتج قيمة هذا الثابت عند هذه الدرجة : $Q_{r,\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = (1,58 \cdot 10^{-7})^2 = 2,5 \cdot 10^{-14}$

e- نجد في الجداول pK_e عند 25°C يساوي إلى 14 :

$$Q_{r,\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = K_e \Rightarrow \text{pK}_e = -\log K_e = 13,6$$

عند 40°C ، $\text{pK}_e = 13,6$ وعند 25°C ، $\text{pK}_e = 14$ نستخلص من ذلك أن pK_e يتعلق بدرجة الحرارة .

التمرين 27-

لنكن ثنائيات A/B التالية :

- شاردة $\text{Acide éthanoïque / éthanoate}$ حيث : $\text{pK}_A = 4,75$

- شاردة $\text{Acide monochloroéthanoïque / monochloroéthanoate}$ حيث : $\text{pK}_A = 2,9$

- شاردة $\text{Acide dichloroéthanoïque / dichloroéthanoate}$ حيث : $\text{pK}_A = 1,3$

- شاردة $\text{Acide trichloroéthanoïque / trichloroéthanoate}$ حيث : $\text{pK}_A = 0,7$

نفاعل نفس كمية المادة n لكل من هذه الأحماض مع الماء . ما هو الحمض الذي يكون فيه نسبة تقدم التفاعل أكبر ؟

الحل 27-

كلما كانت قيمة pK_A ضعيفة تكون قيمة K_A كبيرة أي تناسب عكسي . ولدينا $K_A = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{HO}^-]_{\text{eq}}) / ([\text{AH}]_{\text{eq}})$ ومنه تزداد نسبة التقدم .

إذن ، مما سبق نستنتج أن نسبة التقدم تكون أكبر بالنسبة للحمض $\text{Acide trichloroéthanoïque}$.

التمرين 28-

عند 25°C ، النسبة $[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HO}^-]$ في محلول مائي تساوي إلى $4,0 \cdot 10^2$ و $\text{pK}_e = 14$.

a- احسب تراكيز شوارد الأوكسونيوم و الهيدروكسيد . b- احسب pH هذا المحلول .

الحل 28-

a- حساب تراكيز شوارد الأوكسونيوم و الهيدروكسيد : $\text{pK}_e = -\log K_e = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]) = 14$

$[\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HO}^-] = 4,0 \cdot 10^2$ ولدينا $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] / 10^{-14}$

ومنه : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 / (4,0 \cdot 10^2) = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ومنه : $[\text{HO}^-] = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$

b- حساب pH هذا المحلول : $\text{pH} = -\log(2 \cdot 10^{-6}) = 5,7$

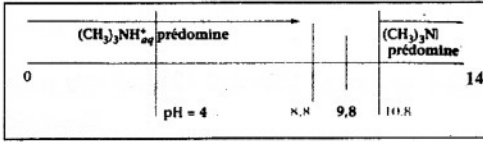
التمرين 29-

محلول من كلور ثلاثي أمونيوم $\text{chlorure de triméthylammonium}$ له $\text{pH} = 4$.

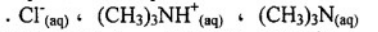
a- ما هي الأفراد الكمية الموجودة في هذا المحلول ؟

b- حدد الأفراد الغالبة . تعطى : $\text{pK}_A = 9,8$ للثنائية : $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+(\text{aq}) / (\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{aq})$

الحل - 29



هـ الأفراد الكمية الموجودة في هذا المحلول هي :



بـ الأفراد الكيميائية الغالبة : من المخطط نلاحظ إذن أن

الأفراد الكيميائية الغالبة هي : $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ، $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+_{(\text{aq})}$

التمرين - 30

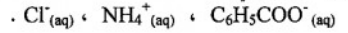
نحضر المحلول بمزج محلول حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ و محلول كلور الأمونيوم NH_4Cl . pH المحلول المزيج الناتج هو 6 . ما هي الأفراد الكيميائية الغالبة في هذا المحلول .

تعطى : $\text{pK}_A = 4,2$ للتثائية : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ ، $\text{pK}_A = 9,3$ للتثائية : $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} / \text{NH}_3_{(\text{aq})}$

الحل - 30

لدينا ثنائيتين A/B ، نرسم مخططي الثنائيتين و هما مزوجين :

من المخطط نلاحظ إذن أنه إذا كان $\text{pH} = 6$ ، الأفراد الكيميائية الغالبة هي :



التمرين - 31

ليكن لديك المنحنيين التاليين : $\text{pH} = f(V)$

حصلنا على المنحنيين من بقياس الـ pH

للمحلول حمضي (أو أساسي) خلال إضافة

تدرجية لمحلول أساسي (أو حمضي)

حدد لكل منحنى :

أـ طبيعة المحلول الابتدائي .

بـ طبيعة المحلول المضاف .

جـ نقطة التكافؤ (V_E, pH_E) ، باستعمال

طريقة المماسات .

الحل - 31

أـ طبيعة المحلول الابتدائي :

المنحنى (a) : المحلول الابتدائي

حمضي لأن $\text{pH}_i < 7$.

المنحنى (b) : المحلول الابتدائي

أساسي لأن $\text{pH}_i > 7$.

بـ طبيعة المحلول المضاف :

المنحنى (a) : المحلول المضاف

أساسي لأنه عند الإضافة قيمة

الـ pH تزداد .

المنحنى (b) : المحلول المضاف

حمضي لأنه عند الإضافة قيمة الـ pH تنقص .

جـ نقطة التكافؤ (V_E, pH_E) ، باستعمال طريقة المماسات : المنحنى (a) : $\text{pH}_E = 8,8$ ، $V_E = 12,5 \text{ mL}$

المنحنى (b) : $\text{pH}_E = 7$ ، $V_E = 24 \text{ mL}$

التمرين - 32

ليك المنحنيين التاليين : $\text{pH} = f(V)$

أـ ماذا تمثل المنحنيات المركبة على المنحنيات

$\text{pH} = f(V)$ ؟

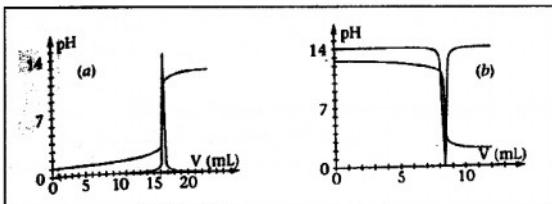
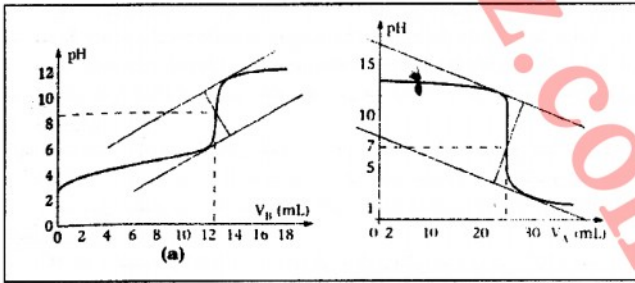
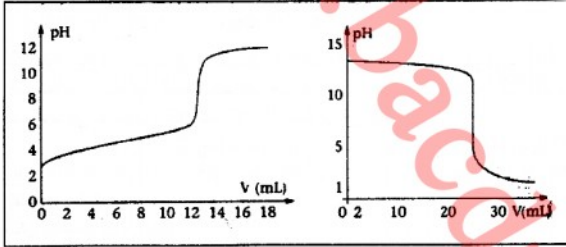
بـ حدد في كل حالة قيمة pH عند التكافؤ .

ماذا نلاحظ ؟

الحل - 32

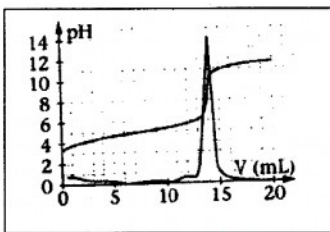
أـ المنحنيات المركبة على المنحنيات

$\text{pH} = f(V)$ تمثل dpH/dV . بـ قيمة pH عند التكافؤ في كل حالة : $\text{pH}_E = 7$.



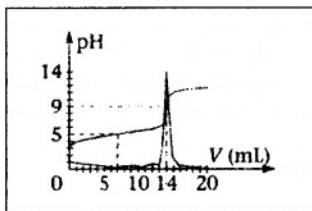
التمرين 33

- أ- حدد نقطة التكافؤ على المنحنى المقابل .
ب- حدد pK_A للتثائية A/B الموافقة للحمض المدروس .



الحل 33

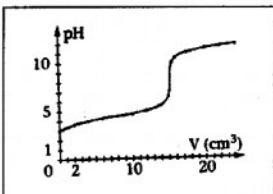
- أ- تحديد نقطة التكافؤ على المنحنى المقابل : $pH_E = 9$.
المحلول عند التكافؤ أساسي لأن $pH_E > 7$ ،
 $V_E = 14 \text{ mL}$.
ب- تحديد pK_A للتثائية A/B الموافقة للحمض المدروس :
 $pH = pK_A = 5$



التمرين 34

إليك المنحنى التالي :

- أ- حدد على المنحنى ، مناطق التحول اللوني لكل كاشف .
ب- ما هو الكاشف الملون الواجب اختياره لتحديد نقطة التكافؤ ؟
ج- حدد مجال القيم للحجوم أين ينتهي إليه الحجم المكافئ . تعطى :



الكاشف	اللون في شكله الحمضي	مجال pH لمنطقة التحول اللوني	اللون في شكله الأساسي
الهلاتين H	أحمر		أصفر
أزرق البروموثيمول BBT	أصفر		أزرق
فينول فتالين P	شفاف		وردي - بنفسجي

الحل 34

- أ- تحديد على المنحنى ، مناطق التحول اللوني لكل كاشف :
ب- الكاشف الملون الواجب اختياره لتحديد نقطة التكافؤ : من المنحنى نلاحظ أن BBT هو الكاشف الملون المناسب .
ج- تحديد مجال القيم للحجوم أين ينتهي إليه الحجم المكافئ :
 $12,5 < V_E < 13 \text{ mL}$

التمرين 35

نذيب $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ من أحادي إيثيل أمين monoethylamine في 1 L من الماء . المحلول الناتج له $pH = 11,35$.

- أ- اكتب معادلة تفاعل $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ مع الماء . ب- اشرح جدول التقدم .
ج- احسب التقدم النهائي x_f لهذا التحول . د- اكتب عبارة ثابت التوازن K لهذا التحول ثم احسب قيمته .
هـ- استنتج قيمة ثابت الحموضة K_A للتثائية : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (aq)

الحل 35

- أ- كتابة معادلة تفاعل $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ مع الماء : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})$.
ب- جدول التقدم :

معادلة التفاعل (المحلول 1)	$\text{HO}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ (\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 (\text{aq})$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 10^{-2} \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$10^{-2} - x_{\text{max}}$	.	x_{max}	x_{max}

- ج- حساب التقدم النهائي x_f لهذا التحول : $pH = 11,35$ المحلول هو :
إذن : $x_f = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ، ولما أن حجم المحلول 1 L إذن : $[\text{HO}^-] = 10^{-14} / 10^{-11,35} = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.
د- كتابة عبارة ثابت التوازن K لهذا التحول ثم حساب قيمته :

$$K = ([C_2H_5NH_3^+]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}) / ([C_2H_5NH_2]_{eq}) = [(x_f)^2] / [10^{-3} - x_f] = 6,4 \cdot 10^{-4}$$

عـ استنتاج قيمة ثابت الحموضة K_A للتثاينة : $C_2H_5NH_3^+_{(aq)} / C_2H_5NH_2_{(aq)}$

$$K_A = ([C_2H_5NH_3^+]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([C_2H_5NH_2]_{eq}) = [10^{-14}] / [K]$$

$$K_A = [10^{-14}] / [6,4 \cdot 10^{-4}] = 1,56 \cdot 10^{-11}$$

التمرين 36

عند $25^\circ C$ ، لدينا محلول لـ حمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه $C = 1,0 \text{ mol/L}$ وحجمه $V = 1 \text{ L}$.

1ـ اكتب معادلة التفاعل بين الحمض و الماء . 2ـ اثنى جدول التقدم . احسب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التحول .

3ـ اهد اعط عبارة ثابت الحموضة K_A لتثاينة $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$.

bـ عبر عن K_A بدلالة التقدم النهائي x_f لهذا التحول . عـ احسب التقدم النهائي x_f .

4ـ احسب نسبة التقدم النهائي لهذا التحول . تعطى : $pK_A = 1,8 \cdot 10^{-5}$ لتثاينة $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$

الحل 36

1ـ كتابة معادلة التفاعل بين الحمض و الماء : $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$

2ـ جدول التقدم :

معادلة التفاعل	$H_3O^+ + H_2O = CH_3COO^- + CH_3COOH$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = 1 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$1 - x_{max}$	.	x_{max}	x_{max}

ـ حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التحول : $1 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1 \text{ mol}$

3ـ اهد عبارة ثابت الحموضة K_A لتثاينة $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$:

$$K_A = ([CH_3COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([CH_3COOH]_{eq})$$

bـ عبارة K_A بدلالة التقدم النهائي x_f لهذا التحول : $K_A = (x_f)^2 / (1 - x_f)$

cـ حساب التقدم النهائي x_f : $(x_f)^2 / (1 - x_f) = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x_f^2 + 1,8 \cdot 10^{-5} x_f - 1,8 \cdot 10^{-5} = 0$

و منه : نحسب المميز و نأخذ الحل الموجب فقط : $x_f = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

4ـ حساب نسبة التقدم النهائي لهذا التحول : $\tau = x_f / x_{max} = 4,2 \cdot 10^{-3} = 0,42 \%$

التمرين 37

نذيب $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ من الأمونياك NH_3 في 1 L من الماء . الناقلية النوعية للمحلول الناتج تساوي إلى $\sigma = 3,23 \text{ mS/m}$.

1ـ احسب التركيز الابتدائي للأمونياك في المحلول . 2ـ اكتب معادلة تفاعل الأمونياك مع الماء .

3ـ اثنى جدول التقدم . 4ـ احسب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التحول .

5ـ باستعمال قيمة الناقلية النوعية σ للمحلول ، احسب تركيز شوارد الهيدروكسيد في المحلول .

نهمل الناقلية النوعية لشوارد الألكسونيوم الموجودة في المحلول . 6ـ احسب التقدم النهائي x_f لهذا التحول .

7ـ احسب نسبة التقدم النهائي لهذا التحول .

تعطى : $\lambda (HO^-_{(aq)}) = 20 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda (NH_4^+_{(aq)}) = 7,34 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda (HO^-_{(aq)}) = 20 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda (NH_4^+_{(aq)}) = 7,34 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

الحل 37

1ـ حساب التركيز الابتدائي للأمونياك في المحلول : $[NH_3]_{(aq)} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

2ـ كتابة معادلة تفاعل الأمونياك مع الماء : $NH_3 + H_2O = NH_4^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

3ـ جدول التقدم :

معادلة التفاعل	$HO^-_{(aq)} + H_2O = NH_4^+_{(aq)} + NH_3$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية (mol)	$n_i = 10^{-3} \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية (mol)	$10^{-3} - x_{max}$	.	x_{max}	x_{max}

4ـ حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التحول : $10^{-3} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 10^{-3} \text{ mol}$

5ـ حساب تركيز شوارد الهيدروكسيد في المحلول : في محلول للأمونياك توجد الشوارد التالية : $NH_4^+_{(aq)}$ و HO^- أما H_3O^+ فهي مهملة لقلتها . و منه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$$\sigma = \lambda_{(HO^-)} [HO^-] + \lambda_{(NH_4^+)} [NH_4^+] = \lambda_{(HO^-)} (n_{HO^-}/V) + \lambda_{(NH_4^+)} (n_{NH_4^+}/V)$$

و حسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n(HO^-_{(aq)}) = n(NH_4^+_{(aq)}) = x$: $\sigma_f = (\lambda_{(HO^-)} + \lambda_{(NH_4^+)}) \cdot ([HO^-])$ و منه : $([HO^-]) = (3,23 \cdot 10^{-3} - (2 \cdot 10^{-2} + 7,34 \cdot 10^{-3})) / (1,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L})$

و منه : $[HO^-] = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ و منه : $3,23 \cdot 10^{-3} = (2 \cdot 10^{-2} + 7,34 \cdot 10^{-3}) \cdot ([HO^-])$

6ـ حساب التقدم النهائي x_f لهذا التحول : $n(HO^-_{(aq)}) = x_f = 1,18 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

7- حساب نسبة التقدم النهائي لهذا التحول : $\tau = x_f / x_{\max} = 1,18 \cdot 10^{-2} = 1,18 \%$

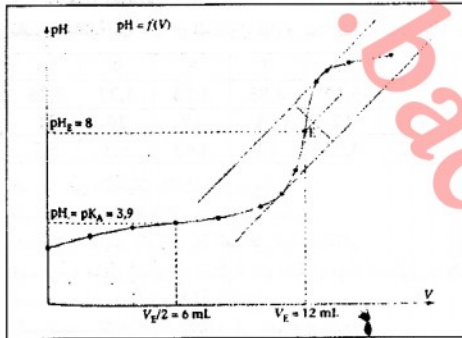
التمرين 38

نريد معرفة كمية حمض الأكتيك $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ الموجودة في الحليب . من أجل ذلك نسكب 20 mL من الحليب في بيشر . نملأ سحاحة مدرجة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه : $C_{\text{NaOH}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. نقيس قيمة الـ pH ، قبل إضافة محلول الصود في البيشر ، بعدها نسجل قيم pH من أجل إضافة تدريجية لمحلول الصود في البيشر فنحصل على جدول القياسات التالي :

V(mL)	0	2	4	6	8	10	11	11,5	12	12,5	13	14	16
pH	2,6	3,2	3,6	3,9	4,2	4,6	5,2	6,3	8	10,5	11	11,3	11,5

- 1- ارسم المخطط للتركيب التجريبي .
- 2- ارسم منحنى تغير الـ pH بدلالة حجم الصود المضاف . السلم : 1 cm يقابل 1 mL ، 1 cm يقابل وحدة pH .
- 3- حدد بيانيا نقطة التكافؤ : (V_E, pH_E) . b- اوجد بيانيا pK_A للثنائية A/B للحمض .
- 4- اكتب معادلة التفاعل بين المحلول الحمضي و محلول الصود .
- b- عرف التكافؤ . c- انشئ جدول تقدم التفاعل عند التكافؤ ، حدد قيمة التقدم x_{eq} عند التكافؤ .
- 5- احسب كمية الحمض الموجودة في الحليب .
- b- إذا وجدت كتلة $m = 5 \text{ g}$ من حمض الأكتيك في 1 L من الحليب فإنه يصبح رايب . هل الحليب المدروس رايب ؟

الحل 38



- 1- رسم المخطط للتركيب التجريبي :
- 2- رسم منحنى تغير الـ pH بدلالة حجم الصود المضاف :
- 3- a- تحديد بيانيا نقطة التكافؤ : (V_E, pH_E) بالقرءة البيانية : $V_E = 12 \text{ mL}$ ، $\text{pH}_E = 8$ b- إيجاد بيانيا pK_A للثنائية A/B للحمض : إذا كان $\text{pH} = \text{pK}_A = 3,9$ فإن $V = V_E / 2 = 6 \text{ mL}$
- 4- كتابة معادلة التفاعل بين المحلول الحمضي و محلول الصود :
- b- تعريف التكافؤ : عند التكافؤ ، التفاعل تام ، المتفاعلات في الوسط التفاعلي تستهلك تقريبا كليا .
- c- جدول تقدم التفاعل عند التكافؤ :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{CHOHCOO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$		
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_A \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	نسكب $n(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})})$	0
كمية المادة عند التكافؤ	$C_A \cdot 2 \cdot 10^{-2} - x_{\text{eq}}$	نسكب $n(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) - x_{\text{eq}}$	x_{eq}

- تحديد قيمة التقدم x_{eq} عند التكافؤ : $C_A \cdot 2 \cdot 10^{-2} - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = C_A \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$: $x_{\text{eq}} = n(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = n(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 12 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- 5- حساب كمية الحمض الموجودة في الحليب : $n(\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}) = x_{\text{eq}} = C_A \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
- 6- $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ من الحمض موجودة في 20 mL من الحليب ، إذن في 1000 mL من الحليب توجد : $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- b- إذا وجدت كتلة $m = 5 \text{ g}$ من حمض الأكتيك في 1 L من الحليب فإنه يصبح رايب . هل الحليب المدروس رايب ؟ نحسب كتلة الحمض في 1 L من الحليب المدروس فنجد : $n = m/M \Rightarrow m = n \cdot M = 3 \cdot 10^{-2} \cdot M = 2,7 \text{ g}$ ومنه فإن الحليب المدروس ليس رايب .

التمرين 39

كتب في بطاقة فارورة تحتوي على منتج تجاري سائل يستعمل في المطبخ لتنظيف قناة صرف المياه :

— 19 % كتليا من الصود
— بسبب احتراقات خطيرة للجلد .
— يذوب كل مادة عضوية . يحفظ بعيدا عن الأطفال

نريد تحديد النسبة المئوية الكتلية لمادة الصود الموجودة في هذا المنتج و مقارنتها بالقيمة الموجودة على بطاقة القارورة و هذا بطريقة قياس الناقلية .

1- تحضير المحلول :

— باستخدام ماصة نأخذ 5 mL من المنتج التجاري .

— نسكب محتوى الماصة في دورق سعته 100 mL .

— نضيف كمية من الماء إلى الدورق ثم نحرك

— نكمل ملأ الدورق بإضافة الماء و بعد التحريك نحصل على 100 mL من المحلول .

— ما هي الإحتياطات الواجب أخذها لتحضير هذا المحلول ؟

— لماذا نقوم بالتحريك عدة مرات ؟

2- تحقيق المعايرة

نأخذ 5 mL من المحلول المحضر سابقا و نسكبها في بيشر . ثم نضيف 40 mL من الماء . نملأ سحاحة مدرجة بمحلول

حمض الكلور تركيزه $C_A = 10^{-1} \text{ mol/L}$. — ارس مخطط للتركيب التجريبي للمعايرة .

3- استغلال القياسات

نقيس الناقلية النوعية σ للمحلول قبل و بعد إضافة حجم V_A من المحلول الحمضي . نحصل على جدول القياسات التالية :

V_A (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
σ (mS/cm)	7,42	7,03	6,6	6,21	5,87	5,52	5,17	4,85	4,54	4,25	3,96
V_A (mL)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
σ (mS/cm)	3,67	3,42	3,16	2,91	2,9	3,02	3,53	4,1	4,63	5,2	5,7

— ما هي النتائج A/B الموجودة ؟

— اكتب معادلة التفاعل حمض — أساس .

— احسب ثابت التوازن K الموافق لهذا التفاعل .

— ارس منحنى تغيرات الناقلية النوعية σ لهذا المحلول بدلالة الحجم V_A للمحلول الحمضي المضاف .

— حدد إحداثيات نقطة التكافؤ .

— احسب التركيز C_1 للصود في المنتج التجاري .

— قمنا بوزن 100 mL من المنتج التجاري فحصلنا على كتلة قيمتها $m = 126 \text{ g}$.

— احسب النسبة المئوية الكتلية للصود في المنتج التجاري . ماذا تستخلص ؟

— هل النتيجة الحاصلة تتوافق مع المعلومات المطبوعة على بطاقة القارورة للمنتج التجاري ؟

تعطى : $pK_A = 14$ للثنائية : $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ (aq) ، $pK_A = 0$ للثنائية : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

الحل — 39

1- — الإحتياطات الواجب أخذها لتحضير هذا المحلول :

يجب حمل النظارات و استعمال القفازات .

— نقوم بالتحريك عدة مرات لجعل المحلول متجانس .

2- رسم مخطط للتركيب التجريبي للمعايرة :

3- — النتائج A/B الموجودة هي :

$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$ (aq)

— كتابة معادلة التفاعل حمض — أساس :

$\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)} + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$

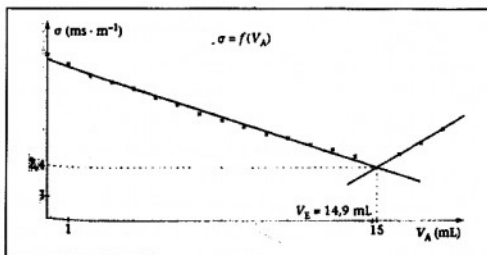
— حساب ثابت التوازن K الموافق لهذا التفاعل :

$K = (1) / (\text{HO}^- \text{ (aq)} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = 10^{14}$

— رسم منحنى تغيرات الناقلية النوعية σ لهذا المحلول بدلالة الحجم V_A للمحلول الحمضي المضاف :

— تحديد إحداثيات نقطة التكافؤ : بالقراءة البيانية : $\sigma_e = 2,4 \text{ mS/cm}$ ، $V_E = 14,9 \text{ mL}$

— حساب التركيز C_1 للصود في المنتج التجاري : — جدول تقدم التفاعل عند التكافؤ :



معادلة التفاعل	$\text{HO}^- (\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	=	$2 \text{H}_2\text{O}$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n(\text{HO}^- (\text{aq}))$ إيجابية		$n(\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}))$ مسكوب		
كمية المادة عند التكافؤ	$n(\text{HO}^- (\text{aq})) - x_{\text{eq}}$ إيجابية		$n(\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})) - x_{\text{eq}}$ مسكوب		

— تحديد قيمة التقدم x_{eq} عند التكافؤ :

$n(\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})) - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = n(\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})) \text{ المسكوب} = 1,49 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $n(\text{HO}^- (\text{aq})) - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow x_{\text{eq}} = n(\text{HO}^- (\text{aq})) \text{ المسكوب} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $1,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ من $\text{HO}^- (\text{aq})$ موجودة في 5 mL من المحلول المحضر ، إذن في 100 mL من المحلول توجد :
 $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ و منه التركيز C_1 للصود في 5 mL من المنتج التجاري : $C_1 = (3 \cdot 10^{-2}) / (5 \cdot 10^{-3}) = 6 \text{ mol/L}$
 5— حساب النسبة المئوية الكتلية للصود في المنتج التجاري : الصود هو محلول لهيدروكسيد الصوديوم NaOH .
 و معادلة انحلال الصود في الماء تكتب : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})$ ومنه : $[\text{NaOH}] = [\text{HO}^-]$
 و منه كمية المادة للصود في 100 mL من المنتج التجاري هي : $m = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 100/5 = 60 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 و منه كتلة NaOH في 100 mL من المنتج التجاري : $m = m'/M_{\text{NaOH}} \Rightarrow m' = n \cdot M = 60 \cdot 10^{-2} \cdot 40 = 24 \text{ g}$
 كتلة 100 mL من المنتج التجاري قيمتها 126 g و منه النسبة المئوية : $m = 126 \text{ g}$ و منه النسبة المئوية : $\mu = m'/m \cdot 100 = 24/126 \cdot 100 = 19 \%$
 نستخلص أن النتيجة متطابقة مع المعلومة الموجودة على بطاقة القارورة .

التحريين — 40

نحضر محلول حمض الفلور HF تركيزه $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ pH للمحلول الناتج $\text{pH} = 2,6$.

- 1— احسب نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض الفلور مع الماء . هل هذا التحول تام ؟
- 2— نقوم بتمديد 1 mL من هذا المحلول بـ 1990 mL من الماء . ما هو التركيز المولي للمحلول الناتج ؟
- 3— نقياس pH هذا المحلول ، نحضر 3 بيشر تحتوي على قليل من المحلول ثم نضيف في كل بيشر بضع قطرات من إحدى الكواشف الملونة التالية :

أخضر البروموكريسول	أزرق البروموثيمول	أحمر الميثيل	الكاشف
أخضر	أصفر	برتقالي	اللون

استنتج القيمة التقريبية لـ pH المحلول الممدد .

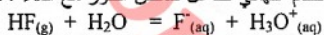
— نذكر أن :

أخضر البروموكريسول	أزرق البروموثيمول	أحمر الميثيل	الكاشف
5,4—3,8	* 7,6—6,0	6,0—4,8	منطقة التحول
أزرق	أصفر	أحمر	اللون

4— احسب نسبة التقدم النهائي للمحلول الممدد . قارن النتيجة مع النتيجة السابقة . ماذا تستخلص ؟

الحل — 40

1— حساب نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض الفلور مع الماء : معادلة التفاعل الموافقة للتحول :



ننشئ جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{HF}_{(\text{g})}$	+	H_2O	=	H_3O^+	+	F^-
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c_1 \cdot V_1 \text{ mol}$		.		0		0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$c_1 \cdot V_1 - x$		.		x		x
كمية المادة في الحالة النهائية	$c_1 \cdot V_1 - x_{\text{max}}$		.		x_{max}		x_{max}

نفرض أن حجم المحلول الناتج هو V_1 . HF هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الأكونيوم للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز شوارد الأكونيوم لهذا المحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,6} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

— حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل :

$$x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2,5 \cdot 10^{-3} V_1 \text{ mol} \text{ و منه قيمة التقدم } x_f \text{ هي : } n_{\text{H}_3\text{O}^+} = C \cdot V = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot V_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} V_1 \text{ mol}$$

— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $x_{\text{max}} = c_1 \cdot V_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot V_1 \text{ mol}$

و منه : — نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 0,25 = 25 \%$. التفاعل الحادث غير تام .

2— التركيز المولي للمحلول الناتج : $c_2 = c_1/2000 = (1,0 \cdot 10^{-2})/2000 = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

3- استنتاج القيمة التقريبية لـ pH المحلول الممدد : أحمر المثيل يرتقالي إذن pH في منطقة التحول : $4,8 < pH < 6,0$ أزرق البروتيمول أصفر إذن $pH < 6,0$ وهذا ما يؤكد النتيجة السابقة . أخضر البروموكريسول أخضر إذن pH في منطقة التحول : $4,8 < pH < 5,4$.

4- حساب نسبة التقدم النهائي للمحلول الممدد : إذا pH المحلول هو 4,8 يكون لدينا :

$[H_3O^+] = 10^{-4,8} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. نحسب τ بنفس الطريقة السابقة حيث $\tau = (1,6 \cdot 10^{-5}) / (5 \cdot 10^{-6}) = 3,2$. $\tau > 1$ وهذا مستحيل . ونض الإستحالة نلاحظها بالنسبة لقيم الـ pH التالية : 4,9 ، 5,0 ، 5,1 ، 5,2 ، 5,3 . فقط توجد قيمة واحدة للـ pH مقبولة وهي : $pH = 5,4$ والتي من أجلها : $[H_3O^+] = 10^{-5,4} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. نحسب τ' بنفس الطريقة السابقة حيث $\tau' = 0,8$ ومنه : $\tau' < \tau$. نستخلص أن التمدد يجعل التفاعل يتطور في جهة انتاج شوارد الأكسونيوم .

التمرين 41

نحضر محلول مائي A لحمض الكلور بإذابة $V_{HCl} = 2,4 \text{ L}$ من غاز كلور الهيدروجين في $V_{H_2O} = 1,0 \text{ L}$ من الماء . التغير في الحجم مهم .

حضرنا من جهة أخرى محلول B لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه $c_B = 0,10 \text{ mol/L}$. للتحقق من تركيز المحلول A نعاير حجم $V_A = 10,0 \text{ mL}$ من حمض الكلور المحضر بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم .

1- اكتب معادلة تفاعل كلور الهيدروجين مع الماء ثم احسب تركيز المحلول الناتج .
2- اكتب معادلة تفاعل حمض الكلور مع هيدروكسيد الصوديوم علما أن هذا الأخير يتحلل كليا في الماء .
3- لتحديد التكافؤ ، نستعمل كاشف أزرق البروموتومول ذو $pK_A = 7,0$. نلاحظ التغير في اللون عندما نمسك $V_B = 9,9 \text{ mL}$ من المحلول B في المحلول A . احسب التركيز بشوارد الأكسونيوم ثم قارنه مع تركيز المحلول A . هل إختيار كاشف أزرق البروموتومول معقول ؟

4- لتحقيق المعايرة بواسطة جهاز الـ pH - mètre ، نمدد $10,0 \text{ mL}$ من المحلول A بـ $10,0 \text{ mL}$ من الماء . ما هو الفرق الذي يمكن ملاحظته ؟ نطعي : الحجم المولي في شروط التجربة : $V_M = 24 \text{ L/mol}$ ، الجداء الشاردي للماء $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ، منطقة التحول اللوني لأزرق البروموتومول $6,0 < pH < 8,0$.

الحل 41

1- كتابة معادلة تفاعل كلور الهيدروجين مع الماء :

حساب تركيز المحلول الناتج : كمية المادة لـ $HCl_{(g)}$ المذابة : $n_{HCl} = V/V_M = 2,4/24 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$.

تركيز المحلول الناتج : $c_A = n_{HCl} / V_{H_2O} = (1,0 \cdot 10^{-1}) / 1,0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

2- كتابة معادلة تفاعل حمض الكلور مع هيدروكسيد الصوديوم : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2 H_2O$.

3- حساب التركيز بشوارد الأكسونيوم : عند التكافؤ : V_A . $[H_3O^+]_{(aq)} = [HO^-]_{(aq)} \cdot V_B / V_A$.

ومنه : $[H_3O^+] = [HO^-] \cdot V_B / V_A$. هيدروكسيد الصوديوم يتحلل كليا في الماء : $[HO^-]_{(aq)} = c_B$.

ومنه : $[H_3O^+] = c_B \cdot V_B / V_A = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. نلاحظ أنه تقريبا : $[H_3O^+]_{(aq)} = c_A$ وهذا ما يبين أن تفاعل حمض الكلور مع الماء هو تفاعل تام .

المحلول الناتج هو محلول للكلور الصوديوم : عند التكافؤ ، pH المحلول هو 7 . لأنه يوجد دائما تفاعل الإالة الذاتية للماء :

حيث : $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$. قيمة الـ pH توجد في منطقة التحول اللوني لأزرق البروموتومول :

4- الفرق الذي يمكن ملاحظته : بإضافة الماء فقط ، كمية المادة لشوارد الأكسونيوم لا تتغير . pH المحلول عند التكافؤ يبقى يساوي 7 . ومنه كمية المادة لشوارد الهيدروكسيد التي سوف تتفاعل لا تتغير . ولكن حجم المحلول سوف يتغير ومنه يتغير تركيز شوارد الأكسونيوم . ومنه قيم الـ pH للمحلول سوف تكون أكبر قبل نقطة التكافؤ وسوف تكون أصغر بعد نقطة التكافؤ .

التمرين 42

نضع في بشر حجم $V_B = 20,0 \text{ cm}^3$ من محلول الأمونياك . نضيف له تدريجيا حلول حمض الكلور تركيزه

$c_A = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. بعد كل إضافة للحمض مع التحريك نفيس قيمة pH للمحلول . و ندون النتائج في الجدول التالي :

$V(\text{cm}^3)$	0	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0	18,0	18,5	19
pH	11,1	10,7	10,5	10,2	9,8	9,4	9,0	8,6	8,1	7,8	7,3
$V(\text{cm}^3)$	19,1	19,2	19,3	19,5	20,0	21	23	25			
pH	7,0	5,3	3,6	3,1	2,7	2,4	2,0	1,9			

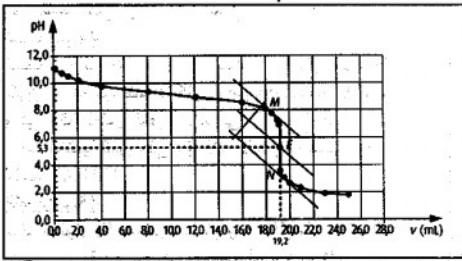
1- ارسم المنحنى $pH = f(V)$. 2- اكتب معادلة التفاعل الموافق للتحول بين المحلول الحمضي والأمونياك .

3- حدد نقطة التكافؤ E وحجم حمض الكلور عند التكافؤ وكذا pH عند التكافؤ .

4- احسب التركيز الابتدائي لمحلول الأمونياك .

الحل - 42

1- رسم المنحنى $pH = f(V)$: الثنائيتين حمض - أساس الداخلتين في التفاعل : $H_3O^+(aq)/H_2O$ ، $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$

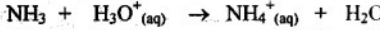


2- كتابة معادلة التفاعل الموافق لتحويل بين المحلول الحمضي و الأمونياك : الثنائيتين حمض - أساس الداخلتين في التفاعل : Cl^- و $H_3O^+(aq)/H_2O$ ، $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$ تبقى محايدة لا تتفاعل . و منه معادلة التفاعل :



3- تحديد نقطة التكافؤ N و حدد حمض الكلور عند التكافؤ و كذا pH عند التكافؤ : احداثيات نقطة التكافؤ (V_E, pH_E) هي : $V_E = V_A = 19.2 \text{ mL}$ ، $pH_E = 5.3$ بالقرءة البيانية :

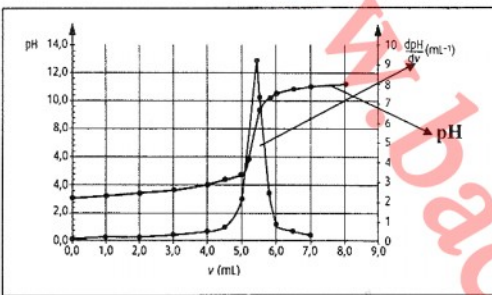
4- حساب التركيز الابتدائي لمحلول الأمونياك : عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الأنيونيوم و جزيئات الأمونياك التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :



و منه : $[NH_3] = [H_3O^+] \cdot V_A / V_B$ ، ومنه : $n(H_3O^+) = n(NH_3) \Rightarrow [H_3O^+] \cdot V_A = [NH_3] \cdot V_B$ ، $[NH_3] = c_A \cdot V_A / V_B = 9.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$: ومنه : $[H_3O^+]_{(aq)} = c_A$: حمض الكلور تحلل كلياً في الماء :

التمرين - 43

الأسبرين مشكلة من حمض استيل ساليسيليك $acetylsalicylique$ و الثشاء . جزيئات حمض أستيل ساليسيليك صيغتها $CH_3 - CO_2 - C_6H_4 - COOH$ التي يسهل تسهيل AH للتبسيط .



بواسطة قرص من أسبيرين 500 نحضر 500 mL من محلول حمض AH ثم نأخذ منه حجم $V_A = 100 \text{ mL}$ ونعايره بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $c_B = 1.02 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ قياس قيم pH يسمح برسم المنحنيين :

1- اكتب معادلة تفاعل الصود مع الحمض AH مع تحديد الثنائيات حمض - أساس . احسب ثابت التوازن K لهذا التحول . هل هذا التحول تام ؟

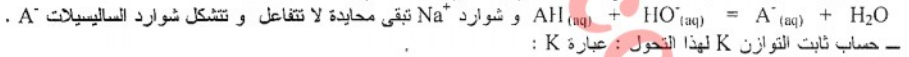
2- عرف نقطة التكافؤ E ثم استنتج احداثياتها .

3- احسب تركيز المحلول المعيار ثم احسب كتلة الحمض في القرص . برر التسمية 'الأسبيرين' 500 . أعطى : $pK_A = 3.5$ للثنائية : $AH(aq) / A^-(aq)$ و $pK_c = 14.0$

الحل - 43

1- كتابة معادلة تفاعل الصود مع الحمض AH مع تحديد الثنائيات حمض - أساس :

2- الثنائيتين حمض - أساس الداخلتين في التفاعل : $H_2O/OH^-(aq)$ ، $AH(aq) / A^-(aq)$ و منه معادلة التفاعل :



حساب ثابت التوازن K لهذا التحول : عبارة K : $K = ([A^-]_{(aq)}) / ([AH]_{(aq)} \cdot [OH^-]_{(aq)}) = ([A^-]_{(aq)} \cdot [H_3O^+]_{(aq)}) / ([AH]_{(aq)} \cdot (1) / ([H_3O^+]_{(aq)} \cdot [OH^-]_{(aq)}))$ $K = K_a / K_c = 10^{-3.5} / 10^{-14} = 10^{10.5} = 3.2 \cdot 10^{10}$

عندما تكون $K > 10^4$ يمكن أن نعتبر أن التفاعل تام . عند التكافؤ المحلول يحتوي على A^- و هي الغالبة و منه المحلول أساسي .

2- تعريف نقطة التكافؤ E ثم استنتج احداثياتها : عند التكافؤ ، النقطة E هي النقطة من المنحنى $pH = f(V)$ التي من أجلها قيمة ميل المسار للمنحنى عندها أعظمي و يوافق القيمة العظمى للمنحنى dpH/dV . نبحت عن فاصلة القيمة العظمى و التي هي نفسها فاصلة النقطة E . احداثيات نقطة التكافؤ (V_E, pH_E) هي : $V_E = V_B = 5.4 \text{ mL}$ ، $pH_E = 8.0$:

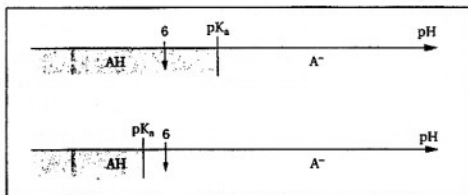
3- حساب تركيز المحلول المعيار : عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الهيدروكسيد و جزيئات AH التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :



و منه : $c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_B$ ، $c_A = c_B \cdot V_B / V_A = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ، $n(AH) = n(OH^-) \Rightarrow c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_B$ في 500 mL من المحلول ، كمية المادة للحمض هي : $n(AH) = c_A \cdot V = 0.500 \cdot 5.5 \cdot 10^{-3} = 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$: كتلة قرص الأسبيرين : $m = n(AH) \cdot M_{AH} = 2.75 \cdot 10^{-3} \cdot 180 = 495 \text{ mg}$ و هذه النتيجة تساوي تقريباً 500 mg و هذا ما يبرر التسمية 'الأسبيرين' 500 .

التمرين 44

في محلول لحمض مجهول AH ، نضيف محلول الصود . نحصل على المحلول S له $pH = 6$.
يقول تلميذ ما يلي : 'بما أن المحلول S حمضي فإن كمية الحمض AH فيه أكبر من كمية الأساس A^- .
هل التلميذ على حق أم لا ؟ اشرح .



الحل 44

المحلول S له $pH = 6$ فهو حمضي . ولكن الفرد AH يكون هو الغالب فقط إذا كان $pK_a > 6$ للتثنائية AH/A^- .
وفي حالة العكس فالفرد الأساسي A^- هو الغالب .
ومن هالتلميذ ليس على حق لأنه لا يعرف الـ pK_a للتثنائية AH/A^- .

التمرين 45

لدينا محلول S_1 لأساس B_1 تركيزه $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و محلول S_2 لأساس B_2 تركيزه $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.
نقيس الـ pH لهما على الترتيب فنجد : $pH_1 = 10,4$ و $pH_2 = 9,8$.
1- اكتب معادلة التفاعل بين الأساس B_1 و الماء .
2- اتمنى جدول التقدم للجملة من أجل حجم V للمحلول .
3- بين أن نسبة التقدم النهائي عبارته : $\tau = [HO^-]_{eq} / c_1$.
4- قارن بين قوة الأساسين : B_1 و B_2 .
تعطى : الجدء الشاردي للماء عند $25^\circ C$ هو $K_e = 10^{-14}$.

الحل 45

1- كتابة معادلة التفاعل بين الأساس و الماء : $B_1(aq) + H_2O = B_1H^+(aq) + HO^-(aq)$.
2- جدول التقدم للجملة من أجل حجم V للمحلول :

معادلة التفاعل (المحلول 1)	$B_1(aq) + H_2O = B_1H^+(aq) + HO^-(aq)$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c_1 \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$c_1 \cdot V - x_{max}$	.	x_{max}	x_{max}

3- نبيان أن نسبة التقدم النهائي عبارته : $\tau = [HO^-]_{eq} / c_1$:
في الحالة النهائية (حالة التوازن) : $n_{eq}(HO^-) = [HO^-]_{eq} \cdot V = x_{eq}$.
العلمى x_{max} الموافقة للإختفاء التام للتفاعل المحد B_1 أي : $c_1 \cdot V - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = c_1 \cdot V \text{ mol}$.
ومن نسبة التقدم النهائي عبارته : $\tau = x_{eq} / x_{max} = ([HO^-]_{eq} \cdot V) / (c_1 \cdot V) = [HO^-]_{eq} / c_1$.
4- المقارنة بين قوة الأساسين : B_1 و B_2 : قيمة الـ pH تسمح بحساب $[HO^-]_{eq} = K_e / [H_3O^+]_{eq} = 10^{-14} / 10^{-pH}$.
ومن نحسب نسبة التقدم النهائي :

المحلول	pH	c (mol/L)	$[H_3O^+]_{eq} \text{ (mol/L)}$	τ
S_1	10,4	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,025
S_2	9,8	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,063

نلاحظ أن $\tau_2 > \tau_1$ ومنه : الأساس B_2 أقوى من الأساس B_1 .

التمرين 46

pH محلول S للأمونياك NH_3 تركيزه $c = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ هو $pH = 10,4$.
1- هل الأمونياك حمض أم أساس ؟ 2- اكتب معادلة التفاعل بين الأمونياك و الماء ثم عبر عن ثابت التوازن K لهذا التفاعل .
3- عبر عن ثابت الحموضة K_a للتثنائية التي تنتمي إليها الأمونياك . 4- اوجد العلاقة بين K_a و K_e .
5- اتمنى جدول التقدم للجملة من أجل حجم V للمحلول . استنتج العلاقة بين $[NH_4^+]_{eq}$ و $[HO^-]_{eq}$ وكذا العلاقة بين $[NH_4^+]_{eq}$ و c ، $[NH_3]_{eq}$.
6- حدد القيمة العددية للتراكيز $[HO^-]_{eq}$ ، $NH_4^+_{eq}$ و $[NH_3]_{eq}$. استنتج قيمة K .
7- استنتج قيمة كل من K_a و pK_a . تعطى : الجدء الشاردي للماء عند $25^\circ C$ هو $K_e = 10^{-14}$.

الحل 46

1- هل الأمونياك حمض أم أساس : المحلول S للأمونياك NH_3 له $pH > 7$ وبالتالي الأمونياك NH_3 أساس .
2- كتابة معادلة التفاعل بين NH_3 و الماء : $NH_3(aq) + H_2O = HO^-(aq) + NH_4^+(aq)$.

- التعبير عن ثابت التوازن K لهذا التفاعل : $K = ([\text{HO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}) / ([\text{NH}_3]_{\text{eq}})$:
 — التعبير عن ثابت الحموضة K_a للتنائية التي تنتمي إليها الأمونياك : الحمض المرافق للأمونياك هو NH_4^+ . ثابت الحموضة K_a للتنائية : NH_4^+ هو : $K_a = ([\text{NH}_3]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / ([\text{NH}_4^+]_{\text{eq}})$
 — إيجاد العلاقة بين K ، K_a و K_c : نضرب K في K_a فنحصل على : $K \cdot K_a = ([\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = K_c$
 — جدول التقدم للجملة من أجل حجم V للمحلول :

معادلة التفاعل	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$
كمية المادة في الحالة الابتدائية (mol)	$n_i = c \cdot V \text{ mol}$, 0 , 0
كمية المادة في الحالة النهائية (mol)	$c \cdot V - x_{\text{max}}$, x_{max} , x_{max}

- استنتاج العلاقة بين $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ و $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}$:
 عند التوازن ، العلاقة بين $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ و $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}$: $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ و منه : $x_{\text{eq}} = n_{\text{eq}}(\text{HO}^-) = n_{\text{eq}}(\text{NH}_4^+)$
 و العلاقة بين $[\text{NH}_3]_{\text{eq}}$ و $c \cdot V - n_{\text{eq}}(\text{NH}_4^+)$ هي : لدينا : $n_{\text{eq}}(\text{NH}_3) = c \cdot V - x_{\text{eq}} = c \cdot V - n_{\text{eq}}(\text{NH}_4^+)$
 إذن : $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = (c \cdot V - n_{\text{eq}}(\text{NH}_4^+)) / (V)$ أي : $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = c - (n_{\text{eq}}(\text{NH}_4^+)) / (V)$
 و نحصل أخيراً على : $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = c - [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}$
 — تحديد القيمة العددية للتركيز $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ ، $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}$ و $[\text{NH}_3]_{\text{eq}}$: قيمة الـ $\text{pH} = 10.4$ تسمح بحساب $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$
 $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 10^{-14} / 10^{-10.4} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ و مما سبق : $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = c - [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = 5 \cdot 10^{-3} - 2.5 \cdot 10^{-4} = 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 — استنتاج قيمة K : $K = ([\text{HO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}) / ([\text{NH}_3]_{\text{eq}}) = 1.3 \cdot 10^{-5}$
 — استنتاج قيمة كل من K_a و pK_a : $K_a = K_c / K = 10^{-14} / (1.3 \cdot 10^{-5}) = 7.7 \cdot 10^{-10}$: $pK_a = -\log K_a = 9.1$ و منه :

التمرين 47

- الدرجة d للخل هي الكتلة (مقدرة بـ Kg) لحمض الإيثانويك الموجودة في 100 g للخل . لمعايرة الخل التجاري ننجز البروتوكول التجريبي التالي :
 الخطوة 1 : نحضر 100 mL من المحلول S_1 بتمديد 10 مرات الخل التجاري .
 الخطوة 2 : نحقق معايرة بجهاز pH-mètre لنجم $V_1 = 20.0 \text{ mL}$ من المحلول S_1 بواسطة محلول S_2 لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه $c_2 = 0.100 \text{ mol/L}$. نقيس pH للمحلول بدلالة الحجم V_2 للمحلول S_2 المضاف :

V(mL)	0	2,0	4,0	6,0	12,0	16,0	20,0	22,0	24,0	26,0	27,0
pH	11,1	10,7	10,5	10,2	9,8	9,4	9,0	8,6	8,1	7,8	7,3

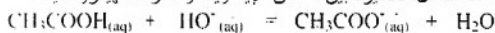
V(mL)	28,0	29,0	30,0	30,0	32,0	34,0
pH	7,0	5,3	3,6	3,1	2,7	2,4

- 1— ما هي الزجاجيات المستعملة في الخطوة 1 من البروتوكول ؟
 2— اكتب معادلة تفاعل المعايرة بين حمض الإيثانويك و شاردة الهيدروكسيد .
 3— انشئ جدول التقدم عند التكافؤ ثم استنتج عبارة التركيز c_1 للمحلول S_1 بدلالة V_1 ، c_2 و الحجم المكافئ V_E .
 4— ارسم المنحنى $\text{pH} = f(V_2)$. استنتج إحداثيات نقطة التكافؤ E .
 5— انطلاقاً من النتيجة السابقة ، احسب التركيز المولي و الكتلي للخل .
 6— حدد الدرجة d للخل علماً أن كثافته الحجمية : $\rho = 1.02 \text{ g/mL}$.
 7— ما هو الكاشف الملون المناسب لإجراء معايرة اللونية ؟ برر إجابتك .
 8— من أجل $V_2 = 20.0 \text{ mL}$ ، انشئ جدول التقدم . استنتج نسبة التقدم النهائي (تستخدم قيمة الـ pH لحساب كمية المادة النهائية لشوارد الهيدروكسيد) . ماذا تستخلص ؟
 تعطى :

الكاشف	اللون في شكله الحمضي	اللون في شكله القلوي	مجال pH لمنطقة التحول اللوني	اللون في شكله الأساسي
الهيانين H	أحمر	أصفر	$3.1 < \text{pH} < 4.4$	أصفر
أزرق البروموتيمول BBT	أصفر	أزرق	$6.0 < \text{pH} < 7.6$	أزرق
فينول فثالين P	شفاف	وردي — بنفسجي	$8.0 < \text{pH} < 10$	وردي — بنفسجي

1- أ- الزجاجيات المستعملة في الخطوة 1 من البروتوكول : ماصة ذات سعة 10 mL لأخذ العينة من الخل و دورق سعته 100 mL لعملية التمديد .

2- كتابة معادلة تفاعل المعايرة بين حمض الإيثانويك و شاردة الهيدروكسيد :



3- جدول التقدم عند التكافؤ :

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	$n(\text{HO}^-_{(\text{aq})})$ مسكوب	0	0
كمية المادة عند التكافؤ	$c_1 \cdot V_1 - x_{\text{eq}}$	$c_2 \cdot V_2 - x_{\text{eq}}$ مسكوب	x_{eq}	.

— استنتاج عبارة التركيز c_1 للمحلول S_1 بدلالة c_2 و V_1 و V_E :

$$\text{عند التكافؤ : } c_1 \cdot V_1 - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow c_1 \cdot V_1 = x_{\text{eq}} \quad ; \quad c_2 \cdot V_E - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow c_2 \cdot V_E = x_{\text{eq}} \Rightarrow c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_E \Rightarrow c_1 = (c_2 \cdot V_E) / (V_1)$$

و منه :

4- رسم المنحنى $\text{pH} = f(V_2)$:

— استنتاج إحداثيات نقطة التكافؤ E :

بالقراءة البيانية : $\text{pH}_E = 8,4$ ، $V_E = 27,5 \text{ mL}$

5- حساب التركيز المولي للخل :

$$c_1 = (c_2 \cdot V_E) / (V_1) = (0,100 \cdot 27,5) / (20,0)$$

$$c_1 = 0,138 \text{ mol/L}$$

— الخل مركز أكبر ب 10 مرات . إذن تركيزه المولي

$$c_0 = 10 c_1 = 1,38 \text{ mol/L}$$

— حساب التركيز الكتلي للخل :

$$c_M = c_0 \cdot M = 1,38 \cdot 60,0 = 82,8 \text{ g/L}$$

6- تحديد الدرجة d للخل : الحجمية الحجمية :

$$\rho = m/V = 1,02 \text{ g/mL} \quad \text{و منه : } 100 \text{ g من الخل تشغل حجم :}$$

$$V = m/\rho = 100/1,02 = 98,0 \text{ mL} \quad \text{و منه : في } 100 \text{ g من}$$

الخل نجد فيها كتلة من الحمض :

$$m = c_M \cdot V = 82,8 \cdot 98,0 \cdot 10^{-3} = 8,11 \text{ g} \quad \text{و منه : الدرجة } d \text{ للخل : } d = 8,11^\circ$$

7- الكاشف الملون المناسب لإجراء معايرة اللونية : هو الفينول فتالين حيث مجال pH لمنطقة التحول اللوني له

$$8 < \text{pH} < 10 \quad \text{و يحتوي على القيمة } \text{pH}_E = 8,4$$

8- جدول التقدم من أجل $V_2 = 20,0 \text{ mL}$:

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	$n(\text{HO}^-_{(\text{aq})})$ مسكوب	0	.
كمية المادة عند التكافؤ	$c_1 \cdot V_1 - x_{\text{eq}}$	$c_2 \cdot V_2 - x_{\text{eq}}$ مسكوب	x_{eq}	.

$$n_i(\text{HO}^-_{(\text{aq})}) = c_2 \cdot V_2 = 0,100 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

في الحالة النهائية : $\text{pH} = 5,0$ إذن : $[\text{HO}^-_{(\text{aq})}]_f = K_a / 10^{-\text{pH}} = 10^{-14} / 10^{-5,0} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$

$$\text{و } n_f(\text{HO}^-_{(\text{aq})}) = [\text{HO}^-_{(\text{aq})}]_f \cdot V_2 = 1,0 \cdot 10^{-9} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol}$$

كمية المادة النهائية لشوارد الهيدروكسيد مهملة أمام كمية المادة الابتدائية و منه :

$$x_f = c_2 \cdot V_2 - n_f(\text{HO}^-_{(\text{aq})}) = c_2 \cdot V_2$$

و منه التقدم النهائي يساوي إلى التقدم الأعظمي :

$$\tau = x_f / x_{\text{max}} = 1 \quad \text{و منه نسبة التقدم النهائي :}$$

مصلك المجاري (les deboucheurs) السائل ، المنتج التجاري ، يباع في الأسواق هو محلول لهيدروكسيد الصوديوم . من أجل معايرة هذا المنتج التجاري نتبع البروتوكول التجريبي التالي :

الخطوة 1 :

نأخذ 1,00 mL من المنتج التجاري السائل و نمده 100 مرة لنحصل على محلول S_1 .

الخطوة 2 :

نحقق المعايرة بجهاز pH-mètre لحجم $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ من المحلول S_1 بواسطة محلول S_2 لحمض الكلور تركيزه $c_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. المنحنى $\text{pH} = f(V_2)$ يسمح بإستنتاج الحجم المكافئ للمحلول المعيار : $V_E = 14,5 \text{ mL}$

1- اشرح الطريقة التجريبية لتحقيق التمديد المذكور في الخطوة 1 . ما هي الإحتياطات الأمنية الواجب إحترامها ؟

2- ارسم المخطط التجريبي للخطوة 2 .

3- ارسم مظهر المنحنى : $\text{pH} = f(V_2)$.

4- اكتب معادلة تفاعل المعايرة . انشئ جدول وصف تطور الجملة الكيميائية عند التكافؤ ثم إستنتاج التركيز c_1 للمحلول S_1 .

5- إستنتاج التركيز الكتلي للمنتوج التجاري السائل . الكتلة الحجمية لهذا المنتوج التجاري هي $\rho = 1,25 \text{ kg/L}$.

6- إستنتاج النسبة المئوية الكتلية لهيدروكسيد الصوديوم في هذا المنتوج التجاري .

الحل - 48

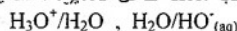
1- شرح الطريقة التجريبية لتحقيق التمديد المذكور في الخطوة 1 : من أجل عملية التمديد ، نأخذ $1,00 \text{ mL}$ من المنتوج التجاري بواسطة ماصة ثم نفرغها في دورق سعته 100 mL ثم نكمل ملا الدورق بالماء ثم نقوم بالرج بعد أن نسد الدورق بإحكام .

2- الإحتياطات الأمنية الواجب إحترامها : يجب وضع النظارات و كذا القفازات .

3- رسم المخطط التجريبي للخطوة 2 :

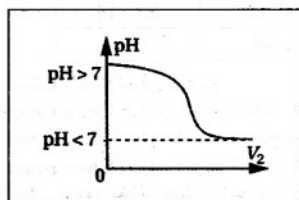
4- رسم مظهر المنحنى : $\text{pH} = f(V_2)$:

5- كتابة معادلة تفاعل المعايرة : الثنائيات A/B الموجودة هي :



و منه معادلة التفاعل حمض - أساس : $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}$

جدول وصف تطور الجملة الكيميائية عند التكافؤ :



معادلة التفاعل	$\text{HO}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n(\text{HO}^- (\text{aq})) = c_1 \cdot V_1$ المسكوب $n(\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}))$
كمية المادة عند التكافؤ	$c_1 \cdot V_1 - x_{\text{eq}} = 0$ المسكوب $c_2 \cdot V_E - x_{\text{eq}} = 0$

عند التكافؤ : $c_1 \cdot V_1 = x_{\text{eq}}$ و $c_2 \cdot V_E = x_{\text{eq}} \Rightarrow c_1 \cdot V_1 - x_{\text{eq}} = 0 \Rightarrow c_2 \cdot V_E - x_{\text{eq}} = 0$

و منه : $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_E \Rightarrow c_1 = (c_2 \cdot V_E) / (V_1) = 1,00 \cdot 10^{-1} \cdot 14,5 / 20,0 = 7,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

2- إستنتاج التركيز c_1 للمحلول S_1 :

3- المنتج التجاري مركز أكبر بـ 100 مرة . إذن تركيزه المولي $c_0 = 100 c_1 = 7,25 \text{ mol/L}$

4- إستنتاج التركيز الكتلي للمنتوج التجاري السائل : $c_M = c_0 \cdot M = 7,25 \cdot 40,0 = 290 \text{ g/L}$

5- إستنتاج النسبة المئوية الكتلية لهيدروكسيد الصوديوم في هذا المنتوج التجاري : 1 L من المنتوج التجاري يحتوي على

290 g من الصود . 1 L من هذا المنتوج يزن 1250 g ، كتلته الحجمية $1,25 \text{ Kg/L}$. إذن النسبة المئوية الكتلية لهيدروكسيد

الصوديوم في هذا المنتوج التجاري : $P = m(\text{NaOH}) / (m(\text{sol})) = 290 / 1250 = 0,232 = 23,2 \%$

تسارين نماذج للبيكالوريا وضعية الاماجية

BAC

التمرين - 1

الإستعمال الأول للكاشف الملون في المعايرة حمض - أساس يرجع إلى سنة 1767 من قبل W. Lewis حيث استعمل رشاحة من Tournesol. في القديم تستعمل رشاحات بعض النباتات التي يتغير لونها حسب حمضية الوسط، من بينها Betterave rouge و L'artichaut و Chou rouge و هو الأهم لأنه يتغير لونه بشكل واضح حسب قيمة الـ pH :

pH	0 - 3	4 - 6	7 - 8	9 - 12	13 - 14
اللون	أحمر	بنفسجي	أزرق	أخضر	أصفر

1- كواشف ملونة في المطبخ

Le Chou rouge من الخضار الغنية بالألياف والفيتامينات، يستهلك عادة في وجبات السلطة وهذا بعد طهيها. طهي Chou rouge يعطي مفاجات : مزيج من Chou rouge والماء يأخذ لون أزرق بسرعة وإرجاع اللون البنفسجي لـ Chou rouge نضيف للمزيج قليل من الليمون أو الخل. تغير آخر للون يلاحظه الطباخ عند سكب المزيج في مكان غسل الأواني بوجود منظف حيث المزيج يأخذ لون أخضر.

هـ اعط الميزة الأساسية لكاشف ملون حمض - أساس . بـ حدد الخاصية الحمضية أو الأساسية للخل والمنظف مع التبرير

2- كواشف ملونة للمعايرة

في أيامنا، الكواشف الملونة تستعمل في المعايرة الـ pH مترية التي تسمح باختيار الكاشف الملون المناسب. في بقية التمرين نهتم بمعايرة حمض الإيثانويك CH_3COOH الذي نرمز له بـ AH و الموجود في الخل التجاري الشفاف. الأساس المرافق له نرمز له بـ A^- .

3- تمديد الخل التجاري

الخل التجاري محلول مركز كثيرا ومن أجل معايرته نقوم بتمديده 10 مرات. من بين الزجاجيات التالية، اختر المناسبة مبررا

الإختبار : مختبرات : 100 mL ، 50 mL ، 25 mL ، 10 mL ، 5 mL

مصاصات عيارية : 20,0 mL ، 10,0 mL ، 5,0 mL ، 1,0 mL

دوارق عيارية : 500,0 mL ، 250,0 mL ، 200,0 mL ، 150,0 mL

4- المعايرة :

نعابر حجما $V_A = 10,0 \text{ mL}$ من محلول الخل الممدد بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه :

$C_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. نضيف حجما $V = 60 \text{ mL}$ من الماء من أجل غمر مسبار جهاز pH متر.

إن متابعة عملية المعايرة pH مترية تمكن من رسم البيان $pH = f(V_B)$ وكذلك من رسم البيان :

$g(V_B) = \frac{dpH}{dV_B}$. هذا الجزء من التمرين هدفه التأكد من أن تفاعل المعايرة تام. من أجل ذلك نعين النسبة النهائية للتقدم عند سكب حجم $V_B = 6,0 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم.

فـ اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

بـ من أجل $V_B = 6,0 \text{ mL}$ ، عين المتفاعل المحد.

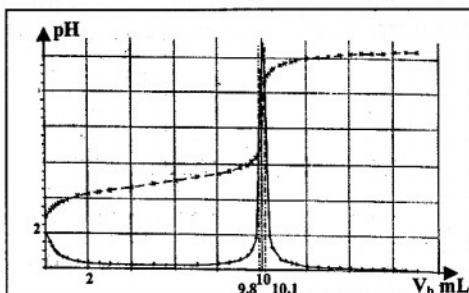
جـ من أجل $V_B = 6,0 \text{ mL}$ ، عين التقدم الأعظمي $x_{\max}$ (يمكن الإستعانة بجدول التقدم).

دـ عين كمية المادة $(\text{pH})_f$ المتبقية في الحجم الكلي للوسط التفاعلي بعد التحول.

هـ عين النسبة النهائية للتقدم. ماذا تستنتج ؟ (عند 25°C : $K_e = 10^{-14}$)

وـ تعيين التركيز المولي لحمض الإيثانويك

زـ حدد ببيانيا حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف عند التكافؤ (بين الطريقة المتبعة).



- د- عين التركيز المولي C_A لحمض الإيثانويك في المحلول الممدد ثم استنتج التركيز المولي C_0 له في المحلول المركز .
 هـ- المعايرة اللونية
 نريد تحقيق معايرة لونية لحمض الإيثانويك المحتوي في الخل الممدد بواسطة الكواشف الملونة الطبيعية المستعملة في القرن الثامن عشر . من أجل كل كاشف نعتبر أن اللون يعود إلى تغلب الصفة الحمضية HA_{Ind} أو الصفة الأساسية A^-_{Ind} بحيث pK_a للثنائية HA_{Ind} / A^-_{Ind} يرمز له pK_i يعطى عند $25^\circ C$:

	Artichaut	Betterave شمندر
pK_i	7,5	11,5
لون HA_{Ind} كصفة غالبية	عديم اللون	أحمر
لون A^-_{Ind} كصفة غالبية	أصفر	أصفر

هـ- باستعمال ثابت الحموضة K_i ، بين أن العلاقة التالية محقة : $[A^-_{Ind}]_{eq} / [HA_{Ind}]_{eq} = 10^{pH - pK_i}$

ب- نتساءل عن الألوان التي يأخذها الوسط التفاعلي خلال المعايرة اللونية لحمض الإيثانويك بوجود كمية قليلة من أحد الكواشف الطبيعية .

ب- يبين المنحنى $pH = f(V_B)$ عند سكب $V_B = 9,8 \text{ mL}$ يكون pH المزيج قريبا من 6,5 وعند سكب $V_B = 10,1 \text{ mL}$ يكون pH المزيج قريبا إلى 10,5 . من أجل الحجمين المسكوبين وكل كاشف طبيعي عين النسبة $[A^-_{Ind}]_{eq} / [HA_{Ind}]_{eq}$ ثم اكمل السطر الموافق في الجدول التالي :

	Artichaut		Betterave rouge	
V_B	9,8 mL	10,1 mL	9,8 mL	10,1 mL
$[A^-_{Ind}]_{eq} / [HA_{Ind}]_{eq}$				
اللون				

ج- استنتج اللون المشاهد في كل حالة ثم اكمل السطر الموافق في الجدول السابق .

د- ما هو الكاشف الطبيعي المناسب لعملية المعايرة ؟ ج- لماذا يجب استعمال خل شفاف لهذا النوع من المعايرة ؟

الحل - 1

1- كواشف ملونة في المطبخ

هـ- الميزة الأساسية لكاشف ملون حمض - أساس : يتغير لونه بدلالة pH .

ب- الخل حمض لأن الكاشف Chou rouge يأخذ اللون البنفسجي في محلوله : $pH = 4 - 6$.

المنضف أساس لأن الماء الناتج يعد الغسل يأخذ اللون الأخضر : $pH = 9 - 12$.

3- تمديد الخل التجاري

الزجاجيات المناسبة هي : عند التمديد كمية الخوض لا تتغير : $C_0 \cdot V_0 = C_f / 10 \cdot V \Rightarrow V_0 = V / 10$

نأخذ حجم V_0 من المحلول (S_0) بواسطة ماصة عيارية $20,0 \text{ mL}$ ثم نفرغها في دورق سعته $200,0 \text{ mL}$ ثم نكمل ملاً الدورق

بالماء ثم نقوم بالرج بعد أن نسد الدورق بإحكام .

4- المعايرة :

هـ- كتابة معادلة تفاعل المعايرة : $AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = A^-_{(aq)} + H_2O$

ب- من أجل $V_B = 6,0 \text{ mL}$ ، المتفاعل المحد هو الصود لأنه حسب المنحنى فإن الحجم المكافئ هو $V_{BE} = 10 \text{ mL}$.

ج- تعيين التقدم الأعظمي x_{max} من أجل $V_B = 6,0 \text{ mL}$:

معادلة التفاعل	$AH_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$A^-_{(aq)}$	H_2O
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$C_A \cdot V_A \text{ mol}$	$C_B \cdot V_B \text{ mol}$	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_A \cdot V_A - x_f$	$C_B \cdot V_B - x_f$	x_f	.

التقدم الأعظمي : نعلم أن (OH^-) هو المتفاعل المحد لأن الحجم المضاف أقل من الحجم المكافئ و منه :

$$C_B \cdot V_B - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C_B \cdot V_B = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

د- تعيين كمية المادة $(n_{HO^-})_f$ المتبقية في الحجم الكلي للوسط التفاعلي بعد التحول : $n(OH^-)$ المسكوبة :

$$pH = 5 : V_B = 6,0 \text{ mL} \text{ من } n_i(HO^-_{(aq)}) = C_B \cdot V_B = 1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 6,0 \cdot 10^{-3} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[HO^-_{(aq)}]_f = K_a / 10^{pH} = 10^{-14} / 10^{-5} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$n_f(HO^-_{(aq)}) = [HO^-] \cdot (V_B + V_A + V) = 1,0 \cdot 10^{-9} \cdot (10,0 + 60 + 6) \cdot 10^{-3} = 76 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

و منه : $n_f(HO^-_{(aq)}) = [HO^-] \cdot (V_B + V_A + V) = 1,0 \cdot 10^{-9} \cdot (10,0 + 60 + 6) \cdot 10^{-3} = 76 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$

ج- تعيين النسبة النهائية للتقدم : كمية المادة النهائية لـ $n_f(OH^-)$ مهمل أمام كمية المادة الابتدائية و منه :

$$x_f = C_B \cdot V_B - n_f(\text{HO}^-(\text{aq})) = C_B \cdot V_B = 6,0 \cdot 10^{-4} - 76 \cdot 10^{-12} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

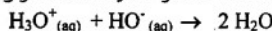
و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 1$ إذن التحول تام .

5- تعيين التركيز المولي لحمض الإيثانويك

a- تحديد بيانيا حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف عند التكافؤ : عند التكافؤ، المنحني dpH / dV_B يمر بنهاية عظمى و التي توافق الحجم المكافئ : $V_{BE} = 10 \text{ mL}$.

b- تعيين التركيز المولي C_A لحمض الإيثانويك في المحلول الممدد :

عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الهيدروكسيد و شوارد H_3O^+ التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :



و منه : $V_{BE} \cdot n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HO}^-) \Rightarrow C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$: $V_{BE} = 10 \text{ mL}$ و هي : $\text{dpH} / \text{dV} = f(V_B)$.

و منه : $C_A = C_B \cdot V_{BE} / V_A = (1,0 \cdot 10^{-1} \cdot 10) / 10,0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

— استنتج التركيز المولي C_0 له في المحلول المركز : المحلول المركز مدد 10 مرات إذن فهو مركز بـ 10 مرات بالنسبة للمحلول الممدد : $c_0 = 10 \cdot C_A = 10 \cdot 1,0 \cdot 10^{-1} = 1,0 \text{ mol/L}$

6- المعايرة اللونية

— باستعمال ثابت الحموضة K_A ، نبين أن العلاقة التالية محققة : $[\text{A}^-(\text{Ind})]_{\text{eq}} / [\text{HA}(\text{Ind})]_{\text{eq}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_i}$

$$K_A = ([\text{A}^-(\text{Ind})]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / ([\text{HA}(\text{Ind})]_{\text{eq}}) \Rightarrow K_A / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{A}^-(\text{Ind})]_{\text{eq}} / [\text{HA}(\text{Ind})]_{\text{eq}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_i}$$

b- من أجل الحجبين المسكوبين و لكل كاشف طبيعي نعين النسبة $[\text{A}^-(\text{Ind})]_{\text{eq}} / [\text{HA}(\text{Ind})]_{\text{eq}}$: بالنسبة لـ **Artichaut** :

عند سكب $V_B = 9,8 \text{ mL}$ يكون pH المزيج قريبا من 6,5 و منه : $[\text{A}^-(\text{Ind})]_{\text{eq}} / [\text{HA}(\text{Ind})]_{\text{eq}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_i} = 10^{-1}$ و منه : AH هو الغالب .

— عند سكب $V_B = 10,1 \text{ mL}$ يكون pH المزيج قريبا إلى 10,5 و منه : $[\text{A}^-(\text{Ind})]_{\text{eq}} / [\text{HA}(\text{Ind})]_{\text{eq}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_i} = 10^3$ و منه : A^- هو الغالب . بالنسبة لـ **Betterave rouge** :

عند سكب $V_B = 9,8 \text{ mL}$ يكون pH المزيج قريبا من 6,5 و منه : $[\text{A}^-(\text{Ind})]_{\text{eq}} / [\text{HA}(\text{Ind})]_{\text{eq}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_i} = 10^{-5}$ و منه : AH هو الغالب .

— عند سكب $V_B = 10,1 \text{ mL}$ يكون pH المزيج قريبا إلى 10,5 و منه : $[\text{A}^-(\text{Ind})]_{\text{eq}} / [\text{HA}(\text{Ind})]_{\text{eq}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_i} = 10^{-1}$ و منه : AH هو الغالب . ثم نكمل السطر الموافق في الجدول التالي :

	Artichaut		Betterave rouge	
V_B	9,8 mL	10,1 mL	9,8 mL	10,1 mL
$[\text{A}^-(\text{Ind})]_{\text{eq}} / [\text{HA}(\text{Ind})]_{\text{eq}}$	10^{-1}	10^3	10^{-5}	10^{-1}
اللون	شفاف	أصفر	أحمر	أحمر

لـ الكاشف الطبيعي المناسب لمعايرة هو **Artichaut** لأنه تغير لونه من الشفاف إلى الأصفر بعكس **Betterave rouge** الذي لا يتغير لونه بجوار نقطة التكافؤ .

— يجب استعمال خل شفاف لهذا النوع من المعايرة لأنه لو أن الخل ملون فإن التغير في اللون بجوار نقطة التكافؤ لا يلاحظ بشكل واضح أي اللون الأصفر للمحلول لا يظهر بوجود لون الخل .

2- التميرين

من أجل الدفاع عن النفس ، يستعمل النمل تأثيراته (mandibules) وحمض النمل (حمض الميثانويك) . التأثيرات تستعمل لتثبيت العدو بينما حمض النمل يستعمل لحرقه : عندما تحس نملة بالخطورة تقف على رجليها الأخيرتين ثم ترش العدو بحمض النمل على بعد 30 cm بواسطة جذعها (Abdomen) .

نريد دراسة بعض خواص حمض النمل الذي يذبل في الماء وصيغته HCOOH .

المعطيات : — ثابت الحموضة عند 25°C : $K_A (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 1,8 \cdot 10^{-4}$

النقلية النوعية المولية عند 25°C : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $\lambda(\text{HCOO}^-) = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$

1- نضع في دورق عياري سعته $V_0 = 100 \text{ mL}$ كتلة m من حمض النمل ثم نكمل الحجم إلى خط العيار بواسطة الماء المقطر .

بعد الرج نحصل على محلول S_0 لحمض الميثانويك تركيزه المولي $C_0 = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

— احسب m . b- اكتب معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء . c- قدم جدولا للتقدم التفاعل بدلالة C_0 ، V_0 و x_{eq} .

د- عبر عن النسبة النهائية للتقدم بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ و C_0 .

— اعط عبارة كسر التفاعل $R_{r,\text{eq}}$ في حالة التوازن و بين أن : $Q_{r,\text{eq}} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2) / (C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}})$

f- اعط عبارة النقلية النوعية σ للمحلول عند التوازن بدلالة النقلية النوعية المولية للشوارد المتواجدة فيه و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$

2- إن قياس الناقلية النوعية للمحلول (S_0) أعطى $\sigma = 0,05 \text{ S.m}^{-1}$ عند 25°C .
 هـ باستعمال العلاقات السابقة اكمل الجدول المرفق :

المحلول	$C_i (\text{mol/L})$	$\sigma (\text{S.m}^{-1})$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \text{mol/m}^3$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \text{mol/L}$	$\tau \%$	$Q_{r,\text{eq}}$
S_0	0,010	0,050				
S_1	0,10	0,17	4,2	$4,2 \cdot 10^{-3}$	4,2	$1,8 \cdot 10^{-4}$

طـ قارن قيمة $Q_{r,\text{eq}}$ التجريبية مع ثابت الحموضة K_a للثنائية $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$

3- نتحقق نفس الدراسة السابقة ولكن باستعمال محلول (S_1) لحمض النمل تركيزه المولي $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$ لنحصل على النتائج التالية : $Q_{r,\text{eq}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ، $\sigma = 0,17 \text{ S.m}^{-1}$:
 هـ استنتج تأثير تركيز المحلول على : - نسبة تقدم التفاعل ، - كسر التفاعل في حالة التوازن .

الحل - 2

أ- حساب m : $n = C_0 \cdot V_0 = m/M \Rightarrow m = C_0 \cdot V_0 \cdot M = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g}$
 ب- كتابة معادلة تفاعل حمض الميثانويك مع الماء : $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
 جـ جدول لنقدم التفاعل بدلالة V_0 و x_{eq} :

معادلة التفاعل	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_0 \cdot V_0 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_0 \cdot V_0 - x_{\text{eq}}$	.	x_{eq}	x_{eq}

د- التعبير عن النسبة النهائية للتقدم بدلالة C_0 و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$: نفرض أن حجم المحلول الناتج هو $\text{HCOOH} \cdot V_0$ هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الألكسونيوم للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل لحساب تركيز شوارد الألكسونيوم لهذا المحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$

- حساب التقدم النهائي x_{f} لهذا التفاعل : $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} \cdot V_0 = 10^{-\text{pH}} \cdot V_0 \text{ mol}$
 و منه قيمة التقدم x_{f} هي : $x_{\text{f}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} \cdot V_0 \text{ mol}$

- حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $C_0 \cdot V_0 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C_0 \cdot V_0 \text{ mol}$
 و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_{\text{f}} / x_{\text{max}} = (10^{-2,9} \cdot V_0) / (1,0 \cdot 10^{-2} \cdot V_0) \Rightarrow \tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{f}} / C_0$

ع- عبارة كسر التفاعل $Q_{r,\text{eq}}$ في حالة التوازن : $Q_{r,\text{eq}} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / (C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}})$
 عند التوازن ، العلاقة بين $[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$: $[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$
 و منه : $[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$

و العلاقة بين C_0 ، $[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$: لدينا : $n_{\text{eq}}(\text{HCOOH}) = C_0 \cdot V_0 - x_{\text{eq}} = C_0 \cdot V_0 - n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+)$
 إذن : $[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = (C_0 \cdot V_0 - n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+)) / V_0$ أي : $[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = C_0 - n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) / V_0$
 و نحصل أخيرا على : $[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$. عبارة كسر التفاعل :

$Q_{r,\text{eq}} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2) / (C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}})$ و مما سبق نجد : $Q_{r,\text{eq}} = ([\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / ([\text{HCOOH}]_{\text{eq}})$

ف- عبارة الناقلية النوعية σ للمحلول عند حالة التوازن بدلالة الناقلية النوعية المولية للشوارد المتواجدة فيه و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$:
 في المحلول الحمضي HCOOH توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و HCOO^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها .
 و منه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :

$\sigma = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{(\text{HCOO}^-)} [\text{HCOO}^-] = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} (n_{\text{H}_3\text{O}^+} / V) + \lambda_{(\text{HCOO}^-)} (n_{\text{HCOO}^-} / V)$
 و حسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = n_{(\text{HCOO}^-)} = x_{\text{eq}}$

و منه : $\sigma = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{HCOO}^-)}) \cdot (x_{\text{eq}} / V)$
 هـ باستعمال العلاقات السابقة نكمل الجدول المرفق :

$\sigma = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{A}^-)}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = (\sigma) / (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{A}^-)}) = 1,2 \text{ mol/m}^3 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 و منه : $\tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} / C_0 = 12 \%$ و $Q_{r,\text{eq}} = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2) / (C_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) = 1,7 \cdot 10^{-4}$

المحلول	$C_i (\text{mol/L})$	$\sigma (\text{S.m}^{-1})$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \text{mol/m}^3$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \text{mol/L}$	$\tau \%$	$Q_{r,\text{eq}}$
S_0	0,010	0,050	1,2	$1,2 \cdot 10^{-3}$	12	$1,7 \cdot 10^{-4}$
S_1	0,10	0,17	4,2	$4,2 \cdot 10^{-3}$	4,2	$1,8 \cdot 10^{-4}$

ب- مقارنة قيمة $Q_{r,\text{eq}}$ التجريبية مع ثابت الحموضة K_a للثنائية $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$: $Q_{r,\text{eq}} = K_a$

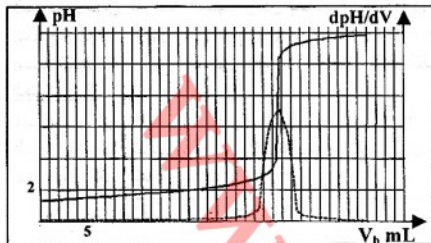
3- هـ تأثير تركيز المحلول على نسبة تقدم التفاعل : كلما كان المحلول ممدد أكثر كلما زادت نسبة التقدم له .

تأثير تركيز المحلول على كسر التفاعل في حالة التوازن : تركيز المحلول ليس له تأثير على نسبة تقدم التفاعل .

التمرين 3

الإعتناء بالأكواريوم l'aquariophilie هي هواية لبعض الأشخاص . عدة عوامل يجب أخذها بعين الاعتبار من أجل سلامة وصحة الأسماك . منها نوعية المياه و المحيط .

pH الماء هو المقدار الذي يجب قياسه أولا على الأقل مرة في الأسبوع و بالطبع ضبطه . فعلا بعض الأسماك لا تتطور إلا في أوساط حامضة مثل الأسماك في الأمازون ولبعض الآخر في أوساط أساسية مثل أسماك أمريكا الوسطى . كل الأسماك لا تحتل أوساطا تركيزها بشوارد NH_4^+ أو بشوارد NO_3^- مرتفع : إذن دورة حياة الأتوت يجب مراقبتها بتقادي الإنتفاظ في الأكواريوم و الزيادة في التغذية .

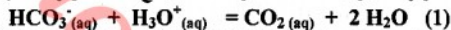


1- دراسة محلول تجاري معد للنقص من pH للأكواريوم .
على بطاقة المحلول التجاري نقرأ أن المحلول التجاري S_0 يتكون من حمض الكلور $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ و لكن لم يحدد تركيزه . التحول المؤدي إلى تشكل حمض الكلور تام . التركيز c_0 للمحلول التجاري يساوي إلى تركيز شوارد $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. نريد تحديد هذا التركيز بطريقة المعايرة pH - مترية . من أجل ذلك نمدد 50 مرة المحلول التجاري ثم نعاير حجم قدره $V_A = 20,0 \text{ mL}$ من المحلول الممدد S_A بواسطة محلول نحصل على المنحنى الموضح في الشكل المرفق . كما سمحت القياسات برسم المنحنى الممثل لمشتقة الـ pH dpH/dV بدلالة حجم الصود المضاف .

2- اكتب معادلة تفاعل المعايرة . b- عرف التكافؤ .

c- استنتج قيمة تركيز شوارد الأوكسونيوم في المحلول الممدد S_A .

d- بين أن تركيز شوارد $[\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})}$ في المحلول التجاري يقارب القيمة $2,5 \text{ mol/L}$. تستعمل هذه القيمة في بقية التمرين .
e- نريد النقص من قيمة pH لماء الأكواريوم و جعل قيمته تقارب 6 حيث كان في البداية يساوي إلى 7 . على البطاقة المرفقة مع المنتج نقرأ : يجب سكب 20 mL من المحلول التجاري في 100 L من الماء . لتبسيط الحسابات ، نعتبر أن حجم المحلول النهائي يبقى دائما مساويا إلى 100 L . ما هي قيمة pH النهائي لماء الأكواريوم بفرض أنه حدثت عملية تمديد بسيطة لشوارد H_3O^+ ؟ الماء دائما يحتوي على الكلس ، حيث يحتوي على شوارد هيدروجينوكربونات $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ التي سوف تؤخذ بعين الاعتبار . شوارد H_3O^+ المضافة سوف تتفاعل مع هذه الشوارد حسب المعادلة التالية :



f- أعط عبارة ثابت التوازن K_1 الموافق لمعادلة التفاعل (1) بدلالة التركيزات المختلفة للأفراد الكيميائية الموجودة .

g- عبر عن ثابت التوازن بدلالة ثابت الحمضية K_A للثلاثية : $(\text{CO}_2_{(\text{g})}, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}) / (\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})})$. حدد قيمته العددية .
تطعي : $K_A = 10^{-6,4}$.

h- الماء المستعمل في الأكواريوم جد كلسي . التركيزات المولية الابتدائية للأفراد الداخلة في التفاعل (1) في هذا الماء تحقق كسر التفاعل الابتدائي الذي قيمته : $Q_{r,i} = 5,0$.

z- باستعمال مبدأ التطور الآتي ، بين أن شوارد $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ تستهلك كلية إذا كان الماء كلسي .
ج- هل pH النهائي سوف يكون أكبر ، يساوي أو أقل من pH المصوب في السؤال 1- e ؟
k- في البطاقة المرفقة مع المنتج التجاري نجد الجملة التالية : تأكد ، بالمراقبة المنتظمة ، أن ماء الأكواريوم كلسي بالكفاية لتفادي خطر الحمضية . اشرح .

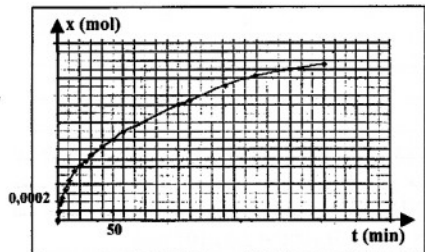
2- دراسة تشكل شوارد الأمونيوم

البولة ، صيغتها $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ هو ملوث الأكواريوم . تفرزه بعض الأسماك و يؤدي بتفاعل بطيئ إلى تشكل شوارد الأمونيوم NH_4^+ و شوارد سيانات OCN^- حسب المعادلة التالية : $(\text{NH}_2)_2\text{CO} = \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OCN}^-_{(\text{aq})} \quad (2)$
دراسة حركية هذا التفاعل (2) يمكن تحقيقها بطريقة قياس الناقلية . من أجل ذلك نحضر حجم $V = 100,0 \text{ mL}$ من محلول البولة تركيزه $c = 0,020 \text{ mol/L}$ و نتابع تفككه بإبقائها في حمام ماري عند 45°C . عند لحظات مختلفة نقيس الناقلية النوعية للمحلول . يمكن التعبير عن الناقلية النوعية σ لهذا المحلول بدلالة تركيز الأفراد الشاردية للمحلول و الناقلات النوعية المولية الشاردية للشوارد : $\sigma = \lambda_{(\text{NH}_4^+)} [\text{NH}_4^+] + \lambda_{(\text{OCN}^-)} [\text{OCN}^-]$
هـ- بين أن تركيز المحلول بشوارد NH_4^+ يمكن تحديده انطلاقا من قياس الناقلية النوعية للمحلول و الناقلات النوعية المولية الشاردية المعروفة .

و- انشئ حرفيا جدول وصف تطور الجملة معتبرا التفاعل تام في الحالة النهائية .

z- استنتج العلاقة بين تركيز شوارد NH_4^+ و تقدم التفاعل ، عند كل لحظة .

د- احسب التقدم الأعظمي x_{max} .



ع يمكن إذن تمثيل تطور التقدم بدلالة الزمن (الشكل المرفق) .

استنتج نسبة التقدم للتفاعل عند اللحظة : $t = 110 \text{ min}$.

ف السرعة الحجمية للتفاعل عبارتها : $v = 1/V \cdot dx/dt$ حيث x

هو تقدم التفاعل عند اللحظة t و V هو حجم المحلول .

أوصف تطور هذه السرعة بالإستعانة بالمنحنى السابق .

ب بمواصلة التجربة لمدة زمنية كافية نحصل على التركيز النهائي :

$[NH_4^+]_r = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. حدد نسبة التقدم النهائي لهذا

التحول . هل هذا التحول تام ؟

ج عرف ثم حدد بيانيا زمن نصف التفاعل .

د في الأكوايوم ، قيمة درجة الحرارة هي فقط 27°C .

ارسم على الشكل 2 المرفق مظهر المنحنى الموافق لهذه الدرجة .

هـ شوارد الأمونيوم تتحول إلى شوارد النترات التي عند كثرتها تشكل خطر على حياة الأسماك . شوارد النترات تشكل الغذاء

الأساسي للنباتات الخضراء في الأكوايوم . اشرح لماذا ينصح أن تكون فيها نباتات .

الحل - 3

1- دراسة محلول تجاري معد للنقص من pH للأكوايوم .

أ كتابة معادلة تفاعل المعادلة : $H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2 H_2O$.

ب تعريف التكافؤ : عند نقطة التكافؤ تكون المتفاعلات بالنسب الستوكيومترية أو يحدث عندها تغيير المتفاعل المحد .

ج استنتاج قيمة تركيز شوارد الأوكسونيوم في المحلول المدد S_A : عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الهيدروكسيد و

شوارد H_3O^+ التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :

$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2 H_2O$ ومنه : $n(H_3O^+) = n(HO^-) \Rightarrow C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$.

و منه : $V_{BE} = 25,5 \text{ mL}$. $dpH/dV = f(V_B)$.

و منه : $C_A = C_B \cdot V_{BE} / V_A = (4,0 \cdot 10^{-2} \cdot 25,5) / 20,0 = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

د تبين أن تركيز شوارد $[H_3O^+]$ في المحلول التجاري يقارب القيمة $2,5 \text{ mol/L}$: المحلول التجاري مدد 50 مرة إذن فهو

مركز بـ 50 مرة بالنسبة للمحلول S_A : $c_0 = 50 \cdot C_A = 50 \cdot 5,1 \cdot 10^{-2} = 2,5 \text{ mol/L}$.

ع قيمة pH النهائي لماء الأكوايوم : حققنا التمديد لـ $V_{C0} = 20 \text{ mL}$ من المحلول الأم تركيزه

$c_0 = 2,5 \text{ mol/L} = [H_3O^+]_{aq}$ فاصبح المحلول الإبن في الأكوايوم حجمه 100 L وتركيزه $c_{aq} = [H_3O^+]_{aq}$.

و منه : $c_0 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} = c_{aq} \cdot 100 \Rightarrow c_{aq} = (2,5 \cdot 20,0 \cdot 10^{-3}) / (100) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} = [H_3O^+]_{aq}$.

و منه نحسب قيمة الـ pH فنجد : $pH = -\log [H_3O^+]_{aq} = 3,3$.

ف عبارة ثابت التوازن K_1 لمعادلة التفاعل (1) :

$K_1 = ([CO_2]_{aq}) / ([H_3O^+]_{aq} \cdot [HCO_3^-]_{aq})$

ج التعبير عن ثابت التوازن بدلالة ثابت الحمضية K_A للثنائية :

$(CO_2(g), H_2O(aq)) / (HCO_3^-(aq))$: $K_1 = ([CO_2]_{aq}) / ([H_3O^+]_{aq} \cdot [HCO_3^-]_{aq}) = 1/K_A = 1/10^{-6,4} = 2,5 \cdot 10^6$

د تبين أن شوارد $H_3O^+_{(aq)}$ تستهلك كلية إذا كان الماء كلسي : $Q_{r,i} = 5,0 < K_1$ و منه :

الجملة الكيميائية تتطور في الجهة المباشرة لمعادلة التفاعل (1) : يحدث إذن استهلاك لشوارد الأوكسونيوم إذا كان الماء جد كلسي .

ز الـ pH النهائي سوف يكون أكبر لأن : وجود شوارد هيدروجينوكربونات $HCO_3^-(aq)$ يستهلك شوارد الأوكسونيوم و منه بنقصان

تركيز $[H_3O^+]_{aq}$ يجعل الـ pH يزداد .

ك عندما يكون ماء الأكوايوم ليس كلسي بالكافية أي شوارد $HCO_3^-(aq)$ به قليلة و بالتالي عند إضافة المحلول التجاري

تستهلك منه كمية قليلة من شوارد الأوكسونيوم و منه يصبح pH الأكوايوم قريب من 3,3 أي حمضي أكثر من الأزم .

2- دراسة تشكل شوارد الأمونيوم

أ تركيز المحلول بشوارد NH_4^+ يمكن تحديده انطلاقا من قياس الناقلية النوعية للمحلول و الناقلات النوعية المولية للشاردية

المعروفة : غلب المعاملات الستوكيومترية في معادلة التفاعل فإن :

$n(NH_4^+_{(aq)}) = n(OCN^-_{(aq)}) \Rightarrow [NH_4^+_{(aq)}] = [OCN^-_{(aq)}]$ و منه :

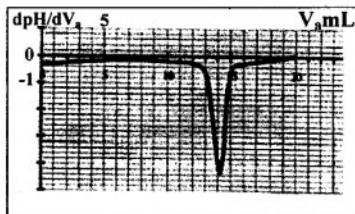
$\sigma = (\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(OCN^-)}) [NH_4^+]$ و منه : $\sigma = \lambda_{(NH_4^+)} [NH_4^+] + \lambda_{(OCN^-)} [OCN^-]$

$[NH_4^+_{(aq)}] = (\sigma) / (\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(OCN^-)})$ و منه :

ب استنتاج قيم التراكيز المولية للشوارد المتواجدة في المحلول عند حالة التوازن :

$[H_3O^+_{(aq)}] = [C_2H_5COO^-_{(aq)}] = (\sigma) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(C_2H_5COO^-)}) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

ب جدول وصف تطور الجملة :



عند التكافؤ V_{AE} . حدد الطريقة المستعملة .
 -d استنتاج قيمة التركيز C_s للمحلول الممدد S .
 -e حدد إذن قيمة التركيز C_0 للمحلول S_0 ثم قارن النتيجة مع القيمة C_0 المعطاة في بداية التمرين .
 في بقية التمرين نستخدم القيمة C_0 المعطاة في بداية التمرين والقيمة الموافقة لـ C_s .
 -f حدد الكاشف الملون الواجب إضافته للمحلول ، للقيام بعملية المعايرة اللونية للمعايرة السابقة . برر هذا الاختيار . ماذا نلاحظ عند التكافؤ ، في هذه الحالة ؟ تعطي :

اللون الأساسي	مجال التحول	اللون الحمضي	الكاشف الملون
أزرق - بنفسجي	6,0 - 7,6	أصفر	أزرق البروموثيمول
أصفر	3,1 - 4,4	أحمر	أحمر المثيل
أحمر	7,2 - 8,8	أصفر	أحمر الكريزول

- 3- دراسة التوازن في المحلول الممدد S .
 نعتبر أن حجم $U_s = 1,0 \text{ L}$ من المحلول S .
 معادلة تفاعل الأمونياك مع الماء هي (2) $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$.
 -a اعط العبارة الحرفية لثابت التوازن K للموافق لمعادلة التفاعل 2 . حيث نرمز للتقدم في الحالة النهائية للتوازن بـ x_{eq} .
 و التركيز الابتدائي لـ NH_3 هو C_s ونعتبر أن حجم المحلول U_s ثابتا .
 -b عبر عن K بدلالة K_e و K_{A2} . احسب K . -d اثنى جدول التقدم الموافق للتحويل الممنهج بالتفاعل الذي معادلته 2 .
 -e بفرض أن x_{eq} مهمل أمام للجداء $C_s \cdot U_s$ ، بين أن : $K = x_{eq}^2 / (C_s \cdot U_s^2)$.
 -f استنتاج قيمة x_{eq} . هل الفرضية مبررة ؟ -4 الدراسة بطريقة الناقلية .
 قيمة الناقلية النوعية للمحلول الممدد S هي : $\sigma = 8,52 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$.
 -g استنتاج القيمة المشتركة لتركيز الشوارد HO^- و NH_4^+ في المحلول S .
 -b حدد إذا قيمة pH للمحلول S . هل النتيجة تتوافق مع المعطيات التجريبية ؟

الحل 4

1- تحضير المحلول الممدد S .

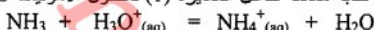
شرح الطريقة و الزجاجيات اللازمة لتحضير حجم $V = 1,00 \text{ L}$ من المحلول S انطلاقا من المحلول S_0 : نأخذ حجم V_0 من المحلول (S_0) بواسطة ماصة ثم نغرفها في دورق سعته 1000 mL ثم نكمل ملاً الدورق بالماء ثم نقوم بالرج بعد أن نسد الدورق بإحكام . قيمة الحجم V_0 :

$$C_s = C_0/100 = 1,1/100 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad : \text{ نحسب أولا } C_s : C_0 \cdot V_0 = C_s \cdot (V_0 + V_{eau}) \Rightarrow V_0 = (1,1 \cdot 10^{-2} \cdot (1000)) / (1,1) = 10 \text{ mL}$$

2- معايرة المحلول الممدد S .

-a رسم المخطط الموافق للتركيب التجريبي للمعايرة :

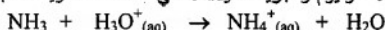
-b كتابة معادلة تفاعل المعايرة (1) لمحلول الأمونياك S :



-c تحديد حجم المحلول الحمضي المضاف عند التكافؤ V_{AE} : عند التكافؤ ، النقطة E هي النقطة من المنحنى $\text{pH} = f(V)$ التي من أجلها قيمة ميل المماس للمنحنى عندها أعظمية بالقيمة المطلقة و يوافق القيمة الصغرى للمنحنى dpH/dV_A . نبحت عن فاصلة القيمة الصغرى و التي هي نفسها فاصلة النقطة E . احداثيات نقطة التكافؤ هي :

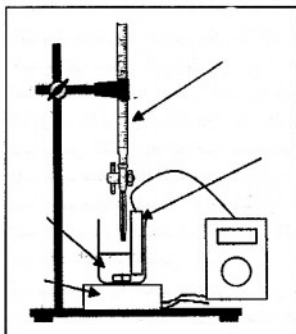
$$V_{AE} = 14 \text{ mL}, \quad \text{pH}_E = 6,0$$

-d استنتاج قيمة التركيز C_s للمحلول الممدد S : عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الأمونيوم و جزيئات NH_3 التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :



و منه : $n(\text{NH}_3) = n(\text{H}_3\text{O}^+) \Rightarrow C_a \cdot V_{AE} = C_s \cdot V_s$ و منه : $C_s = C_a \cdot V_{AE} / V_s = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

-e تحديد قيمة التركيز C_0 للمحلول S_0 : المحلول S_0 مركز بـ 100 مرة بالنسبة لـ S : $C_0 = C_s \cdot 100 = 1,1 \text{ mol/L}$. نجد نفس النتيجة مقارنة مع القيمة C_0 المعطاة في بداية التمرين .



4- تحديد الكاشف الملون الواجب إضافته للمحلول ، للقيام بعملية المعايرة اللونية للمعايرة السابقة :
مجال التحول اللوني للكاشف المناسب يجب أن يشمل قيم الـ pH = 6 عند التكافؤ : و هو أحمر المثل . قبل نقطة التكافؤ لون المحلول أصفر ، و بعد نقطة التكافؤ لون المحلول أحمر . نلاحظ عند التكافؤ ، في هذه الحالة اللون البرتقالي .

3- دراسة التوازن في المحلول الممدد S .

أ- العبارة الحرفية لثابت التوازن K الموافق لمعادلة التفاعل 2 : $K = ([HO^-]_{eq} \cdot [NH_4^+]_{eq}) / ([NH_3]_{eq})$
ب- التعبير عن K بدلالة K_e و K_{A2} : عبارة ثابت الحموضة K_{A2} هي : $K_{A2} = ([NH_3]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([NH_4^+]_{eq})$
نضرب K في K_{A2} فنحصل على : $K \cdot K_{A2} = ([HO^-] \cdot [H_3O^+]) = K_e$ و منه نحسب K :
 $K = K_e / K_{A2} = 10^{-pK_e} / 10^{-pK_{A2}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$
د- جدول التقدم الموافق للتحول المنمذج بالتفاعل الذي معادلته 2 :

معادلة التفاعل	$NH_3(aq) + H_2O = NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$		
كمية المادة في الحالة الابتدائية (mol)	$n_i = C_s \cdot U_s \text{ mol}$	.	0
كمية المادة في الحالة النهائية (mol)	$C_s \cdot U_s - x_{eq}$	.	x_{eq}

ع- تبيان أن : $K = x_{eq}^2 / (C_s \cdot U_s^2)$:

عند التوازن ، العلاقة بين $[HO^-]_{eq}$ و $[NH_4^+]_{eq}$: $[NH_4^+]_{eq} = n_{eq}(HO^-) = n_{eq}(NH_4^+) : [NH_4^+]_{eq} = [HO^-]_{eq}$
 $K = ([HO^-]_{eq} \cdot [NH_4^+]_{eq}) / ([NH_3]_{eq}) = [(x_{eq} / U_s) \cdot (x_{eq} / U_s)] / [C_s \cdot U_s - x_{eq} / U_s]$
 $= x_{eq}^2 / (C_s \cdot U_s - x_{eq} \cdot U_s)$
بفرض أن x_{eq} مهمل أمام $C_s \cdot U_s$ إذن : $C_s \cdot U_s - x_{eq} = C_s \cdot U_s$ و منه : $K = x_{eq}^2 / (C_s \cdot U_s^2)$
ف- استنتاج قيمة x_{eq} : $x_{eq}^2 = K \cdot C_s \cdot U_s^2 \Rightarrow x_{eq} = +4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (أخذنا الحل الموجب فقط) .
التحقق من الفرضية : $C_s \cdot U_s = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg x_{eq}$

4- الدراسة بطريقة قياس الناقلية .

أ- استنتاج القيمة المشتركة لتركيز الشوارد HO^- و NH_4^+ في المحلول S : حسب جدول تقدم التفاعل فإن :

$$[NH_4^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} = x_{eq} / U_s \quad \text{و منه} \quad NH_4^+(aq) = n(HO^-(aq)) = x_{eq}$$

و منه : $\sigma = (\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(HO^-)}) \cdot (x_{eq} / U_s)$ و منه :

$$[NH_4^+]_{eq} = [HO^-]_{eq} = (\sigma) / (\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(HO^-)}) = (8,52 \cdot 10^{-3}) / (199 + 73,4) \cdot 10^{-4} = 3,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

ب- تحديد إذن قيمة pH للمحلول S : $pH = -\log [H_3O^+]_{eq} = 10$ و منه :

$$pH = -\log [H_3O^+]_{eq} = 10$$

النتيجة تتوافق مع المعطيات التجريبية لأنه نلاحظ على المنحنى أن الـ pH محصور بين 10 و 11 عندما $V_0 = 0 \text{ mL}$.

التحضير = 5

المحفظات هي مركبات تمدد مدة حفظ المواد الغذائية و تحفظها من التغيرات الميكروبية . وجود هذه المحفظات في المواد الغذائية و المشروبات يكشف عليها تحت أرقام أوروبية : من E200 إلى E297 .

حمض البنزويك C_6H_5COOH و بنزوات الصوديوم C_6H_5COONa تستعمل في الصناعة الغذائية لخواصها ضد البكتيريا . و هي موجودة بشكل خاص في المشروبات Light . تعطي : خصائص حمض البنزويك :

— صلب أبيض ناعم . — ينحل منه 2,4 g في 1 L من المحلول عند $25^\circ C$.
التأثيرات حمض — أساس عند $25^\circ C$: $pK_{A1} (C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$ ، $pK_{A2} (H_2O/HO^-) = 14,0$ ،

أ- تفاعل حمض البنزويك مع الماء .

نضيف كتلة m_0 من حمض البنزويك في الماء المقطر من أجل الحصول على حجم $V_0 = 100 \text{ mL}$ من محلول مائي لحمض البنزويك S_0 تركيزه $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ و له $pH_0 = 3,1$.

أ- ما هي الكتلة m_0 الواجب استعمالها لتحضير المحلول S_0 ؟ هل المحلول مشبع ؟

ب- اكتب معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء .

ج- ارسم مخطط الصفة الغالبة للتأثيرات $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$. استنتج الفرد الغالب في المحلول S_0 .

د- أنشئ جدول التقدم الموافق لهذا التحول بدلالة C_0 ، V_0 و x_{eq} التقدم في حالة التوازن .

ع- حدد التقدم الأعظمي x_{max} .

ف- بين أن نسبة التقدم النهائي τ عابرتها : $\tau = [H_3O^+]_{eq} / C_0$ ثم احسبها . هل النتيجة توافق السؤال ع- ؟

غ- اعط عبارة كسر التفاعل في حالة التوازن $Q_{r,eq}$ بدلالة $[H_3O^+]_{eq}$ و C_0 . احسب $Q_{r,eq}$.

هـ- أعد حساب القيمة المعطاة pK_{A1} للتأثيرات $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$.

ب- تفاعل حمض البنزويك مع الصود .

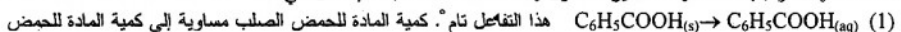
نضيف إلى المحلول S_0 قطرات من المحلول المركز لـ $Na^+(aq) + HO^-(aq)$ فيشير جهاز pH — متر إلى القيمة $pH = 6,2$

- أ- أذكر بدون حساب ، ما هو الفرد الغالب في الثنائية $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$ في هذا المحلول الناتج .
 ب- اكتب معادلة التفاعل بين حمض البنزويك و شوارد الهيدروكسيد . عند عبر عن ثابت التوازن K لهذا التفاعل ثم احسبه .

الحل 5

أ- تفاعل حمض البنزويك مع الماء .

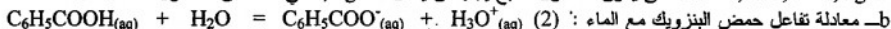
ح- الكتلة m_0 الواجب استعمالها لتحضير المحلول S_0 : المعادلة النمذجة للإحلال هي :



في المحلول . لدينا إذن : $m_0 = m_0/M \Rightarrow m_0 = n_0 \cdot M = C_0 \cdot V_0 \cdot M = 0,12 \text{ g}$

المحلول ليس مشبع : نحسب كتلة الحمض في 1 L من المحلول : 0,12 g مذابة في 0,1 L إذن في 1 L نجد :

$m = 0,12/0,1 = 1,2 \text{ g/L}$ حتى يكون المحلول مشبع يجب أن يذوب منه 2,4 g في 1 L من المحلول عند 25°C .



ب- معادلة تفاعل حمض البنزويك مع الماء : (2) يحدثان في أن واحد .

ج- رسم مخطط الصفة الغالبة للثنائية $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$:

استنتاج الفرد الغالب في المحلول S_0 : $pH = 3,1 < pK_{A1}$ وبالتالي الفرد الغالب في المحلول هو الحمض C_6H_5COOH

د- جدول التقدم الموافق لهذا التحول بدلالة C_0 ، V_0 ، x_{eq} والتقدم في حالة التوازن :

معادلة التفاعل	$C_6H_5COOH_{(aq)} + H_2O = C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_0 \cdot V_0 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_0 \cdot V_0 - x_{eq}$	.	x_{eq}	x_{eq}

ع- تحديد التقدم الأعظمي x_{max} : $x_{max} = C_0 \cdot V_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ، $C_0 \cdot V_0 - x_{max} = 0 \Rightarrow$

ف- تبين أن نسبة التقدم النهائي τ عابرتها : $\tau = [H_3O^+]_{eq} / C_0$

ح- حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ومنه : $[H_3O^+] = 10^{-3,1} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

د- استنتاج التقدم النهائي x_f لتفاعل حمض البنزويك C_6H_5COOH : قيمة التقدم $x_f = n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V_0 \text{ mol}$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{max} = ([H_3O^+]_f \cdot V_0) / (C_0 \cdot V_0) \Rightarrow \tau = [H_3O^+]_f / C_0 = 7,9 \%$

التفاعل الحادث جد محدود لأن τ جد صغير ومنه نستنتج أن حمض البنزويك قليل التفكك وبالتالي الفرد الغالب في المحلول هو الحمض C_6H_5COOH . النتيجة توافق السؤال جـ .

غ- عبارة كسر التفاعل في حالة التوازن بدلالة C_0 و $[H_3O^+]_{eq}$:

$$Q_{r,eq} = ([C_6H_5COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([C_6H_5COOH]_{eq})$$

عند التوازن لدينا : $n_{eq}(C_6H_5COOH) = C_0 \cdot V_0 - x_{eq} = C_0 \cdot V_0 - n_{eq}(H_3O^+)$

إذن : $[C_6H_5COOH]_{eq} = (C_0 \cdot V_0 - n_{eq}(H_3O^+)) / V_0$ أي : $[C_6H_5COOH]_{eq} = (C_0 - n_{eq}(H_3O^+) / V_0)$

ونحصل أخيرا على : $[C_6H_5COOH]_{eq} = C_0 - [H_3O^+]_{eq}$. ومن معادلة التفاعل لدينا :

$$[H_3O^+]_{(aq)} = [C_6H_5COO^-]_{(aq)}$$

ومنه : $Q_{r,eq} = ([H_3O^+]_{eq})^2 / (C_0 - [H_3O^+]_{eq}) = 10^{-2 \cdot pH} / (C_0 - 10^{-pH}) = 6,9 \cdot 10^{-5}$

ح- إعادة حساب القيمة المعطاة pK_{A1} للثنائية $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$:

$$Q_{r,eq} = K_{A1} \Rightarrow pK_{A1} = -\log K_{A1} = -\log Q_{r,eq} = -\log (6,9 \cdot 10^{-5}) = 4,2$$

ب- تفاعل حمض البنزويك مع الصود .

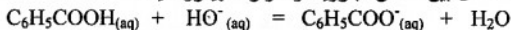
ج- الفرد الغالب في الثنائية $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$ في

هذا المحلول الناتج : من مخطط الصفة الغالبة يمكن أن نستنتج أن

الفرد الغالب في الثنائية $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$ هو شاردة

البنزوات $C_6H_5COO^-$.

ب- كتابة معادلة التفاعل بين حمض البنزويك و شوارد الهيدروكسيد :



ج- عبارة عن ثابت التوازن K لهذا التفاعل ثم احسبه : $K = ([C_6H_5COO^-]_{eq} / [HO^-]_{eq} \cdot [C_6H_5COOH]_{eq})$

من جهة أخرى تعتبر معادلة تفاعل الثنائية (H_2O/HO^-) :

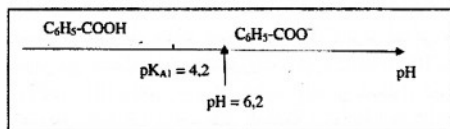


حيث $K_{A2} = [HO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}$. ومنه :

$$K = ([C_6H_5COO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq} / [HO^-]_{eq} \cdot [C_6H_5COOH]_{eq}) = K_{A1}/K_{A2}$$

$$K = K_{A1}/K_{A2} = 10^{-pK_{A1}}/10^{-pK_{A2}} = 10^{-14}/10^{-4,2} = 6,3 \cdot 10^9$$

ومنه :



التمرين 6

- أخضر البروموكريزول هو كاشف ملون حمض - أساس . له ثنائية حمض - أساس : $HInd/Ind^-$ ، له لونين مختلفين : الشكل الحمضي لونه أصفر بينما الشكل الأساسي لونه أزرق . هدف هذا التمرين هو تحديد قيمة ثابت الحموضة لهذا الكاشف بطريقة الـ pH مترية . لدينا محلول تجاري S لأخضر البروموكريزول . التركيز المولي للمذاب فيه : $c = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. بواسطة جهاز pH متر نفيس الـ pH لنحجم $V = 100,0 \text{ mL}$ من المحلول S فنجد : $pH = 4,2$.
- هـ اكتب معادلة تفاعل الحمض $HInd$ مع الماء .
- ب احسب قيمة التقدم النهائي x_f للتفاعل بين الحمض $HInd$ والماء ، يمكن الإستعانة بجدول وصف تطور الجملة الكيميائية
- ج احسب نسبة التقدم النهائي τ لهذا التفاعل . هل تحول الحمض $HInd$ مع الماء تام ؟
- د اكتب عبارة ثابت الحموضة K_A للكاشف بدلالة pH للمحلول والتركيز المولي c للمحلول S .
- ه احسب قيمة K_A . استنتج قيمة الـ pK_A لأخضر البروموكريزول .

الحل 6

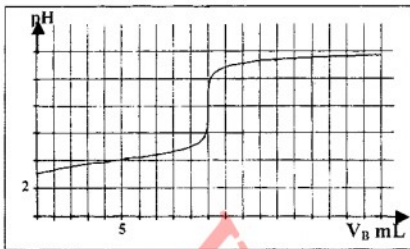
- هـ كتابة معادلة تفاعل الحمض $HInd$ مع الماء : $HInd(aq) + H_2O = Ind^-(aq) + H_3O^+(aq)$: حساب قيمة التقدم النهائي x_f للتفاعل بين الحمض $HInd$ والماء :
- ـ جدول تقدم التفاعل الموافق لتفاعل الحمض HIn مع الماء :

معادلة التفاعل	$HInd(aq)$	$+ H_2O$	$= Ind^-(aq) + H_3O^+(aq)$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c \cdot V \text{ mol}$	.	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$c \cdot V - x_{max}$	.	x_{max}

- ـ حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $c \cdot V - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = c \cdot V \text{ mol}$
- ـ حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم : $[H_3O^+] = 10^{pH}$ ومنه : $[H_3O^+] = 10^{-4,2} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- ـ استنتاج التقدم النهائي x_f للتفاعل : $x_f = n_{H_3O^+} = [H_3O^+]_f \cdot V = 6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
- ـ حساب نسبة التقدم النهائي τ لهذا التفاعل : $\tau = [H_3O^+]_f / c = 0,22$ لهذا التفاعل : $\tau < 1$ ومنه نستنتج أن الحمض HIn ضعيف .
- د كتابة عبارة ثابت الحموضة K_A للكاشف بدلالة pH للمحلول والتركيز المولي c للمحلول S :
- $K_A = ([Ind^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([HInd]_{eq})$
- ـ حساب قيمة K_A : ـ عند التوازن لدينا : $n_{eq}(HInd) = c \cdot V - x_{eq} = c \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)$
- إذن : $[HInd]_{eq} = (c \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)) / V$ أي : $[HInd]_{eq} = c - n_{eq}(H_3O^+) / V$
- ونحصل أخيرا على : $[HInd]_{eq} = c - [H_3O^+]_{eq}$. ومن معادلة التفاعل لدينا : $[H_3O^+]_{eq} = [Ind^-]_{eq}$
- ومنه : $K_A = ([H_3O^+]_{eq})^2 / (c - [H_3O^+]_{eq}) = 10^{-2 \cdot pH} / (c - 10^{-pH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$
- ـ استنتاج قيمة pK_A لأخضر البروموكريزول : $pK_A = -\log K_A = -\log(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,8$

التمرين 7

- حمض أسكوربيك Acide Ascorbique الذي يدعى فيتامين C هو مرجع طبيعي مضاد للتأكسد . نجده في العديد من الفواكه والخضار . النقص في هذا الفيتامين يشجع Le Scurbut . لقد تبين أن الفيتامين C يقي من بعض الأوجاع اليومية مثل الزكام كما يساعد على معالجة بعض أنواع السرطان . نحصل على حمض الأسكوربيك على شكل أقراص : Vitamine C 500 .
- أ دراسة التفاعل بين محلول حمض الأسكوربيك ومحلول هيدروكسيد الصوديوم .
- حمض الأسكوربيك صيغته الجزيئية $C_6H_8O_6$ نرمز لها في هذا التمرين بـ AH للتبسيط . في هذه الدراسة نتوقع تفاعل جد سريع بين محلول حمض الأسكوربيك تركيزه $C_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ومحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_B = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، الحجم الابتدائي للمحلول الحمضي هو $V_A = 20,0 \text{ mL}$ ونسجل الحجم لمحلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف . هـ اكتب المعادلة الممنجة لهذا التفاعل .
- ـ ندرس المزيج عند 25°C ، عندما نسكب $V_B = 5,0 \text{ mL}$ من المحلول الأساسي نحصل على :
- ب pH المزيج يساوي عندئذ 4,0 . استنتج تركيز شوارد الأوكسونيوم في هذا المزيج .
- ـ احسب تركيز شوارد الهيدروكسيد في هذا المزيج . استنتج كمية المادة $n_i(HO^-)$ لشوارد الهيدروكسيد الموجودة في الحالة النهائية في هذا المزيج . يعطى الجداء الشاردي للماء عند 25°C : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.
- د انشئ جدول وصف تطور التفاعل بين حمض الأسكوربيك وشوارد الهيدروكسيد . استنتج القيمة العددية للتقدم النهائي x_f
- ـ هل التحول تام ؟
- 2 المعايير اللونية لقرص من الفيتامين C .



نسحق قرص من الفيتامين C 500 . نذيب الغيرة الناتجة في قليل من الماء المقطر ثم ندخل المحلول الناتج في دورق معاير سعته 100,0 mL ثم نكمل ملء الدورق إلى خط العيار بالماء المقطر وبعد التحريك نحصل على محلول متجانس S . نأخذ حجم $V_A = 10,0 \text{ mL}$ من المحلول S نعايره بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_B = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ بوجود كاشف ملون مناسب . نحصل على التكافؤ عند إضافة حجم $V_{BE} = 14,4 \text{ mL}$ من هيدروكسيد الصوديوم .

ما هو الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة بالطريقة اللونية ، يمكن الاستعانة بالمنحنى $\text{pH} = f(V_B)$ المرفق . هذا المنحنى حصلنا عليه ببرنامج محاكاة ليس له علاقة بالكميات المعايرة في هذا التمرين ، تعطى :

اللون الأساسي	مجال التحول	اللون الحمضي	الكاشف الملون
أزرق - بنفسجي	6,0 - 7,6	أصفر	أزرق البروموثينول
أصفر	3,1 - 4,4	أحمر	الهلاتين
أحمر	7,2 - 8,8	أصفر	أحمر الكريزول

b- عرف لتكافؤ .

c- احسب كمية المادة لحمض الأسكوربيك الموجودة في 10,0 mL من المحلول المعاير مستعملا المعطيات السابقة .

d- استنتج الكتلة m بـ mg لحمض الأسكوربيك المحتواة في القرص . برر الترميز للصانع : Vitamine C 500 .

الحل - 7

1- دراسة التفاعل بين محلول حمض الأسكوربيك و محلول هيدروكسيد الصوديوم .

a- كتابة المعادلة الممنجة لهذا التفاعل : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})} = \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$

b- استنتاج تركيز شوارد الأكسونيوم في هذا المزيج : $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

c- حساب تركيز شوارد الهيدروكسيد في هذا المزيج : $[\text{HO}^{-}] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$

استنتج كمية المادة $n_i(\text{HO}^{-})$ لشوارد الهيدروكسيد الموجودة في الحالة النهائية في هذا المزيج :

$$n_i(\text{HO}^{-}) = [\text{HO}^{-}]_f \cdot V = [\text{HO}^{-}]_f \cdot (V_A + V_B) = 1,0 \cdot 10^{-10} \cdot (25,0 \cdot 10^{-3}) = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

d- جدول وصف تطور التفاعل بين حمض الأسكوربيك و شوارد الهيدروكسيد

$$n_i(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) = C_B \cdot V_B = 2,0 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}]_f = K_e / 10^{-\text{pH}} = 10^{-14} / 10^{-4} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 4 \quad \text{إذن} \quad n_f(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) = [\text{HO}^{-}]_f \cdot (V_B + V_A) = 1,0 \cdot 10^{-10} \cdot (25,0 \cdot 10^{-3}) = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

و منه : $n_f(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) = [\text{HO}^{-}]_f \cdot (V_B + V_A) = 1,0 \cdot 10^{-10} \cdot (25,0 \cdot 10^{-3}) = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$

كمية المادة النهائية لـ $n_f(\text{OH}^{-})$ مهملة أمام كمية المادة الابتدائية و منه : $x_f = C_B \cdot V_B - n_f(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) = C_B \cdot V_B$

$$x_f = 1,0 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-12} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_f(\text{AH}_{(\text{aq})}) = C_A \cdot V_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad : n(\text{AH})$$

معادلة التفاعل	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$	=	$\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$	+	H_2O
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$C_A \cdot V_A = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$		$C_B \cdot V_B = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$		0		0
كمية المادة عند $\text{pH} = 4$	$2,0 \cdot 10^{-4} - x_f = 1,0 \cdot 10^{-4}$		$2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$		$1,0 \cdot 10^{-4}$		.

- استنتاج القيمة العددية للتقدم النهائي x_f : و منه : $x_f = C_B \cdot V_B - n_f(\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}) = C_B \cdot V_B$

$$x_f = 1,0 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-12} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

e- هل التحول تام : التقدم الأعظمي : نعم أن (OH^{-}) هو المتفاعل المحد لأن المحلول لا زال حمضي $\text{pH} < 7$ و منه :

$$C_B \cdot V_B - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C_B \cdot V_B = x_f = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 1$ إذن التحول تام .

2- المعايرة اللونية لقرص من الفيتامين C .

a- الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة بالطريقة اللونية : حسب المنحنى $\text{pH} = f(V_B)$ المرفق و باستعمال طريقة المماسات

إلى pH عند التكافؤ هو 8 . و منه نختار الكاشف الذي محال تحولته اللونية يشمل $\text{pH} = 8$. و هو أحمر الكريزول .

b- تعريف التكافؤ : قبل التكافؤ المتفاعل المحد هو المحلول المعاير و هو الصود . عند التكافؤ ، المتفاعلات تحقق المعاملات الستوكيومترية . بعد التكافؤ ، يصبح المتفاعل المحد هو المحلول المعاير و هو الحمض .

عند نقطة التكافؤ تكون المتفاعلات بالنسب الستوكيومترية أو يحدث عندها تغيير المتفاعل المحد .

جـ حساب كمية المادة لحمض الأسكوريك الموجودة في 10,0 mL من المحلول المعايير مستعملا المعطيات السابقة :
 عند التكافؤ : $n_A = n_B = C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE} = 2,00 \cdot 10^{-2} \cdot 14,4 \cdot 10^{-3} = 2,88 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 د استنتاج الكتلة m بـ mg لحمض الأسكوريك المحتواة في القرص : كمية المادة للمحلول في القرص هي نفسها الموجودة في 100 mL من المحلول الحمضي أي : $n_C = 10 n_A$ ومنه : $m = n_C \cdot M_A = 2,88 \cdot 10^{-3} \cdot 176 = 507 \text{ mg}$
 هـ شرح الترميز للمصانع : Vitamine C 500 : Vitamine C 500 يشير إلى أن القرص يحتوي على 500 mg من حمض الأسكوريك . إذن النتائج التي حصلنا عليها تجريبيا توافق المعلومات المرفقة مع بطاقة المنتج .

التمرين - 8

- الأمونياك NH_3 هو غاز ، عندما يذاب في الماء يعطي محلول أساسي للأمونياك .
 محاليل الأمونياك تباع في الأسواق التجارية . هذه المحاليل بعد تمديدتها تستعمل كمواد منظفة ، مزيل للبقع . نقترح دراسة بعض خواص الأمونياك ثم تحديد تركيزه في أحد هذه المنتجات . تعطى : عند 25°C :
 $K_{A1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 6,3 \cdot 10^{-10}$ ، $pK_{A3}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$ ، $K_{A2}(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 1 \cdot 10^{-14}$
 1- الأمونياك هو أساس في المحلول المائي . هـ اعط تعريف الأساس حسب برونستد .
 ب اكتب معادلة تفاعل الأمونياك مع الماء . جـ عبر عن ثابت التوازن لهذا التفاعل ثم احسب قيمته .
 2- نذيب في $V = 250 \text{ mL}$ من الماء كمية المادة $n = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ من الأمونياك نحصل على محلول S له $\text{pH} = 10,6$
 هـ احسب التركيز c للمحلول S . بـ احسب تركيز شوارد H_3O^+ للمحلول . جـ استنتاج تركيز شوارد HO^- للمحلول .
 د بين أن نسبة التقدم النهائي τ يمكن كتابته على الشكل : $\tau = [\text{HO}^-]_f / c$ ثم احسبه . هـ ماذا يمكن القول عن التحول ؟
 3- تحديد تركيز الأمونياك في المحلول التجاري
 هـ من أجل تحديد التركيز c_0 للمحلول التجاري نحقق المعايرة حمض - أساس للمحلول التجاري و لكون هذا الأخير جد هزئز نحضر منه محلول آخر إبن S_1 بطريقة التمديد تركيزه c_1 ألف مرة ممدد بالنسبة لـ S .
 اختر مكونات إحدى الأعمدة التالية المستعملة لتحقيق عملية التمديد .

1	2	3	4
ماسة معايرة 1 mL	ماسة مدرجة 10 mL	ماسة معايرة 1 mL	ماسة معايرة 10 mL
بيشر 100 mL	دورق معاير 1L	دورق معاير 1L	دورق معاير 1L
بيشر 50 mL	بيشر 50 mL	بيشر 50 mL	بيشر 50 mL

4- المعايرة حمض - أساس للمحلول الممدد

نحقق المعايرة إلى pH مترية لحجم $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ من المحلول الممدد S_1 بواسطة محلول حمض الكلور

هـ كتابة معادلة تفاعل الأمونياك مع الماء : $\text{C}_A = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
 جـ تعطى معادلة تفاعل المعايرة هي :
 $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} = \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$. للحصول على التكافؤ كان حجم الحمض المسكوب :
 $V_{AE} = 14,3 \text{ mL}$ نسجل عند التكافؤ : $\text{pH} = 5,7$.

هـ عرف تكافؤ المعايرة . بـ اكتب عبارة التكافؤ بين c_1 ، C_A ، V_1 ، V_{AE} حيث V_{AE} هو حجم المحلول الحمضي المسكوب عند التكافؤ . جـ استنتاج c_0 ثم c_0 . د اختر الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة بالطريقة اللونية .

اللون الأساسي	مجال التحول	اللون الحمضي	الكاشف الملون
أزرق - بنفسجي	6,0 - 7,6	أصفر	أزرق البروموثيمول
أصفر	3,1 - 4,4	أحمر	أحمر المثيل
أحمر	5,2 - 6,8	أصفر	أحمر الكلورفينول

الحل - 8

1- الأمونياك هو أساس في المحلول المائي

هـ تعريف الأساس حسب برونستد : كل فرد كيميائي يلتقط بروتون أو أكثر خلال تفاعله مع الماء .

ب كتابة معادلة تفاعل الأمونياك مع الماء : $\text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$

جـ التعبير عن ثابت التوازن لهذا التفاعل ثم حساب قيمته : $K = ([\text{HO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}) / ([\text{NH}_3]_{\text{eq}})$

هـ التعبير عن K بدلالة K_{A1} و K_e : عبارة ثابت الحموضة K_{A1} هي : $K_{A1} = ([\text{NH}_3]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / ([\text{NH}_4^+]_{\text{eq}})$
 نضرب K في K_{A1} فنحصل على : $K \cdot K_{A1} = ([\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]) = K_{A2}$ ومنه نحسب K :

$$K = K_{A2} / K_{A1} = 10^{-pK_{A2}} / 10^{-pK_{A1}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

2- هـ حساب التركيز c للمحلول S : $c = n/V = (2,5 \cdot 10^{-3}) / 0,250 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

بـ حساب تركيز شوارد H_3O^+ للمحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10,6} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$

جـ استنتاج تركيز شوارد HO^- للمحلول : $[\text{HO}^-] = K_{A2} / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

لد تبيان أن نسبة التقدم النهائي τ يمكن كتابته على الشكل : $\tau = [\text{HO}^-]_f / c$ ثم حسابه :
— جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$+$	H_2O	$=$	$\text{HO}^-(\text{aq})$	$+$	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c \cdot V \text{ mol}$	.	.	.	0	.	0
كمية المادة في حالة التفاعل تام	$c \cdot V - x_{\text{max}}$	.	.	.	x_{max}	.	x_{max}
كمية المادة في الحالة النهائية	$c \cdot V - x_{\text{eq}}$	.	.	.	x_{eq}	.	x_{eq}

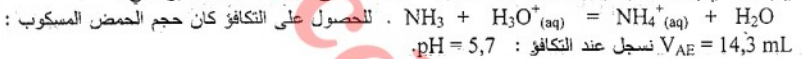
NH_4^+ هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الهيدروكسيد للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل .
حساب تركيز شوارد الهيدروكسيد لهذا المحلول : في الحالة النهائية : $n_f(\text{HO}^-(\text{aq})) = [\text{HO}^-]_f \cdot V = x_{\text{eq}}$
— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التحول : $c \cdot V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = c \cdot V \text{ mol}$
و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = ([\text{HO}^-] \cdot V) / (c \cdot V) \Rightarrow \tau = [\text{HO}^-]_f / c = 0,04$
— ما يمكن قوله عن التحول : نسبة التقدم النهائي : $\tau < 1$ إذن التحول محدود حيث التواتج تتفاعل لتشكل المتفاعلات .

3- تحديد تركيز الأمونياك في المحلول التجاري

a- شرح الطريقة و الزجاجات اللازمة لتحضير حجم $V_1 = 1 \text{ L}$ من المحلول S_1 انطلاقاً من المحلول S_0 : نأخذ حجم V_0 من المحلول (S_0) بواسطة ماصة ثم نرفعها في دورق سعته 1000 mL ثم نكمل ملاً الدورق بالماء ثم نقوم بالرج بعد أن نسد الدورق بإحكام . قيمة الحجم V_0 : $c_1 = c_0 / 1000$
عند التمديد كمية المادة للحمض لا تتغير : $c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot (V_1) \Rightarrow V_0 = (c_0 / 1000 \cdot V_1) / c_0 = V_1 / 1000$
الحجم المأخوذ من المحلول الأم يكون أصغر — 1000 مرة حجم المحلول المراد تحضيره و منه يجب أن تكون الزجاجات المستعملة معايرة و بالتالي مكونات العمود 3 هي المناسبة لهذه العملية .

4- المعايرة حمض — أساس للمحلول الممدد

نتحقق المعايرة إلى pH مترية لنجم $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ من المحلول الممدد S_1 بواسطة محلول حمض الكلور
 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ تركيزه $C_A = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. تعطى معادلة تفاعل المعايرة هي :

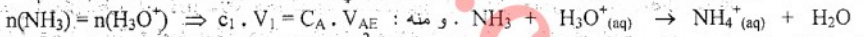


$$V_{AE} = 14,3 \text{ mL} \text{ نسلج عند التكافؤ : } \text{pH} = 5,7$$

a- تعريف تكافؤ المعايرة : قبل التكافؤ المتفاعل المحد هو المحلول المعيار و هو الحمض . عند التكافؤ ، المتفاعلات تحقق المعاملات الستوكيومترية . بعد التكافؤ ، يصبح المتفاعل المحد هو المحلول المعيار و هو الأساس .
عند نقطة التكافؤ تكون المتفاعلات بالنسب الستوكيومترية أو يحدث عندها تغيير المتفاعل المحد .

b- كتابة عبارة التكافؤ بين V_1 ، C_A ، V_{AE} ، C_1 حيث V_{AE} هو حجم المحلول الحمضي المسكوب عند التكافؤ :

عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الأكسونيوم و جزيئات NH_3 التي تتأملت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :



c- استنتج ثم c_1 : $c_1 \cdot V_1 = C_A \cdot V_{AE}$ و منه : $c_1 \cdot V_1 = C_A \cdot V_{AE}$ و منه : $c_1 = C_A \cdot V_{AE} / V_1 = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$c_0 = 1000 \cdot c_1 = 10,7 \text{ mol/L}$$

و منه :
لد اختيار الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة بالطريقة اللونية :

الد pH عند التكافؤ هو 5,7 . و منه نختار الكاشف الذي مجال تحوله اللوني يشمل $\text{pH} = 5,7$. و هو أحمر الكلورفينول .

9- التمرين

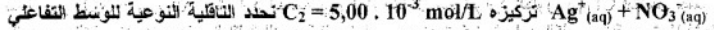
نفرض في هذا التمرين تحديد كتلة شوارد الكلور و حمض اللاكتيك الموجود في الحليب .

1- المعايرة بطريقة قياس الناقلية

— نأخذ حجم $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ من الحليب (محلول S_0) و نسكبه في دورق معاير سعته $V_S = 100,0 \text{ mL}$ ثم نكمل ملئ الدورق بالماء المقطر إلى خط العيار . بعد التحريك نحصل على محلول متجانس S تركيزه C_S . ما هي العلاقة الموجودة بين التركيز C_0 للمحلول S_0 و التركيز C_S للمحلول S ؟

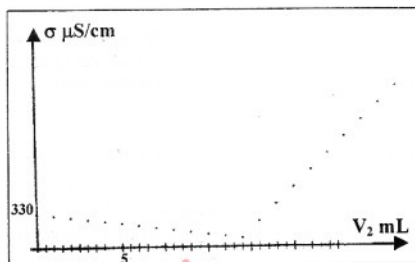
— نسكب حجم $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ من المحلول S في بيبتر ثم نضيف فيه 250 mL من الماء المقطر . أعط البروتوكول المتبع لأخذ 10,0 mL من المحلول S .

— بعدها نغمس في البيبتر كلية قياس الناقلية : في البداية و بعد كل إضافة mL — mL للمحلول العائلي من نترات الفضة



المعايرة بطريقة قياس الناقلية تسمح بالحصول على تطور الناقلية النوعية σ للوسط التفاعلي بدلالة الحجم V_2 لمحلول نترات الفضة المسكوب (الشكل مرفق) . التحول الكيميائي الحادث سريع :





ملاحظة : كلور الفضة $AgCl_{(s)}$ جسم صلب أبيض غير منحل في الماء يسود عند تعرضه للضوء .

د- ما هو مصدر الناقلية النوعية الابتدائية للمحلول ؟

هـ- باستخدام قيم الناقلية النوعية المولية الشاردية التالية فسر تغير قيمة الناقلية النوعية σ للوسط التفاعلي خلال المعايرة .

تعطى: عند $25^\circ C$: $\lambda (Ag^+) = 6,2 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$

$\lambda (Cl^-) = 7,6 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$

$\lambda (NO_3^-) = 7,14 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$

ج- ماذا يحدث عند نقطة متميزة تظهر على منحنى $\sigma = f(V_2)$ ؟

د- باستعمال المنحنى ، حدد الحجم V_{2E} لمحلول نترات الفضة المسكوب عند التكافؤ .

هـ- ما هي العلاقة بين كمية المادة لشوارد الفضة وكمية المادة لشوارد الكلور عند التكافؤ ؟

ف- استنتج التركيز المولي C_S لشوارد الكلور الموجودة ابتدائيا في المحلول S . نفس السؤال بالنسبة لـ C_0 في الحليب .

ج- كتلة شوارد الكلور الموجودة في 1 L من الحليب محصورة بين 1,0 g و 2,0 g . احسب كتلة شوارد الكلور الموجودة في 1L من الحليب المدروس . ماذا تستخلص ؟

2- معايرة حمض اللاكتيك

الحليب الجديد frais لا يحتوي على حمض اللاكتيك . بعد مرور الزمن ، اللاكتوز الموجود في الحليب يتحول إلى حمض اللاكتيك الذي نرسم له بـ AH للتبسيط . نعاير حمض اللاكتيك (نعتبر أنه الحمض الوحيد الموجود في الحليب المدروس) بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + HO^-)$ تركيزه $C_B = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. نأخذ حجم $V_A = 20,0 \text{ mL}$ من الحليب ونضعه في بيشر ثم نتابع تطور pH بدلالة الحجم V_B للصود المضاف .

هـ- اكتب معادلة التفاعل الحادث خلال المزج . ما هي الميزات التي يجب أن يمتلكها هذا التفاعل حتى نعتبره معايرة ؟

ب- عبر عن ثابت التفاعل K ثم احسبه . ماذا تستخلص ؟

تعطى : الجداء الشاردي للماء : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ، pK_a للثنائيات أساس/حمض التالية :

$pK_{A1} (H_2O/HO^-) = 14$ ، $pK_{A2} (H_3O^+/H_2O) = 0$ ، $pK_{A3} (AH/A^-) = 3,9$

نحصل على القيم المعطاة في الجدول التالي :

$V_B \text{ (mL)}$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	11	11,5	12	12,5	13	14	16
pH	2,9	3,2	3,6	3,9	4,2	4,6	4,9	6,3	8,0	10,7	11,0	11,3	11,5

ج- باستعمال مخطط الصفة الغالبية ، حدد ما هو الفرد الكيميائي الغالب في الثنائية AH/A^- في بداية المعايرة .

د- ما هو حجم الصود المسكوب الموافق لتساوي كميات المادة لـ AH و A^- ؟

هـ- المنحنى الممثل لتطور الـ pH بدلالة حجم الصود المضاف يبين أن التكافؤ حمض - أساس نصل إليه عند

$V_B = 12,0 \text{ mL}$. استنتج كمية المادة لحمض اللاكتيك الموجودة في الحجم V_A من الحليب .

ف- نعتبر حليب جديد frais تركيزه بـ حمض اللاكتيك أقل من 1,8 g/L . ما هي كتلة حمض اللاكتيك الموجودة في 1 L من

الحليب . ماذا تستخلص ؟ تعطى : الكتلة المولية لحمض اللاكتيك : $M_A = 90 \text{ g/mol}$.

الحل - 2

1- المعايرة بطريقة قياس الناقلية

— العلاقة الموجودة بين التركيز C_0 للمحلول S_0 والتركيز C_S للمحلول S : أخذنا حجم $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ من المحلول (S_0) بواسطة ماصة ثم نفرغها في دورق سعته 100 mL ثم نكمل ملاء الدورق بالماء ثم نقوم بالرج بعد أن نسد الدورق بإحكام .

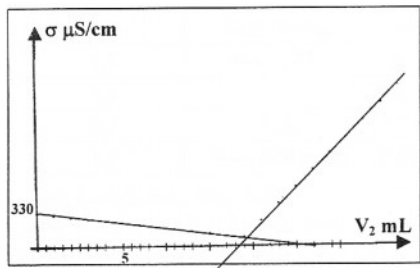
عند التمدد كمية المادة للحمض لا تتغير : $C_S = (C_0 \cdot V_0 / 100) = (C_0 \cdot 20 / 100) = C_0 / 5$: $C_S \cdot V_0 = C_0 \cdot (100) \Rightarrow C_S = (C_0 \cdot V_0 / 100)$. المحلول الإبن أقل تركيز من المحلول الأم بـ 5 مرات .

— البروتوكول المتبع لأخذ 10,0 mL من المحلول S : نأخذ قارورة المحلول S_0 ونفرغ كمية منه في بيشر . بواسطة ماصة معايرة 10,0 mL نملأها من البيشر ونفرغها في بيشر آخر نظيف وجاف .

هـ- مصدر الناقلية النوعية الابتدائية للمحلول الشوارد التالية : $Cl^- (aq)$ والشوارد الموجبة التي لا تتفاعل خلال المعايرة .

ب- تفسير تغير قيمة الناقلية النوعية σ للوسط التفاعلي خلال المعايرة باستخدام قيم الناقلية النوعية المولية الشاردية :

عند إضافة محلول نترات الفضة $Ag^+ (aq) + NO_3^- (aq)$ ، شوارد الفضة $Ag^+ (aq)$ تتفاعل مع شوارد الكلور $Cl^- (aq)$ فيتشكل جسم صلب $AgCl_{(s)}$ لا يذوب في الماء وبالتالي لا يؤثر على الناقلية النوعية للمحلول . ومنه تركيز شوارد الكلور يتناقص شيئا فشيئا وتركيز شوارد النترات يزداد شيئا فشيئا . كأننا نعوض شوارد الكلور بشوارد النترات . بما أن $\lambda (NO_3^-) < \lambda (Cl^-)$ إذن الناقلية النوعية للمحلول تنقص قليلا . عندما تستهلك كل شوارد الكلور ، شوارد $Ag^+ (aq) + NO_3^- (aq)$ لا تتفاعل وبالتالي يزداد تركيزها ومنه الناقلية النوعية للمحلول سوف تزداد .



- جـ الناقلة النوعية للمحلول تنقص ثم تزداد وبالتالي تمر على نقطة تكون فيها أصغر قيمة وهي النقطة المتميزة و هي نقطة التكافؤ حيث عندها تسهلك كل شوارد الكلور .
- دـ تحديد الحجم V_{2E} لمحلول نترات الفضة المسكوب عند التكافؤ ، باستعمال المنحنى :
- هـ العلاقة بين كمية المادة لشوارد الفضة و كمية المادة لشوارد الكلور عند التكافؤ : عند نقطة التكافؤ تسهلك كل شوارد الكلور بتفاعلها مع شوارد الفضة و تحقق عنها المتفاعلات النسب الستوكيومترية :
- وـ $n(\text{Ag}^+_{\text{(aq)}})$ تسكب $n(\text{Cl}^-_{\text{(aq)}})$ الابتدائي
- زـ استنتاج التركيز المولي C_S لشوارد الكلور الموجودة ابتدائيا في المحلول S : عند نقطة التكافؤ :

$$n(\text{Cl}^-_{\text{(aq)}}) = n(\text{Ag}^+_{\text{(aq)}}) \Rightarrow C_S \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2E} \Rightarrow C_S = (C_2 \cdot V_{2E}) / V_1$$

$$C_S = (C_2 \cdot V_{2E}) / V_1 = (5,00 \cdot 10^{-3} \cdot 12,0) / (10,0) = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$C_0 = C_S \cdot 5 = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} : \text{ بالنسبة لـ } C_0 \text{ في الحليب : المحلول الإين أقل تركيز من المحلول الأم بـ 5 مرات}$$

$$m = n \cdot M = C_0 \cdot 1 \cdot M = 1,07 \text{ g/L} : \text{ حساب كتلة شوارد الكلور الموجودة في الحليب المدروس}$$

2- معايرة حمض اللاكتيك

أـ كتابة معادلة التفاعل الحادث خلال المزج : $\text{AH}_{\text{(aq)}} + \text{HO}^-_{\text{(aq)}} = \text{A}^-_{\text{(aq)}} + \text{H}_2\text{O}$: الميزات التي يجب أن يمتلكها هذا التفاعل حتى نعتبره معايرة : يجب أن يكون سريعا و تاما .

بـ التعبير عن ثابت التفاعل K ثم حسابه قيمته : $K = ([\text{A}^-]_{\text{eq}} / ([\text{HO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{AH}]_{\text{eq}}))$

جـ التعبير عن K بدلالة K_{A1} و K_{A3} : عبارة ثابت الحموضة K_{A3} هي : $K_{A3} = ([\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / ([\text{AH}]_{\text{eq}})$: نضرب K في K_{A1} فنحصل على : $K_{A1} = ([\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / ([\text{AH}]_{\text{eq}}) = K_{A3}$ و منه نحسب K :

$$K = K_{A3} / K_{A1} = 10^{-\text{p}K_{A1}} / 10^{-\text{p}K_{A3}} = 1,3 \cdot 10^{10}$$

دـ في حالة التوازن ، $[\text{AH}]_{\text{eq}}$ صغيرة جدا ، هذا التركيز موجود في المقام K كبير جدا . نستخلص أن التفاعل تام .

هـ الفرد الكيمائي الغالب في الثنائية AH/A^- في بداية المعايرة : في البداية $\text{pH} = 2,9$ و منه pH هو الفرد الغالب .

وـ حجم الصود المسكوب الموافق لتساوي كميات المادة لـ AH و A^- لدينا : $\text{pH} = \text{p}K_{A3} + \log [\text{A}^-] / [\text{AH}]$: عند $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ يصبح $[\text{A}^-] / [\text{AH}] = 1$ و منه $\text{pH} = \text{p}K_{A3} = 3,9$ و منه : $V_B = 6,0 \text{ mL}$.

زـ استنتاج كمية المادة لحمض اللاكتيك الموجودة في الحجم V_A من الحليب :

حـ نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الهيدروكسيد و جزيئات AH التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :



$$n(\text{AH}) = n(\text{HO}^-) \Rightarrow n(\text{AH}) = C_B \cdot V_{BE} = 5,00 \cdot 10^{-2} \cdot 12,0 \cdot 10^{-3} = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

و هي كمية المادة للحمض في $V_A = 20,0 \text{ mL}$ من الحليب .

زـ كتلة حمض اللاكتيك الموجودة في 1 L من الحليب : كمية المادة للحمض في $V_A = 20,0 \text{ mL}$ من الحليب هي

$$n(\text{AH}) = (6,00 \cdot 10^{-4} \cdot 1000) / (20) = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} : \text{ من الحليب نجد :}$$

$$m = n \cdot M = 3,00 \cdot 10^{-2} \cdot 90 = 2,7 \text{ g/L} > 1,8 \text{ g/L} : \text{ من الحليب هي :}$$

و منه الحليب ليس جديد frais أو بلغة سكان بجاية : ذكيك . أو بلغة سكان سطيف : رايب .

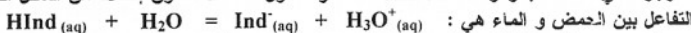
التمرين 10

1- التعرف على كاشف ملون

لدينا قارورة لكاشف ملون على بطاقتها معلومة واحدة و هي التركيز المولي : $C_0 = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. نقيس pH

للكاشف فنجد : 4,18 ، فنستنتج منه التركيز المولي : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. نرمز للثنائية حمض - أساس

الموجودة في الكاشف بالرمز HInd/Ind^- . حضر محلول الكاشف الملون انطلاقا من الشكل الحمضي : HInd . معادلة



هـ نعتبر حجم $V = 100,0 \text{ mL}$ من محلول الكاشف ، حدد نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض HInd مع الماء . هل التحول تام ؟ برر إجابتك .

وـ اعط العبارة الحرفية لثابت الحموضة K_A لتفاعل حمض HInd مع الماء .

جـ التراكيز عند التوازن ، تسمح بحساب ثابت الحموضة للتفاعل : $K_A = 1,9 \cdot 10^{-5}$

احسب $\text{p}K_A$ للثنائية HInd/Ind^- ثم تعرف على الكاشف الملون .

تعطى :

pK _A	اللون الأساسي	مجال التحول اللوني	الشكل الحمضي	الكاشف
3,7	أصفر برتقالي	3,1 - 4,4	أحمر	الهياتانتين
4,7	أزرق	3,8 - 5,4	أصفر	أخضر بروموكريزول
7,0	أزرق	6,0 - 7,6	أصفر	أزرق البريوموتيمول
9,4	فوشيا (Fuschia)	8,2 - 10,0	شفاف	فينول فتالين

2- معايرة محلول حمض الكلور المركز

في مخبر الثانوية ، لدينا قارورة لمحلول حمض الكلور المركز على بطاقتها المعلومة التالية : 33 % كتليا من حمض الكلور . نرسم لهذا المحلول بـ S₀ ونريد تحديد تركيزه C₀ .

— الخطوة الأولى

نمدد ألف مرة المحلول S₀ فنحصل على المحلول S₁ تركيزه C₁

— الخطوة الثانية

نأخذ حجم V₁ = 100,0 mL من المحلول S₁ ونعايره بطريقة

قياس الناقلية بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه

C_B = 1,00 . 10⁻¹ mol/L . التمثيل البياني لناقلية المحلول

بدلالة الحجم V للصود المسكوب يعطي في الشكل المرفق .

a- اكتب معادلة تفاعل حمض — أساس الحادث .

b- حدد بيانيا ، الحجم المسكوب V_E عند التكافؤ .

c- اكتب العلاقة بين C₁ ، C_B ، V_E و V₁ عند التكافؤ ثم احسب التركيز المولي C₁ للمحلول حمض الكلور الممدد S₁ .

d- استنتج التركيز المولي C₀ للمحلول حمض الكلور المركز S₀ .

e- احسب الكتلة m₀ لحمض الكلور HCl المذاب في 1 L من المحلول . المحلول S₀ كتلته الحجمية : ρ₀ = 1160 g/L

النسبة المئوية الكتلية للمحلول S₀ تمثل كتلة الحمض المذابة في 100 g من المحلول .

f- ما هي الكتلة m لـ 1 L من المحلول S₀ ؟

g- احسب النسبة المئوية الكتلية للمحلول S₀ . قارنها مع

القيمة المعطاة على بطاقة القارورة .

برنامج محاكاة للمعايرة pH مترية للمحلول S₁ يعطي المنحنى

الموضح في الشكل المرفق .

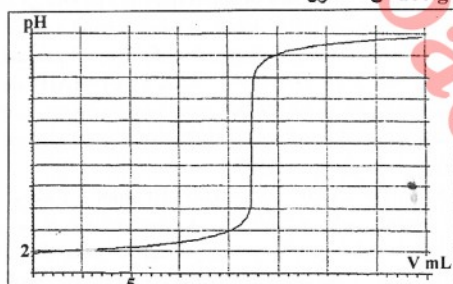
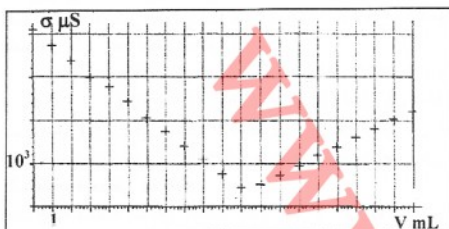
— على هذا المنحنى حدد منطقة التحول اللوني للكاشف المعرف

في السؤال 1-c — .

باستخدام هذا الكاشف لمعايرة المحلول S₁ اوصف تغير اللون

الملاحظ .

— هل يوجد كاشف ملون أفضل لتحديد نقطة التكافؤ ؟



الحل - 10

1- التعرف على كاشف ملون

لدينا قارورة لكاشف ملون على بطاقتها معلومة واحدة و هي التركيز المولي : C₀ = 2,90 . 10⁻⁴ mol/L . نقيس pH للكاشف

فنجذ : 4,18 . فنستنتج منه التركيز المولي : [H₃O⁺] = 6,6 . 10⁻⁵ mol/L . نرسم للشاتية حمض — أساس الموجودة في

الكاشف بالرمز HInd/Ind⁻ . محلول الكاشف الملون حمض انطلاقا من الشكل الحمضي : HInd . معادلة التفاعل بين الحمض

و الماء هي : HInd(aq) + H₂O = Ind⁻(aq) + H₃O⁺(aq)

a- تحديد نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض HInd مع الماء :

في الحالة الابتدائية ، كمية المادة لحمض HInd هي : n_{HInd} = 2,9 . 10⁻⁵ mol = 2,90 . 10⁻⁴ . 0,1

التقدم النهائي x_f يوافق كمية المادة لشوارد الألكسونيوم التي تنتج :

x_f = n_{H3O+} = 6,6 . 10⁻⁶ mol و منه قيمة التقدم x_f هي : n_{H3O+} = [H₃O⁺] . V = 6,6 . 10⁻⁵ . 0,1 = 6,6 . 10⁻⁶ mol

— التقدم الأعظمي x_{max} يوافق x_i = x_{max} = 2,9 . 10⁻⁵ mol ⇒ x_i - x_{max} = 0

— حساب نسبة التقدم للتفاعل : τ = x_f / x_{max} = (6,6 . 10⁻⁶) / (2,9 . 10⁻⁵) = 0,23

b- العبارة الحرفية لثابت الحموضة K_A لتفاعل حمض HInd مع الماء : K_A = ([Ind⁻]_{eq} . [H₃O⁺]_{eq}) / ([HInd]_{eq})

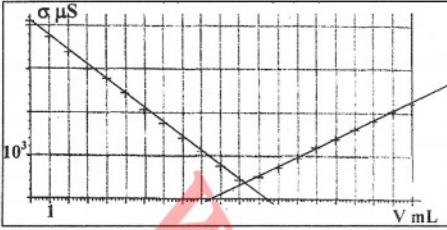
c- حساب pK_A للثنائية HInd/Ind⁻ : pK_A = - log K_A = - log (1,9 . 10⁻⁵) = 4,7

الكاشف الملون هو : أخضر البريوموكريزول .

2- معايرة محلول حمض الكلور المركز

a- كتابة معادلة تفاعل حمض - أساس الحادث : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}$

b- تحديد بيانات ، الحجم المسكوب V_E عند التكافؤ ، نقطة التكافؤ ، بطريقة قياس الناقلية هي نقطة تقاطع المستقيمين النازل و الصاعد : $V_{AE} = 11,2 \text{ mL}$



c- كتابة العلاقة بين V_E و V_I عند التكافؤ :
عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الهيدروكسيد و شوارد H_3O^+ التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HO}^-) \Rightarrow C_1 \cdot V_1 = C_B \cdot V_E$$

و منه : $C_1 = C_B \cdot V_E / V_1 = (0,1 \cdot 11,2) / 100$
 $C_1 = 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

d- استنتاج التركيز المولي C_0 للمحلول حمض الكلور المركز
 S_0 : التركيز المولي للمحلول التجاري المركز بـ 1000 مرة :

$$C_0 = C_1 \cdot 1000 = 11,2 \text{ mol/L}$$

e- حساب الكتلة m_0 لحمض الكلور HCl المذاب في 1 L من المحلول S_0 : $m_0 = C_0 \cdot 1 \cdot M = 11,2 \cdot 36,5 = 409 \text{ g}$

f- الكتلة m لـ 1 L من المحلول S_0 : $m = \rho \cdot V = 1160 \cdot 1,000 = 1160 \text{ g}$

g- حساب النسبة المئوية الكتلية للمحلول S_0 : النسبة

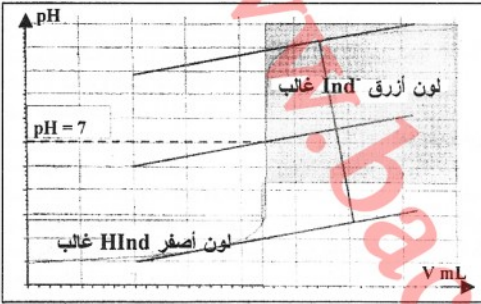
المئوية الكتلية p توافق كتلة الحمض الموجودة في 100 g من المحلول . من جهة أخرى ، من أجل 1160 g من المحلول توجد 409 g من الحمض و منه من أجل 100 g من المحلول نجد :

$$p = (409 \cdot 100) / 1160 = 35,3 \%$$

قريبة مع القيمة المعطاة على بطاقة القارورة .

- تحديد منطقة التحول اللوني للكاشف المعرف في

السؤال c-1 - على هذا المنحنى : في البداية المحلول حمضي ، أخضر البروموكريزول سوف يلون المحلول بالأصفر ثم بالأخضر بجوار نقطة التكافؤ ، ثم بالأزرق بعد نقطة التكافؤ .



- يوجد كاشف ملون لتحديد نقطة التكافؤ : بواسطة طريقة المماسات نحدد نقطة التكافؤ فنجد : $\text{pH}_E = 7,0$

أزرق البروموتيمول هو الأفضل لتحقيق المعايرة اللونية لأن مجال تغيره اللوني يشمل نقطة التكافؤ $\text{pH}_E = 7,0$ و هذا ما لا نجده في الأخضر البروموكريزول .

التمرين - 11

الأمونترات L'amonnitrate هو أحد الأسمدة الأزوتية الصلبة المستعمل في الفلاحة ، يباع على شكل أكياس 500 kg و يحتوي على نترات الأمونيوم $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$. على بطاقة الكيس نقرأ : النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت N 34,4 % . للتحقق من هذه النسبة نعاير شوارد الأمونيوم NH_4^+ الموجودة في المنتج بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم

$(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$. تعطى : عند 25°C : $(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)$ ، $K_e (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 1 \cdot 10^{-14}$

نترات الأمونيوم ينحل في الماء بشكل تام حسب المعادلة : $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

1- دراسة تفاعل المعايرة

معادلة تفاعل المعايرة هي : $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

a- هل شاردة الأمونيوم NH_4^+ حمض أم أساس حسب برونستد ؟ برر إجابتك .

b- ندخل في بيشر حجم $V = 20,0 \text{ mL}$ من محلول يحتوي على شوارد الأمونيوم تركيزه $C = 0,15 \text{ mol/L}$ و حجم

$V_1 = 10,0 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_1 = 0,15 \text{ mol/L}$ فينتج محلول له $\text{pH} = 9,2$.

c- اكتب حرفيا جدول التقدم للتفاعل . d- احسب كميات المادة الابتدائية للمتفاعلات في البيشر .

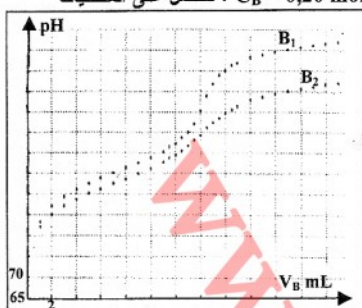
e- انطلاقا من قيمة الـ pH ، حدد كمية المادة لشوارد الهيدروكسيد في الحالة النهائية . بين أن التقدم النهائي x_f للتفاعل قيمته $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. f- احسب قيمة التقدم الأعظمي للتفاعل x_{max} . g- ماذا يمكن القول عن هذا التحول ؟

2- المعايرة الـ pH مترية

نحضر محلول S للسماد ، بإذابة $m = 6,0 \text{ g}$ من السماد في ورق معاير سعته $V = 250 \text{ mL}$. نحضر بعد ذلك بيشرين B_1 و B_2 التالبيين :

الحجم الكلي للمحلول (mL)	حجم الماء المقطر (mL)	حجم S (mL)	البشر
10	0	10	B ₁
300	290	10	B ₂

نعاير المحلول الموجود في كل بشر بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_B = 0,20 \text{ mol/L}$. نحصل على المنحنيات $\text{pH} = f(V_B)$ المرفقة .



a- ارسم جهاز التركيب للتحقق المعايرة الـ pH متريّة .

b- من بين المنحنيات المرفقة اختر المنحنى الذي يسمح بتحديد إحدائيات نقطة التكافؤ بأكثر دقة . برر اختيارك .

c- حدد بيانيا إحدائيات نقطة التكافؤ .

d- هل إضافة الماء المقطر له تأثير على الحجم المضاف عند التكافؤ؟ اشرح

e- هل توجد طرق أخرى أكبر دقة لتحديد نقطة التكافؤ ؟ اشرح .

3- تحديد النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت في السماد

f- عرف تكافؤ المعايرة .

b- ما هي الأفراد الكيميائية الموجودة في المزيج التفاعلي عند التكافؤ ؟

برر قيمة pH الأساسية للمحلول عند هذه النقطة .

c- بالإستعانة بجدول التقدم التفاعل ، حدد العلاقة بين كمية المادة لشوارد الأمونيوم المعايرة $n_0(\text{NH}_4^+)$ و كمية المادة

لشوارد الهيدروكسيد المضافة عند التكافؤ $n_c(\text{HO}^-)$.

d- استنتج قيمة $n_0(\text{NH}_4^+)$.

e- ما هي كمية المادة لشوارد الأمونيوم $n(\text{NH}_4^+)$ الموجودة في الدورق 250 mL ؟ استنتج كمية المادة لنترات الأمونيوم

الموجودة في هذا الدورق .

f- ما هي كتلة الأزوت الموجودة في 1 mole من نترات الأمونيوم ؟ استنتج كتلة الأزوت الموجود في العينة .

g- النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت هي النسبة بين كتلة الأزوت الموجودة في العينة و كتلة العينة . احسب النسبة

المئوية لأزوت في العينة . قارن النتيجة مع القيمة المعطاة 34,4 % .

الحل - 11

1- دراسة تفاعل المعايرة

a- شاردة الأمونيوم NH_4^+ حمض لأنه يمكن أن نكتب : $\text{NH}_4^+(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ أي شاردة الأمونيوم NH_4^+ تتخلى عن بروتون $\text{H}^+(\text{aq})$ وبالتالي فهي حمض حسب تعريف برونستد للأحماض .

b- جدول التقدم للتفاعل : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$.

معادلة التفاعل	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	$+$	$\text{HO}^-(\text{aq})$	$=$	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$+$	H_2O
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$		$C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$		0		.
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$C \cdot V - x$		$C_1 \cdot V_1 - x$		x		.
كمية المادة في الحالة النهائية	$C \cdot V - x_f$		$C_1 \cdot V_1 - x_f$		x_f		.

لـ حساب كميات المادة الابتدائية للتفاعلات في البشر :

$n_i(\text{OH}^-)$ المسكوبة : $n_i(\text{OH}^-) = C_1 \cdot V_1 = 0,01 \cdot 0,15 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

كمية المادة الابتدائية لشوارد الأمونيوم $n_i(\text{NH}_4^+)$: $n_i(\text{NH}_4^+) = C \cdot V = 0,02 \cdot 0,15 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

c- تحديد كمية المادة لشوارد الهيدروكسيد في الحالة النهائية :

$\text{pH} = 9,2$ إذن : $[\text{HO}^-(\text{aq})]_f = K_e / 10^{-\text{pH}} = 10^{-14} / 10^{-9,2} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

و منه : $n_f(\text{HO}^-(\text{aq})) = [\text{HO}^-(\text{aq})] \cdot (V_1 + V) = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot (30,0 \cdot 10^{-3}) = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$

كمية المادة النهائية لـ $n_f(\text{OH}^-)$ مهملة أمام كمية المادة الابتدائية و منه : $x_f = C_1 \cdot V_1 - n_f(\text{HO}^-(\text{aq})) = C_1 \cdot V_1$

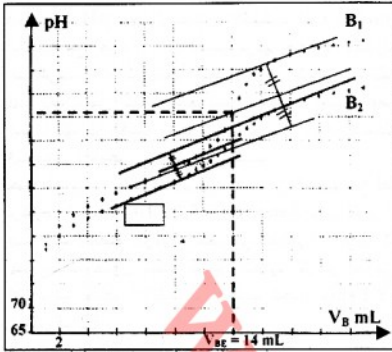
$x_f = 1,5 \cdot 10^{-3} - 4,8 \cdot 10^{-7} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

f- حساب قيمة التقدم الأعظمي للتفاعل : x_{max} التقدم الأعظمي : نعلم أن (OH^-) هو المتفاعل المحد لأنها تفاعلت كلية و منه :

$C_1 \cdot V_1 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C_1 \cdot V_1 = x_f = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

g- يمكن القول عن هذا التحول أنه تحول تام لأن : نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 1$ إذن التحول تام .

2- المعايرة الـ pH متريّة



1- رسم جهاز التركيب للتحقيق المعايرة الـ pH مترية :
 ب- المنحنى الذي يسمح بتحديد إحداثيات نقطة التكافؤ بأكثر دقة هو المنحنى الموافق لـ B₁ لأنه يحدث فيه تغير في قيمة الـ pH معتبرة في أكبر عند نقطة التكافؤ .
 ب- تحديد بيانياً إحداثيات نقطة التكافؤ : V_{BE} = 14 mL نسجل عند التكافؤ : pH_E = 11.2
 ب- إضافة الماء المقطر ليس له تأثير على الحجم المضاف عند التكافؤ لأنه نحصل على نفس الحجم المكافئ من المنحنى B₂ .
 ب- نعم توجد طريقة أخرى أكبر دقة لتحديد نقطة التكافؤ و هي حساب قيم المشتقة dpH/dV_B ثم رسم المنحنى
 dpH/dV_B = f(V_B) ومنه الحجم المكافئ يوافق القيمة العظمى أو الصغرى لهذا المنحنى .

3- تحديد النسبة المئوية الكتلية لعنصر الأزوت في السماد

- أ- تعريف تكافؤ المعايرة : قبل التكافؤ المتفاعل المحدد هو المحلول المعيار و هو الحمض . عند التكافؤ ، المتفاعلات تحقق المعاملات الستوكيومترية . بعد التكافؤ ، يصبح المتفاعل المحدد هو المحلول المعيار و هو الأساس .
 عند نقطة التكافؤ تكون المتفاعلات بالنسب الستوكيومترية أو يحدث عندها تغيير المتفاعل المحدد .
 ب- الأفراد الكيميائية الموجودة في المزيج التفاعلي عند التكافؤ : عند التكافؤ شوارد الأمونيوم تستهلك كلية . و حسب معادلة تفاعل المعايرة ، الوسط التفاعلي يحتوي على الماء و الأمونياك و بالطبع الأفراد المحايدة التي لا تتفاعل و هي Na⁺ و NO₃⁻ .
 و من جهة أخرى ، الأمونياك هو الأساس المرافق للأمونيوم و هذا ما يبرز قيمة pH الأساسية للمحلول عند هذه النقطة .
 ب- تحديد العلاقة بين كمية المادة لشوارد الأمونيوم المعايرة n₀(NH₄⁺) و كمية المادة لشوارد الهيدروكسيد المضافة عند التكافؤ :
 عند التكافؤ شوارد الأمونيوم تستهلك كلية و منه : n₀(NH₄⁺) = n_e(HO⁻)
 عند التكافؤ شوارد الهيدروكسيد المسكوبة تستهلك كلية و منه : n_e(HO⁻) = C₁ . V₁ - x_E = 0
 و منه : n₀(NH₄⁺) = n_e(HO⁻)
 ب- استنتاج قيمة n₀(NH₄⁺) : n₀(NH₄⁺) = C_B . V_{BE} = 0.20 . 14 . 10⁻³ = 2.8 . 10⁻³ mol
 ب- كمية المادة لشوارد الأمونيوم n(NH₄⁺) الموجودة في الدورق 250 mL : 2.8 . 10⁻³ mol من (NH₄⁺) موجودة في 10 mL من المحلول S إذن في 250 mL منه نجد : n(NH₄⁺) = 2.8 . 10⁻³ . 250/10 = 7.0 . 10⁻² mol
 ب- استنتاج كمية المادة لتترات الأمونيوم الموجودة في هذا الدورق : حسب معادلة الإحلال التام :
 NH₄NO₃(s) = NH₄⁺(aq) + NO₃⁻(aq)
 n(NH₄NO₃(s)) = n(NH₄⁺) = 7.0 . 10⁻² mol
 ب- كتلة الأزوت الموجودة في 1 mole من نترات الأمونيوم : في 1 mole من نترات الأمونيوم توجد 2 mole من الأزوت
 الأمونيوم و منه : m(N) = 2 . 14 = 28 g
 ب- استنتاج كتلة الأزوت الموجود في العينة :
 n(N) = 2 n(NH₄NO₃) = 14.0 . 10⁻² mol
 و منه : m(N) = n(N) . M = 14 . 10⁻² . 14 = 2 g
 ب- حساب النسبة المئوية لأزوت في العينة : N % = m(N)/m = 2.0/6.0 = 33 %
 هذه النتيجة توافق بالتقريب القيمة المعطاة للصانع مع فرق نسبي طفيف 4 % .

التمرين - 12

- وثيقة : طبيخا ، الحليب ما هو إلا مزيج من ماء و مادة دسمة حيث أن الجسمين لا يمتزجان : دهن ذائب و ماء يبقيان منفصلين لا يمتزجان ، الحليب يحتوي كذلك على بروتينات و أنواع أخرى من الجزيئات جزء منها ينحل في الماء و الجزء الآخر ينحل في المادة الدسمة . الجزيئات المنحلة في الماء تكون على تماس مع و الجزيئات المنحلة في المادة الدسمة تكون على تماس معها . هذه الجزيئات تشكل مغلف الذي يحمي مجموعات من الكريات من المادة الدسمة تجعلها مستقرة و يؤمن انتشارها في الماء . هذا الاستقرار يزيد من تقويته جزيئات من الكازيين .
 الاكتوز هو السكر المميز في الحليب . تحت تأثير الإنزيمات ، مع مرور الزمن ، الاكتوز يتحول إلى حمض الاكتيك الذي يزيد من الحمضية الطبيعية للحليب . تطلى : صيغة حمض الاكتيك CH₃CHOHCOOH . نرسم لحمض الاكتيك بـ AH .
 الجداء الشاردي للماء : K_e = 1.0 . 10⁻¹⁴ ، pK_a للثنائيات أساس/حمض التالية : pK_a (AH/A⁻) = 3,8 .

1- تحليل الوثيقة

- أ- في الوثيقة ، نقرأ الجملة التالية : دهن ذائب و ماء يبقيان منفصلين لا يمتزجان . اعد صياغة هذه الجملة بالصيغة العلمية
 2- دراسة حمض الاكتيك
 ب- اعط عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية حمض - أساس لحمض الاكتيك .

- قياس الـ pH لمحلول حمض الاكتيك تركيزه $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ يعطي $\text{pH} = 2,9$. باستعمال جدول تقدم تفاعل حمض الاكتيك مع الماء . اـ احسب تركيز شوارد الاكسونيون في المحلول .
 بـ عرف ثم احسب نسبة التقدم لتفاعل حمض الاكتيك مع الماء . ماذا تستنتج ؟
 جـ انطلاقا من النتائج التجريبية السابقة . احسب قيمة ثابت الحموضة K_a وكذا pK_a للثنائية (AH/A^-) .
 دـ قارنها مع القيمة المعطاة في الوثيقة . ماذا تستخلص ؟
 3- معايرة حمض الاكتيك في الحليب

- نضغ في بيشر 20,0 mL من عينة من الحليب مع قطرات من الفينول فتالين . نضيف تدريجيا محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $c_B = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. يحدث تغير للون الوسط التفاعلي من أجل حجم للأساس المسكوب قيمته 9,2 mL .
 اـ ارسم مخطط التركيب التجريبي للمعايرة .
 بـ اكتب معادلة التفاعل بين حمض الاكتيك و شوارد الهيدروكسيد HO^- .
 جـ استخدم جدول التقدم السابق لتحديد التركيز المولي لحمض الاكتيك في الحليب المدروس .
 دـ تركيز حمض الاكتيك في الحليب الجديد Frais لا يمكن أن يكون أقل من 1,8 g/L ماذا يمكن القول عن حليب المدروس ؟

الحل - 12

1- تحليل الوثيقة

- عدة صبغة الجملة بالصيغة العلمية : الدهون و الماء سائلان لا يمتزجان .

2- دراسة حمض الاكتيك

- اـ عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية حمض — أساس لحمض الاكتيك :

$$K_a = ([\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / ([\text{AH}]_{\text{eq}})$$

- بـ حساب تركيز شوارد الاكسونيون في المحلول :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

- جـ تعريف ثم حساب نسبة التقدم لتفاعل حمض الاكتيك مع الماء :

- جدول التقدم للجملة من أجل حجم V من المحلول :

معادلة التفاعل	$\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$c \cdot V - x_f$	.	x_f	x_f

- إثبات أن أن نسبة التقدم النهائي هي $\tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} / c$:

نشوارد $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل . حساب تركيز $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ لهذا المحلول : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$:

- حساب التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V \text{ mol}$ و منه $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} \cdot V \text{ mol}$:

- حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التفاعل : $x_{\text{max}} = c \cdot V \text{ mol} \Rightarrow c \cdot V - x_{\text{max}} = 0$:

- و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = (10^{-\text{pH}} \cdot V) / (c \cdot V) \Rightarrow \tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / c = 0,13$:

- و منه نسبة التقدم النهائي : $\tau < 1$ إذن التحول غير تام .

- دـ حساب قيمة ثابت الحموضة K_a : عند التوازن ، العلاقة بين $[\text{A}^-]_{\text{eq}}$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$: $n_{\text{eq}}(\text{A}^-) = n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+)$:

- و منه : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{A}^-]_{\text{eq}}$.

- و العلاقة بين c ، $[\text{AH}]_{\text{eq}}$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ هي لدينا : $n_{\text{eq}}(\text{AH}) = c \cdot V - n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) = c \cdot V - n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) / V$:

- إذن : $[\text{AH}]_{\text{eq}} = (c \cdot V - n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) / V)$ أي : $[\text{AH}]_{\text{eq}} = c - n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+) / V$:

- و نحصل أخيرا على : $K_a = ([\text{A}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / ([\text{AH}]_{\text{eq}})$. عبارة كسر التفاعل :

- و مما سبق نجد : $K_a = ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2) / (c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) = 1,8 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{pK}_a = 3,7$:

- جـ المقارنة مع القيمة المعطاة في الوثيقة : القيمتان متساويتين مع فارق طفيف يعود إلى دقة الـ pH متر .

3- معايرة حمض الاكتيك في الحليب

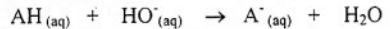
- اـ رسم مخطط التركيب التجريبي للمعايرة :

- بـ كتابة معادلة التفاعل بين حمض الاكتيك و شوارد الهيدروكسيد HO^- :

- جـ تحديد التركيز المولي لحمض الاكتيك في الحليب المدروس :

معادلة التفاعل	$\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = c_A \cdot V_A \text{ mol}$	$n_i = c_B \cdot V_{\text{BE}} \text{ mol}$	0	.
كمية المادة في الحالة الإنتقالية	$c_A \cdot V_A - x$	$c_B \cdot V_{\text{BE}} - x \text{ mol}$	x	.
كمية المادة في حالة التوازن	$c_A \cdot V_A - x_{\text{eq}}$	$c_B \cdot V_{\text{BE}} - x_{\text{eq}}$	x_{eq}	.

عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الهيدروكسيد و جزيئات AH التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التالي :



$$n(H_3O^+) = n(HO^-) \Rightarrow c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_{BE} \text{ ومنه :}$$

$$c_A = c_B \cdot V_{BE} / V_A = (5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 9,2) / 20,0 = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \text{ ومنه :}$$

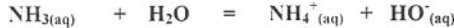
d- تركيز حمض الأكتيك في الحليب الجديد Frais لا يمكن أن يكون أقل من 1,8 g/L . ماذا يمكن القول عن حليب المدروس ؟

$$t = c_A \cdot M = c_A \cdot M = 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot 90,0 = 2,1 \text{ g/L} \text{ : حساب التركيز الكتلي للحليب المدروس :}$$

إذا وجدت كتلة $m = 1,8 \text{ g}$ من حمض الأكتيك في 1 L من الحليب فإنه يصبح رايب . هل الحليب المدروس رايب ؟ نحسب كتلة الحمض في 1 L من الحليب المدروس فنجد : 2,1 g ومنه فإن الحليب المدروس رايب .

المبرين — 13

قارورة من الأمونياك التجاري مكتوب على بطاقتها $2,5^\circ \text{ Bé}$ وهذا ما يوافق التركيز $C_0 = 10,9 \text{ mol/L}$. هذا المحلول التجاري نرسم له بـ S_0 . في المحلول المائي للأمونياك ، التوازن بين الأمونياك NH_3 وشوارد الأمونيوم NH_4^+ يكتب :



بعض خواص الأمونياك ثم تحديد تركيزه في أحد هذه المنتجات . تعطى : عند 25°C :

$$K_c = 10^{-14} \text{ الجداء الشاردي للماء} , Q_{r,eq} = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ ،}$$

1- تحديد كسر التفاعل بالطريقة الـ pH مترية

الطبيعة الأساسية للمحلول S_0 جد مرتفعة لقياسها مباشرة بجهاز الـ pH متر لذلك نحضر $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ من محلول ممدد S_1 تركيزه $C_1 = C_0/10$. نقيس pH لهذا المحلول S_1 فنجد $11,62$.

a- ما هو حجم المحلول S_0 الواجب أخذه لتحضير المحلول S_1 ؟ b- اقترح الطريقة العملية لتحضير المحلول S_1 .

c- بين أن التركيز بشوارد الهيدروكسيد في المحلول S_1 هو : $[HO^-]_{S_1} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

d- انشئ جدول التقدم لتفاعل الأمونياك مع الماء في المحلول S_1 معتبرا حجم $V_1' = 1,0 \text{ L}$.

e- استنتج نسبة التقدم النهائي τ_1 . علق على النتيجة .

f- احسب كسر التفاعل $Q_{r,1}$ في الحالة النهائية ثم بين أن الجملة في حالة توازن .

2- تحديد نسبة تقدم تفاعل الأمونياك مع الماء بطريقة قياس الناقلية

$$\text{تعطى : } \lambda(NH_4^+(aq)) = 7,34 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol} , \lambda(HO^-(aq)) = 19,9 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$$

انطلاقا من المحلول S_1 للأمونياك نحضر محلول ابن نسبيه S_2 تركيزه : $C_2 = C_1/100 = C_0/1000$.

الفرضية hyp : نفرض أن كميات المادة للأفراد الكيميائية في المحلول لم تتغير خلال عملية التمديد .

a- استنتج العبارة الحرفية للتركيز $[HO^-]_{hyp}$ بدلالة $[HO^-]_{S_1}$ ، نفس السؤال بالنسبة لـ $[NH_4^+]_{hyp}$ بدلالة $[NH_4^+]_{S_1}$ ثم نفس السؤال بالنسبة $[NH_3]_{hyp}$ بدلالة $[NH_3]_{S_1}$.

b- بين أن كسر التفاعل $Q_{r,hyp}$ الناتج من هذه الفرضية يساوي إلى : $Q_{r,hyp} = Q_{r,1}/100$.

c- قارن $Q_{r,hyp}$ مع $Q_{r,eq}$. استنتج هل الفرضية محقة . إذا كانت الفرضية غير محقة في أي جهة تتطور الجملة خلال التمديد ؟ برر اجابتك .

3- قياس الناقلية

للتأكد من صحة أو خطأ الفرضية السابقة نقيس الناقلية النوعية σ للمحلول S_2 فنجد $\sigma = 0,114 \text{ mS/cm}$.

a- أعطى قيمة σ بـ SI . b- عبر عن الناقلية النوعية σ للمحلول S_2 بدلالة الناقلية النوعية المولية الشاردية و التراكيز المولية $[NH_4^+]_{S_2}$ و $[HO^-]_{S_2}$ في هذا المحلول . c- مستعينا بجدول تقدم تفاعل الأمونياك مع الماء ، استنتج $[HO^-]_{S_2}$

d- احسب نسبة التقدم النهائي τ_2 لتفاعل الأمونياك مع الماء . e- هل تمديد المحلول الأم يؤثر على نسبة التقدم لتفاعل الأمونياك مع الماء ؟ إذا كانت الإجابة نعم ، في أي جهة تحقق الفرضية السابقة ؟

الحل — 13

1- تحديد كسر التفاعل بالطريقة الـ pH مترية

a- حجم المحلول S_0 الواجب أخذه لتحضير المحلول S_1 : نأخذ حجم V_0 من المحلول S_0 بواسطة ماصة ثم نفرغها في دورق سعته $50,0 \text{ mL}$ ثم نكمل ملاً الدورق بالماء ثم نقوم بالرج بعد أن نسد الدورق بإحكام . قيمة الحجم V_0 :

$$C_1 = C_0/10 = 10,9/10 = 1,09 \text{ mol/L} \text{ : نحسب أولا } C_1$$

$$C_0 \cdot V_0 = C_1 \cdot (V_0 + V_{eau}) \Rightarrow V_0 = (1,09 \cdot (50,0)) / (10,9) = 5,0 \text{ mL}$$

b- اقترح الطريقة العملية لتحضير المحلول S_1 : نفرغ كمية من المحلول S_0 في بيشر ثم نأخذ منه حجم $5,0 \text{ mL}$ بواسطة ماصة . بعدها نفرغ محتوى الماصة في بيشر آخر سعته $50,0 \text{ mL}$ ثم نضيف كمية من الماء . بعد الرج و التحريك نكمل ملى البيشر إلى خط العيار بالماء المقطر .

c- تبين أن التركيز بشوارد الهيدروكسيد في المحلول S_1 هو : $[HO^-]_{S_1} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$:

— حساب تركيز شوارد الأوكسونيوم: $[H_3O^+]_{S1} = 10^{-11,62}$ و منه : $[H_3O^+]_{S1} = 10^{-pH}$

— قيمة الـ $[H_3O^+]_{S1}$ تسمح بحساب $[HO^-]_{S1} = K_e / [H_3O^+]_{eq} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

— جدول التقدم لتفاعل الأمونياك مع الماء في المحلول S_1 معتبرا حجم $V_1' = 1,0 \text{ L}$:

معادلة التفاعل	$NH_3 + H_2O = NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية (mol)	$n_i = 1,09 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية (mol)	$1,09 - x_f$	.	x_f	x_f

— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التحول : $1,09 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1,09 \text{ mol}$

— حساب تركيز شوارد الهيدروكسيد : $[HO^-]_{S1} = K_e / [H_3O^+]_{eq} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

— استنتاج التقدم النهائي x_f للتفاعل : $x_f = n_{HO^-} = [HO^-]_{S1f} \cdot V \text{ mol} = [HO^-]_{S1} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

— استنتاج نسبة التقدم النهائي τ_1 : $\tau = x_f / x_{max} = (4,2 \cdot 10^{-3}) / (1,09) \Rightarrow \tau = 0,38 \%$: τ_1

التفاعل الحادث غير تام لأن $\tau < 1$ و منه نستنتج أن التحول محدود أي غير تام .

— حساب كسر التفاعل $Q_{r,1}$ في الحالة النهائية : $Q_{r,1} = ([HO^-]_{S1} \cdot [NH_4^+]_{S1}) / ([NH_3]_{S1})$

علما أن $V_1' = 1,0 \text{ L}$ و منه : $Q_{r,1} = (x_f)^2 / (1,09 - x_f) = 1,6 \cdot 10^{-5} = Q_{r,eq}$

— الجملة في حالة توازن لأن : $Q_{r,1} = Q_{r,eq}$

2- تحديد نسبة تقدم تفاعل الأمونياك مع الماء بطريقة قياس الناقلية

— استنتاج العبارة الحرفية للتركيز $[HO^-]_{hyp}$ بدلالة $[HO^-]_{S1}$ ثم بالنسبة لـ $[NH_4^+]_{hyp}$ بدلالة $[NH_4^+]_{S1}$ ثم بالنسبة

لـ $[NH_3]_{hyp}$ بدلالة $[NH_3]_{S1}$: عند التمديد كمية المادة للأمونياك لا تتغير :

$C_2 = C_1 / 100 = 1,09 / 100 = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ بفرض أن كميات المادة للأفراد الكيميائية في المحلول لم تتغير خلال

عملية التمديد : $[HO^-]_{hyp} = [HO^-]_{S1} / 100$ ، $[NH_4^+]_{hyp} = [NH_4^+]_{S1} / 100$ ، $[NH_3]_{hyp} = [NH_3]_{S1} / 100$ ،

— تبين أن كسر التفاعل $Q_{r,hyp}$ الناتج من هذه الفرضية يساوي إلى : $Q_{r,hyp} = Q_{r,1} / 100$

$Q_{r,1} = ([HO^-]_{hyp} \cdot [NH_4^+]_{hyp}) / ([NH_3]_{hyp}) = ([HO^-]_{S1} / 100 \cdot [NH_4^+]_{S1} / 100) / ([NH_3]_{S1} / 100)$

و منه : $Q_{r,hyp} = Q_{r,1} / 100$

— قارن $Q_{r,hyp}$ مع $Q_{r,eq}$: $Q_{r,hyp} = Q_{r,1} / 100 = (1,6 \cdot 10^{-5}) / 100 = 1,6 \cdot 10^{-7}$

و منه : $k = k$ ، حسب مبدأ التطور الآني للتفاعل فإن التفاعل في الجهة المباشرة يغلب التفاعل في الجهة العكسية . إذن

سبب التمديد ، انزاح التوازن في جهة تشكل النواتج . و منه الفرضية غير صحيحة لأنه في هذه الحالة تزداد كمية النواتج و

تنقص كميات المتفاعلات .

3- قياس الناقلية

— قيمة σ بـ SI : $\sigma = 0,114 \text{ mS/cm} = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$

— التعبير عن الناقلية النوعية σ للمحلول S_2 بدلالة الناقلات النوعية المولية الشاردية و التركيزات المولية $[NH_4^+]_{S2}$

و $[HO^-]_{S2}$ في هذا المحلول : $\sigma = \lambda_{(NH_4^+)} [NH_4^+]_{S2} + \lambda_{(HO^-)} [HO^-]_{S2}$

— استنتاج $[HO^-]_{S2}$: حسب جدول تقدم التفاعل فإن :

$n(NH_4^+(aq)) = n(HO^-(aq)) = x_f \Rightarrow [NH_4^+]_{S2} = [HO^-]_{S2}$

و منه : $\sigma = (\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(HO^-)}) \cdot [HO^-]_{S2}$

و منه : $[HO^-]_{S2} = [NH_4^+]_{S2} = (\sigma) / (\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(HO^-)}) = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

— حساب نسبة التقدم النهائي τ_2 لتفاعل الأمونياك مع الماء :

— جدول التقدم لتفاعل الأمونياك مع الماء في المحلول S_2 معتبرا حجم $V_2 = 1,0 \text{ L}$:

معادلة التفاعل	$NH_3 + H_2O = NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية (mol)	$n_i = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية (mol)	$1,09 \cdot 10^{-2} - x_f$	.	x_f	x_f

— حساب التقدم الأعظمي x_{max} لهذا التحول : $1,09 \cdot 10^{-2} - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

— حساب تركيز شوارد الهيدروكسيد : $[HO^-]_{S2} = [NH_4^+]_{S2} = (\sigma) / (\lambda_{(NH_4^+)} + \lambda_{(HO^-)}) = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

— استنتاج التقدم النهائي x_f للتفاعل : $x_f = n_{HO^-} = [HO^-]_{S1f} \cdot V \text{ mol} = [HO^-]_{S1} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

— استنتاج نسبة التقدم النهائي τ_1 : $\tau = x_f / x_{max} = (4,2 \cdot 10^{-4}) / (1,09 \cdot 10^{-2}) \Rightarrow \tau = 3,8 \%$: τ_1

— تمديد المحلول الأم يؤثر على نسبة التقدم لتفاعل الأمونياك مع الماء : لدينا $\tau_1 < \tau_2$ و منه نستنتج أن التمديد يؤثر على

نسبة تقدم التفاعل بين الأمونياك و الماء . حيث أن التمديد يزيد من نسبة التقدم . و منه الفرضية غير صحيحة لأنه في هذه

التمرين - 14

يبقى الأسبرين هو الدواء الأكثر استهلاك في العالم . نحصل على الأسبرين في الصيدليات على شكل أقراص أو غيرة منحلة ... في كل منها نجد حمض أستيل ساليسيليك . نرسم لهذا الحمض AH و للشاردة أستيل سالييلات A^- .
هدف التمرين هو دراسة دور الجزيئة AH في المحلول المائي : التفاعل بين الجزيئة AH و الماء يتمذج التحول المدروس .
تعطى : عند $25^\circ C$: $\lambda_{H_3O^+} = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$, $\lambda_{H_2O} = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$, $\lambda_{A^-} = 3,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$.
الجداء الشاردي للماء : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$, pK_a للتثانيات أساس/حمض التالية : $pK_a (AH/A^-) = 3,5$.
بإذابة كتلة من حمض AH نقي نحضر حجم $V_S = 500,0 \text{ mL}$ من محلول لحمض أستيل ساليسيليك تركيزه $C_S = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

- 1- دراسة التحول الكيميائي بالطريقة الـ pH مترية عند $25^\circ C$ نقيس pH للمحلول S عند التوازن فنجد $pH = 2,9$.
 a- حدد عند التوازن التركيز $[H_3O^+]_{eq}$ في المحلول S المحضر .
 b- حمض أستيل ساليسيليك يتفاعل مع الماء . أكتب معادلة التفاعل . c- حدد التقدم النهائي x_f للتفاعل .
 d- حدد التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل . e- حدد نسبة التقدم النهائي τ للتفاعل . هل التحول المدروس تام ؟
- 2- تحديد ثابت التوازن للتفاعل بطريقة قياس الناقلية
 نقيس الناقلية النوعية σ للمحلول S عند $25^\circ C$ فنجد $\sigma = 44 \text{ mS/m}$. عبارة الناقلية النوعية هي $\sigma = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(A^-)} [A^-]$ باهمال دور HO^- .
 a- عبر عن التقدم النهائي x_f للتفاعل بين AH و الماء بدلالة σ و الناقلات النوعية المولية الشاردية المهمة وكذلك الحجم V_S .
 b- استنتج قيمة x_f . c- احسب التركيز المولي عند التوازن للأفراد AH , H_3O^+ و A^- .
 d- اعط عبارة ثابت التوازن K الموافق لمعادلة التفاعل بين الحمض AH و الماء ثم أحسبه .

الحل - 14

- 1- دراسة التحول الكيميائي بالطريقة الـ pH مترية
 a- تحديد عند التوازن التركيز $[H_3O^+]_{eq}$ في المحلول S المحضر :
 $[H_3O^+] = 10^{pH} = 10^{-2,9} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ومنه :
 b- كتابة معادلة التفاعل : $AH_{(aq)} + H_2O = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
 c- تحديد التقدم النهائي x_f للتفاعل : - جدول التقدم للجملة من أجل حجم V من المحلول :

معادلة التفاعل	$AH_{(aq)} + H_2O = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_S \cdot V_S \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في الحالة النهائية	$C_S \cdot V_S - x_{max}$	.	x_{max}	x_{max}

- 2- تحديد ثابت التوازن للتفاعل بطريقة قياس الناقلية
 a- التعبير عن التقدم النهائي x_f للتفاعل بين الحمض AH و الماء بدلالة σ و الناقلات النوعية المولية الشاردية المهمة وكذلك الحجم V_S : في المحلول الحمضي AH توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و A^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها .
 ومنه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :
 $\sigma = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(A^-)} [A^-] = \lambda_{(H_3O^+)} (n_{H_3O^+} / V_S) + \lambda_{(A^-)} (n_{A^-} / V_S)$
 وحسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n(A^-_{(aq)}) = x_f$ و $\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot (x_f / V)$ ومنه :
 $x_f = (\sigma \cdot V_S) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 b- استنتج قيمة x_f :
 c- حساب التركيز المولي عند التوازن للأفراد AH , H_3O^+ و A^- : عند التوازن ، العلاقة بين $[H_3O^+]_{eq}$ و $[A^-]_{eq}$:
 $\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot [H_3O^+]_{eq} \Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = [A^-]_{eq} = (\sigma) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 d- تحديد التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل : $C_S \cdot V_S - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = C_S \cdot V_S = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 e- تحديد نسبة التقدم النهائي τ للتفاعل : $\tau = x_f / x_{max} = 0,23$. التفاعل الحادث غير تام لأن $\tau < 1$.

2- تحديد ثابت التوازن للتفاعل بطريقة قياس الناقلية

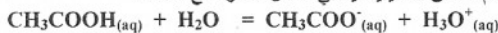
- a- التعبير عن التقدم النهائي x_f للتفاعل بين الحمض AH و الماء بدلالة σ و الناقلات النوعية المولية الشاردية المهمة وكذلك الحجم V_S : في المحلول الحمضي AH توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و A^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها .
 ومنه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول :
 $\sigma = \lambda_{(H_3O^+)} [H_3O^+] + \lambda_{(A^-)} [A^-] = \lambda_{(H_3O^+)} (n_{H_3O^+} / V_S) + \lambda_{(A^-)} (n_{A^-} / V_S)$
 وحسب جدول تقدم التفاعل فإن : $n(A^-_{(aq)}) = x_f$ و $\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot (x_f / V)$ ومنه :
 $x_f = (\sigma \cdot V_S) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 b- استنتج قيمة x_f :
 c- حساب التركيز المولي عند التوازن للأفراد AH , H_3O^+ و A^- : عند التوازن ، العلاقة بين $[H_3O^+]_{eq}$ و $[A^-]_{eq}$:
 $\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot [H_3O^+]_{eq} \Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = [A^-]_{eq} = (\sigma) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 d- تحديد التقدم الأعظمي x_{max} للتفاعل : $C_S \cdot V_S - x_{eq} = C_S \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)_{eq}$: العلاقة بين $[H_3O^+]_{eq}$ و $[AH]_{(eq)}$:
 $n_{eq}(AH) = C_S \cdot V_S - x_{eq} = C_S \cdot V - n_{eq}(H_3O^+)_{eq}$: أي $[AH]_{eq} = (C_S \cdot V_S - n_{eq}(H_3O^+)_{eq}) / V_S$
 إذن : $[AH]_{eq} = C_S - n_{eq}(H_3O^+)_{eq} / V_S$

و نحصل أخيراً على : $[AH]_{eq} = C_S - [H_3O^+]_{eq} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 لـ عبارة ثابت التوازن K الموافق لمعادلة التفاعل بين الحمض AH والماء ثم حسابه :
 $K = ([A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([AH]_{eq}) = 2,9 \cdot 10^{-4}$

التمرين - 15

1- التحول الكيميائي المدروس

حمض الإيثانويك المعروف بإسم حمض الأسيتيك يعطي تفاعل محدود مع الماء :



a- اعط تعريف الحمض حسب برونستد .

b- من معادلة التفاعل ، أكتب الثنائيات حمض - أساس الداخلة في التفاعل . c- عبر عن ثابت التوازن K للتفاعل .

2- الدراسة بالطريقة a- pH مترية

محلول حمض الإيثانويك تركيزه mol/L $C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ حجمه $V_1 = 100 \text{ mL}$ له $pH = 3,70$ عند $25^\circ C$.

a- حدد كمية المادة الابتدائية لحمض الإيثانويك n_1 .

b- أنشئ جدول تقدم تفاعل حمض مع الماء بدلالة x_{max} . عبر عن التقدم الأعظمي النظري x_{max} ثم أحسب قيمته .

c- استنتج قيمة التركيز المولي النهائي لشوارد الأوكسونيوم للمحلول الحمضي . احسب التقدم النهائي التجريبي للتفاعل .

d- اعط العبارة الحرفية لنسبة التقدم النهائي τ_1 للتفاعل . e- تحقق أن قيمته تساوي $\tau_1 = 7,4 \cdot 10^{-2}$. هل التحول تام ؟

f- احسب التركيز المولي النهائي لشاردة الإيثانوات $CH_3COO^-_{(aq)}$.

g- عبر التركيز المولي النهائي للحمض $CH_3COOH_{(aq)}$ ثم احسب قيمته .

h- تحقق أن قيمة ثابت التوازن K_1 لهذا التفاعل يساوي $1,6 \cdot 10^{-5}$.

3- الدراسة بطريقة قياس الناقلية

عند $25^\circ C$ ، نقيس الناقلية النوعية لمحلول الإيثانويك تركيزه $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ فنجد $\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$.

a- ما هي الأفراد الشاردية الأغلبية الموجودة في هذا المحلول ثم اعط العلاقة التي تربط بين تراكيزها المولية .

b- اعط العبارة الحرفية للناقلية النوعية للمحلول بدلالة التراكيز المولية النهائية لشوارد الأوكسونيوم و شوارد الإيثانوات .

c- اعط العبارة الحرفية التي تسمح بالحصول على التراكيز المولية النهائية الشاردية بدلالة σ ، $\lambda_{H_3O^+}$ و $\lambda_{CH_3COO^-}$.

- حدد قيمة التركيز المولي النهائي لشوارد الأوكسونيوم و شوارد الإيثانوات بـ mol/m^3 ثم بـ mol/L

تعطى : عند $25^\circ C$: $\lambda_{CH_3COO^-} = 4,1 \text{ S} \cdot m^2/mol$ ، $\lambda_{H_3O^+} = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot m^2/mol$.

- المجرى يصرح أن في هذه الحالة ، حمض الإيثانويك مركز بالكفاية للقيام بالتقريبات التالية :

التقريب الأول : التركيز المولي النهائي لشاردة الإيثانوات مهملة أمام التركيز المولي الابتدائي لحمض

الإيثانويك : $[CH_3COO^-]_f < C_2/50$

التقريب الثاني : التركيز المولي لحمض الإيثانويك يساوي إلى التركيز المولي الابتدائي لحمض الإيثانويك :

$$[CH_3COOH]_f = C_2$$

d- قارن بين قيم C_2 و $[CH_3COO^-]_f$ (المحسوبة في السؤال c-3) هل التقريب الأول محقق ؟

e- بفرض أن التقريب الثاني محقق ، ماذا يمكن القول عن تفكك الحمض ؟ استنتج هل التحول الكيميائي تام ، محدود أو جد محدود ؟ برر إجابتك .

f- أخذاً بعين الاعتبار التقريب الثاني ، تحقق أن قيمة ثابت التوازن K_2 تساوي $1,56 \cdot 10^{-5}$.

g- نسبة التقدم النهائي للمحلول عبارته $\tau_2 = [CH_3COO^-]_f / C_2$ تحقق أن قيمته تساوي $\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-2}$

3- المقارنة بين النتائج الحاصلة

من خلال ما سبق نلخص ما درسناه سابقاً في جدول :

نسبة التقدم النهائي	ثابت التوازن	التركيز الابتدائي لحمض الإيثانويك
$\tau_1 = 7,40 \cdot 10^{-2}$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
$\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-2}$	$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-5}$	$C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

a- هل ثابت التوازن K يتعلق بالتركيز الابتدائي لحمض الإيثانويك ؟ برر إجابتك .

b- هل نسبة التقدم النهائي للتحول يتعلق بالحالة الابتدائية للجملة الكيميائية ؟ برر إجابتك .

d- تلميذ يصرح ما يلي : 1- كلما زاد تفكك الحمض كلما زادت نسبة التقدم النهائي τ .

2- كلما كان الحمض ممدد أكثر كلما نقص تفككه .

- هل هاذين التصريحين صحيحين ؟ برر إجابتك .

الحل - 15

1- التحول الكيميائي المدروس

a- ثابت التوازن K لا يتعلق بالتركيز الابتدائي لحمض الإيثانويك لأننا انطلقنا من تركيزين ابتدائيين مختلفين و لكن حصلنا

- على نفس القيمة لثابت التوازن K .
 b- نسبة التقدم النهائي للتحويل تتعلق بالحالة الابتدائية للجملة الكيميائية لأننا انطلاقاً من تركيزين ابتدائيين مختلفين و حصلنا على نسبتيين مختلفتين للتقدم النهائي .
 d- تلميذ يصرح ما يلي : 1- كلما زاد تفكك الحمض كلما زادت نسبة التقدم النهائي τ : صحيح .
 2- كلما كان الحمض ممدد أكثر كلما نقص تفككه : خطأ .

التمرين - 16

في هذا التمرين نقترح حساب قيمة الـ pH لمزيج من محلولين الـ pH لهما معلوم .

تعطى : $pK_{A1} (HNO_2/NO_2^-) = 3,3$ ، $pK_{A2} (HCOOH/HCOO^-) = 3,8$ ، $pK_e = 14,0$

1- دراسة المحلولين

الـ pH لمحلول مائي لحمض النتريك HNO_2 تركيزه $C_1 = 0,20 \text{ mol/L}$ قيمته $pH_1 = 1,3$ والـ pH لمحلول ميثانوات

الصوديوم $HCOO^-(aq) + Na^+(aq)$ تركيزه $C_2 = 0,40 \text{ mol/L}$ قيمته $pH_2 = 8,7$.

- a- اكتب معادلة التفاعل بين حمض النتريك والماء . أعط عبارة ثابت التوازن لها .
 b- اكتب معادلة التفاعل بين شاردة الميثانوات والماء . أعط عبارة ثابت التوازن لها .
 c- على محور الـ pH في الشكل المرفق ، ضع مجالات الصفة الغالبة للثلاثيتين أساس / حمض الداخلة في العملية .
 d- حدد الفرد الغالب في كل محلول .



2- دراسة مزيج من هذين المحلولين

- نمزج نفس الحجم $V = 200 \text{ mL}$ من كل من المحلولين السابقين . كمية المادة لحمض النتريك في هذا المزيج هي

$n_1 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ و $n_2 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

a- اكتب معادلة التفاعل الحادث بين حمض النتريك و شاردة الميثانوات .

b- اكتب عبارة كسر التفاعل $Q_{r,i}$ الموافق لهذه المعادلة في الحالة الابتدائية ثم أحسب قيمته .

c- عبر عن كسر التفاعل $Q_{r,eq}$ في حالة التوازن بدلالة ثوابت الحموضة للثنائيتين ثم أحسب قيمته .

d- ماذا يمكن القول عن جهة تطور التفاعل المذكور في a-1 . - c- انشئ جدول تقدم تفاعل الحمض مع الأساس .

f- قيمة التقدم النهائي عند التوازن هي : $x_{eq} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. أحسب تراكيز مختلف الأفراد الكيميائية عند التوازن .

g- استنتج قيمة $Q_{r,eq}$ و قارنها مع القيمة الناتجة في السؤال c-2 .

h- بالإستعانة بأحد الثنائيتين في المزيج ، تحقق من أن قيمة pH للمزيج قريبة من القيمة $pH_3 = 4$.

الحل - 16

1- دراسة المحلولين

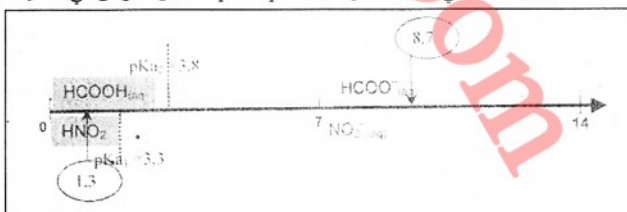
a- كتابة معادلة التفاعل بين حمض النتريك والماء : $HNO_2(aq) + H_2O = NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$

- عبارة ثابتة التوازن لها : $K = ([NO_2^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([HNO_2]_{eq})$

b- كتابة معادلة التفاعل بين شاردة الميثانوات والماء : $HCOO^-(aq) + H_2O = HCOOH(aq) + HO^-(aq)$

- عبارة ثابت التوازن لها : $K_2 = ([HCOOH]_{eq} \cdot [HO^-]_{eq}) / ([HCOO^-]_{eq})$

c- مجالات الصفة الغالبة للثلاثيتين الداخلة في العملية : من أجل $pH < pKa$ الحمض المرافق في الثنائية هو الغالب .

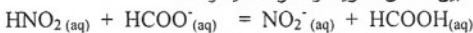


d- تحديد الفرد الغالب في كل محلول : محلول حمض النتريك له $pH_1 = 1,3$ ومنه الفرد الغالب هو HNO_2 .

محلول الميثانوات له $pH_2 = 8,7$ ومنه الفرد الغالب هو $HCOO^-$.

2- دراسة مزيج من هذين المحلولين

a- كتابة معادلة التفاعل الحادث بين حمض النتريك و شاردة الميثانوات :



b- كتابة عبارة كسر التفاعل $Q_{r,i}$ الموافق لهذه المعادلة في الحالة الابتدائية :

$$Q_{r,i} = ([HCOOH]_i \cdot [NO_2^-]_i) / ([HCOO^-]_i \cdot [HNO_2(aq)]_i)$$

- حساب قيمته : في الحالة الابتدائية NO_2^- و $HCOOH$ لم تتشكل بعد و منه : $Q_{r,i} = 0$.

- c- عبارة كسر التفاعل $Q_{r,eq}$ في حالة التوازن بدلالة ثوابت الحموضة للتثانيات ثم حساب قيمته :
- $$Q_{r,eq} = ([HCOOH]_{eq} \cdot [NO_2]_{eq}) / ([HCOO^-]_{eq} \cdot [HNO_2]_{(aq)}_{eq})$$
- د- عبارة ثابت الحموضة K_{A2} هي : $K_{A2} = ([HCOO^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([HCOOH]_{eq})$
- هـ- عبارة ثابت الحموضة K_{A1} هي : $K_{A1} = ([NO_2^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([HNO_2]_{eq})$
- و منه : $Q_{r,eq} = K_{A1} / K_{A2} = 10^{-pK_{A1}} / 10^{-pK_{A2}} = 3,2$
- z- جهة تطور التفاعل المذكور في a- : $Q_{r,i} < Q_{r,eq}$ و منه التفاعل يتطور في الجهة المباشرة .
- ح- جدول تقدم تفاعل الحمض مع الأساس :

معادلة التفاعل	$HNO_2(aq) + HCOO^-(aq) = NO_2^-(aq) + HCOOH(aq)$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_1 = n_1 \text{ mol}$	$n_1 = n_2 \text{ mol}$	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$n_1 - x$	$n_2 - x \text{ mol}$	x	x
كمية المادة في حالة التوازن	$n_1 - x_{eq}$	$n_2 - x_{eq}$	x_{eq}	x_{eq}

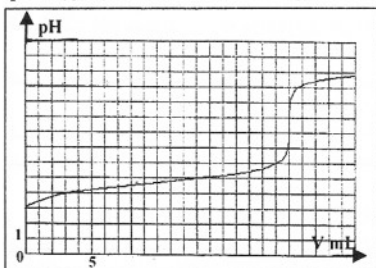
- ا- حساب تراكيز مختلف الأفراد الكيميائية عند التوازن : $[HCOOH]_{eq} = [NO_2^-]_{eq} = x_{eq} / 2V = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- $[HCOO^-]_{eq} = (n_2 - x_{eq}) / 2V = 12 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ ، $[HNO_2(aq)]_{eq} = (n_1 - x_{eq}) / 2V = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- ب- استنتاج قيمة $Q_{r,eq}$ ومقارنتها مع القيمة الناتجة في السؤال c- : $Q_{r,eq} = ([HCOOH]_{eq} \cdot [NO_2^-]_{eq}) / ([HCOO^-]_{eq} \cdot [HNO_2(aq)]_{eq}) = 0,08252 / (0,0175 \cdot 0,1175) = 3,3$
- و هي قيمة تساوي تقريبا القيمة الناتجة في السؤال c- بقریب 3 % .
- h- التحقق من أن قيمة pH للمزيج قريبة من القيمة $pH_3 = 4$: نعتبر الثنائية : $HNO_2(aq) / NO_2^-(aq)$
- $pH_3 = pK_{A1} + \log [NO_2^-]_{eq} / [HNO_2]_{eq} = 3,3 + \log (0,0825) / (0,0175) = 4$

التمرين 17

- Les anthocyanes هي ملونات طبيعية موجودة في عدة فواكه أو في أوراق الورد . كما نجدها أيضا في أوراق chou rouge حيث يسهل استخراجها . تغير تركيب Les anthocyanes بدلالة حمضية الوسط هي من خصوصية هذه الجزيئات . نريد استعمال رشاحة من chou rouge ككاشف من أجل معايرة حمض البروبانويك المستعمل في صنع عطر المشمش .

Les anthocyanes				
pH	3 - 6	6 - 8,5	8,5 - 13	13 - ...
اللون	أحمر	أزرق	أخضر	أصفر

من أجل التحقق من صلاحية استعمال رشاحة chou rouge لهذه العملية ، حققنا معايرة عند اللحظة $t = 2 \text{ min}$ بالطريقة pH



- مترية فحصلنا على المنحنى المرفق .
- 1- دراسة المعايرة
- ا- اكتب معادلة تفاعل معايرة حمض البروبانويك بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+(aq) + HO^-(aq))$.
- ب- حدد الحجم V_E والـ pH عند التكافؤ .
- ج- ما هو لون المحلول الابتدائي مباشرة بعد إدخال الرشاحة chou rouge ؟ برر إجابتك .
- د- هل يمكن استعمال chou rouge ككاشف ملون في هذه المعايرة ؟ برر إجابتك .
- هـ- اعط عبارة ثابت الحموضة لحمض البروبانويك .

- ا- ماذا يمكن القول عن تركيز حمض البروبانويك وتركيز شاردة البروبانوات عند سكب نصف الحجم المكافئ ؟
- ب- اعط عبارة ثابت الحموضة لحمض البروبانويك بدلالة الـ pH عند سكب نصف الحجم المكافئ .
- h- انطلاقا من قيمة الـ pH المقروءة على المنحنى عند نصف التكافؤ ، حدد قيمة ثابت الحموضة لحمض البروبانويك .
- 2- المتابعة الزمنية لصنع عطر المشمش

عطر المشمش يصنع في وسط حراري انطلاقا من مزج حجم $V_A = 20,0 \text{ mL}$ من الكحول A وحجم $V_B = 29,0 \text{ mL}$ من حمض البروبانويك بوجود $1,0 \text{ mL}$ من حمض الكبريت . نسلج الحجم الكلي $V_T = 50,0 \text{ mL}$ للجملة عند اللحظة $t = 0$

معادلة التفاعل الحادث هي : $C_2H_5COOH(aq) + C_5H_{12}O = C_8H_{16}O_2(aq) + H_2O$ من أجل متابعة تطور هذا

- التحول بدلالة الزمن تؤخذ عينات حجمها $V'_B = 3,0 \text{ mL}$ عند أزمنة منتظمة وبعد تبريدها تعابير بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C = 1,0 \text{ mol/L}$ رشاحة chou rouge .
- a- ما هو هدف التبريد . حدد العوامل الحركية التي تدخل في العملية .
- b- حدد كمية المادة $n_B(0)$ لحمض البروبانويك الموجودة عند $t = 0$ حيث كمية المادة الابتدائية للكحول A هي $n_A(0) = 18 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. c- حدد التقدم الأعظمي للتحول الحادث .
- d- اكتب العلاقة بين كمية المادة n_B للحمض المتبقي عند اللحظة t و كمية المادة $n_B(0)$ والتقدم x للتحول عند هذه اللحظة . في الجدول التالي نجد حجوم المتفاعلات المعيارية المسكوبة لمعايرة حمض البروبانويك فقط :

t (min)	0	2	5	10	15	20	25	30
V (mL)	23,3	.	17,8	14,8	13,7	13,3	13,0	13,0



- e- V هو حجم المتفاعل المضاف عند التكافؤ في العينة المؤخدة التي حجمها V'_B . حدد كمية المادة n'_B لحمض البروبانويك الموجودة في العينة عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$. استنتج كمية المادة n_B لحمض البروبانويك المتبقي في الوسط التفاعلي ذو الحجم $V_T = 50,0 \text{ mL}$.
- f- حدد نسبة التقدم τ للتحول المدروس عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$ بعد وضع القيمة المحددة في السؤال 2-f- على المنحنى في الشكل المرفق ، أرسم المنحنى المعطى في الشكل المرفق . هل يمكن اعتبار التحول قد انتهى بعد 30 min من التسخين ؟ برر إجابتك .

الحل - 17

1- دراسة المعيارية

a- كتابة معادلة تفاعل المعيارية : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$

b- تحديد الحجم V_E و الـ pH عند التكافؤ : احداثيات نقطة التكافؤ

$V_E = 20,0 \text{ mL}$ ، $\text{pH}_E = 8,5$ هي : (V_E, pH_E)

c- لون المحلول الابتدائي مباشرة بعد إدخال الرشاحة chou rouge :

حسب المنحنى ، pH المزيج التفاعلي قيمته ابتدائيا 3 .

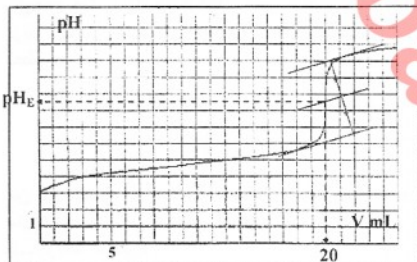
و حسب الجدول ، عند هذه القيمة $\text{pH} = 3$ ، chou rouge لونه أحمر

d- يمكن استعمال chou rouge ككاشف ملون في هذه المعيارية :

لأنه حول نقطة التكافؤ ، من أجل إضافة قليلة من الأساس ، يتغير

الـ pH من 7 إلى 10 و لدينا chou rouge يتغير لونه ضمن هذا

المجال للـ pH حيث يتغير لونه من الأزرق إلى الأخضر .



e- عبارة ثابت الحموضة لحمض البروبانويك : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{eq}}}$$

f- ما يمكن قوله عن تركيز حمض البروبانويك و تركيز شاردة البروبانوات عند سكب نصف الحجم المكافؤ : من أجل

حجم $V = V_E/2$ تستهلك نصف كمية المادة للحمض ندعو هذه الحالة بنصف التكافؤ و منه :

$$n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{eq}}$$

g- عبارة ثابت الحموضة لحمض البروبانويك بدلالة الـ pH عند سكب نصف الحجم المكافؤ :

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{eq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{1} = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow K_A = 10^{-\text{pH}}$$

h- ثابت الحموضة لحمض البروبانويك : من أجل $V = 10 \text{ mL}$ نقرأ على المنحنى 4 7,4 pH و منه $K_A = 2,0 \cdot 10^{-5}$.

2- المتابعة الزمنية لصنع عطر المشمش

a- هدف التبريد و تحديد العوامل الحركية التي تدخل في العملية : لتوقيف تفاعل الأسترة و بالتالي كمية الحمض المراد قياسها لا تتغير خلال عملية المعيارية . إضافة الماء للمزيج التفاعلي يقلص من تركيز المتفاعلات و منه تنقص سرعة التفاعل . و نفثس الشيء بالنسبة لانخفاض درجة الحرارة .

b- تحديد كمية المادة $n_B(0)$ لحمض البروبانويك الموجودة عند $t = 0$: $n_B(0) = m/M = (\rho \cdot V_B)/M = 0,39 \text{ mol}$

c- تحديد التقدم الأعظمي للتحول الحادث : إذا كان الكحول A هو المتفاعل المحد فإنه :

$$n_B(0) = m/M = (\rho \cdot V_B)/M = 0,39 \text{ mol} \Rightarrow x_{\text{max}} = n_A(0) = 0,18 \text{ mol}$$

$$x_{\max} = n_A(0) = 0,18 \text{ mol} \text{ الأعظمي و منه التقدم } n_B(0) - x_{\max} = 0 \Rightarrow x_{\max} = n_B(0) = 0,39 \text{ mol}$$

د- كتابة العلاقة بين كمية المادة n_B للحمض المتبقي عند اللحظة t و كمية المادة $n_B(0)$ والتقدم x : $n_B = n_B(0) - x$

هـ- تحديد كمية المادة n'_B لحمض البروبانويك الموجودة في العينة عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$: عند هذه اللحظة $V = 13,0 \text{ mL}$ وحسب معادلة التفاعل : $n'_B = C \cdot V = 1,0 \cdot 103,0 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

ـ استنتاج كمية المادة n_B لحمض البروبانويك المتبقي في الوسط التفاعلي ذو الحجم $V_T = 50,0 \text{ mL}$

$$n_B = n'_B \cdot V_T / V'_B = 0,22 \text{ mol}$$

ـ تحديد نسبة التقدم τ لهذا التحول المدروس عند اللحظة $t = 30 \text{ min}$: $n_{B(t)} = n_B(0) - x(t) \Rightarrow x(t) = n_B(0) - n_{B(t)}$

$$\tau(t) = x(t) / x_{\max} = (n_B(0) - n_{B(t)}) / x_{\max} = 95 \%$$

ـ رسم المنحنى المعطى في الشكل 3 :

ـ حسب الجدول $V(25 \text{ min}) = V(30 \text{ min})$

إذن $\tau(25 \text{ min}) = \tau(30 \text{ min})$ و منه يمكن اعتبار التحول قد انتهى

ـ نلاحظ على المنحنى أن : $\tau(25 \text{ min}) < \tau(30 \text{ min})$ مما يدل

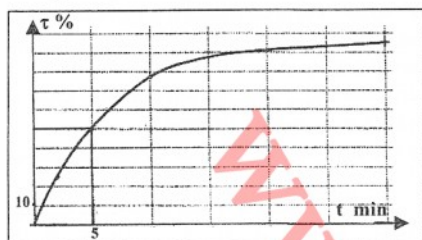
على التحول ليس تام 100 % .

ـ تعريف ثم تحديد زمن نصف التفاعل : هي المدة اللازمة لكي يصل

التقدم إلى نصف قيمة تقدمه النهائي : $x(t_{1/2}) = x_{\max} / 2$ إذا اعتبرنا

أن التحول تام فإن : $\tau(t_{1/2}) = (x_{\max} / 2) / x_{\max} = 50 \%$

بالقراءة البيانية نجد : $t_{1/2} = 5 \text{ min}$



التمرين 18

محاليل هيدروجينوكربونات الصوديوم أو لكثات الصوديوم تستعمل كحقق من طرف الأطباء وهذا لخواصها الألكاتية (معالجة الزيادة في الحمضية) شاردة للكثات هي الأساس المرافق لحمض الكتيك ذو الصيغة : $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ الذي نرمز له بـ AH للتبسيط .

ـ اكتب صيغة شاردة للكثات والتي سوف نرمز لها بـ A^- في بقية التمرين .

للتحقق من تركيز محلول تجاري ، نحقق المعايرة الـ pH مترية لشوارد

الكثات المحتواة في هذا المحلول . نأخذ حجم

$V_1 = 20,0 \text{ mL}$ من المحلول S للكثات الصوديوم ونضيف له تدريجيا محلول

حمض الكلور $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ تركيزه $C_2 = 1,0 \text{ mol/L}$ حيث نقيس

قيمة الـ pH بعد كل إضافة بعدها نرسم المنحنى البياني المرفق .

ـ اكتب معادلة تفاعل المعايرة باعتبار التحول تام .

ـ حدد بيانيا حجم الحمض المضاف عند التكافؤ V_{2E} .

ـ استنتج التركيز المولي C_1 لمحلول لكثات الصوديوم . يمكن الاستعانة

بجدول تقدم التفاعل .

للتأكد من أن تفاعل المعايرة تام ، ندرس المزيج التفاعلي قبل التكافؤ أي عند

إضافة $9,0 \text{ mL}$ من الحمض :

ـ احسب كمية المادة لشوارد الأكسونيوم المضافة في هذه الحالة .

ـ pH لهذا المزيج في هذه الحالة هو 4 . أصبب كمية المادة لشوارد

الأكسونيوم الموجودة في المزيج التفاعلي .

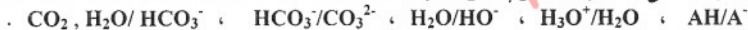
ـ استنتج أن التحول يمكن اعتباره تام .

في الكبد ، شوارد الكثات تتفكك في بضع ساعات محررة شوارد هيدروجينوكربونات HCO_3^- .

ـ اكتب معادلة تفاعل الشوارد HCO_3^- مع شوارد الأكسونيوم الموجودة في المحلول الحمضي . التحول نعتبره تام .

ـ ماهو تأثيرحقن هيدروجينوكربونات الصوديوم على pH السوائل الفيزيولوجية الموجودة في الجسم في حالة الزيادة في

الحمضية . تعطى : الثنائيات أساس/حمض التالية :



الحل 18

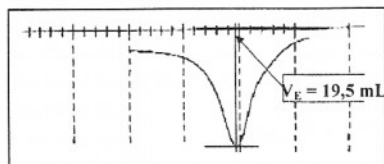
ـ كتابة صيغة شاردة للكثات : $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$

ـ كتابة معادلة تفاعل المعايرة باعتبار التحول تام :

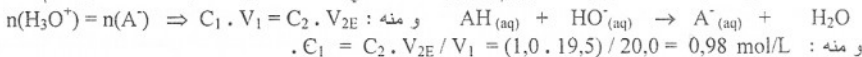


ـ تحديد بيانيا حجم الحمض عند التكافؤ V_{2E} : $V_E = 19,5 \text{ mL}$

ـ استنتاج التركيز المولي C_1 لمحلول لكثات الصوديوم :



عند نقطة التكافؤ ، كميات المادة لشوارد الألكسونيوم و جزيئات AH التي تفاعلت متساوية حسب معادلة التفاعل التام :



و منه : $C_1 = C_2 \cdot V_{2E} / V_1 = (1,0 \cdot 19,5) / 20,0 = 0,98 \text{ mol/L}$

لـ حساب كمية المادة لشوارد الألكسونيوم المضافة في هذه الحالة : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_2 \cdot V = 1,0 \cdot 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

لـ حساب كمية المادة لشوارد الألكسونيوم الموجودة في المزيج التفاعلي : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} \cdot (V_1 + V) = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

لـ استنتاج أن التحول يمكن اعتباره تام :

كمية المادة لشوارد الألكسونيوم المضافة في هذه الحالة : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_2 \cdot V = 1,0 \cdot 9,0 \cdot 10^{-3} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

لـ كمية المادة لشوارد الألكسونيوم الموجودة في المزيج التفاعلي : $n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} \cdot (V_1 + V) = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

كمية المادة النهائية لـ $n_f(\text{H}_3\text{O}^+)$ مهمل أمام كمية المادة الابتدائية و منه : $x_f = C_2 \cdot V - n_f(\text{HO}^-_{(aq)}) = C_2 \cdot V$

$$x_f = 1,5 \cdot 10^{-3} - 4,8 \cdot 10^{-7} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

لـ حساب قيمة التقدم الأعظمي للتفاعل x_{max} : نعلم أن (H_3O^+) هو المتفاعل المحد لأنهما تفاعلت كلية و منه :

$$C_2 \cdot V - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C \cdot V = x_f = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

لـ يمكن القول عن هذا التحول أنه تحول تام لأن : نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 1$ إذن التحول تام .

لـ كتابة معادلة تفاعل الشور HCO_3^- مع H_3O^+ : $\text{HCO}_3^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}$

لـ تأثير حقن هيدروجينوكربونات الصوديوم على pH السوائل الفيزيولوجية الموجودة في الجسم في حالة الزيادة في الحمضية : شوارد هيدروجينوكربونات الصوديوم تتفاعل مع شوارد الألكسونيوم ، و من ينقص تركيزها و بالتالي تزداد قيمة pH .

التمرين 19

تجربة بسيطة يمكن تحقيقها حيث توضع بيكاربونات الصود في كأس ثم نضيف زيت نباتي مع قليل من الخل . الخل يتسلل في الزيت مشكلاً قطرات تنزل إلى قعر الكأس ثم بعد تلامسها لهذا الأخير تصعد من جديد إلى السطح حيث بعدها تنزل من جديد وهكذا ... يجب انتظار 5 دقائق حتى تتوقف عملية الصعود والنزول هذه . خلال الإنتقال ، القطرات تكون على تماس مع بيكاربونات الصوديوم تتفاعل الكيمياء الذي يؤدي إلى انبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون على شكل فقاعات التي يتمسك بقطرات الخل . حجم هذه الفقاعات يزداد بصعودها حيث تسحب في طريقها القطرات . عند وصولها إلى السطح تنفجر هذه الفقاعات فتعود إلى النزول بعد تخلصها من قطرات الخل . وتكرر هذه العملية حتى إختفاء الخل كلية . الهدف من هذا التمرين هو دراسة التحول الكيميائي بين بيكاربونات الصود و الخل .

1- دراسة الخل

الخل هو محلول لحمض الإيثانويك صيغته CH_3COOH . نأخذ محلول ممدد منه حيث له $\text{pH} = 3,40$ وتركيزه

$$1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \text{تعطى :} \quad \text{pK}_A(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$$

لـ اكتب المعادلة المنمذجة للتفاعل بين حمض الإيثانويك و الماء . لـ اعط العبارة الحرفية لثابت التوازن الموافق ثم أحسبه

لـ انشئ جدول تقدم التفاعل ثم أحسب نسبة التقدم . ماذا تستخلص ؟

لـ علما أن الناقلية النوعية للمحلول الحمضي هي $\sigma = 15,5 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$. أعد حساب قيمة pH .

$$\text{تعطى : عند } 25^\circ \text{C} : \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \text{ mS m}^2/\text{mol} , \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,09 \text{ mS m}^2/\text{mol}$$

2- دراسة التفاعل

$$\text{تعطى : عند } 25^\circ \text{C} : \text{pK}_A(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,35 , R = 8,31 \text{ J/K.mol}$$

لـ تعتبر التفاعل الموافق للتحول الحادث عندما قطرات الخل تمس بيكاربونات الصود الموجود في قعر الكأس . بيكاربونات الصود

التجاري مادة صلبة صيغتها $\text{NaHCO}_3(s)$.

لـ اكتب معادلة التفاعل الحادث . لـ احسب كمية المادة الابتدائية الموافقة لـ 1,00 g من هيدروجينوكربونات الصوديوم .

لـ كمية المادة لحمض الإيثانويك الابتدائية الموجودة في قطرة خل حجمها $V = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$ تساوي إلى $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

لـ انشئ جدول تقدم التفاعل . استنتج التقدم الأعظمي و كذا المتفاعل المحد .

لـ الضغط في شروط التجربة قيمته هي $P = 1020 \text{ hPa}$ و $\theta = 25^\circ \text{C}$. الحجم الكلي للغاز المتحرر من التفاعل هو

0,89 mL . حدد قيمة التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل . لـ احسب نسبة التقدم النهائي τ لهذا التحول . ماذا تستنتج ؟

الحل 19

1- دراسة الخل

لـ كتابة معادلة التفاعل بين حمض الإيثانويك و الماء : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

لـ العبارة الحرفية لثابت التوازن الموافق ثم احسبه :

$$K = ([\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) / ([\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}})$$

$$K = 10^{-\text{pK}_A} = 10^{-4,75} = 1,78 \cdot 10^{-5}$$

و مما سبق نجد :

لـ جدول تقدم التفاعل :

— تحديد كمية المادة الابتدائية لحمض الإيثانويك $n_1 = C_1 \cdot V_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$:

معادلة التفاعل	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C_1 \cdot V_1 \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في حالة التوازن	$C_1 \cdot V_1 - x_{\text{eq}}$	.	x_{eq}	x_{eq}

— التعبير عن التقدم الأعظمي x_{max} ثم حساب قيمته : $C_1 \cdot V_1 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = C_1 \cdot V_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 — العبارة الحرفية لنسبة التقدم النهائي τ_1 للتفاعل :

CH_3COOH هو المتفاعل المحد لأن الماء موجود بزيادة . نختار كمية المادة لشوارد الأوكسونيوم للتقدم x لدراسة تقدم التفاعل .

قيمة التقدم x_f هي : $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-\text{pH}} \cdot V_1 \text{ mol}$

ومن نسبة التقدم النهائي : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = (10^{-\text{pH}} \cdot V_1) / (C_1 \cdot V_1) \Rightarrow \tau = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C_1 = 3,98 \%$

ومن نسبة التقدم النهائي : $\tau < 1$ إذن التحول غير تام .

— حساب قيمة الـ pH :

— العبارة الحرفية للناقلية النوعية للمحلول بدلالة التراكيز المولية النهائية لشوارد الأوكسونيوم وشوارد الإيثانوات :

$\sigma = \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ومنه : $\sigma = (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$

— العبارة الحرفية التي تسمح بالحصول على التراكيز المولية النهائية الشارديّة بدلالة σ ، $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ و $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$:

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = (\sigma) / (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)})$

ت . ع : $[\text{H}_3\text{O}^+] = (\sigma) / (\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)} + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}) = 3,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

ومن نستنتج قيمة الـ pH : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,40$

2- دراسة التفاعل

a- كتابة معادلة التفاعل الكيميائي الحادث : $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) = \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq})$

b- حساب كمية المادة الابتدائية الموافقة لـ 1,00 g من هيدروجينو كربونات الصوديوم : $n = m/M = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

c- جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل	$\text{HCO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{Na}^+ + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCOOH} (\text{aq})$				
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	0	0	0
كمية المادة في الحالة الانتقالية	$n_1 - x$	$n_2 - x \text{ mol}$	x	x	x
كمية المادة في حالة النهائية	$n_1 - x_{\text{eq}}$	$n_2 - x_{\text{eq}}$	x_f	x_f	x_f

استنتاج التقدم الأعظمي :

إذا كان هيدروجينو كربونات هو المتفاعل المحد فإنه :

$x_{\text{max}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ $\Rightarrow x_{\text{max}} = 0 - 1,2 \cdot 10^{-2}$ وإذا كان الحمض هو المتفاعل المحد فإنه :

$x_{\text{max}} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ $\Rightarrow x_{\text{max}} = 0 - 3,7 \cdot 10^{-5}$ ومنه التقدم الأعظمي $x_{\text{max}} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

إذن المتفاعل المحد هو حمض الإيثانويك .

— تحديد قيمة التقدم النهائي x_f لهذا التفاعل : حسب جدول تقدم التفاعل : $x_f = n_{\text{CO}_2}$ وحسب قانون الغاز المثالي :

$P \cdot V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T \Rightarrow x_f = (P \cdot V_{\text{CO}_2}) / (R \cdot T) = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

— حساب نسبة التقدم النهائي τ لهذا التحول : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = 100 \%$

التمرين — 20

1- تعطى الصيغ المفصلة للحمضين التاليين :

حمض الساليسليك يستعمل في صناعة الأسبرين . حمض البنزويك

هو محفظ غذائي .

— لدينا حجم V من محلول لحمض AH تركيزه C . نعلم أن التفاعل

بين الحمض AH و الماء محدود .

— اكتب معادلة تفاعل AH مع الماء .

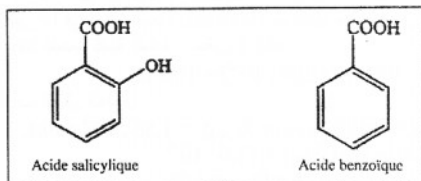
b- انشئ جدول تقدم الجملة بدلالة المتغيرات V و C ، x و التقدم

عند التوازن x_{eq} . عبر عن تراكيز الأفراد الكيميائية الموجودة عند التوازن بدلالة C و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$. استنتج عبارة كسر

التفاعل $Q_{\text{r,eq}}$ بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ و C .

c- عبر عن الناقلية النوعية σ للمحلول AH عند التوازن بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و الناقلات النوعية المولية الشارديّة λ للشوارد

الموجودة . تعطى : $\lambda_{\text{salicylate}} = 3,62 \text{ S} \cdot 10^{-3} \text{ S m}^2/\text{mol}$ ، $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$



$$pK_{A1} (C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,20 \quad , \quad pK_{A2} (\text{salicylique} / \text{salicylate}) = 3,00$$

لدريد تحضير المحلول S للحمض AH تركيزه $C = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ انطلاقاً من محلول الأم S_0 تركيزه

$C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ اشرح الطريقة ، ا رسم و اعط اسم الزجاجات المستعملة المناسبة .

— قمنا بقياس الناقلية النوعية σ لمجموعة محاليل لحمض الساليسليك و حمض البنزويك ذات تراكيز مختلفة عند الدرجة 25 °C . فحصلنا على جدول القياسات التالية :

	$C \text{ (mol/L)}$	$\sigma \text{ (S/m)}$	$[H_3O^+]_{eq} \text{ (mol/L)}$	$Q_{r,eq}$	$-\log Q_{r,eq}$
حمض الساليسليك	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$6,11 \cdot 10^{-4}$	$9,60 \cdot 10^{-4}$	3,01
حمض الساليسليك	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$7,18 \cdot 10^{-2}$			
حمض الساليسليك	$10,00 \cdot 10^{-3}$	$10,12 \cdot 10^{-2}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-4}$	3,03
حمض البنزويك	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,86 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$6,53 \cdot 10^{-5}$	4,19
حمض البنزويك	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$2,03 \cdot 10^{-2}$	$5,31 \cdot 10^{-4}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	4,20
حمض البنزويك	$10,00 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^{-2}$	$7,47 \cdot 10^{-4}$	$6,03 \cdot 10^{-5}$	4,22

— اكمل الجدول . اعط العبارات الحرفية قبل التطبيقات العددية .

— ا— انطلاقاً من قيم $[H_3O^+]_{eq}$. قارن بين تصرف حمض الساليسليك و حمض البنزويك في الماء ، عند تراكيز متساوية .

— ب— اعط تعريف ثابت الحموضة K_A . اشرح كيف تعطي النتائج التجريبية لهذه الدراسة قيم pK_A للحمضين .

الحل — 20

1— تعطى الصيغ المفصلة للحمضين التاليين :



— ا— كتابة معادلة تفاعل AH مع الماء :

— ب— جدول تقدم الجملة :

معادلة التفاعل	$AH_{(aq)} + H_2O = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
كمية المادة في الحالة الابتدائية	$n_i = C \cdot V \text{ mol}$	.	0	0
كمية المادة في حالة التوازن	$C \cdot V - x_{eq}$	.	x_{eq}	x_{eq}

— التعبير عن تراكيز الأفراد الكيميائية الموجودة عند التوازن بدلالة C و $[H_3O^+]_{eq}$:

— عند التوازن ، العلاقة بين $[A^-]_{(eq)}$ و $[H_3O^+]_{eq}$: $[H_3O^+]_{eq} = [A^-]_{eq}$ و منه : $x_{eq} = n_{eq}(A^-) = n_{eq}(H_3O^+)$.

— العلاقة بين C ، $[AH]_{(eq)}$ و $[H_3O^+]_{eq}$ هي : لدينا : $x_{eq}(AH) = C \cdot V - x_{eq} = C \cdot V - x_{eq}(H_3O^+)$.

— إذن : $[AH]_{eq} = (C \cdot V - x_{eq}(H_3O^+)) / V$ أي : $[AH]_{eq} = C - x_{eq}(H_3O^+) / V$.

— ونحصل أخيراً على : $[AH]_{eq} = C - [H_3O^+]_{eq}$.

— استنتاج عبارة كسر التفاعل $Q_{r,eq}$ بدلالة C و $[H_3O^+]_{eq}$:

$$Q_{r,eq} = ([A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([AH]_{eq}) = [H_3O^+]_{eq}^2 / (C - [H_3O^+]_{eq})$$

— التعبير عن الناقلية النوعية σ للمحلول AH عند التوازن بدلالة $[H_3O^+]_{eq}$ و الناقلات النوعية المولية الشاردية λ للشوارد

الموجودة : في المحلول الحمضي AH توجد الشوارد التالية : H_3O^+ و A^- أما HO^- فهي مهملة لقلتها .

— ومنه عبارة الناقلية النوعية لهذا المحلول : $x_{eq} = n_{eq}(A^-) = n_{eq}(H_3O^+)$ و منه : $[H_3O^+]_{eq} = [A^-]_{eq}$.

$$\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot [H_3O^+]_{eq}$$

— لد تحضير المحلول S للحمض AH تركيزه $C = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$: نأخذ حجم V_0 من المحلول (S_0) بواسطة ماصة ثم

نفرغها في دورق سعته 100,0 mL ثم نكمل ملاً الدورق بالماء ثم نقوم بالرج بعد أن نسد الدورق بإحكام . قيمة الحجم V_0 :

— عند التمديد كمية المادة للحمض لا تتغير :

$$C_0 \cdot V_0 = C \cdot (V_0 + V_{eau}) \Rightarrow V_0 = (1,00 \cdot 10^{-3} \cdot (100,0)) / (1,00 \cdot 10^{-2}) = 10,0 \text{ mL}$$

— اكمل الجدول :

$$\sigma = (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) \cdot [H_3O^+]_{eq} \Rightarrow [H_3O^+]_{eq} = [A^-]_{eq} = (\sigma) / (\lambda_{(H_3O^+)} + \lambda_{(A^-)}) = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$Q_{r,eq} = ([A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([AH]_{eq}) = [H_3O^+]_{eq}^2 / (C - [H_3O^+]_{eq}) = 11,0 \cdot 10^{-4}$$

— و أخيراً : $-\log Q_{r,eq} = 2,96$.

— الف— المقارنة بين تصرف حمض الساليسليك و حمض البنزويك في الماء ، عند تراكيز متساوية : $[H_3O^+]_{eq}$ في حالة حمض

الساليسليك أكبر من : $[H_3O^+]_{eq}$ في حالة حمض البنزويك (نفس التركيز للحمضين) و منه يمكن القول أن حمض الساليسليك

يتفكك أكثر من حمض البنزويك في الماء أي أن حمض الساليسليك أقوى من حمض البنزويك حيث يتخلى عن H^+ للماء بسهولة .

— ب— تعريف ثابت الحموضة K_A : هو كسر التفاعل عند التوازن : $K_A = Q_{r,eq} = ([A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}) / ([AH]_{eq})$.

— تعطي النتائج التجريبية لهذه الدراسة قيم الـ pK_A للحمضين انطلاقا القيمة المتوسطة لكسر التفاعل .

التمرين — 21

هدف التمرين هو دراسة طريقة انتقال غاز الأكسجين بواسطة هيموغلوبين الدم من الرئتين إلى أعضاء الجسم . جزيئة من الهيموغلوبين تتكون عدة أجزاء وحدات . نرسم لكل جزء وحدة الـ $Hb(aq)$. غاز الأكسجين ينتقل في الجسم بطريقتين :

- على شكل غاز الأكسجين مذاب في الدم الذي نرمز له بـ $O_2(aq)$.
- على شكل أكسجين هيموغلوبين الذي نرمز له بـ $HbO_2(aq)$. يمكن أن نعتبر الدم محلول مائي .

تعطي الكتلة المولية لجزء وحدة الهيموغلوبين : $M(Hb) = 1,6 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$.

- 1— انتقال غاز الأكسجين في الجسم بواسطة هيموغلوبين الدم على مستوى الرئتين ، جزء وحدة من الهيموغلوبين تثبت جزيئة من الأكسجين لتعطي أكسيهيموغلوبين . معادلة هذا التحول الحادث هي : $Hb(aq) + O_2(aq) = HbO_2(aq)$ (1)
- a— في الحالة الابتدائية ، نفرض أن حجم $V = 100 \text{ mL}$ من الدم يحتوي على كمية المادة من أجزاء وحدات الهيموغلوبين n_0 ، زيادة من الأكسجين ولا يحتوي على أكسيهيموغلوبين . هذا الحجم V من الدم يحتوي على كتلة $m = 15 \text{ g}$ من أجزاء وحدات الهيموغلوبين . أحسب كمية المادة n_0 لأجزاء وحدات الهيموغلوبين الموافقة .
- b— استنتج التقدم الأعظمي $x_{\max}$ للتفاعل
- c— علما أن قيمة نسبة التقدم النهائي τ للتفاعل (1) هي 0,97 . أعط العلاقة التي تعرف نسبة التقدم النهائي ثم استنتج قيمة x_f للتقدم النهائي .
- d— استنتج كمية المادة لأجزاء وحدات أكسيهيموغلوبين HbO_2 المتشكلة في الحالة النهائية .
- e— خلال دقيقة ، التدفق الدموي المتوسط يسمح بمعالجة $V_S = 5,0 \text{ L}$ من الدم على مستوى الرئتين . استنتج كمية المادة n_S الموافقة لأجزاء وحدات أكسيهيموغلوبين HbO_2 المتشكلة خلال دقيقة .

2— تحرير غاز الأكسجين على مستوى الأعضاء

الحجم V من الدم المدروس في الفقرة السابقة ، يصل إلى مستوى أجهزة الأعضاء ، الجزء المذاب منه تمتصه الأنسجة مما يسبب نقصان في تركيز الأكسجين في الدم . الجملة الكيميائية المدروسة في الفقرة السابقة تصبح في حالة ابتدائية جديدة نعتبرها الحالة 1 ، بحيث يكون عندها : $[Hb]_1 = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ و $[O_2]_1 = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ و $[HbO_2]_1 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

- a— احسب قيمة كسر التفاعل $Q_{F,1}$ في الحالة 1 الموافقة للتفاعل (1)
 - b— قيمة ثابت التوازن K_1 الموافقة للتفاعل (1) هي $K_1 = 3,0 \cdot 10^5$. في أي جهة تتطور الجملة ؟
- خلال الجهد العضلي
- خلال الجهد العضلي ، يتشكل غاز الفحم CO_2 على مستوى العضلات و يذوب في الدم : الثنائية حمض — أساس الموافقة هي $(CO_2, H_2O/HCO_3^-)$ حيث : $pK_A(CO_2, H_2O/HCO_3^-) = 6,4$.
- c— اكتب معادلة التفاعل (2) الموافق للتحول بين غاز الفحم المذاب و الماء .
 - d— مثل على مخطط مجالات الصفة الغالبة لأفراد الثنائية : $(CO_2, H_2O/HCO_3^-)$.
 - e— استنتج مع التبرير الفرد الغالب في هذه الثنائية في الدم على مستوى الأنسجة التي عندها pH الدم يساوي 7,4 .
 - f— لماذا إنحلال غاز الفحم ينقص من الـ pH للدم في غياب التفاعلات الأخرى ؟
 - g— عند الإنسان الـ pH للدم محصور بين الحدين : 7,36 و 7,42 . من جهة أخرى الأكسيهيموغلوبين يمكن أن يتفاعل مع شوارد الأيونيوم حسب المعادلة : $HbO_2(aq) + H_3O^+ = O_2(aq) + HbH^+(aq) + H_2O$ (3)
- بين أن H_3O^+ الناتجة من التفاعل (2) تسمح بتحرير غاز الأكسجين اللازم للجهد العضلي وهذا باعتبار حدي الـ pH السابقة

3— التسمم بأول أكسيد الكربون

احتراق مركب يحتوي على الكربون ينتج أول أكسيد الكربون في بعض الشروط مثل في المسخنات القليلة التهوية أو في دخان السجائر . معادلة التفاعل بين أول أكسيد الكربون وجزء وحدة هيموغلوبين هي : $Hb(aq) + CO(aq) = HbCO(aq)$ (4)

حيث $K_4 = 7,5 \cdot 10^7$. الجدول المرفق يعطي مدى التأثير على الأعضاء الموافق لقيم نسبة التراكيز عند التوازن :

أكبر من $2,6 \cdot 10^5$	من $2,6 \cdot 10^4$ إلى $2,6 \cdot 10^5$	من $1,1 \cdot 10^4$ إلى $2,6 \cdot 10^4$	$[HbCO]_{eq} / [Hb]_{eq}$
موت سريع	تسمم خطير	وجع الرأس	التأثير

a— تحليل الدم لشخص استنشق هواء ملوث بأول أكسيد الكربون أعطى تركيز هذا الأخير في الدم $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. ما هي التأثيرات التي يحس بها الشخص ؟

b— على مستوى الأعضاء هناك تنافس بين غاز الأكسجين و أول أكسيد الكربون لتثبيت الهيموغلوبين (المعادتين (1) و (4)) . نحصل على حالة التوازن الموافقة : $HbO_2(aq) + CO(aq) = O_2(aq) + HbCO(aq)$ (5)

أعط عبارة ثابت التوازن K_5 الموافق للتفاعل (5) بدلالة K_1 و K_4 ثم أحسب قيمته .
 - حدث تسمم لشخص بأول أكسيد الكربون فوضع له جهاز يوفر له غاز الأكسجين بتركيز مرتفع اشرح كيفيا فعل الجهاز .

الحل - 21

- 1- انتقال غاز الأكسجين في الجسم بواسطة هيموغلوبين الدم
 - a- حساب كمية المادة n_0 لأجزاء وحدات الهيموغلوبين الموافقة : $n_0/m/M = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 - b- التقدم الأعظمي $x_{\max}$ للتفاعل : المتفاعل المحد هو Hb لأن O_2 موجود بزيادة و منه : $x_{\max} = n_0 = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 - c- علاقة نسبة التقدم النهائي ثم استنتاج قيمة x_f للتقدم النهائي : $x_f = \tau \cdot x_{\max} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 - d- استنتاج كمية المادة لأجزاء وحدات أكسيهيموغلوبين HbO₂ المتشكلة في الحالة النهائية : في الحالة النهائية ، الحجم $V = 100 \text{ mL}$ من الدم يحتوي على x_f من أجزاء وحدات أكسيهيموغلوبين HbO₂ و منه : $n_{HbO_2} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$
 - e- استنتاج كمية المادة n_S الموافقة لأجزاء وحدات أكسيهيموغلوبين HbO₂ المتشكلة خلال دقيقة : عند معالجة $V = 0,100 \text{ L}$ من الدم بالأكسجين فإنه تستهلك x_f من أجزاء وحدات Hb . خلال دقيقة تعالج $V_S = 5,0 \text{ L}$ من الدم بالأكسجين فإنه تستهلك n_S من أجزاء وحدات Hb و منه : $n_S = V_S / V \cdot x_f = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

2- تحرير غاز الأكسجين على مستوى الأعضاء

- a- حساب قيمة كسر التفاعل $Q_{r,i}$ في الحالة 1 الموافقة للتفاعل (1) : $Q_{r,i} = ([HbO_2]_i) / ([H_3O^+]_{aq} \cdot [O_2]_i) = 9,0 \cdot 10^5$
- b- $K_1 = 3,0 \cdot 10^5$ أي : $Q_{r,i} > K_1$ و منه أي تتطور الجملة في الجهة العكسية للمعادلة (1) هناك تحرر للأكسجين على مستوى الأعضاء .

- خلال الجهد العضلي

- c- كتابة معادلة التفاعل (2) الموافق للتحويل بين غاز الفحم المذاب و الماء : $CO_2, H_2O(aq) + H_2O = HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$
- d- تمثيل على مخطط مجالات الصفة الغالبة لأفراد الثنائية : $(CO_2, H_2O / HCO_3^-)$:
- e- استنتاج مع التبرير الفرد الغالب في هذه الثنائية : من أجل $pH = 7,4 > pK_a$ الأساس $HCO_3^-(aq)$ هو الغالب .
- f- إنحلال غاز الفحم يحرر الشوارد $H_3O^+(aq)$ في الدم و منه ينقص الـ pH للدم .
- g- تبيان أن الشوارد H_3O^+ الناتجة من التفاعل (2) تسمح بتحرير غاز الأكسجين اللازم للجهد العضلي : H_3O^+ الناتج من المعادلة (2) يشجع التفاعل في الجهة المباشرة للمعادلة (3) أين تستهلك شوارد الأكسونيوم و هذا ما يمنع نقصان pH الدم و هذا ما يسمح من تحرير غاز الأكسجين الأز من للجهد العضلي .

3- التسمم بأول أكسيد الكربون

- احتراق مركب يحتوي على الكربون ينتج أول أكسيد الكربون في بعض الشروط مثل في المسخنات القليلة التهوية أو في دخان السجائر . معادلة التفاعل بين أول أكسيد الكربون و جزء وحدة هيموغلوبين هي : $Hb(aq) + CO(aq) = HbCO(aq)$ (4) $K_4 = 7,5 \cdot 10^7$ حيث K_4 . الجدول المرفق يعطي مدى التأثير على الأعضاء الموافق لقيم نسبة التركيز عند التوازن :

أكبر من $2,6 \cdot 10^5$	من $2,6 \cdot 10^4$ إلى $2,6 \cdot 10^5$	من $1,1 \cdot 10^4$ إلى $2,6 \cdot 10^4$	التأثير
موت سريع	تسمم خطير	وجع الرأس	

- a- التأثيرات التي يحس بها : $K_4 = [HbCO]_{eq} / [Hb]_{eq} \cdot 1 / ([CO]_{eq}) \Rightarrow [HbCO]_{eq} / [Hb]_{eq} = K_4 \cdot [CO]_{eq}$ و منه : $[HbCO]_{eq} / [Hb]_{eq} = 1,5 \cdot 10^4$ إذن حسب الجدول ، الشخص يحس بوجع الرأس .
- b- عبارة ثابت التوازن K_5 الموافق للتفاعل (5) بدلالة K_1 و K_4 ثم حساب قيمته : نكتب عبارة كل من K_1 و K_4 و K_5 : $K_1 = ([HbO_2]_{eq} / ([H_3O^+]_{eq} \cdot [O_2]_{eq}))$ ، $K_4 = [HbCO]_{eq} / [Hb]_{eq} \cdot 1 / ([CO]_{eq})$ ، $K_5 = K_4 / K_1 = 2,5 \cdot 10^2$ نلاحظ أن $K_5 = [HbCO]_{eq} \cdot [O_2]_{eq} / ([HbO_2]_{eq} \cdot [CO]_{eq})$
- c- بزيادة تركيز غاز الأكسجين في الدم ، يزداد كسر التفاعل $Q_{r,5}$ و يصبح أكبر من K_5 و منه يتطور التفاعل في الجهة العكسية أي الغير مباشرة : جزء وحدة الهيموغلوبين يمكن أن يؤمن انتقال غاز الأكسجين .