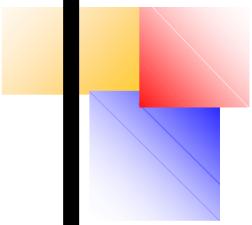


سلسل المندج - دروس و تمارين



السلسلة 1-04-3



تطور حملة كيميائية نحو حالة التوازن

عرض نظري و تمارين



يمكن تحميل نسخة من هذا الملف من الموقع :

www.sites.google.com/site/faresfergani

للمزيد (عرض نظري مفصل - تمارين - فيديوهات)
يرجى زيارتنا على صفحة الوحدة في الموقع الإلكتروني

لكي يصلك جديد الموقع تابع صفحة الفايسبوك التالية :

الأستاذ فرقاني فارس أستاذ العلوم الفيزيائية Fergani Fares

الأستاذ فرقاني فارس

ثانوية مولود قاسم نات لقايس - الخروب - قسنطينة
fares_fergani@yahoo.fr

الإصدار : جوان 2022

العلوم الفيزيائية

سلالل المنجد في العلوم الفيزيائية - ثالثة ثانوي - الوحدة 04

إعداد الأستاذ فرقاني فارس
ثانوية مولود قاسم نايت بلقاسم - الخروب - قسنطينة
www.sites.google.com/site/faresfergani

السلسلة 3-04-3

عرض نظري و تمارين

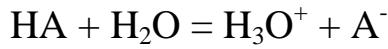
1- مفهوم الحمض و الأساس

• مفهوم الحمض :

- حسب برونشتاد الحمض HA هو كل فرد كيميائي جزئياً كان أم شاردياً قادر على التخلص من بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :



- ينحل الحمض HA في الماء وفق المعادلة :

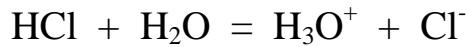


و بالتالي يمكن القول أن الحمض هو كل فرد كيميائي قادر على إعطاء شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ أثناء احلاله في الماء .

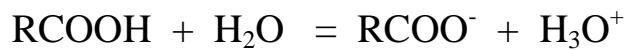
- إذا كان الحمض HA تام الانحلال في الماء يقال عنه حمض قوي ، أما إذا كان احلاله في الماء جزئياً يقال عنه حمض ضعيف .

• أمثلة :

• حمض كلور الهيدروجين HCl هو حمض قوي ، ينحل في الماء وفق المعادلة :



• كل الأحماض التي من الشكل $RCOOH$ (مثل حمض الميثانويك $HCOOH$ ، الإيثانويك CH_3COOH ، حمض البنزوويك C_6H_5COOH) هي أحماض ضعيفة تتحلل في الماء وفق المعادلة الكيميائية التالية :



• مفهوم الأساس :

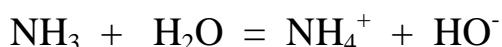
- حسب برونشتاد الأساس B هو كل فرد كيميائي جزئياً كان أم شاردياً قادر على تثبيت بروتون H^+ خلال تفاعل كيميائي . وفق المعادلة :

**أمثلة :**

• هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ هو أساس قوي ، ينحل في الماء وفق المعادلة :



• النشادر NH_3 هو أساس ضعيف ينحل في الماء وفق المعادلة :

**ملاحظة :**

يمكن للماء H_2O أن يسلك سلوك حمض وذلك بتخليه عن بروتون H^+ ليتحول إلى شاردة الهيدروكسيد OH^- ، وفق المعادلة :



كما يمكنه أيضاً أن يسلك سلوك أساس و ذلك بتثبيته بروتون هيدروجين H^+ ليتحول إلى شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ وفق المعادلة :



يقال عن الماء في هذه الحالة و كذلك كل نوع كيميائي يسلك هذا السلوك أنه مذبذب .

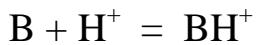
• مفهوم الثنائيّة (أساس/حمض) :

- لكل حمض أساس مرافق و لكل أساس حمض مرافق .

- عندما يتخلّى الحمض HA على بروتون H^+ يتحوّل إلى أساسه المرافق A^- وفق المعادلة :



و عندما يثبت أساس B بروتون H^+ يتحوّل إلى حمضه المرافق BH^+ وفق المعادلة :



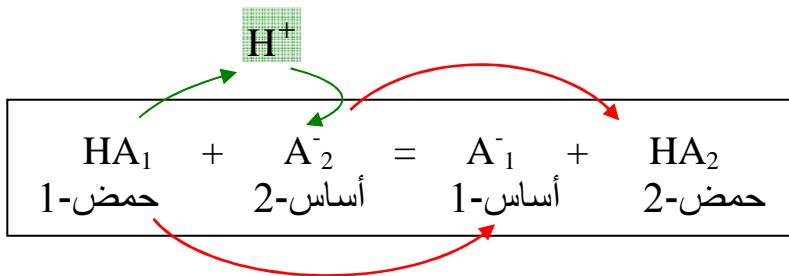
- نرمز للحمض وأساسه المرافق أو الأساس و حمضه المرافق بثنائيّة تكون دوماً من الشكل (أساس/حمض) تدعى الثنائيّة حمض أساس .

أمثلة لبعض الثنائيّات :

الحمض	الأساس	الثنائيّة (أساس/حمض)
H_2O	OH^-	(H_2O/OH^-)
HBr	Br^-	(HBr/Br^-)
NH_4^+	NH_3	(NH_4^+/NH_3)
CH_3COOH	CH_3COO^-	(CH_3COOH/CH_3COO^-)
H_3O^+	H_2O	(H_3O^+/H_2O)

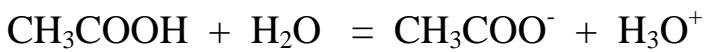
• مفهوم التفاعل حمض - أساس :

التفاعل حمض - أساس هو كل تفاعل يحدث فيه تبادل بروتوني (فقدان و اكتساب بروتون H^+) بين حمض-1 لثنائية (HA₁/A⁻) و أساس-2 لثنائية أخرى (HA₂/A⁻²) وفق الآلية المبينة في المعادلة التالية :



أمثلة :

• ينحل حمض الإيثانويك CH₃COOH في الماء وفق المعادلة :



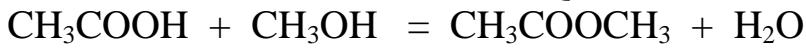
هذا التفاعل هو تفاعل حمض - أساس ، لأنه حدث فيه تبادل بروتوني كما يلي :



و الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل هما :



• يتفاعل حمض الإيثانويك CH₃COOH مع الميثanol CH₃OH وفق المعادلة :



هذا التفاعل ليس تفاعل حمض - أساس ، لأنه لم يحدث فيه تبادل بروتوني .

التمرين (1) : (التمرين : 002 في بنك التمارين على الموقع) (*)

من بين التفاعلات التالية ما هي التفاعلات التي تعتبر تفاعل حمض - أساس مبينا الثنائيات (أساس/حمض) الدالة في التفاعل .

- $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^-$
- $CH_4 + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$
- $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$
- $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$
- $HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$
- $C_2H_5OH + Na = C_2H_5O^- + Na^+ + 1/2H_2$
- $HCOOH + H_2O = HCOO^- + H_3O^+$
- $Ca^{2+}_{(aq)} + 2HO^-_{(aq)} = Ca(OH)_2(s)$
- $CH_3NH_2 + CH_3COOH = CH_3NH_3^+ + CH_3COO^-$
- $HCOOH + CH_3OH = HCOOCH_3 + H_2O$
- $HCl + NH_3 = NH_4^+ + Cl^-$
- $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$

الأجوبة :**التفاعل حمض أساس :**

التفاعل	تفاعل حمض أساس أم لا	التبادل البروتوني الحادث	الثائيات (أساس/حمض)
a	نعم	$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$	$(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ $(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$
b	لا		
c	نعم	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$	$(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$ $(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$
d	لا		
e	نعم	$\text{HCl} = \text{Cl}^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$	(HCl/Cl^-) $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$
f	لا		
g	نعم	$\text{HCOOH} = \text{HCOO}^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$	$(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)$ $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$
h	لا		
i	نعم	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2)$ $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$
j	لا		
k	نعم	HCl/Cl^- $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$	(HCl/Cl^-) $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$
l	لا		

pH المحاليل المائية - 2

• مفهوم pH :

- من أجل المحاليل الممدة (المخففة) يعرف الـ pH بالعلاقة التالية :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

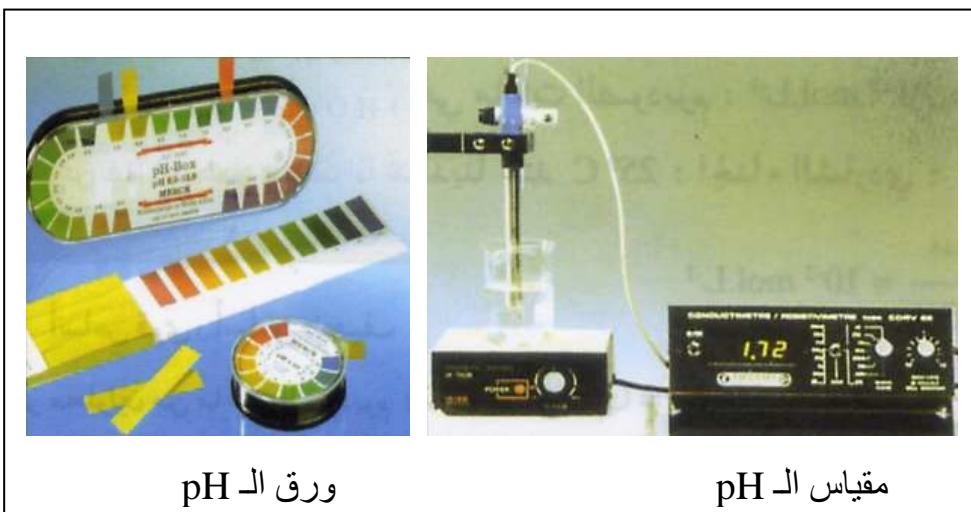
و هذه العلاقة تكافئ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$$

- عند الدرجة 25°C تكون قيمة الـ pH محصورة بين 0 و 14 .

- بازدياد قيمة الـ pH تنقص قيمة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و العكس صحيح .

- من أجل قياس pH محلول نستعمل جهاز إلكتروني يدعى pH متر إذا كان القياس يتطلب دقة ، و يمكن استعمال ورق pH إذا كان القياس لا يتطلب دقة .



• الجداء الشاردي للماء في المحاليل المائية :

- الماء المقطر يتفكك ذاتياً إلى شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ و شوارد الهيدروكسيد HO^- وفق المعادلة :

$$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$$
- هذا التفكك ضعيف جداً ، مما يجعل الماء المقطر نقل ضعيف جداً للتيار الكهربائي .
- في الدرجة 25°C يكون :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

و عند هذه الدرجة يكون أيضاً :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-] = 10^{-14}$$

- يُعرف هذا الجداء بالجداء الشاردي للماء ، يرمز له بـ K_e و هو بدون وحدة و نكتب :

$$\text{K}_\text{e} = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-]$$

- وجد أن قيمة هذا الجداء نفسها في جميع المحاليل المائية عند نفس درجة الحرارة .

- إذا أزدادت قيمة $[\text{H}_3\text{O}^+]$ في محلول ما ، ينبع عنها نقصان في قيمة $[\text{HO}^-]$ كي يبقى الجداء ثابت في محلول .

- تتغير قيمة K_e بتغير درجة الحرارة كما مبين في الجدول التالي :

درجة الحرارة	0	25°C	40°C	60°C	80°C	100°C
K_e	$1.1 \cdot 10^{-15}$	$1.0 \cdot 10^{-14}$	$3.0 \cdot 10^{-14}$	$1.0 \cdot 10^{-13}$	$2.5 \cdot 10^{-13}$	$5.5 \cdot 10^{-13}$

- مثلاً عرفنا أن pK_e فإن pH يعبر عنه بالعلاقة :

$$\text{pK}_\text{e} = -\log \text{K}_\text{e}$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$\text{K}_\text{e} = 10^{-\text{pK}_\text{e}}$$

مثال :في الدرجة 25°C يكون :

$$Ke = 10^{-14} \rightarrow pKe = 14$$

في الدرجة 60°C يكون :

$$Ke = 10^{-13} \rightarrow pKe = 13$$

مثال تدريسي على استخدام عبارة pH و عبارة الجداء الشاردي للماء .
أكمل الجدول التالي علماً أن القيم معطاة عند الدرجة 25°C

pH	2		3.4	8		
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L ⁻¹)		$4 \cdot 10^{-3}$			$1.25 \cdot 10^{-9}$	
$[\text{HO}^-]$ (mol.L ⁻¹)						$1.25 \cdot 10^{-4}$

الإجابة :

pH	2	2.4	3.4	8	8.9	10.1
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L ⁻¹)	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	10^{-8}	$1.25 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-11}$
$[\text{HO}^-]$ (mol.L ⁻¹)	10^{-12}	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$2.51 \cdot 10^{-11}$	10^{-6}	$8 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$

• سلم pH :

في الماء المقطر و المحلول المعتدل يكون :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$$

ومنه يكون :

$$Ke = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \rightarrow Ke = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\log Ke = \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \rightarrow \log Ke = 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$-\log Ke = 2(-\log [\text{H}_3\text{O}^+]) \rightarrow pKe = 2pH$$

إذن :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} pKe$$

- أثناء انحلال حمض في الماء المقطر نحصل على محلول حمضي ، و عندها يزداد $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و ينقص pH ليصبح :

$$\text{pH} < \frac{1}{2} pKe$$

- أثناء انحلال الأساس في الماء المقطر نحصل على محلول أساسي ، عندها يزداد $[\text{HO}^-]$ برفقه نقصان في $[\text{H}_3\text{O}^+]$ وبالتالي ازدياد في قيمة الـ pH ليصبح :

$$\text{pH} > \frac{1}{2} \text{pKe}$$

- المحلول محصور بين 0 و pKe و يمكن الحصول على الجدول التالي :

سلم الـ pH في المحاليل المائية عند الدرجة كيفية		
حمضية	معتدلة	أساسية
$0 < \text{pH} < \frac{1}{2} \text{pKe}$	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pKe}$	$\frac{1}{2} \text{pKe} < \text{pH} < \text{pKe}$

مثال :

المحاليل المائية عند الدرجة 25°C (pKe = 14)		
حمضية	معتدلة	أساسية
$\text{pH} < 7$	$\text{pH} = 7$	$\text{pH} > 7$

المحاليل المائية عند الدرجة 60°C (pKe = 13)		
حمضية	معتدلة	أساسية
$\text{pH} < 6.5$	$\text{pH} = 6.5$	$\text{pH} > 6.5$

3- التوازن الكيميائي

• مفهوم التوازن الكيميائي :

- إذا كان التفاعل الكيميائي عكوس فهو حتماً سيكون غير تام لأن الأنواع الكيميائية الناتجة تتفاعل بعدما تتشكل ، وهذا ما يجعل المتفاعلات لا تختفي كلها .
- في التحول الكيميائي غير التام ، عندما نلاحظ عدم تطور الجملة الكيميائية بعد مدة من التفاعل ، أي عندما تكون المتفاعلات و النواتج موجودة في الحالة النهائية بكميات ثابتة نقول عن الجملة الكيميائية أنها في حالة توازن .
- لا يتوقف التفاعل الكيميائي عند حدوث التوازن ، و ما أدى إلى توقف تطور الجملة الكيميائية هو أن التفاعلين في الاتجاهين المباشر و المعاكس أصبحا متساوين في السرعة (توازن ديناميكي) .

• كسر التفاعل Q_r :

- تعتبر جملة كيميائية تتكون من الأنواع الكيميائية A ، B ، C ، D متوافقة وفق المعادلة :

$$a \text{ A} + b \text{ B} = c \text{ C} + d \text{ D}$$

في لحظة t من التفاعل ، نعرف كسر التفاعل الذي يرمز له بـ Q_r و هو بدون وحدة بالعلاقة :

$$Q_r = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

- في وسط تفاعلي مائي ، لا يدخل في عبارة كسر التفاعل السابقة كل نوع كيميائي غازي أو صلب أو إذا كان النوع الكيميائي بزيادة مثل الماء أو شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ عندما تستعمل في تحميض وسط تفاعلي .
- كسر التفاعل ليس له وحدة .
- في نهاية التفاعل غير التام (المحدود) يكون :

$$Q_r = Q_{rf} = K$$

يسمى المقدار K بثابت التوازن الكيميائي و نكتب :

$$K = \frac{[C]_f^c [D]_f^d}{[A]_f^a [B]_f^b}$$

- في نهاية التفاعل التام لا معنى لثابت التوازن الكيميائي K لأن تركيز أحد المتفاعلين أو كلاهما يكون معدوم .

• نسبة التقدم τ :

- في اللحظة t من التحول الكيميائي أين يكون التقدم x ، تعرف نسبة تقدم التفاعل في هذه اللحظة و التي يرمز لها τ و هي بدون وحدة و محصورة بين 0 و 1 بالعبارة :

$$\tau = \frac{x}{x_{\max}}$$

- في نهاية التفاعل أين يكون $x_f = x$ ، يعبر عن نسبة التقدم و التي تسمى في هذه الحالة نسبة التقدم النهائي بالعلاقة :

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

- إذا كان في تفاعل ما $x_f = x_{\max}$ أو $\tau_f = 1$ فإن هذا التفاعل يكون تام .
- إذا كان في تفاعل ما $x_f < x_{\max}$ أو $\tau_f < 1$ فإن هذا التفاعل يكون غير تام .
- إذا كان في تفاعل ما $Q_{rf} >> 10^4$ ، يمكن اعتبار التفاعل تام .

ملاحظة :

- أثبتت التجارب أن نسبة التقدم النهائي x_f لا تتغير بتغير درجة الحرارة في حين تتناقص بتزايد التراكيز الابتدائية للمتفاعلات ، كما أن ثابت التوازن K (كسر التفاعل النهائي Q_{rf}) يتغير بتغير درجة الحرارة ، و لا يتغير بتغير التراكيز الابتدائية للمتفاعلات .

ملاحظة مهمة :

- في محلول الحمضي ذو التركيز C_a الناتج عن حل الحمض HA في الماء المقطر يمكن اثبات :

$$\tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{C_a}$$

- في المحلول الأساسي ذو التركيز C_b الناتج عن حل الأساس B في الماء المقطر يمكن اثبات :

$$\tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{C_b}$$

لهذا يمكن القول :

- اذا كان الحمض قوي يكون $1 = \tau_f$ و منه نكتب :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = C_a$$

- اذا كان الأساس قوي يكون $1 = \tau_f$ و منه نكتب :

$$[\text{HO}^-]_f = C_b$$

مثال - 1 :

محلول حمض كلور الهيدروجين ذو $\text{pH} = 2$ ، أحسب تركيزه المولي C_a ، علماً أن كلور الهيدروجين HCl حمض قوي .

الجواب :

بما أن HCl حمض قوي يكون :

$$\text{pH} = 2 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$C_a = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

مثال - 2 :

محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي $C_b = 0.1 \text{ mol/L}$ في هذا المحلول علماً أن هيدروكسيد الصوديوم NaOH أساس قوي .

الجواب :

بما أن محلول هيدروكسيد الصوديوم أساس قوي يكون :

$$[\text{HO}^-]_f = C_b = 0.1 \text{ mol/L} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{10^{-14}}{0.1} = 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 13$$

التمرين (2) : (التمرين : 004 في بنك التمارين على الموقع) (*)

1- لدينا محلول لحمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه المولي الابتدائي $C_1 = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ و حجمه $V_1 = 100 \text{ ml}$ قيمة pH له $\text{pH} = 3.7$ عند الدرجة 25°C .

أ- أكتب معادلة احلال حمض الإيثانويك في الماء .

ب- أنشئ جدول تقدم التفاعل ، و حدد من خلاله قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

ج- أوجد التقدم النهائي x_f و كذا نسبة التقدم النهائي τ_{f1} . مَاذا تستنتج ؟

د- أكتب عبارة ثابت التوازن للتفاعل ثم بين أنه يساوي القيمة : $K_1 = 1.6 \cdot 10^{-5}$.

2- نقىس عند الدرجة 25°C الناقلية النوعية لمحلول آخر لحمض الإيثانويك تركيزه $C_2 = 0.1 \text{ mol/L}$

$$\text{فنجد: } \sigma_f = 5 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$$

أ- اعتماداً على جدول التقدم أثبت ما يلي :

$$\cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

$$\cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

ب- أكتب عبارة $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ بدلالة (H_3O^+) و $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$. ثم أحسب قيمتها (يهمل التفكك الشاردي للماء).

$$\text{ج- أثبت أن: } \tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{C} \text{ ، ثم بين أن نسبة التقدم النهائي } \tau_{f2} = 1.25\%$$

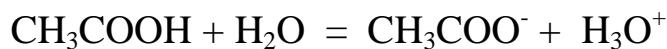
د- أحسب ثابت التوازن الكيميائي K_2 في هذا التفاعل.

3- من خلال قيم كل من τ_{f1} ، K_1 ، K_2 ، ما تأثير التراكيز الابتدائية على ثابت التوازن K و نسبة التقدم النهائي τ_f .

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35.9 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} , \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

الأجوبة :

1-أ- معادلة الانحلال :



ب- جدول التقدم النهائي :

الحالة	القدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بوفرة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بوفرة	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بوفرة	x_f	x_f

$$n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = CV = 2.7 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1 = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

- التقدم الأعظمي x_{\max} :

- إذا اعتربنا التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

ج- التقدم النهائي x_f :

$$PH = 3.7 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{f1} = 10^{-3.7} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{f1} = \frac{n_{f1}(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_1} = \frac{x_{f1}}{V_1} \rightarrow x_{f1} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{f1} \cdot V_1$$

$$x_{f1} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 0.1 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

- النسبة النهائية للتقدم τ_f :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \rightarrow \tau_{f1} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{2.7 \cdot 10^{-4}} = 0.074 \quad (7.4\%)$$

الاستنتاج :

نلاحظ : $\tau_f < 1$ ، نستنتج أن انحلال حمض الإيثانويك في الماء هو تحول غير تام ، و بالتالي هو حمض ضعيف .
د- عبارة ثابت التوازن الكيميائي K :

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{f1} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{f1}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{f1}}$$

إثبات أن $K = 1.6 \cdot 10^{-5}$

- $[\text{H}_3\text{O}^+]_{f1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

- $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{f1} = \frac{x_{f1}}{V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0.1} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

- $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{f1} = \frac{CV - x_{f1}}{V} = \frac{2.7 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}}{0.1} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$K_1 = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{2.5 \cdot 10^{-3}} = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

أ- إثبات $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$

اعتمادا على جدول التقدم :

- $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_f}{V}$

- $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V}$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

• إثبات $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$

اعتمادا على جدول التقدم :

- $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_f}{V}$

- $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} = \frac{CV - x_f}{V}$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

ب- عبارة بدلالة $\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f$:

$$\delta_f = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f$$

وجدنا سابقاً :

$$\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f = \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f$$

ومنه يصبح :

$$\delta_f = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-) \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f$$

$$\delta_f = (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)) \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f$$

$$\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f = \frac{\delta_f}{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

$$\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{35.9 \cdot 10^{-3} + 4.1 \cdot 10^{-3}} = 1.25 \text{ mol/m}^3 = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \tau_f = \frac{\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f}{C} \quad \text{جــ إثبات}$$

لدينا :

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

- اعتماداً على جدول التقدم :

$$\bullet \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f = \frac{n_f(\text{H}_3\text{O}^+)}{V} \rightarrow \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f V \quad .$$

- باعتبار التفاعل التام يكون حيث وجدنا سابقاً :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV$$

- بالتعويض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f \cdot V}{CV}$$

$$\boxed{\tau_f = \frac{\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f}{C}}$$

قيمة τ_{f2} :

$$\tau_{f2} = \frac{1.25 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1.25 \cdot 10^{-2} \quad (1.25\%)$$

د- ثابت التوازن الكيميائي K_2 في هذا التفاعل :
لدينا :

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{f2} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{f2}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{f2}}$$

اعتمادا على ما سبق :

▪ $[\text{H}_3\text{O}^+]_{f2} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

▪ $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

▪ $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{f2} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{f2} = 0.1 - 1.25 \cdot 10^{-3} = 9.88 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

بالتعمييض في عبارة K_2 نجد :

$$K_2 = \frac{1.25 \cdot 10^{-3} \cdot 1.25 \cdot 10^{-3}}{9.88 \cdot 10^{-2}} \approx 1.6 \cdot 10^{-5}$$

3- تأثير التراكيز الابتدائية في ثابت التوازن K و نسبة التقدم النهائي τ_f :

و جدنا سابقا :

$$C_1 = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \rightarrow \tau_{f1} = 7.4\% , K_1 = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

$$C_2 = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L} \rightarrow \tau_{f2} = 1.25\% , K_2 = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

$$C_2 > C_1 \rightarrow \tau_{f2} < \tau_{f1}$$

التراكيز الابتدائية للمتفاعلات لا تؤثر على ثابت التوازن الكيميائي K بينما تؤثر على نسبة التقدم النهائي τ_f ، حيث كلما ازدادت التراكيز الابتدائية للمتفاعلات نقصت نسبة التقدم النهائي τ_f .

التمرين (3) : (التمرين : 005 في بنك التمارين على الموقع) (*)

لدينا محلول للنشادر NH_3 حجمه V و تركيزه C مقدرا بالوحدة (mol.L⁻¹) .

1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنذج للتحول الكيميائي الحاصل بين النشادر و الماء .

2- أنشئ جدول لتقدير التفاعل .

3- اعتمادا على جدول التقدير أثبت أن :

$$\cdot [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

$$\cdot [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f$$

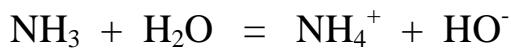
$$\cdot \tau_f = \frac{[\text{HO}^-]}{C}$$

$$\cdot [\text{HO}^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)}$$

4- في الدرجة 25°C لدينا محلول مائي للنشادر NH_3 تركيزه المولي $\text{mol/L} = C = 10^{-2}$ و ذو $\text{pH} = 10,6$

أ- أحسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في محلول عند حدوث التوازن .

ب- أحسب نسبة التقدم النهائي τ_f . ماذا تستنتج علما أن النشادر عبارة عن أساس .

الأجوبة :**1- معادلة التفاعل الكيميائي :****2- جدول التقدم :**

الحالة	التقدم	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$		
ابتدائية	$x = 0$	$n_{0b} = CV$	بوفرة	0
انقلالية	x	$CV - x$	بوفرة	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بوفرة	x_f

$$\therefore [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f \quad \bullet \text{ إثبات 3}$$

اعتماداً على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{HO}^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\bullet [\text{NH}_4^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

$$\therefore [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f \quad \bullet \text{ إثبات 4}$$

اعتماداً على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{HO}^-]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

$$\bullet [\text{NH}_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f$$

$$\therefore \tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{C} \quad \bullet \text{ إثبات 5}$$

لدينا :

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

اعتماداً على جدول التقدم :

$$[\text{HO}^-]_f = \frac{n_f(\text{HO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

بفرض أن التفاعل تام و كون أن الماء بوفرة يكون NH_3 متفاعل محد و منه اعتماداً على جدول التقدم نكتب :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV$$

بالتعمييض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f V}{CV} \rightarrow \tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{C}$$

• إثبات $\left[\text{HO}^- \right]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)}$ (باهمال التشرد الذاتي للماء) :

محلول النشادر يحتوي على الشوارد NH_4^+ ، HO^- بالإضافة إلى الشوراد H_3O^+ التي إهملت بسبب إهمال التفكك الشاردي للماء ، لذا يكون :

$$\sigma_f = \lambda(\text{NH}_4^+) \left[\text{NH}_4^+ \right]_f + \lambda(\text{HO}^-) \left[\text{HO}^- \right]_f$$

وجدنا سابقاً : $\left[\text{NH}_4^+ \right]_f = \left[\text{HO}^- \right]_f$ و منه يصبح :

$$\sigma_f = \lambda(\text{NH}_4^+) \left[\text{HO}^- \right]_f + \lambda(\text{HO}^-) \left[\text{HO}^- \right]_f$$

$$\sigma_f = (\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)) \left[\text{HO}^- \right]_f \rightarrow \left[\text{HO}^- \right]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)}$$

4-أ- تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في محلول عند حدوث التوازن :
الأفراد : H_2O ، NH_3 ، NH_4^+ ، H_3O^+ ، HO^- (غير منحلة) .
التراكيز :

▪ $\text{pH} = 10.6 \rightarrow \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right] = 10^{-10.6} = 2.5 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$

▪ $\left[\text{HO}^- \right] = \frac{K_e}{\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]} = \frac{10^{-14}}{2.5 \cdot 10^{-11}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

اعتماداً على جدول التقدم و مما سبق :

▪ $\left[\text{NH}_4^+ \right]_f = \left[\text{HO}^- \right]_f = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

▪ $\left[\text{NH}_3 \right]_f = C - \left[\text{HO}^- \right]_f = 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-4} = 9.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

ب- نسبة التقدم النهائي τ_f :

مما سبق وجدنا :

$$\tau_f = \frac{\left[\text{HO}^- \right]}{C}$$

إذن :

$$\tau_f = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-2} \quad (\tau_f = 4\%)$$

الاستنتاج :

نلاحظ : $\tau_f < 1$ ، نستنتج أن اتحلال النشادر في الماء هو تحول غير تام ، و بالتالي النشادر NH_3 هو أساس ضعيف

4- قوة الأحماض والأسas

• ثابت الحموضة K_a للثانية (أساس / حمض) :

- تتميز الثنائية (A^-/HA) بثابت يسمى ثابت الحموضة ، يرمز له K_a و هو يعطى بالعبارة التالية :

$$K_a = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[HA]_f}$$

- يعرف الـ pK_a بالعلاقة :

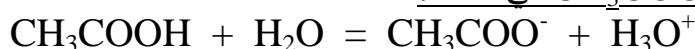
$$pK_a = -\log K_a$$

و هذه العلاقة تكافئ :

$$K_a = 10^{-pK_a}$$

مثال :

• انحلال حمض الإيثانويك CH_3COOH في الماء :



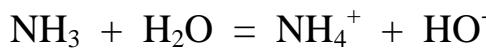
• ثابت التوازن :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

• ثابت الحموضة K_a للثانية (CH_3COOH/CH_3COO^-) :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

• انحلال النشادر NH_3 في الماء :



• ثابت التوازن :

$$K = \frac{[NH_4^+]_f [HO^-]_f}{[NH_3]_f}$$

• ثابت الحموضة K_a للثانية (NH_4^+/NH_3) :

$$K_a = \frac{[NH_3]_f [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f}$$

ملاحظة مهمة :

ثابت التوازن K لانحلال حمض ضعيف في الماء مساوي لثابت الحموضة K_a للثانية المشكلة من هذا الحمض ، لا ينطبق هذا الكلام على الأساس الضعيف .

• المقارنة بين حمضين ضعيفين أو أساسين ضعيفين من حيث القوة :

- ثابت الحموضة K_a و pK_a تمكن من مقارنة قوة الأحماض الضعيفة فيما بينها و كذلك قوة الأسس الضعيفة فيما بينها كما يلي :
- يكون الحمض أقوى كلما كان : K_a أكبر ، pK_a أقل ، و إذا كان للحمضين الضعيفين نفس التركيز المولي الابتدائي يكون الحمض أقوى كلما كان τ_f أكبر ، $[H_3O^+]$ أكبر ، pH أقل .
- يكون الأساس أقوى كلما كان : K_a أقل ، pK_a أكبر ، و إذا كان للأساسين الضعيفين نفس التركيز المولي الابتدائي يكون الأساس أقوى كلما كان τ_f أكبر ، $[HO^-]$ أكبر (لأن $[H_3O^+]$ يكون أقل) .

• قيم الـ pK_a لبعض الثنائيات (أساس/حمض) عند الدرجة $25^\circ C$:

الثنائية	إسم الحمض	pK_a
(CH_3COOH/CH_3COO^-)	حمض الإيثانويك	4.8
$(HCOOH/HCOO^-)$	حمض الميثانويك	3.8
$(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-)$	حمض البنزويك	4.2
(NH_4^+/NH_3)	شاردة الأمونيوم	9.2
(H_3O^+/H_2O)	شاردة الهيدرونيوم (الأكسونيوم)	0
(H_2O/HO^-)	الماء	14.0

مثال (1) :

قارن بين الحمضين الضعيفين من حيث القوة في الحالات التالية :

- 1- ثابت الحموضة K_a للحمضين الضعيفين : الإيبوبروفين $C_{12}H_{17}COOH$ ، و حمض الإيثانويك CH_3COOH معرف كما يلي :

$$\bullet K_a(C_{12}H_{17}COOH/C_{12}H_{17}COO^-) = 5.93 \cdot 10^{-5}$$

$$\bullet K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 1.58 \cdot 10^{-5}$$

2- قيمة الـ pK_a الموافقين للحمضين : البنزويك C_6H_5COOH ، الميثانويك $HCOOH$ معرفة كما يلي :

$$\bullet pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4.2$$

$$\bullet pK_a(HCOOH/HCOO^-) = 3.8$$

3- الحمضين الضعيفين : حمض البنزويك C_6H_5COOH ، حمض الساليسيليك الذي نرمز بـ $RCOOH$ لهما نفس التركيز الإبتدائي C و نسبة التقم النهائي للتفاعل المنذج لانحلالهما في الماء معرفة كما يلي :

$$\bullet C_6H_5COOH \rightarrow \tau_{f1} = 0.0225 \quad (2.25\%)$$

$$\bullet RCOOH \rightarrow \tau_{f2} = 0.063 \quad (6.3\%)$$

4- الحمضين الضعيفين : حمض الإيثانويك CH_3COOH ، حمض الميثانويك $HCOOH$ لهما نفس التركيز الإبتدائي C و تركيز محلولهما بالشوراد H_3O^+ معرف كما يلي :

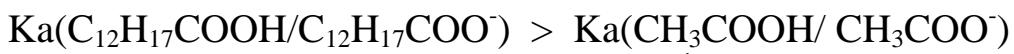
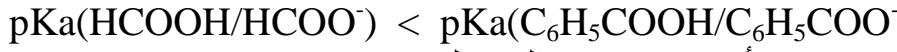
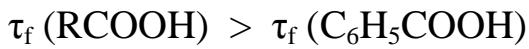
$$\bullet CH_3COOH \rightarrow [H_3O^+]_f = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\bullet HCOOH \rightarrow [H_3O^+]_f = 1.26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

5- الحمضين الضعيفين : البنزويك C_6H_5COOH ، الإيثانويك CH_3COOH لهما نفس التركيز الإبتدائي C_0 و قيمة الـ pH محلولهما معرفة كما يلي :

$$\bullet C_6H_5COOH \rightarrow pH = 3.6$$

$$\bullet CH_3COOH \rightarrow pH = 3.4$$

الأجوبة :1- الإيبوبروفين $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COOH}$ و الإيثانويك CH_3COOH :يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان ثابت الحموضة K_a أكبر ، و حيث أن :فإن حمض الإيبوبروفين $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{COOH}$ أقوى من حمض الإيثانويك CH_3COOH .2- البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ و الميثانويك HCOOH :يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان pK_a أقل ، و حيث أن :فإن حمض الميثانويك HCOOH أقوى من حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.3- البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ و الساليسيليك RCOOH :عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كانت τ_f أكبر ، و حيث أن :فإن حمض الساليسيليك أقوى من حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.4- الإيثانويك CH_3COOH و الميثانويك HCOOH :عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض الضعيف أقوى كلما كان تركيزه بالشوارد H_3O^+ أكبر ، و حيث أن تركيز H_3O^+ عند اتحاد حمض الميثانويك في الماء يكون أكبر من تركيز H_3O^+ عند اتحاد حمض الإيثانويك في الماء ، حمض الميثانويك HCOOH أقوى من حمض الإيثانويك CH_3COOH .5- البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ و الإيثانويك CH_3COOH :عندما يكون لحمضين ضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الحمض أقوى كلما كان pH محلول أقل ، و حيث أن pH محلول حمض الإيثانويك أقل من pH محلول حمض البنزويك ، فإن حمض الإيثانويك CH_3COOH أقوى من حمض البنزويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.مثال (2) :

- قارن بين الأسسين الضعيفين من حيث القوة في الحالات التالية .

1- ثابت الحموضة K_a الموافق للأسسين الضعيفين : ميثيل أمين CH_3NH_2 و إيثيل أمين $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ معرف كما يلي :

$$\bullet \text{Ka}(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2) = 2.5 \cdot 10^{-11}$$

$$\bullet \text{Ka}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 1.6 \cdot 10^{-11}$$

2- قيمة الـ pK_a الموافقة للأسسين الضعيفين : النشادر NH_3 و إيثيل أمين CH_3NH_2 معرفة كما يلي :

$$\bullet pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.3$$

$$\bullet pK_a(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 10.8$$

3- الأسسين الضعيفين : النشادر NH_3 و ميثيل أمين CH_3NH_2 لهما نفس التركيز الابتدائي C و نسبة التقدم النهائي للتفاعل المنذج لانحلالهما في الماء معرفة كما يلي :

$$\bullet \text{NH}_3 \rightarrow \tau_{f1} = 0.04$$

$$\bullet \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \tau_{f2} = 0.06$$

- رتب الأسس : إيثيل أمين $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ، النشادر NH_3 ، ميثيل أمين CH_3NH_2 حسب تزايد القوة .الأجوبة :

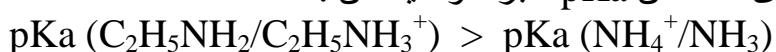
المقارنة بين الأسس الضعيفة :

1- الميثيل أمين CH_3NH_2 و الإيثيل أمين $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$:يكون الأسس الضعيف أقوى كلما كان K_a أقل ، و حيث أن :

فإن الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ أقوى من الميثيل أمين CH_3NH_2 .

2- النشادر NH_3 و الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$:

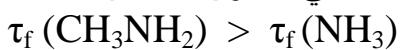
يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان pKa أكبر ، و حيث أن :



فإن الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ أقوى من النشادر NH_3 .

3- النشادر NH_3 و الميثيل أمين CH_3NH_2 :

إذا كان للأساسين الضعيفين نفس التركيز الابتدائي ، يكون الأساس الضعيف أقوى كلما كان τ_f أكبر ، و حيث أن :



فإن الميثيل أمين CH_3NH_2 أقوى من النشادر NH_3 .

- ترتيب الأساس حسب تزايد قوتها :

وجدنا سابقاً أن الإيثيل أمين $C_2H_5NH_2$ أقوى من الميثيل أمين CH_3NH_2 ، و الميثيل أمين CH_3NH_2 أقوى من النشادر NH_3 ، إذن ترتيب هذه الأساسات الضعيفات حسب تزايد قوتها يكون كما يلي :



التمرين (4) : (التمرين : 008 في بنك التمارين على الموقع) (*)

المحاليل مأخوذة في الدرجة $25^\circ C$ ، لدينا محلول مائي للنشادر NH_3 تركيزه المولى $C = 10^{-2} \text{ mol/L}$ و ذو $pH = 10.6$.

1- أكتب معادلة تفاعل NH_3 مع الماء .

2- مثل جدول تقدم التفاعل .

3- ذكر الأنواع الكيميائية المتواجدة في الجملة الكيميائية عند حدوث التوازن ثم أحسب تراكيزها عدا الماء .

4- أحسب نسبة التقدم النهائي τ_f مادا تستنتج ؟

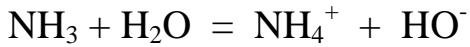
5- أكتب عبارة ثابت الحموضة (Ka) للثانية (NH_4^+ / NH_3) .

6- أحسب قيمة pKa المموافقة .

7- إذا علمت أن : $Ka(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2) = 1.9 \cdot 10^{-11}$. فارن بين قوتي الأساسين NH_3 ، CH_3NH_2 . على إجابتك ؟

الأجوبة :

1- معادلة تفاعل NH_3 مع الماء :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	NH_3	$+ H_2O$	$= NH_4^+$	$+ HO^-$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$	بز	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بز	x	x
نهائية	x_f	$CV - x_f$	بز	x_f	x_f

3- الأنواع الكيميائية المتواجدة في محلول عند حدوث التوازن و تراكيزها :

الأفراد : NH_3 ، NH_4^+ ، H_3O^+ ، HO^- ، H_2O (غير منحلة) .

التراكيز :

$$\text{pH} = 10.6 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10.6} = 2.51 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2.51 \cdot 10^{-11}} = 3.98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[\text{HO}^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$[\text{NH}_4^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f = 3.98 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NH}_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f$$

$$[\text{NH}_3] = 10^{-2} - 3.98 \cdot 10^{-4} = 9.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

4- نسبة التقدم النهائي τ_f :

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[\text{HO}^-]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

(بفرض أن التفاعل تام وأن الماء بوفرة) $\rightarrow x_{\text{max}} = CV$

و منه :

$$\tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f \cdot V}{C \cdot V} \rightarrow \tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{C} \rightarrow \tau_f = \frac{3.98 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 0.04 \quad (4\%)$$

الاستنتاج :

 $\tau_f < 1$ ، نستنتج أن انحلال النشادر (أساس) في الماء غير تام وبالتالي هو أساس ضعيف .5- ثابت الحموضة K_a للثانية $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$$

6- قيمة pK_a :حسب أولا قيمة K_a من خلال العبارة السابقة :

$$K_a = \frac{2.51 \cdot 10^{-11} \cdot 9.6 \cdot 10^{-3}}{3.98 \cdot 10^{-4}} = 6.05 \cdot 10^{-10}$$

و منه :

$$pK_a = -\log K_a = 9.2$$

7- المقارنة بين CH_3NH_2 ، NH_3 من حيث القوة .
يكون الأساس أقوى كلما كان K_a أقل ، لدينا :

$$K_{a1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 6.05 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{a2}(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2) = 1.9 \cdot 10^{-11}$$

نلاحظ ، إذن الأساس CH_3NH_2 أقوى من الأساس NH_3 .

التمرين (5) : (التمارين : 009 في بنك التمارين على الموقع) (*)

محلول لحمض الإيثانويك CH_3COOH حجمه V و تركيزه C مقدراً بالوحدة (mol/L).

1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنذج للتحول الكيميائي الحاصل بين حمض الإيثانويك و الماء .

2- أنشئ جدول لتقدير التفاعل الكيميائي السابق .

3- اعتماداً على جدول التقدير أثبت ما يلي علمًا أن K_a هو ثابت الحموضة للثانية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot$$

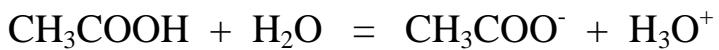
$$K_a = \frac{\tau_f^2 C}{1 - \tau_f} \cdot$$

$$K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot X_{\max}}{V(1 - \tau_f)} \cdot$$

$$\tau_f = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}} \cdot$$

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الكيميائي :



2- جدول التقدير :

الحالة	التقدير	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			
ابتدائية	$x = 0$	$n_{0a} = CV$	بوفرة	0	0
انتقالية	x	$CV - x$	بوفرة	x	x
نهاية	x_f	$CV - x_f$	بوفرة	x_f	x_f

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot$$

لدينا :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$$

اعتماداً على جدول التقدير :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{n_f(\text{H}_3\text{O}^+)}{V} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} = \frac{CV - x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot$$

بالتعميض في عبارة K_a نجد :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f [H_3O^+]_f}{C - [H_3O^+]_f} \rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C - [H_3O^+]_f}$$

• إثبات $\frac{\tau^2 C}{1 - \tau}$ لدينا :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

و لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{\max}$$

و باعتبار التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV \rightarrow x_f = \tau_f \cdot CV$$

- اعتماداً على جدول التقدم :

▪ $[H_3O^+]_f = \frac{n_f(H_3O^+)}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow [H_3O^+]_f = \tau_f C$

▪ $[CH_3COO^-]_f = \frac{n_f(CH_3COO^-)}{V} = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow [CH_3COO^-]_f = \tau_f C$.

▪ $[CH_3COOH]_f = \frac{n_f(CH_3COOH)}{V} = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1 - \tau_f)}{V}$
 $\rightarrow [CH_3COOH]_f = C(1 - \tau_f)$

بالتعميض في عبارة K_a نجد :

$$K_a = \frac{\tau_f C \cdot \tau_f C}{C(1 - \tau_f)} = \frac{\tau_f^2 C^2}{C(1 - \tau_f)} \rightarrow K_a = \frac{\tau_f^2 C}{(1 - \tau_f)}$$

• إثبات $\frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}}{V(1 - \tau_f)}$ لدينا :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$$

و لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{\max}$$

- اعتمادا على جدول التقدم :

$$\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f = \frac{n_f(\text{H}_3\text{O}^+)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f = \frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V}$$

$$\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V} = \frac{x_f}{V} \rightarrow \left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f = \frac{\tau_f x_{\max}}{V}$$

$$\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} = \frac{CV - \tau_f \cdot x_{\max}}{V}$$

باعتبار التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow CV = x_{\max}$$

و منه :

$$\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOH})}{V} = \frac{x_{\max} - \tau_f \cdot x_{\max}}{V}$$

$$\rightarrow \left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f = \frac{x_{\max} (1 - \tau_f)}{V}$$

بالتعميض في عbaraة K_a :

$$K_a = \frac{\frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V} \frac{\tau_f \cdot x_{\max}}{V}}{\frac{x_{\max} (1 - \tau_f)}{V}} = \frac{\frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}^2}{V^2}}{\frac{x_{\max} (1 - \tau_f)}{V}} = \frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}^2}{V^2} \cdot \frac{V}{x_{\max} (1 - \tau_f)} \rightarrow K_a = \frac{\tau_f^2 \cdot x_{\max}}{V (1 - \tau_f)}$$

$$\therefore \tau_f = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}} \bullet$$

لدينا :

$$K_a = \frac{\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f}{\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f} = \frac{\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f}{\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f} \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f$$

$$\log K_a = \log \frac{\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f}{\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f} + \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f$$

$$-\log K_a = -\log \frac{\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f}{\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f} - \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f$$

$$pK_a = -\log \frac{\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f}{\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f} + pH$$

ولدينا أيضا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{\max}$$

و باعتبار التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV \rightarrow x_f = \tau_f \cdot CV$$

- اعتماداً على جدول التقدم :

$$\bullet \left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f CV}{V} \rightarrow \left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f = \tau_f C .$$

$$\bullet \left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1 - \tau_f)}{V}$$

$$\rightarrow \left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f = C(1 - \tau_f)$$

و منه يصبح :

$$pK_a = -\log \frac{\left[\text{CH}_3\text{COO}^- \right]_f}{\left[\text{CH}_3\text{COOH} \right]_f} + \text{pH} \rightarrow pK_a = -\log \left(\frac{\tau_f \cdot C}{C(1 - \tau_f)} \right) + \text{pH}$$

$$pK_a = -\log \left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f} \right) + \text{pH} \rightarrow pK_a = +\log \left(\frac{1 - \tau_f}{\tau_f} \right) + \text{pH}$$

$$pK_a - \text{pH} = \log \left(\frac{1 - \tau_f}{\tau_f} \right) \rightarrow 10^{pK_a - \text{pH}} = \frac{1 - \tau_f}{\tau_f} \rightarrow \frac{1}{\tau_f} - 1 = 10^{pK_a - \text{pH}}$$

$$\frac{1}{\tau_f} = 1 + 10^{pK_a - \text{pH}} \rightarrow \tau_f = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - \text{pH}}}$$

التمرين (6) : (التمرين : 010 في بنك التمارين على الموقع) (*)

محلول للنشادر NH_3 حجمه V و تركيزه C مقدراً بالوحدة (mol.L⁻¹) .

1- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي المنذج للتحول الكيميائي الحاصل بين النشادر و الماء .

2- أنشئ جدول لتقدير التفاعل الكيميائي السابق .

3- اعتماداً على جدول التقدم أثبت أن :

$$\bullet \left[\text{NH}_4^+ \right]_f = \left[\text{HO}^- \right]_f .$$

$$\bullet \left[\text{NH}_3 \right]_f = C - \left[\text{HO}^- \right]_f .$$

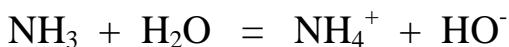
$$\bullet \tau_f = \frac{\left[\text{HO}^- \right]_f}{C} .$$

$$\bullet \text{Ka} = \frac{(C - \left[\text{HO}^- \right]_f) \text{Ke}}{\left[\text{HO}^- \right]_f^2} .$$

$$\bullet \text{Ka} = \frac{(1 - \tau_f) \text{Ke}}{\tau_f^2 C} .$$

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل الكيميائي :



- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	NH_3	+	H_2O	=	NH_4^+	+	HO^-
ابتدائية	$x = 0$	$n_{0b} = CV$		بوفرة		0		0
انتقالية	x	$CV - x$		بوفرة		x		x
نهائية	x_f	$CV - x_f$		بوفرة		x_f		x_f

$$\therefore [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f \quad \bullet \text{ إثبات 3}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{HO}^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\bullet [\text{NH}_4^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

$$\therefore [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f \quad \bullet \text{ إثبات 4}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet [\text{HO}^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\bullet [\text{NH}_3]_f = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V} \rightarrow [\text{NH}_3]_f = C - [\text{HO}^-]_f$$

$$\therefore \tau_f = \frac{[\text{HO}^-]}{C} \quad \bullet \text{ إثبات 5}$$

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

اعتمادا على جدول التقدم :

$$[\text{HO}^-]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{HO}^-]_f \cdot V$$

بفرض أن التفاعل تام يكون :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV$$

بالتعمييض في عبارة τ_f :

$$\tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f V}{CV} \rightarrow \tau_f = \frac{[\text{HO}^-]_f}{C}$$

$$\bullet \text{ إثبات 6} \quad [\text{HO}^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)} \quad (\text{باهمال التشرد الذاتي للماء})$$

 محلول النشادر يحتوي على الشوارد NH_4^+ ، HO^- بالإضافة إلى الشوراد H_3O^+ التي إهملت بسبب إهمال التفكك الشاردي للماء ، لذا يكون :

$$\sigma_f = \lambda(\text{NH}_4^+) [\text{NH}_4^+]_f + \lambda(\text{HO}^-) [\text{HO}^-]_f$$

لدينا مما سبق: $\left[\text{NH}_4^+ \right]_f = \left[\text{HO}^- \right]_f$ و منه يصبح:

$$\sigma_f = \lambda(NH_4^+) [HO^-]_f + \lambda(HO^-) [HO^-]_f$$

$$\sigma_f = (\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)) [\text{HO}^-]_f \quad \rightarrow \quad [\text{HO}^-]_f = \frac{\sigma_f}{\lambda(\text{NH}_4^+) + \lambda(\text{HO}^-)}$$

$$\therefore K_a = \frac{(C - [HO^-]) Ke}{[HO^-]^2} \quad \underline{\text{إثبات}} \bullet$$

لدينا:

$$K_a = \frac{[NH_3]_f [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f}$$

و لدينا أيضاً:

$$\bullet \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{\text{Ke}}{[\text{HO}^-]}$$

وَمَا سَبَقَ لَدِينِنَا أَيْضًا :

$$\bullet \quad [\text{NH}_4^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

$$\bullet [NH_3]_f = C - [HO^-]_f$$

بالتعويض في عبارة Ka :

$$K_a = \frac{(C - [HO^-]_f) \cdot \frac{Ke}{[HO^-]_f}}{[HO^-]_f} \rightarrow K_a = \frac{(C - [HO^-]_f)Ke}{[HO^-]_f^2}$$

$$\therefore Ka = \frac{(1 - \tau_f)Ke}{\tau^2 C} \quad \underline{\text{إثبات أن}} \bullet$$

لدينا :

$$K_a = \frac{[NH_3]_f [H_3O^+]_f}{[NH_4^+]_f}$$

وَ لَدِينَا:

$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{\max}} \rightarrow X_f = \tau_f \cdot X_{\max}$$

و بفرض أن التفاعل تام :

$$CV - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = CV \rightarrow x_f = \tau_f CV$$

- اعتماداً على جدول التقدم :

$$\bullet [NH_3] = \frac{CV - x_f}{V} = \frac{CV - \tau_f CV}{V} = \frac{CV(1 - \tau_f)}{V} = C(1 - \tau_f)$$

$$\bullet \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f C V}{V} = \tau_f \cdot C$$

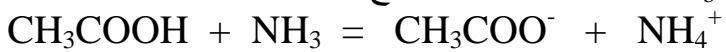
$$\begin{aligned} \cdot [\text{HO}^-] &= \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f C}{V} = \tau_f \cdot C \\ \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f &= \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_f} = \frac{K_e}{\tau_f C} \end{aligned}$$

بالتعميض في عبارة K_a نجد :

$$K_a = \frac{C(1 - \tau_f) \cdot \frac{K_e}{\tau_f C}}{\tau_f C} \rightarrow K_a = \frac{(1 - \tau_f) \cdot K_e}{\tau_f^2 \cdot C}$$

التمرين (7) : (التمرين : 011 في بنك التمارين على الموقع) (*)

نمزج حجما V_a من محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH تركيزه المولي C_a ، مع حجم V_b من محلول النشادر NH_3 تركيزه المولي C_b ، التفاعل الحادث منمزج بالمعادلة الكيميائية التالية :



1- بين إن كان هذا التفاعل هو تفاعل حمض أساس أم لا مع التعليل مبينا الثنائيات (أساس/حمض) المشاركة في التفاعل في حالة الإيجاب .

2- عبر عن ثابت التوازن K بدلالة ثابت الحموضة K_a ، K_a ثابتى الحموضة للثنائيتين $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ على الترتيب ، ثم أحسب قيمته ، مما تستنتج ؟

يعطى : $pK_a_2(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$ ، $pK_a_1(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.8$

3- تعتبر الكمية الإبتدائية n_0 لكل من حمض الإيثانويك و النشادر متساوية أي : $n_{0a} = n_{0b} = n_0$. أ- مثل جدول التقدم .

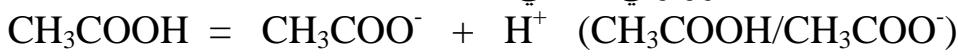
ب- بين أن النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل يمكن كتابتها على الشكل : $\tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$

ج- احسب τ_f . مما تستنتج ؟ تحقق من ان هذه النتيجة تتوافق مع نتيجة السؤال-2 .

الأجوبة :

1- التفاعل حمض أساس أم لا :

هذا التفاعل هو تفاعل حمض أساس ، لأنه حدث فيه تبادل بروتوني كما يلي :



2- عبارة K بدلالة K_{a1} ، K_{a2} لدينا :

$$K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$$

$$K_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_3]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{NH}_4^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{NH}_3]_f}$$

نضرب و نقسم على $[H_3O^+]$ نجد :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f [H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f} \cdot \frac{[NH_4^+]_f}{[NH_3]_f [H_3O^+]_f}$$

يمكن كتابة :

$$K = Ka_1 \cdot \frac{1}{Ka_2} \rightarrow K = \frac{Ka_1}{Ka_2}$$

قيمة K :

- $pKa_1 = 4.8 \rightarrow Ka_1 = 10^{-4.8} = 1.58 \cdot 10^{-5}$
- $pKa_2 = 9.2 \rightarrow Ka_2 = 10^{-9.2} = 6.30 \cdot 10^{-10}$

إذن :

$$K = \frac{1.58 \cdot 10^{-5}}{6.30 \cdot 10^{-10}} = 2.5 \cdot 10^4$$

الاستنتاج :

نلاحظ أن $10^4 > K$ ، نستنتج أن اعتبار التفاعل تام (شبه تام) .

3- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COOH	$+$	NH_3	$=$	CH_3COO^-	$+$	NH_4^+
ابتدائية	$x = 0$	n_0		n_0		0		0
انتقالية	x	$n_0 - x$		$n_0 - x$		x		x
نهائية	x_f	$n_0 - x_f$		$n_0 - x_f$		x_f		x_f

$$\therefore \tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot x_{max}$$

- بفرض أن التفاعل تام يكون :

$$n_0 - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = n_0$$

ومنه :

$$x_f = \tau_f \cdot n_0$$

لدينا أيضا :

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_f [NH_4^+]_f}{[CH_3COOH]_f [NH_3]_f}$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\cdot [CH_3COO^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f \cdot n_0}{V}$$

$$\cdot [NH_4^+]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f \cdot n_0}{V}$$

$$\bullet [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0 - \tau_f \cdot n_0}{V} = \frac{n_0 (1 - \tau_f)}{V}$$

$$\bullet [\text{NH}_3]_f = \frac{n_0 - x_f}{V} = \frac{n_0 - \tau_f \cdot n_0}{V} = \frac{n_0 (1 - \tau_f)}{V}$$

بالتعميض في عبارة K نجد :

$$K = \frac{\frac{\tau_f \cdot n_0}{V} \frac{\tau_f \cdot n_0}{V}}{\frac{n_0 (1 - \tau_f)}{V} \frac{n_0 (1 - \tau_f)}{V}} = \frac{\tau_f^2}{(1 - \tau_f)^2}$$

$$K = \left(\frac{\tau_f}{1 - \tau_f}\right)^2 \rightarrow \sqrt{K} = \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} \rightarrow \sqrt{K} (1 - \tau_f) = \tau_f \rightarrow \sqrt{K} - \sqrt{K} \cdot \tau_f = \tau_f$$

$$\sqrt{K} = \tau_f + \sqrt{K} \cdot \tau_f \rightarrow \sqrt{K} = \tau_f (1 + \sqrt{K}) \rightarrow \tau_f = \frac{\sqrt{K}}{1 - \sqrt{K}}$$

جـ- قيمة τ_f :
وجدنا سابقاً : $K = 2.5 \cdot 10^4$ ، لذا يكون :

$$\tau_f = \frac{\sqrt{2.5 \cdot 10^4}}{1 - \sqrt{2.5 \cdot 10^4}} \approx 1$$

نستنتج أن التحول الكيميائي الحادث بين CH_3COOH و NH_3 تام .

5- الصفة الحمضية والأساسية في محلول مائي

• العلاقة بين pH و pKa :

تمييز الثنائية (HA/A^-) بثابت حموضة K_a حيث :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_f} \rightarrow \log K_a = \log \left(\frac{[\text{A}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]_f} \right)$$

$$\log K_a = \log [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f}$$

$$-\log K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_f - \log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f}$$

$$\text{pKa} = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f}$$

• **مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية (HA/A⁻) :**

- يتغلب الحمض HA على الأساس المرافق A⁻ (صفة حمضية غالبة) عندما يكون :

$$[HA]_f > [A^-]_f$$

في هذه الحالة يمكن كتابة :

$$[A^-]_f < [HA]_f$$

$$\frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < 1 \rightarrow \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < \log 1 \rightarrow \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < 0$$

: pKa نصيف للطرفين

$$pKa + \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} < pKa$$

$$pH < pKa$$

- يتغلب الأساس على حمضه المرافق (صفة أساسية غالبة) عندما يكون :

$$[A^-]_f > [HA]_f$$

و باتباع نفس الخطوات السابقة ، نجد :

$$pH > pKa$$

- لا يكون أحد من الأساس أو الحمض غالبا (لا توجد صفة غالبة) إذا تحقق :

$$[HA]_f = [A^-]_f$$

و باتباع نفس الخطوات السابقة ، نجد :

$$pH = pKa$$

• **نسبة الصفة الحمضية ونسبة الصفة الأساسية :**

- يعبر على الصفة الحمضية أو الأساسية بنسبة مئوية معرفة كما يلي :

$$HA \% = \frac{[HA]_f}{[HA]_f + [A^-]_f} \times 100$$

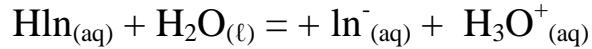
$$A^- \% = \frac{[A^-]_f}{[HA]_f + [A^-]_f} \times 100$$

• تطبيق على الكاشف الملون :

- الكاشف الملون هو حمض ضعيف لونه عندما تكون الصفة الحمضية غالبة يختلف على لونه عندما تكون الصفة الأساسية غالبة .

- نرمز للكاشف الملون (الحمض) بـ HIn و لأساسه المرافق بـ In^- .

- ينحل الكاشف الملون HIn في الماء وفق المعادلة :



نرمز لثابت الحموضة للثنائية (HIn/In^-) بالرمز K_i و يكون :

$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f [\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f}$$

- يمكن كتابة :

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

- نقبل بأن الكاشف الملون يأخذ لونه الحامضي أي لون HIn ، إذا كان :

$$\begin{aligned} [\text{HIn}]_f &> 10 [\text{In}^-]_f \\ \frac{[\text{HIn}]_f}{[\text{In}^-]_f} &> 10 \rightarrow \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < \frac{1}{10} \rightarrow \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < \log \frac{1}{10} \\ \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} &< -1 \rightarrow \text{p}K_i + \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} < \text{p}K_i - 1 \end{aligned}$$

$$\text{pH} < \text{p}K_i - 1$$

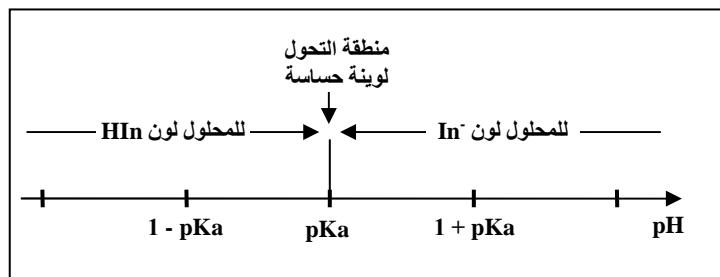
و بالمثل الكاشف الملون يأخذ لونه الأساسي أي لون In^- ، إذا كان :

$$\begin{aligned} [\text{In}^-]_f &> 10 [\text{HIn}]_f \\ \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} &> 10 \rightarrow \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > \log 10 \\ \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} &> 1 \rightarrow \text{p}K_i + \log \frac{[\text{In}^-]_f}{[\text{HIn}]_f} > \text{p}K_i + 1 \end{aligned}$$

$$\text{pH} > \text{p}K_i + 1$$

- تسمى منطقة الـ pH المحصوره بين ($\text{p}K_i + 1$ - $\text{p}K_i$) بمنطقة التحول ، و من أجل $\text{pH} = \text{p}K_a = \text{p}K_i$ يأخذ الكاشف لونيته الحساسة .

- يمكن تلخيص ما سبق في ما يلي :

**نتيجة :**

- لكل كاشف ملون مجال تغير لوني كما مبين في الأمثلة التالية :

الكاشف الملون	مجال التغير اللوني	لون الكاشف		
		HIn لون	منطقة التحول	لون In ⁻
أزرق البروموتيمول	6.0 - 7.6	أصفر	أخضر	أزرق
الهيليانتين	3.1 - 4.4	أحمر	برتقالي	أصفر
الفينول فتالين	8.2 - 10	عدم اللون	عدم اللون	بنفسجي

• نقطة التكافؤ ونقطة نصف التكافؤ :

- عند نقطة التكافؤ تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المعاير مع كل كمية مادة النوع الكيميائي المعاير أي عند التكافؤ يكون التفاعل الكيميائي المندرج للمعايرة في الشروط المستوكيومترية وعندها يكون :

$$C_1 V_1 = C_2 V_{2E}$$

- عند نقطة نصف التكافؤ في حالة معايرة حمض ضعيف أو أساس ضعيف تتفاعل نصف الكمية الابتدائية للنوع الكيميائي المعاير ، ففي حالة معايرة حمض الإيثانويك مثلا ، تتفاعل عند نصف التكافؤ نصف الكمية الابتدائية لحمض الإيثانويك CH_3COOH متولدة إلى أساسه المرافق CH_3COO^- ، و تبقى نصف الكمية الثانية في محلول على حالها ، و عليه عند نصف التكافؤ يكون :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$$

- عندما تتفاعل كل كمية مادة النوع الكيميائي المعاير و ليكن CH_3COOH عند التكافؤ ، يكون الحجم المضاف من محلول المعاير هو V_{2E} ، و عليه عند نصف التكافؤ أين تتفاعل نصف كمية الحمض CH_3COOH الابتدائية يكون الحجم المضاف من محلول المعاير مساوي لنصف الحجم اللازم للتكافؤ أي ، عند نصف التكافؤ يكون :

$$V_2 = \frac{V_{2E}}{2}$$

- لدينا العلاقة التالية : $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$ ، عند نصف التكافؤ يكون :

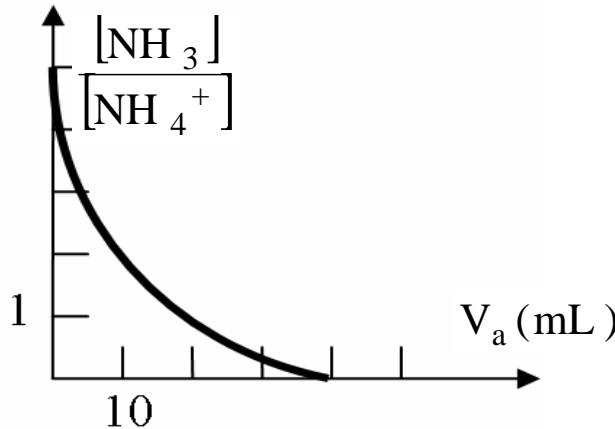
و منه يمكن كتابة :

$$\text{pH} = \text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

• الكاشف المناسب للمعايرة .

- لكل كاشف ملون مجال تغير لونه كما ذكرنا سابقا ، و الكاشف المناسب للمعايرة هو الكاشف الذي يغير لونه في منطقة التكافؤ لأن الهدف منه هو الكشف على نقطة التكافؤ ، أي يجب أن يكون مجال تغير لونه يتضمن قيمة pH عند التكافؤ .

التمرين (8) : (التمرين : 022 في بنك التمارين على الموقع) (***)



نحضر عند الدرجة 25°C محلول مائيا للنشادر (NH_3) حجمه $V_b = 20 \text{ mL}$ و تركيزه المولي C_b ، ثم نضيف له تدريجيا محلول حمض كلور الهيدروجين ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) تركيزه المولي $C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$ مع بعض قطرات من الهيلياتين ، يتغير لون الكاشف بعد إضافة حجم V_{aE} من محلول الحمضي ، منحني الشكل المقابل يمثل تغيرات النسبة بين التركيز المولي للنشادر المتبقى $[\text{NH}_3]$ و التركيز المولي لحمضه المرافق $[\text{NH}_4^+]$ بدلالة حجم محلول الحمضي المضاف V_a .

1- أوجد :

أ- حجم محلول الحمضي V_{aE} اللازم للتكافؤ .
ب- التركيز المولي الابتدائي C_b لمحلول النشادر .

2- استنتج من الشكل المعطى قيمة pKa للثانية ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) ، علما أن pH محلول النشادر قبل المعايرة هو 9.9 .

الأجوبة :

1- أ- حجم محلول الحمضي المضاف :

طريقة أولى :

عند التكافؤ تتفاعل كل كمية NH_3 و عليه يكون :

$$[\text{NH}_3] \approx 0 \rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0$$

بالأسقاط في المنحني البياني نجد : $V_{aE} = 40 \text{ mL}$

طريقة ثانية :

- من جهة عند نصف التكافؤ :

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] \rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1$$

- من جهة أخرى عند نصف التكافؤ يكون : $V_a = \frac{V_{aE}}{2}$ ، و عليه اعتمادا على المنحني البياني

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1 \rightarrow \frac{V_{aE}}{2} = 20 \text{ mL} \rightarrow V_{aE} = 40 \text{ mL}$$

ب- التركيز المولي C_b الابتدائي لمحلول النشادر :
عند التكافؤ :

$$C_b V_b = C_a V_{aE} \rightarrow C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b} \rightarrow C_b = \frac{10^{-2} \cdot 40 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2- قيمة $\text{p}K_a$ لدينا :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \rightarrow \text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

قبل المعايرة ($V_a = 0$) لدينا من معطيات التمارين : $\text{pH} = 9.9$ و من البيان يكون قبل المعايرة $5 = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$

بالتعويض في العلاقة السابقة نجد :

$$\text{p}K_a = 9.9 - \log 5 = 9.2$$

التمرين (9) : (التمارين : 013 في بنك التمارين على الموقع) (*)

عند الدرجة 25°C نضع في كأس بيشر محلولاً للنشادر NH_3 حجمه $V_b = 20 \text{ mL}$ و تركيزه المولي الإبتدائي C_b (مجهول) ثم نضع في ساحة مدرجة محلولاً لحمض كلور الهيدروجين ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) تركيزه المولي $C_a = 0.2 \text{ mol/L}$ ، مع إضافة قطرات من كاشف ملون مناسب ، نلاحظ تغير لون الكاشف عند إضافة حجم $V_{aE} = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين .

- 1- أكتب معادلة التفاعل الممنذج للمعايرة .
- 2- أذكر الثنائيتين (أساس/حمض) الداخلتين في التفاعل .
- 3- قيمة pH عند التكافؤ هي 5,8 .
- أ- ما هي طبيعة المزيج عند التكافؤ .

ب- من بين الكواشف التي تضمنها الجدول التالي ما هو أنساب كاشف لهذه المعايرة ؟

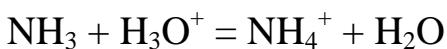
الكاشف	أزرق البروموتيمول	الفينول فتالين	أحمر الميثيل
PH مجال تغير لونه	6.2 – 7.6	8.2 – 9.5	4.2 – 6.0

ج- أوجد التركيز C_b .
د- عند إضافة $V_a = 5 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين ، وجد أن قيمة pH المزيج تساوي 9,2 ، استنتج قيمة ثابت الحموضة K_a للثنائية $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

- 4- استنتج دون حساب المقادير المحددة في الحالات التالية مع التعليل :
- عند إضافة $V_a = 6 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين .
- عند إضافة $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين .
- عند إضافة $V_a = 12 \text{ mL}$ من محلول حمض كلور الهيدروجين .
- 5- عند إضافة حجم $V_a = 6 \text{ mL}$ من محلول كلور الهيدروجين ، نجد pH المزيج يساوي 9 .
- أ- مثل جدول تقدم تفاعل المعايرة .

ب- أذكر الأنواع الكيميائية المتواجدة في المزيج ثم أحسب تراكيزها عدا الماء .

- ج- أحسب نسبة التقدم النهائي α . ماذا تستنتج ؟
- 6- عبر عن ثابت التوازن K لتفاعل المعايرة بدلالة ثابت الحموضة K_a للثنائية $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ، ثم أحسب قيمته .
ماذا تستنتج . تأكيد من نتيجة السؤال السابق .

الأجوبة :**1- معادلة التفاعل الحادث :****2- الثنائيات (أساس/حمض) الداخلة في التفاعل :****3- طبيعة الوسط التفاعلي عند التكافؤ :**

$7 < \text{pH} = 5.8$ ، هذا يعني المزيج عند التكافؤ ذو طبيعة حمضية .

ب- الكاشف المناسب لهذه المعايرة هو أحمر الميثيل لأن مجال تغير لونه يتضمن قيمة pH عند التكافؤ $(\text{pH} = 5.8)$.

ج- التركيز C_b عند التكافؤ :

$$C_b V_b = C_a V_{aE} \rightarrow C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b} \rightarrow C_b = \frac{0.2 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0.1 \text{ mol/L}$$

د- ثابت الحموضة K_a للثانية :

$V_b = 5 \text{ mL} = \frac{V_E}{2}$ ، هذا يعني أن المعايرة بلغت نقطة نصف التكافؤ ، و معلوم عند نقطة نصف التكافؤ يكون :

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

$$\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2 \rightarrow K_a = 10^{-9.2} = 6.31 \cdot 10^{-10}$$

4- تحديد المتفاصل المحد :**• عند إضافة $V_a = 6 \text{ mL}$:**

نلاحظ $V_a < V_{aE}$ ، في هذه الحالة (قبل التكافؤ) تتفاعل كل كمية شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ المضافة مع جزء من كمية النشادر NH_3 الموجود بالبيشر ، وبالتالي شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ هي المتفاصل المحد .

• عند إضافة $V_a = 10 \text{ mL}$:

نلاحظ $V_a = V_{aE}$ ، في هذه الحالة (عند التكافؤ) تتفاعل كل كمية شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ المضافة مع كل كمية النشادر NH_3 الموجود بالبيشر ، وبالتالي لا وجود لمتفاصل محمد (التحول في الشروط الستوكيومترية) .

• عند إضافة $V_a = 12 \text{ mL}$:

نلاحظ $V_a > V_{aE}$ ، في هذه الحالة (بعد التكافؤ) تتفاعل كل كمية النشادر NH_3 الموجودة بالبيشر مع جزء من كمية شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ المضافة ، وبالتالي النشادر NH_3 هو المتفاصل المحد .

5- جدول تقدم تفاعل المعايرة :

الحالة	القدم	NH_3	$+\text{H}_3\text{O}^+$	$=$	NH_4^+	$+\text{H}_2\text{O}$
ابتدائية	$x = 0$	$C_b V_b$	$C_a V_a$	0		بوفرة
انتقالية	x	$C_b V_b - x$	$C_a V_a - x$	x		بوفرة
نهائية	x_f	$C_b V_b - x_f$	$C_a V_a - x_f$	x_f		بوفرة

ب- تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في المزيج عند إضافة $V_a = 6 \text{ mL}$ من محلول HCl .



$$\text{pH} = 9 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$\bullet \left[\text{HO}^- \right]_f = \frac{K_e}{\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

نحسب : x_f من جدول التقدم :

$$\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f = \frac{C_a V_a - x_f}{V_b + V_a}$$

$$\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f \cdot (V_b + V_a) = C_a V_a - x_f \rightarrow x_f = C_a V_a - \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f \cdot (V_b + V_a)$$

$$x_f = (0.2 \cdot 6 \cdot 10^{-3}) - (10^{-9} \cdot (20 + 6) \cdot 10^{-3}) = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

و اعتمادا على جدول التقدم أيضا :

$$\bullet \left[\text{NH}_4^+ \right]_f = \frac{x_f}{V_b + V_a} = \frac{1.2 \cdot 10^{-3}}{(6 + 20) \cdot 10^{-3}} = 4.62 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} .$$

$$\bullet \left[\text{NH}_3 \right]_f = \frac{C_b V_b - x_f}{V_b + V_a} = \frac{0.1 \cdot 20 \cdot 10^{-3} - 1.2 \cdot 10^{-3}}{(6 + 20) \cdot 10^{-3}} = 3.08 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

لم يدخل في التفاعل لذا يكون : Cl^-

$$\bullet \left[\text{Cl}^- \right]_f = \frac{n_0(\text{Cl}^-)}{V_b + V_a} = \frac{C_a V_a}{V_b + V_a} = \frac{0.2 \cdot 6 \cdot 10^{-3}}{(6 + 20) \cdot 10^{-3}} = 4.62 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

جـ- نسبة التقدم النهائي τ_f :

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

نحسب : x_{\max}

$$\text{C}_a V_a - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = C_a V_a = 0.2 \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

و جدنا سابقا $x_f = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ و منه :

$$\tau_f = \frac{1.2 \cdot 10^{-3}}{1.2 \cdot 10^{-3}} = 1$$

نستنتج أن تفاعل المعايرة هو تفاعل تام .

6- ثابت التوازن :

$$K = \frac{\left[\text{NH}_4^+ \right]_f}{\left[\text{NH}_3 \right]_f \left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_f} = \frac{1}{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)}$$

و جدنا سابقا $K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 6.31 \cdot 10^{-10}$ ، و منه :

$$K = \frac{1}{6.31 \cdot 10^{-10}} = 1.58 \cdot 10^9$$

نلاحظ أن $10^4 >> K$ ، نستنتج أن تفاعل المعايرة تام ، و هي نفس النتيجة المتحصل عليها في السؤال السابق .

التمرين (10): (التمرين : 014 في بنك التمارين على الموقع) (**)

نوعي عند الدرجة 25°C حجما $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول مائي مدد لحمض الإيثانويك CH_3COOH ، تركيزه المولي الابتدائي C_a بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$ تركيزه المولي $C_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$.

$$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

- 1- أكتب معادلة التفاعل المنذج للمعايرة .
 - 2- ما هو المدلول الكيميائي لنقطتي التكافؤ و نصف التكافؤ .
 - 3- حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم اللازم للتكافؤ هو $V_{bE} = 10 \text{ mL}$
 - أ- احسب التركيز C_a لمحلول حمض الايثانويك CH_3COOH المعاير .

ب- ما هو حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف عندما يكون $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1$ ، و ما هي قيمة pH عندئذ .

4- عند إضافة $V_b = 6 \text{ mL}$ pH المزيج هو 5 :

أ- عبر عن النسبة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ بدلالة pH و pK_a ، ثم أحسبها من أجل $V_b = 6 \text{ mL}$

ب- مثل جدول تقدم التفاعل الممنذج للمعايرة .

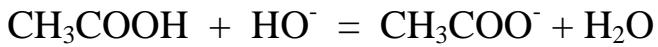
جـ- عبر عن النسبة السابقة بدلالة X_f ، V_a ، C_a ، $V_b = 6 \text{ mL}$ عند إضافة X_f ، ثم استنتج قيمة X_f

د- أحسب النسبة النهائية للتقدم f ، ماذا تستنتج ؟

5- اكتب عبارة ثابت التوازن الكيميائي K لتفاعل المعايرة بدلالة الجداء الشاري للماء K_e و ثابت الحموضة K_a للثانية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ثم أحسب قيمته . تحقق من نتيجة السؤال 5-د .

الأدبية:

١- معادلة التفاعل :



2- المدلول الكيميائي لنقطتي التكافؤ و نصف التكافؤ :

- نقطة التكافؤ هي نقطة من المعايرة تتفاعل عندها كل كمية النوع الكيميائي الذي نحن بصدده معايرته و هو

CH_3COOH في هذه المعايرة ، أي تفاعل المعايرة عند التكافؤ يكون في نسب ستوكيمترية .

- نقطة التكافؤ هي نقطة من المعايرة تتفاعل عندها نصف كمية النوع الكيميائي الذي نحن بصدده معايرته و هو

. CH₃COOH

3- أ- التركيز C_a للمحلول عند النكافو :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_b V_b}{V_a}$$

من البيان من نقطة التكافؤ $V_{bE} = 10 \text{ mL}$ و منه :

$$C_a = \frac{10^{-2} \cdot 0.01}{0.01} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

ب- حجم محلول NaOH المضاف عندما يكون $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1$

في هذه الحالة تكون المعايرة بلغت نقطة نصف التكافؤ وعندما يكون :

$$V_b = \frac{V_{bE}}{2} = \frac{10 \text{ mL}}{2} = 5 \text{ mL}$$

قيمة pH هي :

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 4,8$$

أ- عبارة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ بدلالة } \text{pH}$ و pK_a 4

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} \rightarrow \log K_a = \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} + \log [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_f \rightarrow \text{pK}_a = -\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} + \text{pH}$$

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \text{pH} - \text{pK}_a \rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$$

• قيمة $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$ عند إضافة $V_b = 6 \text{ mL}$

من البيان لدينا :

▪ $V_b = 6 \text{ mL} \rightarrow \text{pH} = 5$

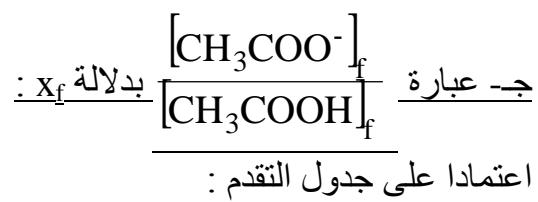
▪ $\text{pK}_a = 4.8$

و منه :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = 10^{5-4.8} = 1.58$$

ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$			
ابتدائية	$x = 0$	$C_a V_a$	$C_b V_b$	0	بوفرة
انتقالية	x	$C_a V_a - x$	$C_b V_b - x$	x	بوفرة
نهائية	x_f	$C_a V_a - x_f$	$C_b V_b - x_f$	x_f	بوفرة



$$\cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \frac{x_f}{V_s}$$

$$\cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \frac{C_a V_a - x_f}{V_s}$$

بقسمة $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$ على $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \frac{\frac{x_f}{V_s}}{\frac{C_a V_a - x_f}{V_s}} \rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = \frac{x_f}{C_a V_a - x_f}$$

- قيمة x_f عند إضافة $V_b = 6 \text{ mL}$ وجدنا سابقا :

$$V_b = 6 \text{ mL} \rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f} = 1.58$$

و من خلال العلاقة السابقة نكتب :

$$1.58 = \frac{x_f}{(10^{-2} \cdot 10^{-2}) - x_f}$$

$$1.58 = \frac{x_f}{10^{-4} - x_f} \rightarrow 1.58 \cdot 10^{-4} - 1.58 x_f = x_f$$

$$1.58 \cdot 10^{-4} = 2.58 x_f \rightarrow x_f = \frac{1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{2.58} = 6.12 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

د- نسبة التقدم النهائي τ_f :

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

- لدينا سابقا : $x_f = 6.12 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

- نحسب x_{\max} $V_b = 6 \text{ mL} < V_{bE}$ (قبل التكافؤ) ، في هذه الحالة يكون HO^- هو المتفاعل المحد و عليه يمكن كتابة اعتمادا على جدول التقدم :

$$C_b V_b - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = C_b V_b$$

$$x_{\max} = 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

لدينا :

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

$$\tau_f = \frac{6.12 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 10^{-5}} \approx 1$$

نستنتج أن تفاعل المعايرة تام .

5- حساب ثابت التوازن :

لدينا :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{HO}^-]_f}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{HO}^-]_f} \rightarrow K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f} \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{HO}^-]_f}$$

و منه :

$$K = K_a \cdot \frac{1}{K_e} \rightarrow K = \frac{K_a}{K_e}$$

لدينا :

▪ $K_a = 1.58 \cdot 10^{-5}$

▪ $K_e = 10^{-4}$

و منه :

$$K = \frac{1.58 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1.58 \cdot 10^9$$

نلاحظ : $10^4 >> K$ ، نستنتج أن تفاعل المعايرة تام ، و هذا يتفق مع النتيجة السابقة .

التمرين (11) : (التمرين : 019 في بنك التمارين على الموقع) (**)

نعاير في الدرجة 25°C 20 mL = V_a من محلول مائي ممدد لحمض كلور الهيدروجين ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) تركيزه المولي C_a (مجهول) و ذي $\text{pH} = 2$ بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) تركيزه المولي C_b (مجهول) .

1- حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم للازم للنكافؤ هو $V_{be} = 10 \text{ mL}$ ، هل هذه القيمة تتغير لو مددنا محلول حمض كلور الهيدروجين قبل وضع مسبار جهاز pH -متر .

2- حمض كلور الهيدروجين هو حمض قوي و هيدروكسيد الصوديوم هو أساس قوي ، أوجد :
أ- التركيز C_a لمحلول كلور الهيدروجين .

ب- التركيز المولي C_b لمحلول هيدروكسيد الصوديوم ، و كذا قيمة pH له .

الأجوبة :

1- تأثر قيمة V_{be} بالتمديد :
عند التكافؤ :

$$C_a V_a = C_b V_{be} \rightarrow V_{be} = \frac{C_a V_a}{V_b}$$

▪ C_b هو تركيز محلول المعاير الموجود في الساحة و لا علاقة له بإضافة الماء المقطر .

▪ الجاء $C_a V_a$ يمثل كمية HCl المنحلة في محلول و هي لا تتغير عند إضافة الماء المقطر رغم تغير C_a و V_a .
إذن لا تتغير قيمة V_{be} عند إضافة الماء المقطر في البישر قبل وضع مسبار pH متر .

2- أ- التركيز C_a لمحلول كلور الهيدروجين :
بما أن حمض كلور الهيدروجين قوي يكون :

$$C_a = [H_3O^+]_f$$

$$pH = 2 \rightarrow [H_3O^+]_f = 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

ب- التركيز C_b لمحلول هيدروكسيد الصوديوم :
عند التكافؤ :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \rightarrow C_b = \frac{C_a V_a}{V_{bE}} \rightarrow C_b = \frac{10^{-2} \cdot 0.02}{0.01} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

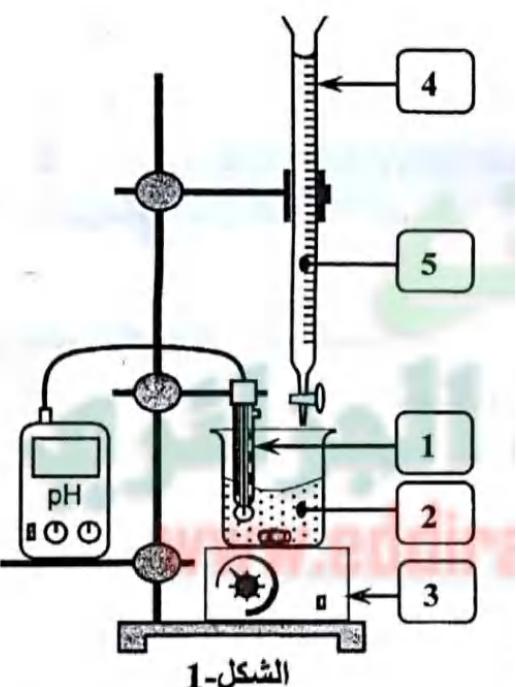
▪ pH محلول هيدروكسيد الصوديوم :
بما أن هيدروكسيد الصوديوم أساس قوي يكون :

$$[OH^-] = C_b = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

و منه :

$$\bullet [H_3O^+]_f = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} \rightarrow pH = -\log [H_3O^+]_f = 12.3$$

التمرين (12): (بكالوريا 2016 - علوم تجريبية) (التمرين : 048 في بنك التمارين على الموقع) (***)



الشكل-1

لإزالة الطبقة الكلسية المترسبة على جدران أدوات الطهي المنزلية يمكن استعمال منظف تجاري لمسحوق حمض السولفاميك القوي ذي الصيغة الكيميائية HSO_3NH_2 و الذي نرمز له اختصارا HA و نقاوته (p%).

1- للحصول على المحلول (S_A) لحمض السولفاميك ذي التركيز المولى C_A ، نحضر ملولا حجمه $V = 100 \text{ mL}$ و يحتوي الكتلة $m = 0,9 \text{ g}$ من المسحوق التجاري لحمض السولفاميك .

أ- أكتب معادلة اتحال HA في الماء .

ب- صف البروتوكول التجاري المناسب لعملية تحضير المحلول (S_A) .

2- لمعايرة (S_A) نأخذ منه حجما $V_A = 20 \text{ mL}$ و نضيف له 80 mL من الماء المقطر ، و باستعمال التركيب التجاري المبين بالشكل-1 نعايره بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$ ذي التركيز المولى $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. نبلغ نقطة التكافؤ عند إضافة الحجم $V_{BE} = 154,3 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم و يكون $pH_E = 7$.

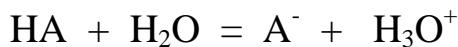
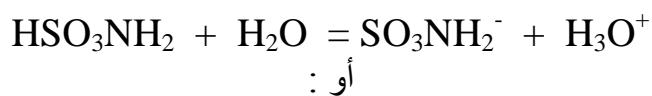
أ- تعرف على أسماء العناصر المرقمة في الشكل-1 .

ب- أكتب معادلة تفاعل المعايرة .

ج- احسب التركيز المولى C_A للمحلول (S_A) ، ثم استنتج الكتلة m_A للحمض HA المذابة في هذا المحلول .

د- احسب النقاوة (p%) للمنظف التجاري .

تُعطى الكتلة المولية للحمض HA $M = 97 \text{ g.mol}^{-1}$.

الأجوبة :**1- أ- معادلة الانحلال :****ب- البروتوكول التجريبي :**

- بواسطة ميزان إلكتروني مضبوط عند القيمة صفر ، نزن كمية من مسحوق (حمض السولفاميك) كتلتها g 0,9 ثم نضعها في حوجلة عيارية سعتها 100 mL تحتوي قليلاً من الماء المقطر .

- نحرك المسحوق داخل الماء في الحوجلة حتى تتحفي كلية .

- نضيف الماء المقطر حتى بلوغ الخط العياري مع التحريك المستمر من أجل أن يتجانس محلول .

2- أ- التعرف على أسماء العناصر :

(1) ← مسبار مقياس الـ pH .

(2) ← محلول الحمضي المعايير HSO_3NH_2 .

(3) ← مخلط مغناطيسي .

(4) ← ساحة .

(5) ← محلول الأساسي المعايير $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$.

ب- معادلة المعايرة :

المعايرة تمت بين حمض قوي و أساس قوي و عليه تكون المعادلة كما يلي :

**ج- قيمة C_a :**

عند التكافؤ :

$$\text{C}_a' (\text{V}_a + \text{V}_e) = \text{C}_b \text{V}_{bE} \rightarrow \text{C}_a' = \frac{\text{C}_b \text{V}_{bE}}{(\text{V}_a + \text{V}_e)}$$

حيث C_a' هو تركيز محلول السولفاميك الممدد

$$\text{C}_a' = \frac{0,1 \cdot 15,3 \cdot 10^{-3}}{(20 + 80) \cdot 10^{-3}} = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

حسب قانون التمديد :

$$\text{C}_a \text{V}_a = \text{C}_a' (\text{V}_a + \text{V}_e) \rightarrow \text{C}_a = \frac{\text{C}_a' (\text{V}_a + \text{V}_e)}{\text{V}_a}$$

$$\text{C}_a = \frac{1,53 \cdot 10^{-2} (20 + 80) \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 7,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

ج- الكتلة m_A للحمض HA المنحلة في محلول (S_A) :

$$\text{C}_a = \frac{\text{n}_A}{\text{V}} = \frac{\frac{\text{m}_A}{\text{M}}}{\text{V}} = \frac{\text{m}_A}{\text{M} \cdot \text{V}} \rightarrow \text{m}_A = \text{C}_a \cdot \text{M} \cdot \text{V}$$

$$\text{m}_A = 7,65 \cdot 10^{-2} \cdot 97 \cdot 0,1 = 0,742 \text{ g}$$

د- نسبة النقاوة :

$$\text{P} = \frac{\text{m}_A}{\text{m}} \cdot 100$$

حيث :

m : كتلة حمض السولفاميك التجاري .

m_A : كتلة حمض السولفاميك النقي

$$P = \frac{0,74}{0,90} \cdot 100 = 82\%$$

التمرين (13) : (التمرين : 025 في بنك التمارين على الموقع) (**)1- عينة مخبرية S₀ لمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولي C₀ تحمل المعلومات التالية :

$$P = 20\% , d = 1.3 , M = 40 \text{ g/mol}$$

حيث : M هي كتلة المولية لهيدروكسيد الصوديوم .

d كثافة محلول .

P هي النسبة الكتالية للمحلول ، تمثل كتلة هيدروكسيد الصوديوم النقي المنحلة في 100g من محلول العينة المخبرية .

أ- أحسب التركيز المولي C₀ للعينة المخبرية .ب- ما هو حجم محلول حمض كلور الهيدروجين الذي تركيزه المولي C_a = 0.1 mol/L اللازم لمعايرة حجم V₀ = 10 mL من العينة المخبرية . هل يمكن تحقيق هذه المعايرة بسهولة ؟ على .2- للتأكد من قيمة C₀ و الكتابة P = 20% ، نحضر عند الدرجة 25°C 250 mL بتمديد الحجم S بمحلول كلور الهيدروجين تركيزه المولي C_a = 5 . 10⁻³ mol/L .

أ- أكتب المعادلة المنمذجة للتحول الحادث أثناء المعايرة .

ب- إذا علمت أن حجم محلول حمض كلور الهيدروجين اللازم للتكافؤ هو V_{aE} = 20 mL ، أحسب التركيز المولي للمحلول المعاير الممدد C_b ، ثم استنتج التركيز المولي C₀ للعينة المخبرية .

ج- أحسب النسبة الكتالية P للعينة المخبرية . ماذا تستنتج ؟

الأجوبة :1- أ- قيمة C₀ :

$$C_0 = \frac{10 \cdot d \cdot P}{M} \rightarrow C_0 = \frac{10 \cdot 1.3 \cdot 20}{40} = 6.5 \text{ mol/L}$$

ب- حجم محلول حمض كلور الهيدروجين اللازم للتكافؤ :
عند التكافؤ :

$$C_0 V_0 = C_a V_{aE} \rightarrow V_{aE} = \frac{C_0 V_0}{C_a}$$

$$V_{aE} = \frac{6.5 \cdot 0.01}{0.10} = 0.650 \text{ L} = 650 \text{ mL}$$

نلاحظ أن حجم محلول الحمضى اللازم لالمعايرة كبير جداً مقارنة مع الحجم الذي يمكن أن تحتويه السحاحة ، إذن لا يمكن تحقيق المعايرة بسهولة .

2- أ- معادلة التفاعل المنمذج لالمعايرة :



ب- التركيز المولى C_b للمحلول الممدد المعاير و التركيز C_0 للعينة المخبرية : عن التكافؤ :

$$C_b V_b = C_a V_{aE} \rightarrow C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b}$$

من البيان : $V_{aE} = 20 \text{ mL}$ و منه

$$C_b = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0.02}{0.01} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

و كون أن هذا المحلول مدد 650 مرة يكون :

$$C_b = \frac{C_0}{650} \rightarrow C_0 = 650 C_b = 650 \cdot 10^{-2} = 6.5 \text{ mol/L}$$

ج- النسبة الكتالية P :

$$P = \frac{M \cdot C_0}{10 \cdot d} = \frac{40 \cdot 6.5}{10 \cdot 1.3} = 20\%$$

نستنتج أن الكتابة $20\% = P$ الموجودة على القارورة صحيحة .

التمرين (14) : (بكالوريا 2015 - رياضيات) (التمرين : 027 في بنك التمارين على الموقع) (**)

تعرض أغلب الأجهزة الكهرومزنلية مثل المسخن المائي و آلة تقطير القهوة إلى تربات كلاسية يمكن إزالتها باستعمال منظفات (détartrants) تجارية ، يفضل استعمال المنظفات التي تحتوي على حمض اللاكتيك $C_3H_6O_3$ نظراً لفعاليته و عدم تفاعله مع مكونات الأجهزة و تحلله بسهولة في الطبيعة ، إضافة إلى كونه غير ملوث للبيئة .

كتب على لاصقة قارورة المنظف التجاري المعلومات التالية :

- النسبة المئوية الكتالية لحمض اللاكتيك في المنظف $P = 45\%$.

- يستعمل المنظف التجاري المركز مع التسخين .

- الكتلة المولية الجزيئية لحمض اللاكتيك $M(C_3H_6O_3) = 90 \text{ g/mol}$

- الكتلة الحجمية للمنظف التجاري $\rho = 1.13 \text{ kg/L}$.

1- حضر حجماً $V = 500 \text{ mL}$ من محلول مائي لحمض اللاكتيك تركيزه $C = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ ، أعطى قياس pH هذا محلول القيمة $2.4 = pH$ عند الدرجة 25°C .

أ- اكتب المعادلة الكيميائية الممنذجة لتفاعل حمض اللاكتيك مع الماء .

ب- أنشئ جدول لتقدم التفاعل .

ج- احسب تراكيز الأفراد الكيميائية المتواجدة في محلول عند التوازن عدا الماء .

د- احسب ثابت الحموضة pK_a للثنائية $(C_3H_6O_3^- / C_3H_5O_3)$.

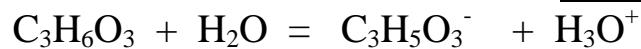
2- بهدف التحقق من النسبة المئوية الكتالية لحمض اللاكتيك في المنظف التجاري المركز ، نمده 100 مرات فنحصل على محلول (S_a) لحمض اللاكتيك تركيزه المولى C_a ، نعایر حجماً $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول (S_a) بواسطة محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ تركيزه $C_b = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. نصل إلى نقطة التكافؤ عند إضافة الحجم $V_{bE} = 28.3 \text{ mL}$.

أ- اكتب المعادلة الكيميائية الممنذجة لتفاعل المعايرة .

ب- احسب قيمة C_a ، و استنتاج قيمة C_0 التركيز المولى للمنظف التجاري المركز .

ج- احسب النسبة المئوية الكتالية لحمض اللاكتيك في المنظف التجاري ، ماذا تستنتج ؟

تعطى الكتلة الحجمية للماء : $\rho_0 = 1 \text{ kg/L}$.

الأجوبة :أ - معادلة تفاعل الحمض مع الماء :ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = CV$ بوفرة 0 0
انتقالية	x	$CV - x$ بوفرة x x
نهاية	x_f	$CV - x_f$ بوفرة x_f x_f

ج- تراكيز الأفراد الكيميائية عند حدوث التوازن :

الأفراد : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-, \text{HO}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}$

$$\text{pH} = 2,4 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,4} = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HO}^-]_f = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} = \frac{10^{-14}}{3,98 \cdot 10^{-3}} = 2,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

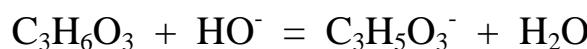
$$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_f = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-1} - 3,98 \cdot 10^{-3} = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

د- قيمة pK_a :

$$K_a = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_f} \rightarrow K_a = \frac{(3,98 \cdot 10^{-3})(3,98 \cdot 10^{-3})}{9,6 \cdot 10^{-2}} = 1,65 \cdot 10^{-4}$$

و منه :

$$\text{pK}_a = -\log K_a \approx 3,8$$

أ - معادلة المعايرة :ب- قيمة C_a عند التكافؤ :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a}$$

$$C_a = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 28,3 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 5,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

قيمة C_0

المحلول التجاري مدد 100 مرة لذا يكون :

$$C_a = \frac{C_0}{100} \rightarrow C_0 = 100 C_a \rightarrow C_0 = 100 \cdot 5,66 \cdot 10^{-2} = 5,66 \cdot \text{mol/L}$$

ج- النسبة المئوية :

$$P = \frac{M \cdot C_0}{10 \cdot d} = \frac{M \cdot C_0}{10 \cdot \frac{\rho_{(S)}}{\rho_0}} \rightarrow P = \frac{M \cdot C_0 \cdot \rho_0}{10 \cdot \rho_{(S)}} \rightarrow P = \frac{90 \cdot 5,66 \cdot 1}{10 \cdot 1,13} \approx 45\%$$

نستنتج أن ما كتب على الاصقة صحيح .

6- المركبات العضوية وأصنافها

• خصائص المركبات العضوية :

- تشمل المركبات العضوية كل المركبات التي مصدرها كائن حي بالإضافة إلى بعض المركبات التي تصنع في المخابر ولها نفس ميزات المركبات ذات المصدر كان حي .
- تتميز المركبات العضوية بعدة مميزات أهمها :

 - كل المركبات العضوية هي مركبات جزيئية .
 - كل المركبات العضوية قابلة للإحتراق بالأكسجين أو الهواء ، فتعطي غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 و بخار الماء H_2O ، كما تعطي مواداً أخرى أحياناً مثل غاز الكلور ، غاز الأزوت
 - كل المركبات العضوية تحتوي على عنصر الكربون ، كما يدخل في تركيبها أيضاً من العناصر ، حسب درجتها في تكوين هذه المستويات ، وأهم هذه العناصر ذكر : الهيدروجين ، الأوكسجين ، الأزوت

• أصناف المركبات العضوية :

نظراً للكثرة عدد المركبات العضوية ، والذى يتزايد يوماً بعد يوم ، فقد قسمت لتسهيل دراستها ، إلى فئات رئيسية حسب تركيبها العنصري و أهم هذه الفئات هي :

▪ الفحوم الهيدروجينية :

هي المركبات العضوية التي تحتوي فقط على عنصري الكربون و الهيدروجين صيغتها الجزيئية العامة من الشكل :



▪ المركبات العضوية الأكسجينية :

هي المركبات التي تحتوي على عناصر الكربون و الهيدروجين ، والأكسجين صيغتها الجزيئية العامة من الشكل :



المركبات العضوية الأزوتية :

هي المركبات العضوية الأزوتية التي تحتوي على عناصر الكربون ، الهيدروجين ، الأزوت ، صيغتها الجزيئية العامة من الشكل :



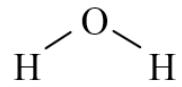
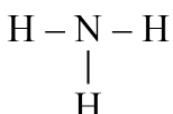
• الصيغة الجزيئية المفصلة :

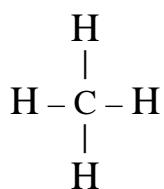
الصيغة الجزيئية المفصلة لجزء هي الصيغة التي تظهر فيها كل الروابط التكافئية (الأزواج الرابطة) الموجودة بين مختلف ذرات العناصر المكونة لجزء ، وليس بالضرورة ظهور الأزواج الإلكترونية غير الرابطة .

أمثلة :

جزء النشادر : NH_3

جزء الماء : H_2O



جزئي الميثان : CH_4 

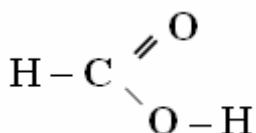
جزئي غاز الأكسجين :



جزئي غاز الأزوت :

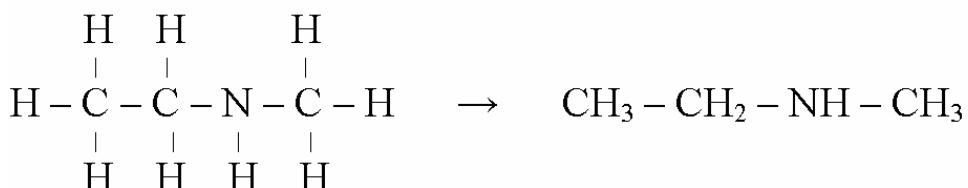
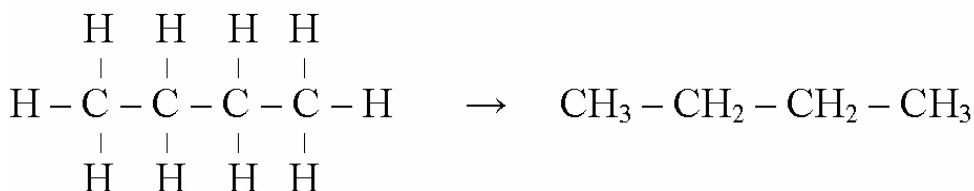


جزئي حمض الميثانويك



• الصيغة الجزيئية نصف المفصلة :

يمكن تبسيط الصيغة الجزيئية المفصلة إلى صيغة جزيئية تدعى الصيغة الجزيئية نصف المفصلة كما موضح في الأمثلة التالية :

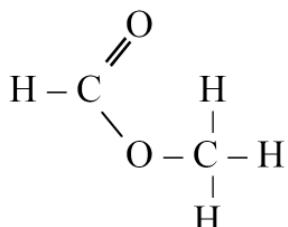
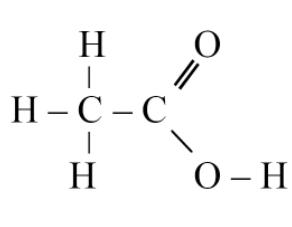


التماكب :

نقول عن جزيئين أنهم متماكبين ، إذا كانت لهما نفس الصيغة الجزيئية المجملة و يختلفان في صيغتهما الجزيئية المفصلة .

مثال :

لجزئي $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ مماكبين هما :



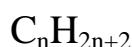
حمض الإيثانويك

ميثانوات الميثيل

7- الصيغة العامة و التسمية لبعض المركبات العضوية

• ١٢٦

- الألكانات هي فحوم هيدروجينية مشبعة ، ذات سلسلة كربونية خطية (غير متفرعة) ، صيغتها الجزيئية العامة تكون من الشكل :



حيث: n عدد طبيعي، مثل: C_3H_8 ، C_2H_6 ، CH_4

- يشتق إسم الألكان ذو السلسلة الكربونية الخطية (غير المترعة) بإضافة الحرفين "ان" إلى الإسم الموافق لعدد ذرات الكربون التي يحتوي عليها الجزيء باللغة اليونانية، كما مبين في الجدول التالي:

الإسم	الصيغة الجزئية	ما يوافق (n) باليونانية	n
الميثان	CH_4	ميث	1
الإيثان	C_2H_6	إيث	2
البروبان	C_3H_8	بر-ب	3
البوتان	C_4H_{10}	بوت	4
البنتان	C_5H_{12}	بن-	5
الهكسان	C_6H_{14}	هكس	6

- عند نزع ذرة هيدروجين واحدة من جزيء الكان نحصل على ما يسمى بالجذر الألكيلي ، و هذه الجذور لا توجد بشكل طليق ، وإنما نجدها مرتبطة بالسلسلة الكربونية لجزيء المركب العضوي ، يرمز للجذر الألكيلي بـ R و صيغته الجذريّة العامة من الشكل :



- يشتق إسم الجذر الألكيلي من الألكان الموافق بنزع النهاية "ان" من اسم الألكان و تعويضها بـ "يل". أمثلة:

الإلكان	C_nH_{2n+2}	الجزر الألكيلي (- C_nH_{2n+1})	الصيغة	الإسم
الإلكان	C_nH_{2n+2}	الجزر الألكيلي (- C_nH_{2n+1})	الصيغة	الإسم
CH_3-	CH_4	الميثيل	الصيغة	الميثان
C_2H_5-	C_2H_6	الإيثيل	الصيغة	الإيثان
C_3H_7-	C_3H_8	البروبيل	الصيغة	البروبان

- لتسمية الألكانات في حالة سلسلة كربونية متفرعة نتبع الخطوات التالية:

- نختار أطول سلسلة كربونية و التي تعتبر السلسلة الرئيسية .

▪ نرقم هذه السلسلة من الطرف إلى الطرف ، ابتدءاً من ذرة الكربون الأقرب إلى أول تفرع.

▪ نكتب إسم الجذر الأكيلي (أو الجذور الأكيلية) المرتبط بالسلسة الكربونية ، و نسبقه برقم (أو أرقام) ذرة الكربون المرتبط بها ، (ترتيب الجذور وفق ترتيب الحروف الأبجدية اللاتينية في حالة وجود عدة جذور) ، بعد ذلك نكتب إسم الألكان (الخطي) الذي يكون فيه عدد ذرات الكربون مساوي لعدد ذرات كربون السلسلة الرئيسية (الأطول)

▪ إذا كان يتصل بالسلسلة الكربونية المرقمة عدة جذور أكيلية متشابهة نستعمل كلمة "ثنائي" في حالة جذرين متشابهين و كلمة "ثلاثي" في حالة ثلاثة عناصر أو جذور متشابهة و هكذا.

• الكحولات :

- الكحولات هي مركبات عضوية أكسجينية تتميز بوجود مجموعة هيدروكسيل (OH -) مرتبطة بذرة كربون رباعية ، صيغتها الجزيئية العامة تكون من الشكل :



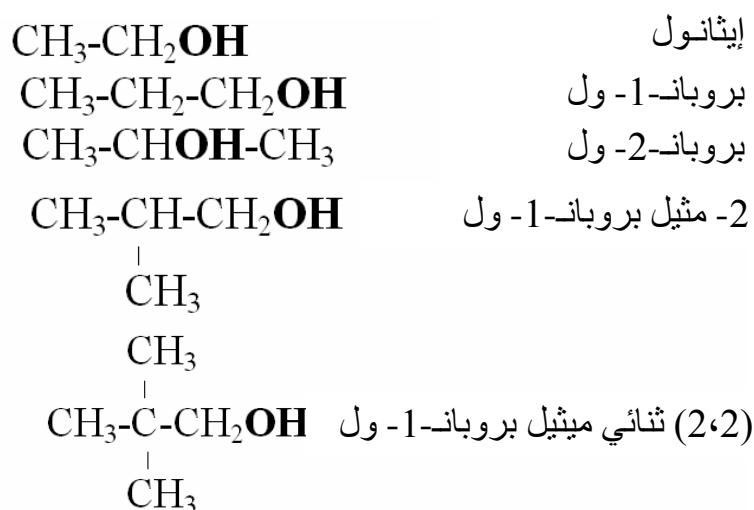
حيث : (R-) هو جذر أكيلي صيغته العامة : (C_nH_{2n+1}-).

- إن مجموعة الهيدروكسيل (OH-) هي المجموعة المميزة للكحولات ، تسمى بـ **المجموعة الوظيفية الكحولية**.

- تسمى ذرة الكربون الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل (OH-) (المجموعة الوظيفية) بـ **الكربون الوظيفي**.

- يشتق إسم الكحول أحادي الوظيفة من إسم الألكان الذي له نفس الهيكل الكربوني ، بإضافة المقطع (ول) ، إلى نهاية هذا الإسم ، مع إعطاء أصغر رقم ممكن للكربون الوظيفي عند ترقيم السلسلة الكربونية الأطول .

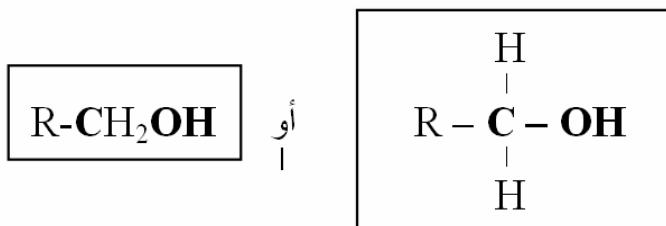
أمثلة :



أصناف الكحولات :

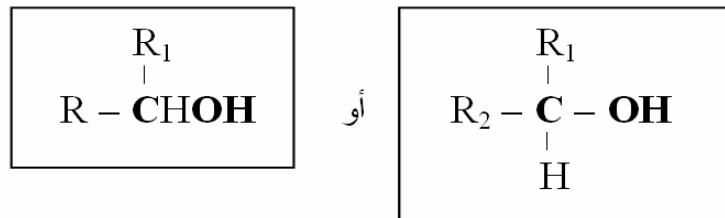
- تصنف الكحولات إلى ثلاثة أصناف رئيسية حسب موقع المجموعة (OH-) في السلسلة الكربونية كما يلي : **الكحولات الأولية**:

و هي الكحولات التي يكون فيها الكربون الوظيفي مرتبط بذرتين هيدروجين و جذر أكيلي واحد ، أو مرتبط بثلاث ذرات هيدروجين (ذرة هيدروجين بدل الجذر الأكيلي) ، ومنه فالصيغة الجزيئية العامة للكحولات الأولية تكون من الشكل :

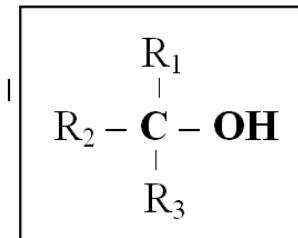


الكحولات الثانوية :

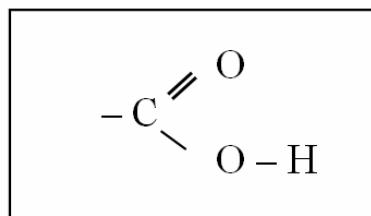
و هي الكحولات التي يكون فيها الكربون الوظيفي مرتبط بذرة هيدروجين و جذرين أكيليين ، و منه فالصيغة الجزيئية العامة للكحولات الثانوية تكون من الشكل :

الكحولات الثالثية :

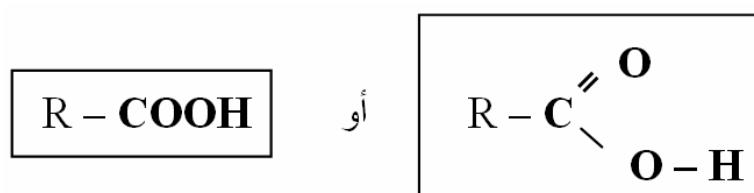
و هي الكحولات التي يكون فيها الكربون الوظيفي مرتبط بثلاث جذور أكيلية ، و منه فالصيغة الجزيئية العامة للكحولات الثالثية تكون من الشكل :

• الأحماض الكربوكسيلية :

- الأحماض الكربوكسيلية ، هي مركبات عضوية أكسجينية ثنائية الأكسجين ، يحتوي جزيء كل منها على المجموعة الوظيفية التالية و التي تسمى **المجموعة الوظيفية الحمضية الكربوكسيلية** .

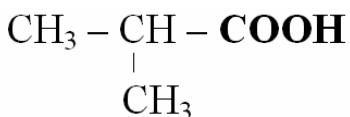


و هذه المجموعة تكون مرتبة في جزيء الحمض الكربوكسيلي بجزر أكيلي - R ، و منه تكون الصيغة الجزيئية العامة للأحماض الكربوكسيلية من الشكل :

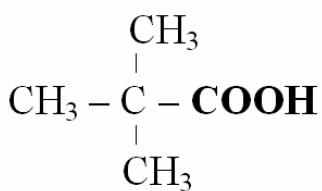


- تسمى ذرة الكربون الحاوية على المجموعة الوظيفية الحمضية الكربوكسيلية (COOH) بـ **الكربون الوظيفي** .
يشتق إسم الحمض الكربوكسيلي من إسم الألkan الموافق له ، بإضافة المقطع (ويك) ، إلى نهاية هذا الإسم ، مع اختيار أطول سلسلة كربونية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل ، و إعطاء الرقم (1) للكربون الوظيفي .

أمثلة :



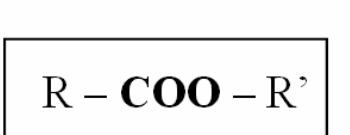
حمض 2- ميثيل بروبانويك



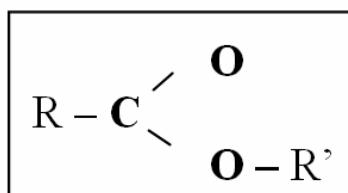
حمض (2,2) ثانى ميثيل بروبانويك

• الأسترات :

- الأسترات ، هي مركبات عضوية أكسجينية صيغتها الجزيئية من الشكل :



أو



- تسمى ذرة الكربون الحاوية على المجموعة الوظيفية والتي تسمى بالمجموعة الوظيفية الأستيرية بـ الكربون الوظيفي .

- يتكون إسم الأستر ' $\text{R}-\text{COO}-\text{R}'$ من حدين :
الحد الأول :

يشتق من إسم الألkan المواافق للمجموعة - $\text{R}-\text{COO}$ ، بإضافة الأحرف (وات) . مع اختيار أطول سلسلة كربونية تحتوي على مجموعة الكربوكسيل و إعطاء الرقم (1) للكربون الوظيفي في حالة سلسلة كربونية متفرعة .
الحد الثاني :

نحصل عليه بكتابة إسم الجذر الألكيلي ' R' .

ملاحظة :

للحماض الكربوكسيلية و الأسترات نفس الصيغة الجزيئية المجملة التالية :

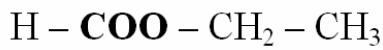


لذلك نقول عن الحمض الكربوكسيلي و الأستر أنهما متماكبان .

- يمكن أيضاً لصيغة الحمض الكربوكسيلي أن تكون من الشكل :



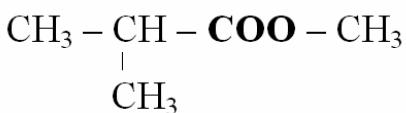
أمثلة :



ميثانوات الإيثيل



إيثانوات الميثل



2- ميثل بروبانوات الميثل

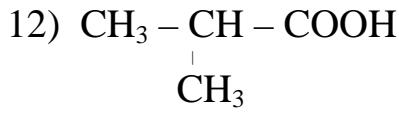
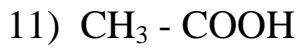
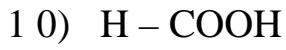
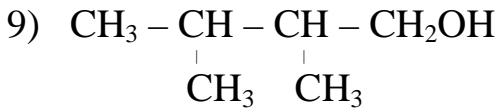
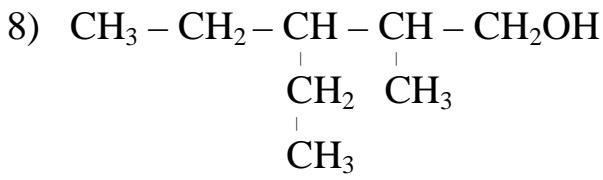
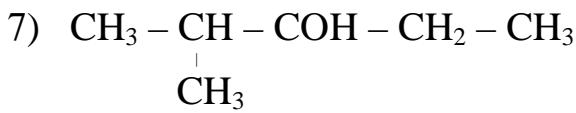
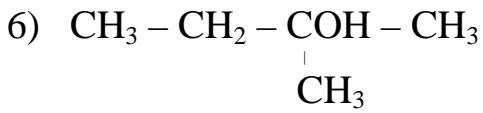
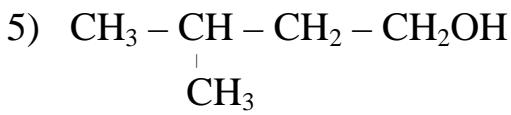
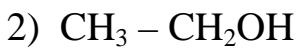
خلاصة لتسمية بعض المركبات العضوية و أصناف الكحولات

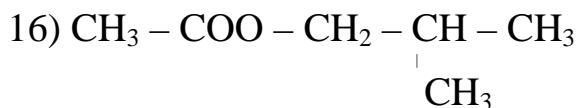
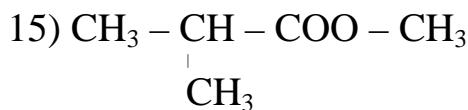
الصيغة العامة	$C_nH_{2n}O_2$ الأستر	الحمض الكربوكسيلي أو $C_nH_{2n+1}COOH$	الكحول : $C_nH_{2n+1}OH$
المجموعة المميزة	$R - C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} O \\ O - R'$	$R - C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} O \\ O - H$	$R - \begin{matrix} H \\ \\ C - OH \\ \\ H \end{matrix}$
الصيغة نصف المفصلة	$R - COO - R'$	$R - COOH$	$R - CH_2OH$
التسمية	أكانت الألكيل	حمض الألكانويك	أكـانـ. Xـ. ولـ
	كحول ثالثي	كحول ثانوي	كحول أولى
أصناف الكحولات مفصلة	$R_2 - \begin{matrix} R_1 \\ \\ C - OH \\ \\ R_3 \end{matrix}$	$R_2 - \begin{matrix} R_1 \\ \\ C - OH \\ \\ H \end{matrix}$	$R - \begin{matrix} H \\ \\ C - OH \\ \\ H \end{matrix}$
أصناف الكحولات نصف مفصلة		$R - \begin{matrix} R_1 \\ \\ CHOH \end{matrix}$	$R - CH_2OH$

ملاحظة :
اسم الجزء الكيلي من الشكل أكيل مثل : ميثيل - إيثيل ، بروبييل

التمرين (15): (التمرين : 101 في بنك التمارين على الموقع) (*)

أكتب إسم المركبات العضوية ذات الصيغ الجزيئية نصف المفصلة التالية :





الأجوبة :

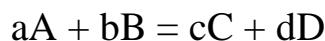
- اسم المركبات العضوية :

- (1) ميثانول .
- (2) إيثانول .
- (3) بروبان-1-ول .
- (4) بروبان-2-ول .
- (5) 3-ميثيل بوتان-1-ول .
- (6) 2-ميثيل بوتان-2-ول .
- (7) (3,2) ثائي ميثيل بوتان-1-ول .
- (8) 3-إيثيل ، 2-ميثيل بنتان-1-ول .
- (9) حمض المياثانويك (حمض النمل) .
- (10) حمض الإيثانويك (حمض الخل) .
- (11) حمض 2-ميثيل بروبانويك .
- (12) ميثانوات المياثيل .
- (13) إيثانوات المياثيل .
- (14) 2-ميثيل بروبانوات المياثيل .
- (15) إيثانوات ، 2-ميثيل بروبيول .
- (16) 2-ميثيل بروبانوات ، 2-ميثيل بروبيول .

8- جملة التطور التلقائي لحملة كيميائية

• تذكير بـ كسر التفاعل Q_r :

في التحول الكيميائي الذي تدخل فيه الانواع الكيميائية A ، B ، C ، D و المذج بالمعادلة التالية :



نذكر أنه في لحظة t من التفاعل ، يعرف كسر التفاعل الذي يرمز له بـ Q_r و هو بدون وحدة بالعلاقة التالية :

$$Q_r = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- نذكر أيضا أنه في وسط تفاعلي مائي ، لا يدخل في عبارة كسر التفاعل Q_r المذيب و كل نوع كيميائي غازي أو صلب أي يعوض كل من المذيب (الماء) و تركيز النوع الكيميائي الغازي أو الصلب في عبارة كسر التفاعل Q_r بالقيمة 1 .

- كسر التفاعل ليس له وحدة .

• تعريف التحول التلقائي :

التحول الكيميائي التلقائي هو تحول كيميائي يحدث بشكل عفوياً من دون تأثير خارجي .

• التطور التلقائي لتحول كيميائي :

يمثل كسر التفاعل Q_r معيار لتحديد و توقع اتجاه تطور جملة كيميائية فإذا كان :

$Q_{ri} = K$: الجملة لا تتطور فهي في حالة التوازن .

$Q_{ri} < K$: الجملة تتطور في الاتجاه المباشر لمعادلة التفاعل .

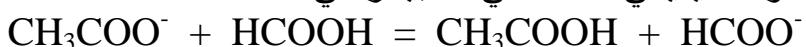
$Q_{ri} > K$: الجملة تتطور في الاتجاه المعاكس لمعادلة التفاعل .

التمرين (16): (التمرين : 102 في بنك التمارين على الموقع) (*)

نأخذ ثلاثة بباشر A ، B ، C و نضع فيها المحاليل المذكورة في الجدول الآتي و التي لها التراكيز المولية نفسها $C = 0.1 \text{ mol/L}$. بعد الرج و الاستقرار نقيس pH كل خليط و ندون النتائج في نفس الجدول .

البisher		A	B	C	K_a
01	$V_1(\text{mL})$ محلول إيثانوات الصوديوم $(\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+)$	10	1	1	
02	$V_2(\text{mL})$ محلول حمض الميثانويك HCOOH	10	5	1	$K_{a1} = 1.8 \cdot 10^{-4}$
03	$V_3(\text{mL})$ محلول حمض الإيثانويك CH_3COOH	10	20	10	$K_{a2} = 1.8 \cdot 10^{-5}$
04	$V_4(\text{mL})$ محلول ميثانوات الصوديوم $(\text{HCOO}^- + \text{Na}^+)$	10	10	1	
pH		4.2	3.7	3.8	

معادلة التفاعل المنمذج للتحول الكيميائي الحادث في كل بباشر هي :



1- أكتب عبارة كسر التفاعل Q_r .

2- أحسب ثابت التوازن الكيميائي لهذا التفاعل .

3- بين أن كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} يعبر عنه بالعلاقة :

$$Q_{ri} = \frac{V_3 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_2}$$

4- أحسب كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} و استنتج جهة تطور الجملة الكيميائية في كل مزيج .

الأجوبة :**1- عبارة كسر التفاعل :**

$$Q_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HCOO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HCOOH}]}$$

2- ثابت التوازن K :
عند حدوث التوازن يكون :

$$K = Q_{rf} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot [\text{HCOO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \cdot [\text{HCOOH}]_f}$$

نضرب و نقسم على $[\text{H}_3\text{O}^+]$ نجد :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f} \cdot \frac{[\text{HCOO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]_f} = \frac{1}{K_{a2}} \cdot K_{a1}$$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \rightarrow K = \frac{1.8 \cdot 10^{-4}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = 10$$

3- عبارة كسر التفاعل الابتدائي :

$$Q_{ri} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \cdot [\text{HCOO}^-]_i}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_i \cdot [\text{HCOOH}]_i}$$

$$Q_{ri} = \frac{\frac{n_i(\text{CH}_3\text{COOH})}{V_s} \cdot \frac{n_i(\text{HCOO}^-)}{V_s}}{\frac{n_i(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{V_s} \cdot \frac{n_i(\text{HCOOH})}{V_s}} = \frac{n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot n_i(\text{HCOO}^-)}{n_i(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot n_i(\text{HCOOH})}$$

$$Q_{ri} = \frac{C_3 V_3 \cdot C_4 V_4}{C_1 V_1 \cdot C_2 V_2}$$

و كون أن تراكيز المحاليل متساوية أي :

$$C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C$$

يصبح :

$$Q_{ri} = \frac{V_3 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_2}$$

4- قيمة Q_{ri} في كل مزيج و جهة تطور الجملة :
المزيج : A

$$Q_{ri} = \frac{10 \cdot 10}{10 \cdot 10} = 1$$

نلاحظ أن $K < Q_{ri}$ ، نستنتج أن الجملة تتطور في الاتجاه المباشر .

المزيج B :

$$Q_{ri} = \frac{20 \cdot 10}{1.5} = 40$$

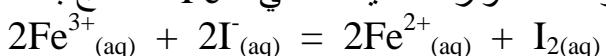
نلاحظ أن $K > Q_{ri}$ ، نستنتج أن الجملة تتطور في الاتجاه المعاكس .
المزيج B :

$$Q_{ri} = \frac{10 \cdot 1}{1.1} = 10$$

نلاحظ أن $K = Q_{ri}$ ، نستنتج أن الجملة لا تتطور في أي اتجاه .

التمرين (17) : (التمرين : 103 في بنك التمارين على الموقع) (*)

1- نعتبر تفاعل شوارد اليود I^- بواسطة شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} المنذج بالمعادلة الكيميائية التالية :

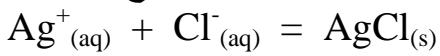


حيث ثابت التوازن الكيميائي لهذا التفاعل هو : $K = 1.2 \cdot 10^5$ في الاتجاه المباشر .

نمزج في $1L$ حجم V_1 من محلول كبريتات الحديد الثلاثي يحتوي على 0.1 mol من شوارد الحديد الثلاثي Fe^{3+} مع حجم V_2 من محلول يود البوتاسيوم يحتوي على 10^{-2} mol . 5 mol من شوارد اليود I^- مع حجم V_3 من محلول كبريتات الحديد الثنائي يحتوي على 0.1 mol من شوارد الحديد الثنائي Fe^{2+} مع حجم V_4 من محلول اليود يحتوي على 10^{-4} mol . 5 mol من اليود I_2 المنحل .

- حدد جهة تطور الجملة .

2- نعتبر تفاعل شوارد الفضة Ag^+ و شوارد الكلور Cl^- المنذج بالمعادلة الكيميائية التالية :



ثابت التوازن لهذا التفاعل هو : $K = 5.6 \cdot 10^9$.

نمزج في $1L$ حجم V_1 من محلول نترات الفضة يحتوي على 10^{-6} mol من شوارد الفضة Ag^+ مع حجم V_2 من محلول كلور الصوديوم يحتوي على 10^{-6} mol من شوارد الكلور Cl^- .

- حدد جهة تطور الجملة .

الأجوبة :

1- تحديد جهة تطور الجملة :

نحسب كسر التفاعل الابتدائي . Q_{ri}

$$Q_r = \frac{[Fe^{2+}]^2 \cdot [I_2]}{[Fe^{3+}]^2 \cdot [I^-]^2}$$

كون أن حجم الوسط التفاعلي هو $1L$ تكون كميات المادة للأنواع الكيميائية في الجملة متساوية لتراكيزها و عليه يمكن كتابة :

$$Q_r = \frac{n_i(Fe^{2+})^2 \cdot n_i(I_2)}{n_i(Fe^{3+}) \cdot n_i(I^-)^2} \rightarrow Q_r = \frac{(0.1)^2 \cdot (5 \cdot 10^{-4})}{(0.1)^2 \cdot (5 \cdot 10^{-2})^2} = 0.2$$

نلاحظ أن $K < Q_{ri}$ ، نستنتج أن الجملة تتطور في الاتجاه المباشر .

2- تحديد جهة تطور الجملة :

نحسب كسر التفاعل الابتدائي . Q_{ri}

$$Q_r = \frac{1}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}$$

كون أن حجم الوسط التفاعلي هو 1L تكون كميات المادة لأنواع الكيميائية في الجملة متساوية لتركيزها وعليه يمكن كتابة :

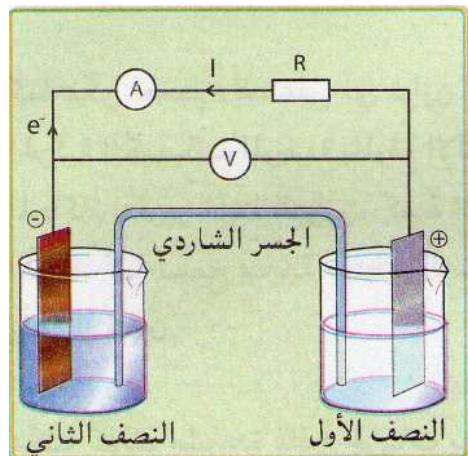
$$Q_r = \frac{1}{n_i(\text{Ag}^+).n_i(\text{Cl}^-)} \rightarrow Q_r = \frac{1}{10^{-6} \cdot 10^{-6}} = 10^{12}$$

نلاحظ أن $K > Q_r$ ، نستنتج أن الجملة تتطور في الاتجاه المعاكس أي في جهة تفاعل كلور الفضة .

9- تطبيق على التطور التلقائي : الأعمدة الكهربائية

(خاص بالشعب الرياضة فقط)

• تركيب العمود :



- يتشكل العمود من نصفين : الأول يتكون من صفيحة معدنية لمعدن M_1 مغموسة في محلول يحتوي على شوارد هذا المعدن M_1^{n+} ، والثاني يتكون من صفيحة معدنية لمعدن آخر M_2 مغموسة في محلول يحتوي على شوارد هذا المعدن M_2^{m+} ، وهذين النصفين موصولين بعضهما بواسطة جسر ملحي (شاردي) .

• الرمز الأصطلاحي للعمود :

إذا كان المسرى M_1 هو القطب الموجب للعمود والمserى M_2 هو القطب السالب يرمز اصطلاحيا لهذا العمود كما يلي :

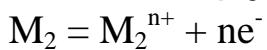
$$(-) M_2^{m+} // M_1^{n+}/M_1 (+)$$

و نشير هنا إلى أن القطب الموجب يكون دوما على اليمين و القطب السالب على اليسار .

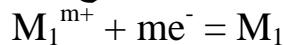
• تطور الجملة الكيميائية في العمود خلال اشتغاله :

- عند اشتغال العمود ، التحول الكيميائي الذي يحدث ينماذج بتفاعل يرفق بثابت توازن K فكلما كان كسر التفاعل $K < Q_r$ كلما أنتج العمود تيارا كهربائيا وعندما تصل حالة الجملة الكيميائية إلى التوازن ($K = Q_r$) ، تتعذر شدة التيار الكهربائي و يتوقف العمود الكهربائي عن الإشتغال .

- عند القطب السالب للعمود يحدث تفاعل أكسدة وفق المعادلة :

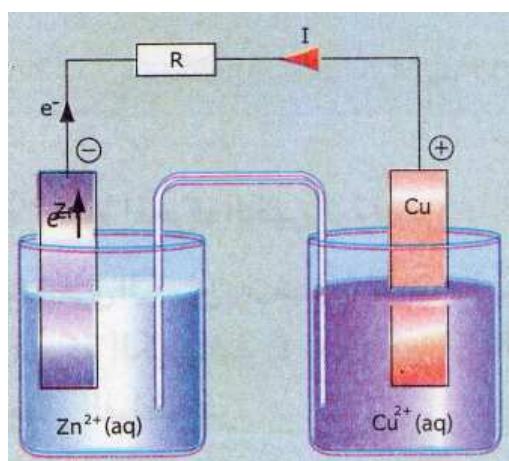


- عند القطب الموجب يحدث تفاعل إرجاع وفق المعادلة :



و عند جمع معادلتي الأكسدة والإرجاع طرف إلى طرف بعد ضرب طرفي كل معادلة في عدد مناسب يجعل عدد الإلكترونات المفقودة متساوي لعدد الإلكترونات المكتسبة نحصل على المعادلة الكيميائية المنموجة للتحول الكيميائي الحادث في العمود .

مثال (عمود دانيال) :



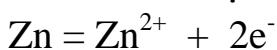
- عمود دانيال هو عمود يتكون نصفه الأول و الذي يمثل القطب الموجب من صفيحة نحاس Cu مغموسة في محلول كبريتات النحاس $(\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ و نصفه الثاني الذي يمثل قطبها السالب من صفيحة زنك Zn مغموسة في محلول كبريتات الزنك $(\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ (الشكل)

- رمز العمود :



- التفاعلات الحادثة :

عند القطب السالب (-) يتآكسد الزنك وفق المعادلة :



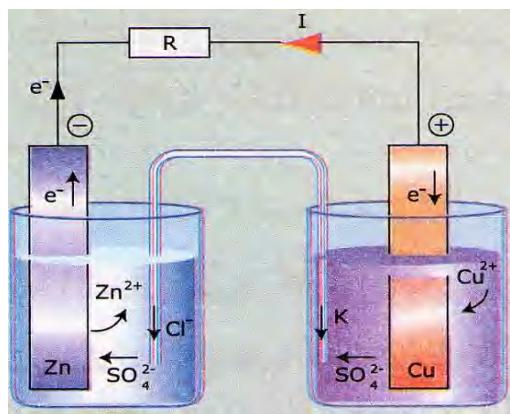
عند القطب الموجب (+) ترجع شوارد النحاس وفق المعادلة :



• القوة المحركة الكهربائية لعمود :

تمثل القوة المحركة الكهربائية التي يرمز لها بـ E و حدتها الفولط (V) لعمود ، التوتر الكهربائي بين مسربيه عندما لا يجري هذا العمود أي تيار كهربائي .

- تتعلق قيمة القوة المحركة الكهربائية لعمود بطبيعة الثنائيات التي تدخل في تركيب العمود و كذلك التراكيز المولية لل محلاليل التي تشكل العمود .



• دور الجسر الملحى :

- الجسر الملحى و الذي يسمى أيضا الجسر الكهروكيميائى يمكن من الإتصال الكهربائي بين نصفى العمود (دون اختلاط المحلولين) من جهة ، و من جهة أخرى يسمح لشوارد المحلول الملحى بالتحرك من أجل ضمان التعادل الكهربائي للمحلولين .

- (الشكل) التالي يبين حركة الشوارد عبد الجسر الملحى أثناء اشتغال عمود دانيال .

• كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال اشتغاله :

- تقدم التفاعل x هو عدد مرات حدوث التفاعل مقدرا بالمول (أو أفوقادرو مرة) .

- نرمز بـ z لعدد الإلكترونات المتبادلة بين المؤكسد و المرجع عندما يحدث التفاعل مرة واحدة ، و بالتالي يكون عدد الإلكترونات المتبادلة عندما يحدث التفاعل N_A (عدد أفوقادرو) مرة هو :

$$N = z N_A$$

- إذا رمنا بـ Q_0 لكمية الكهرباء الموافقة لهذا العدد من الإلكترونات (عدد أفوقادرو) يكون :

$$Q_0 = z N_A e$$

- عندما يشتغل العمود مدة زمنية Δt و باعتبار أن تقدم التفاعل يبلغ القيمة x (mol) تكون الشحنة التي ينتجها العمود خلال هذه المدة هي :

$$Q = z \cdot x \cdot N_A e$$

المقدار ($N_A e$) الذي يمثل كمية الكهرباء الموافقة لعدد أفوقادرو (1mol) من الإلكترونات تدعى الفارادى ، يرمز لها بـ F و حدتها الكولوم على المول (C/mol) و يكون :

$$F = N_A e$$

$$F = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}$$

$$1F = 96500 \text{ C/mol}$$

إذن يعبر عن كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال مدة زمنية Δt و التي عندها تقدم الجملة بالمقدار x بالعلاقة :

$$Q = z \cdot x \cdot F$$

- التيار الكهربائي الذي ينتجه العمود الكهربائي مستمر أي شدته ثابتة ، لذلك يعبر أيضا عن كمية الكهرباء التي ينتجها عمود كهربائي يشتعل مدة زمنية Δt بالعلاقة :

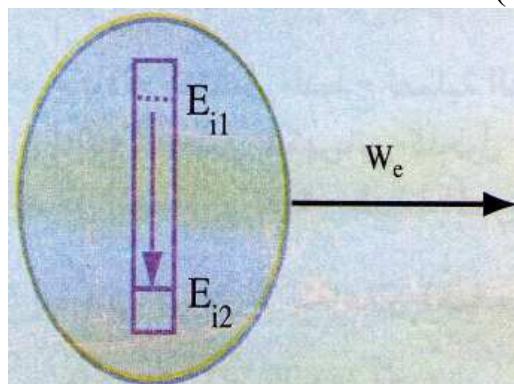
$$Q = I \cdot \Delta t$$

و عليه نكتب في النهاية :

$$Q = I \cdot \Delta t = z \cdot x \cdot F$$

• المضيلة الطاقوية للجملة " عمود كهربائي " :

- عند اشغال العمود الكهربائي ، يحدث تغير في الطاقة الداخلية للجملة " عمود " بسبب التحول الكيميائي الذي يكون مصحوبا بتحويل كهربائي W_e (الشكل) .

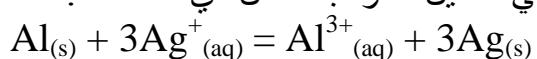


- معادلة انفاذ الطاقة للجملة : عمود كهربائي " هي :

$$E_1 - |W_e| = E_2$$

التمرين (18) : (بكالوريا 2009 - رياضيات) (التمارين : 113 في بنك التمارين على الموقع) (*)

يندرج التحول الكيميائي الذي يتحكم في تشغيل عمود بالتفاعل ذي المعادلة :



ينتج العمود عند اشغاله تيارا كهربائي شدته ثابتة $I = 40 \text{ mA}$ خلال مدة زمنية $\Delta t = 300 \text{ min}$ و يحدث عندها تناقص في التركيز المولي لشوارد Ag^{+} .

1- حدد قطبي العمود ؟ ببر اجابتك .

2- مثل بالرسم هذا العمود مبينا عليه اتجاه التيار الكهربائي و اتجاه حركة الالكترونات .

أكتب رمز العمود (سؤال إضافي غير مدرج في تمارين البكالوريا)

3- اكتب المعادلتين النصفيتين عند المسربيين .

4- احسب كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال 300 min من التشغيل .

5- بالاستعانة بجدول تقدم التفاعل و بعد مدة زمنية $\Delta t = 300 \text{ min}$ من الاشتغال :

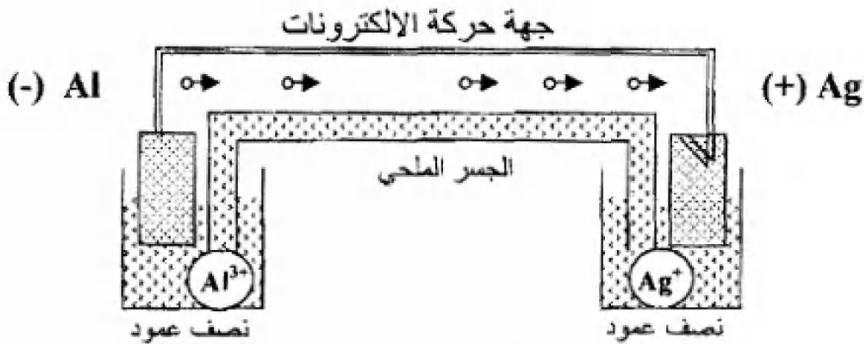
أ- عين النقدم x .

ب- احسب النقصان $(\Delta m_{(Al)})$ في كتلة مسرى الألمنيوم .

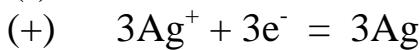
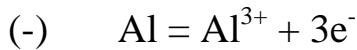
يعطى : $1F = 96500 \text{ C}$ ، $M(Al) = 27 \text{ g/mol}$.

الأجوبة :**1- تحديد قطبي العمود :**

من المعادلة يتضح أن الألمنيوم Al تأكسد في حين أن شوارد الفضة Ag^+ أرجعت ، و نحن نعلم أن في العمود الكهربائي تحدث عملية أكسدة عند القطب السالب ، و عملية إرجاع عند القطب الموجب ، إذن مسرى الألمنيوم يمثل القطب السالب للعمود ، و مسرى الفضة يمثل قطبه الموجب .

2- الرسم :

▪ تكون جهة التيار من مسرى الفضة نحو مسرى الألمنيوم (خارج العمود) .

▪ رمز العمود :**3- المعادلتين النصفيتين :****4- كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال 300 min :**

$$Q = I \cdot \Delta t$$

$$Q = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 300 \cdot 60 = 720 \text{ C}$$

5- أ- التقدم :

نعتبر $x_{(300)}$ هو مقدار التقدم عند مرور 300 min من اشتغال العمود ، و $Q_{(300)}$ هي كمية الكهرباء التي ينتجها العمود في هذه المدة الزمنية . في هذه الحالة نكتب .

$$Q_{(300)} = z \cdot x_{(300)} \cdot F \rightarrow x_{(300)} = \frac{Q_{(300)}}{z \cdot F}$$

من المعادلتين النصفيتين نلاحظ أن عدد الإلكترونات المتبادلة بين المؤكسد والمرجع من أجل تفاعل واحد هو 3 إلكترونات أي $z = 3$ و عليه .

$$x_{(300)} = \frac{720}{3.96500} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ب- النقصان في الكتلة :

نمثل جدول التقدم :

الحالة	التقدم	Al	$+$	3Ag^+	$=$	Al^{3+}	$+$	3Ag
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(\text{Al})$		$n_0(\text{Ag}^+)$		$n_0(\text{Al}^{3+})$		$n_0(\text{Ag})$
انتقالية	x	$n_0(\text{Al}) - x$		$n_0(\text{Ag}^+) - x$		$n_0(\text{Al}^{3+}) + x$		$n_0(\text{Ag}) + 3x$
نهائية	x_f	$n_0(\text{Al}) - x_f$		$n_0(\text{Ag}^+) - x_f$		$n_0(\text{Al}^{3+}) + x_f$		$n_0(\text{Ag}) + 3x_f$

من جدول التقدم كمية مادة الألمنيوم المختلفة (المتقاعلة) عند مرور 300 min ولتكن (Al) هي : $n_{(300)}(Al) = x_{(300)} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

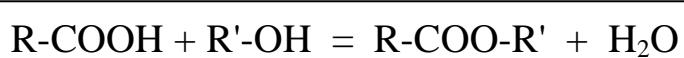
$$n_{(300)}(Al) = \frac{\Delta m}{M(Al)} \rightarrow \Delta m = n_{(300)}(Al) \cdot M(Al)$$

$$\Delta m = 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot 27 = 6.75 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 67.5 \text{ mg}$$

10- التحول أسترة - إماهة

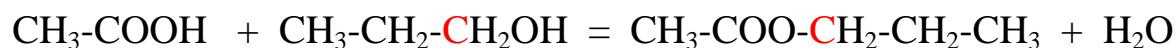
• تعريف تفاعل الأسترة :

- تفاعل الأسترة في الكيمياء العضوية هو تفاعل يحدث بين حمض كربوكسيلي $R\text{-COOH}$ و كحول $R'\text{-OH}$ ليتكون نتيجة لذلك أستر $R\text{-COO-R'}$ و ماء H_2O وفق المعادلة :

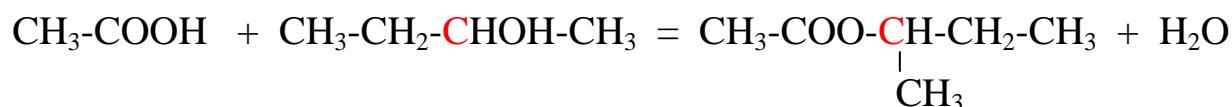


أمثلة :

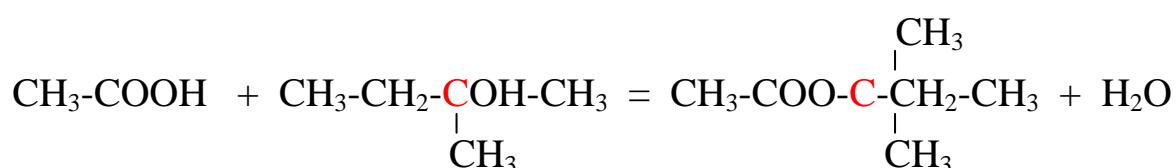
حالة استعمال كحول أولي :



حالة استعمال كحول ثانوي :



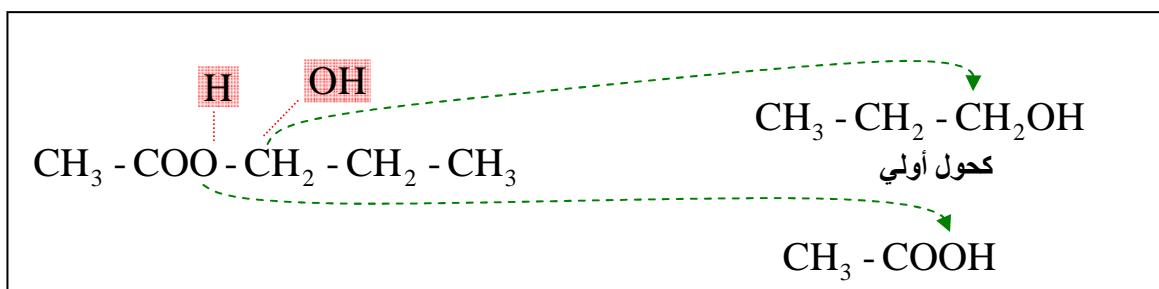
حالة استعمال كحول ثالثي :



ملاحظة :

يتضح من خلال الأمثلة الأخيرة أنه يمكن الاعتماد عن صيغة الأستر في تحديد صنف الكحول المستعمل و كذا صيغتي الحمض و الكحول المشككين لهذا الأستر .

مثال :



• خواص تفاعل الأسترة و مردود الأسترة :

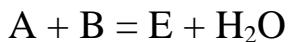
- يتميز تفاعل الأسترة بالخواص التالية : محدود (غير تام) ، لا حراري ، بطيء .
- الغرض من إضافة قطرات من حمض الكبريت المركز إلى المزيج المكون من الحمض الكربوكسيلي و الكحول و وضع هذا المزيج داخل حمام مائي درجة حرارته ثابتة هو تسريع التفاعل .
- يُعرف مردود تفاعل الأسترة و الذي يرمز له بـ r بالعبارة :

$$r = \tau_f \cdot 100 = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100$$

- أثبتت التجارب أن مردود تفاعل الأسترة في حالة مزيج ابتدائي متساوي المولات يتعلق بصنف الكحول كما مبين في الجدول التالي :

صنف الكحول	مردود الأسترة
أولي	67%
ثانوي	60%
ثالثي	5% → 10%

- نعتبر تفاعل الأسترة منمذج بالمعادلة :



يعبر عن ثابت التوازن K لتفاعل الأسترة كما يلي :

$$K_{\text{أستر}} = \frac{[E]_f [H_2O]_f}{[A]_f [B]_f} = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)}$$

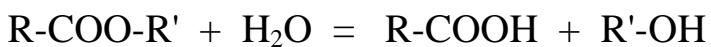
ملاحظة :

ثابت التوازن لا يتعلق بالتركيز الابتدائي ، و يمكن إثبات أن :

$$\begin{aligned} K &= 4 \leftarrow \text{كحول أولي} \\ K &= 2.25 \leftarrow \text{كحول ثانوي} \end{aligned}$$

• تفاعل الإماهة و مردود الإماهة :

- تفاعل الإماهة هو تفاعل يحدث بين الأستر 'R-COO-R' و الماء H_2O ، لينتاج عنه حمض $R-COOH$ ، و كحول $R'-OH$ وفق المعادلة الكيميائية التالية :



يمكن القول أن تفاعل الإماهة هو التفاعل المعاكس لتفاعل الأسترة .

- خواص تفاعل الإماهة هي نفسها خواص تفاعل الأسترة (بطيء جدا ، محدود ، لا حراري) .
- يُعرف مردود تفاعل الإماهة بالعلاقة :

$$r = \tau_f \cdot 100 = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100$$

كما يكون :

$$r_{\text{إماهة}} = 100 - r_{\text{أستر}}$$

- في حالة مزيج ابتدائي متساوي المولات يكون :

صنف الكحول	مردود الأسترة	مردود الإماهة
أولى	67%	33%
ثانوي	60%	40%
ثالثي	5% → 10%	90% → 95%

- يمكن إثبات أن ثابت توازن تفاعل الإماهة يعبر عنه بالعلاقة :

$$K_{إماهة} = \frac{[A]_f [B]_f}{[E]_f [H_2O]_f} = \frac{n_f(A) \cdot n_f(B)}{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}$$

ملاحظة :

نذكر أن ثابت التوازن لا يتعلق بالتركيز الابتدائية ، و يمكن إثبات أن :

$$K_{إماهة} = \frac{1}{K_{أسترة}}$$

و عليه يكون :

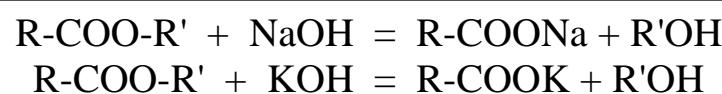
$$\begin{aligned} K_{أكحول أولى} &= 0.25 \\ K_{أكحول ثانوي} &= 0.44 \end{aligned}$$

12- أهمية الأسترات في الحياة اليومية

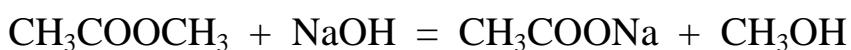
تطبيق : تفاعل تصن الأستر

• تعريف تفاعل تصن الأستر :

- تصن الأستر 'R-COO-R' هو تفاعل تام يحدث بين هذا الأستر و أساس قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH أو هيدروكسيد البوتاسيوم KOH ، لينتج إثر ذلك كحول R'OH و ملح كربوكسيلات الصوديوم R-COONa في حالة استعمال هيدروكسيد الصوديوم ، و كربوكسيلات البوتاسيوم R-COOK في حالة استعمال هيدروكسيد البوتاسيوم وفق المعادلة :

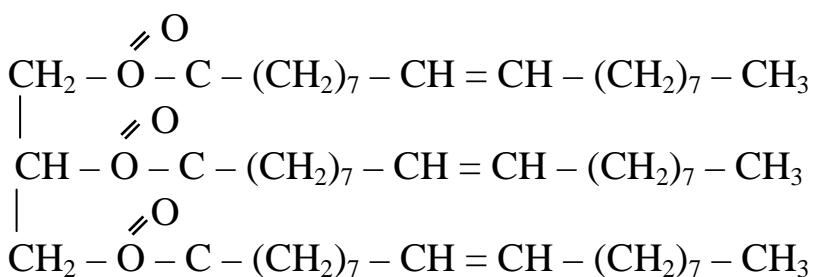


مثال :



• تطبيق تفاعل التصن في صناعة الصابون :

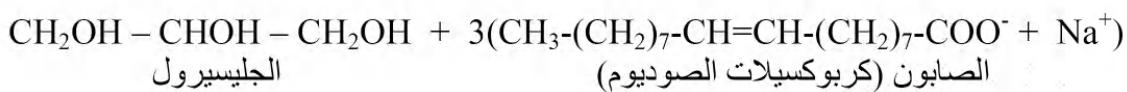
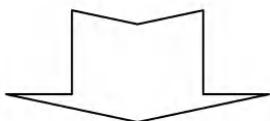
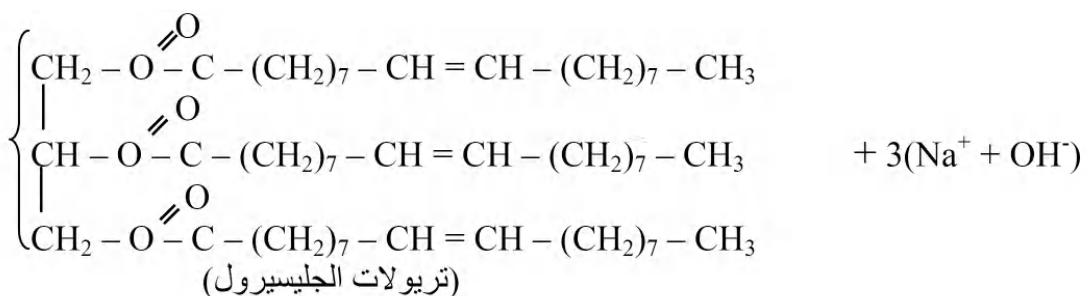
- تحتوي بعض الأجسام الدهنية مثل الشحوم (صلبة) ، و الزيوت (سائلة) على أحماض دهنية ، و نوع من الأسترات يسمى تريولات الغليسيرول ، صيغته الجزيئية نصف المفصلة تكون كما يلي :



- نضع في دورق كتلة m من الصود NaOH مع حجم V من الإيثanol ، و بعد الإنحلال ، نضيف إلى المزيج حجم V من زيت المائدة أو زيت الزيتون (أجسام دهنية) ، ثم نسخن المزيج حتى الغليان ، مع التحريك بانتظام لمدة 20 دقيقة ، بعدها نبرد المزيج ثم نسكبه في كأس بيشر يحتوي على ماء مالح .

- نلاحظ ترسب الصابون لأن الصابون قليل الإنحلال في الماء ، و عند جمعه يصبح صالح للإستهلاك .

- في هذه التجربة (صناعة الصابون) يتفاعل تريولات الغليسيرول مع الصود NaOH ، فينتج كحول ثلاثي الوظيفة هو الغليسيرول ، و كربوكسيلات الصوديوم المتمثل في الصابون وفق المعادلة الكيميائية التالية :



التمرين (19): (التمرين : 105 في بنك التمارين على الموقع) (*)

لدينا المركبات العضوية المدونة في الجدول التالي :

المركب	الإسم
(A)	إيثيل بوتان-1-ول
(B)	بروبان-2-ول
(C)	إيثانول
(D)	حمض 2-مثيل بروبانويك
(E)	حمض الإيثانويك
(F)	ميثانوات البوتيل

1- أكتب الصيغ نصف المفصلة للمركبات العضوية ذات الأسماء التالية :

2- أكتب اسم و صيغة الأستر الناتج من التفاعلات التالية :

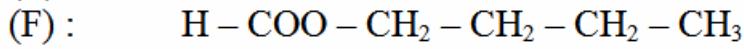
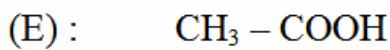
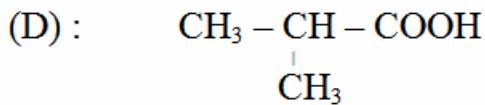
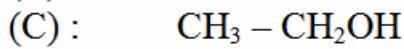
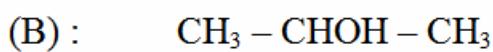
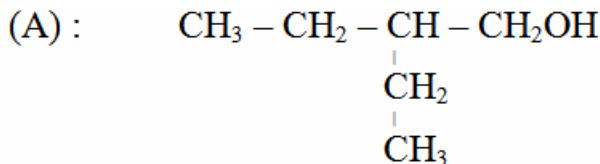
• تفاعل المركب (E) مع المركب (C) .

• تفاعل المركب (E) مع المركب (B) .

• تفاعل المركب (D) مع المركب (A) .

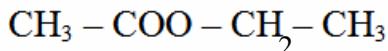
الأجوبة :

1- الصيغ نصف المفصلة :



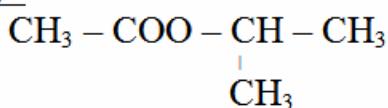
2- صيغة و اسم الأستر الناتج :

• (C) + (E) :



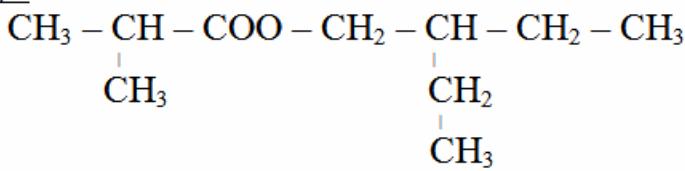
الإسم : إيثانوات الإيثيل .

• (B) + (E) :



الإسم : إيثانوات ميثيل إيثيل

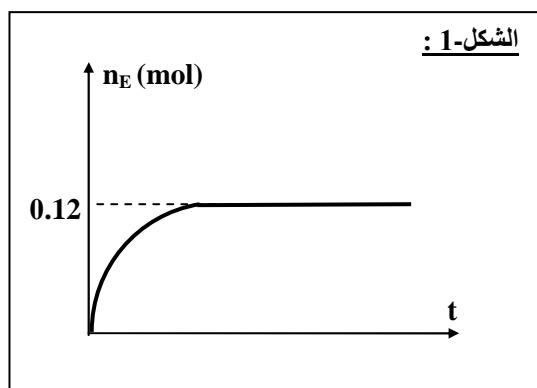
• (A) + (D) :



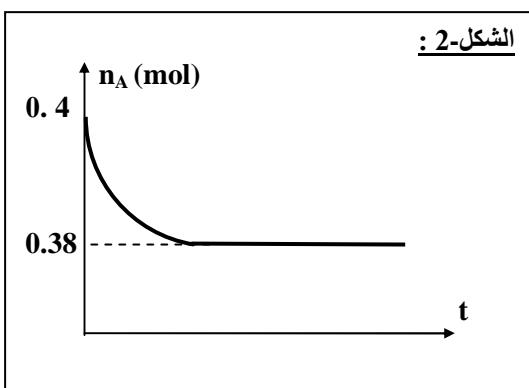
الإسم : 2- ميثيل بروبانوات ، 2- إيثيل بوتيل .

التمرين (20) : (التمرين : 106 في بنك التمارين على الموقع) (*)

1- نمزج 0.2 mol من حمض كربوكسيلي (A) ، مع 0.2 mol من كحول (B) ، ثم نوفر الشروط اللازمة لحدوث التفاعل ، ينتج عن ذلك أستر (E) و ماء . يمثل بيان (الشكل-1) تغيرات كمية مادة الأستر (E) المتشكل بدلالة الزمن .



الشكل-1 :



الشكل-2 :

- أ- مثل جدول تقدم التفاعل .
- ب- حدد صنف الكحول (B) .
- 2- نجري تفاعل أسترة انطلاقا من مزيج ابتدائي متساوي المولات يتكون من حمض الخل (A) ، و كحول (B) .
- بيان (الشكل-2) يمثل تغيرات كمية الحمض المتبقى (A) بدلالة الزمن .
- أ- أوجد التركيب المولى للمزيج الإبتدائي ، ثم مثل جدول تقدم التفاعل .
- ب- أوجد التركيب المولى للمزيج المتشكل عند حدوث التوازن .
- ج- أوجد صنف الكحول (B) .
- 3- نمزج 3 mol من الميثanol CH_3OH مع 3 mol من حمض الخل CH_3COOH .
- أ- مثل جدول تقدم التفاعل .
- ب- أوجد التركيب المولى للمزيج عند حدوث التوازن الكيميائي .
- 4- نمزج 0.02 mol من حمض كربوكسيلي (A) مع 0.02 mol من كحول (B) صيغته $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ، عند حدوث التوازن نعایر الحمض المتبقى بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولى $C_b = 1 \text{ mol/L}$ ، نجد أن الحجم اللازم للتكافؤ هو $V_{bE} = 8 \text{ mL}$.
- أ- أكتب الصيغة نصف المفصلة الممكنة للكحول (B) مع ذكر الإسم و الصنف في كل مرة .
- ب- مثل جدول تقدم التفاعل .
- ج- استنتج الصيغة الحقيقة للكحول (B) .
- 5- نمزج 2 mol من حمض كربوكسيلي (A) مع 2 mol من كحول (B) ، عند حدوث التوازن يكون ثابت التوازن الكيميائي $K = 4$.
- أ- مثل جدول تقدم التفاعل .
- ب- جد صنف الكحول .

الأجوبة :

- 1-أ- جدول تقدم التفاعل :

الحالة	القدم	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	0.2		0.2		0		0
انتقالية	x	$0.2 - x$		$0.2 - x$		x		x
نهاية	x_f	$0.2 - x_f$		$0.2 - x_f$		x_f		x_f

ب- صنف الكحول :

نبحث عن مردود التفاعل :

- بفرض أن A متفاعل محد :

$$0.2 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 0.2 \text{ mol}$$

- بفرض أن A متفاعل محد :

$$0.2 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 0.2 \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = 0.2 \text{ mol}$

من البيان : $n_f(E) = 0.12 \text{ mol}$

من جدول التقدم : $n_f(E) = x_f$. إذن : $x_f = 0.12 \text{ mol}$. لدينا :

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100 \rightarrow r = \frac{0.12}{0.2} \cdot 100 = 60 \%$$

وكون أن المزيج الابتدائي متساوي المولات يكون الكحول المستعمل ثانوي .

2- التركيب المولي للمزيج الابتدائي :

بما أن المزيج الابتدائي متساوي المولات يكون :

$$n_0(A) = n_0(B)$$

من البيان : $n_0(A) = 0.4 \text{ mol}$ إذن :

$$n_0(A) = n_0(B) = 0.4 \text{ mol}$$

جدول التقدم :

الحالة	التقدير	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	0.4		0.4		0		0
انتقالية	x	$0.4 - x$		$0.4 - x$		x		x
نهائية	x_f	$0.4 - x_f$		$0.4 - x_f$		x_f		x_f

ب- التركيب المولي للمزيج عند التوازن :

من البيان : $n_f(A) = 0.38 \text{ mol}$

من جدول التقدم : $n_f = 0.4 - x_f$

ومنه :

$$0.4 - x_f = 0.38 \rightarrow x_f = 0.4 - 0.38 = 0.02 \text{ mol}$$

ومنه يكون التركيب المولي للمزيج عند التوازن كما يلي :

$$x_f(E) = x_f = 0.02 \text{ mol}$$

$$n_f(H_2O) = x_f = 0.02 \text{ mol}$$

$$n_f(A) = 0.4 - x_f = 0.38 \text{ mol}$$

$$n_f(B) = 0.4 - x_f = 0.38 \text{ mol}$$

ج- صنف الكحول (B) :

حسب مردود التفاعل :

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100$$

اعتمادا على البيان و بفرض أن التفاعل تام نجد :

$$x_{\max} = 0.4 \text{ mol}$$

و منه :

$$r = \frac{0.02}{0.4} \cdot 100 = 5\%$$

إذن صنف الكحول ثالثي .

3- أ- جدول تقدم التفاعل :

الحالة	التقدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
ابتدائية	$x = 0$	3	3	0	0
انتقالية	x	$3 - x$	$3 - x$	x	x
نهائية	x_f	$3 - x_f$	$3 - x_f$	x_f	x_f

ب- التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن الكيميائي :
الميثانول كحول أولي و كون أن المزيج الابتدائي متساوي المولات يكون مردود التفاعل : $r = 67\%$. ولدينا :

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100 \rightarrow x_f = \frac{r \cdot x_{\max}}{100}$$

من جدول التقدم و باعتبار التفاعل تم يكون :

$$3 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 3 \text{ mol}$$

ومنه :

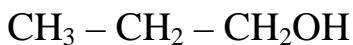
$$x_f = \frac{67 \times 3}{100} \approx 2 \text{ mol}$$

إذن :

$$n_f(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) = n_f(\text{H}_2\text{O}) = x_f = 2 \text{ mol}$$

$$n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_f(\text{CH}_3\text{OH}) = 3 - x_f = 1 \text{ mol}$$

4- أ- الصيغة نصف المفصلة للكحول (B) :



بروبان-1-ول
(كحول أولي)



بروبان-2-ول
(كحول ثانوي)

ب- جدول تقدم التفاعل :
نبحث عن مردود التفاعل :

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	0.02		0.02		0		0
انتقالية	x	$0.02 - x$		$0.02 - x$		x		x
نهائية	x_f	$0.02 - x_f$		$0.02 - x_f$		x_f		x_f

ج- الصيغة الحقيقية للكحول (B) :
نبحث عن مردود التفاعل :
عند التكافؤ يكون :

$$n_{Af} = n_{Eb} \rightarrow n_{Af} = C_b \cdot V_{bE} = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$n_{Af} = 0.02 - x_f$$

$$x_f = 0.02 - n_{Af} = 0.02 - 8 \cdot 10^{-3} = 0.012 \text{ mol}$$

- من جدول التقدم و باعتبار التفاعل تم :

$$0.02 - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = 0.02 \text{ mol}$$

لدينا :

$$r = \frac{x_f}{x_{max}} \cdot 100 \rightarrow r = \frac{0.012}{0.02} \cdot 100 = 60\%$$

إذن الكحول (B) ثانوي صيغته :



5- أ- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	2		2		0		0
انقاليّة	x	$2 - x$		$2 - x$		x		x
نهايّة	x_f	$2 - x_f$		$2 - x_f$		x_f		x_f

ب- صنف الكحول :

- حسب مردود التفاعل و قبل ذلك حسب التقدم النهائي x_f .

لدينا :

$$K = \frac{[E]_f \cdot [H_2O]_f}{[A]_f \cdot [B]_f} = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)}$$

و اعتمادا على جدول التقدم يكون :

$$K = \frac{[E]_f \cdot [H_2O]_f}{[A]_f \cdot [B]_f} = \frac{x_f \cdot x_f}{(2 - x_f) \cdot (2 - x_f)} = 4$$

$$\frac{x_f^2}{(2 - x_f)^2} = 4 \rightarrow \left(\frac{x_f}{2 - x_f}\right)^2 = 4 \rightarrow \frac{x_f}{2 - x_f} = 2$$

$$x_f = 4 - 2x_f \rightarrow x_f + 2x_f = 4 \rightarrow 3x_f = 4 \rightarrow x_f = \frac{4}{3} \rightarrow x_f = 1,33$$

- من جدول التقدم أيضا و بفرض أن التفاعل تام يكون :

$$2 - x_{max} = 0 \rightarrow x_{max} = 2 \text{ mol}$$

- نحسب الآن مردود التفاعل

$$r = \frac{x_f}{x_{max}} \cdot 100 = \frac{1,33}{2} \cdot 100 \approx 67\%$$

المزيج الابتدائي متساوي الموليات و $67\% = r$ ، إذن صنف الكحول أولي .

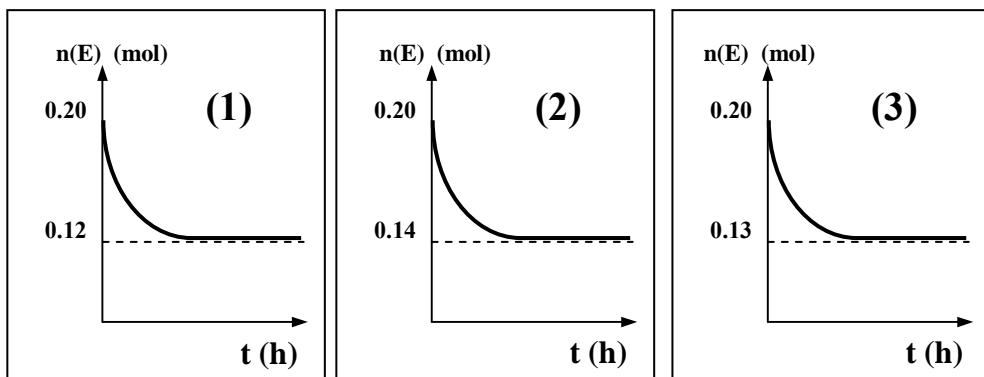
التمرين (21) : (التمرين : 112 في بنك التمارين على الموقع) (*)

1- ينتج عن إماهة أستر (E) صيغته الجزيئية المجملة $C_4H_8O_2$ ، حمض الميثانويك $HCOOH$ و كحول (B) .

أ- استنتج الصيغة المجملة للكحول (B) .

ب- أكتب الصيغ نصف المفصلة له ، مع ذكر الاسم و الصنف في كل صيغة .

2- لمعرفة الصيغة الحقيقة للكحول (B) ، يحضر مزيج متساوي المولات يحتوي على 0.2 mol من الأستر (E) و 0.2 mol من الماء ، و يتبع تطور التفاعل الذي يجري في شروط ملائمة ، فيحصل على واحد من المنحنيات التالية التي تمثل تغيرات كمية مادة الأستر المتبقية بدلالة الزمن .



- أ- مثل جدول تقدم التفاعل .
- ب- عند معايرة الحمض الناتج عن إماهة الأستر (E) بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الذي تركيزه المولى $C_b = 1 \text{ mol/L}$. وجد أن الحجم اللازم للتكافؤ هو $V_{bE} = 80 \text{ mL}$. جـ قيمة التقدم النهائي x_f ثم استنتج من بين المنحنيات الممثلة ، المنحنى الذي يمثل تغيرات كمية مادة الأستر (E) المتبقية في المزيج .
- جـ أحسب مردود التفاعل ثم استنتاج الصيغة الجزيئية نصف المفصلة الحقيقة للكحول (B) .
- دـ أكتب الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للاستر (E) و أعط اسمه .
- هـ عبر عن ثابت التوزان K بدلالة التقدم النهائي x_f ، ثم أحسب قيمته .

الأجوبة :

1- الصيغة الجزيئية المجملة للكحول :

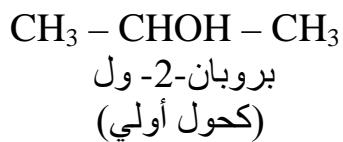
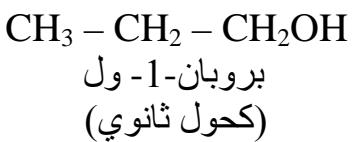
من خلال الشكل العام لمعادلة الأسترة يتضح أن عدد ذرات الكربون في الأستر مساوي لمجموع عدد ذرات الكربون في الحمض و الكحول ومنه :

▪ الأستر : عدد ذرات الكربون هو 4 .

▪ حمض الميثانوليك : عدد ذرات الكربون هو 1 .

إذن عدد ذرات كربون الكحول (B) ذو الصيغة العامة $C_nH_{2n+1}OH$ هو 3 (3 = n) و منه الصيغة الجزيئية المجملة للكحول هي : C_3H_7OH .

ب- الصيغة نصف المفصلة للكحول B :



2- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	E	+	H_2O	=	A	+	B
ابتدائية	$x = 0$	0.2		0.2		0		0
انتقالية	x	$0.2 - x$		$0.2 - x$		x		x
نهائية	x_f	$0.2 - x_f$		$0.2 - x_f$		x_f		x_f

ب- قيمة X_f :
- عند التكافؤ :

$$n_f(A) = C_b V_{bE} \rightarrow n_f(A) = 0.08 \text{ mol}$$

و هي كمية مادة الحمض المتشكل (A) في نهاية التفاعل .
- من جدول التقدم :

$$n_f(A) = x_f \rightarrow x_f = 0.08 \text{ mol}$$

- المنحنى الممثل للتغيرات كمية مادة الأستر بدلالة الزمن :

الفرق بين المنحنى يمكن في كمية مادة الأستر المتشكلة في نهاية التفاعل (التوازن) و عليه لتحديد المنحنى الموافق
حسب كمية مادة الأستر المتشكل (E) في نهاية التفاعل .

- من جدول التقدم أيضا :

$$n_f(E) = 0.2 - x_f \rightarrow x_f = 0.2 - 0.08 = 0.12 \text{ mol}$$

هذه النتيجة توافق المنحنى (1) الذي يمثل تغيرات كمية مادة الأستر (E) المتشكل بدلالة الزمن .

ج- مردود التفاعل :

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100$$

- وجدنا سابقا $x_f = 0.08 \text{ mol}$ ، حسب x_{\max} .

- من جدول التقدم و بفرض أن التفاعل تم يكون :

$$0.2 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 0.2 \text{ mol}$$

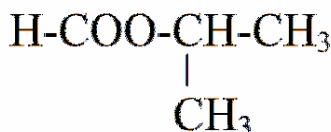
ومنه :

$$r = \frac{0.08}{0.2} \cdot 100 = 40\%$$

إذن صنف الكحول ثانوي و وبالتالي الصيغة نصف النفصلة الحقيقة للكحول :



د- الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للأستر (E) :



إسمه : ميثانوات ميثيل إيثيل .

ه- عبارة ثابت التوازن K بدلالة x_f :

اعتمادا على جدول التقدم :

$$K = \frac{[A]_f \cdot [B]_f}{[E]_f \cdot [H_2O]_f} \rightarrow K = \frac{x_f \cdot x_f}{(0.2 - x_f) \cdot (0.2 - x_f)} \rightarrow K = \frac{x_f^2}{(0.2 - x_f)^2}$$

قيمة K :

وجدنا سابقا $x_f = 0.08 \text{ mol}$ و منه :

$$K = \frac{(0.08)^2}{(0.2 - 0.08)^2} = 0.44$$

11- مراقبة تطور جملة كيميائية

يسعى الكيميائيون لبلوغ الحالة النهائية للتحول الذي نحققه بأسرع ما يمكن و الحصول على أكبر مردود يجعل نسبة التقدم النهائي قريبة من 1 (≈ 1) و لقد رأينا أن تفاعل الأسترة و الإماهة بطيئين و محدودين ، و المشكلة المطروحة هل بإمكان الكيميائي زيادة سرعة التفاعل و تحسين مردودهما ؟

• مراقبة سرعة التفاعل :

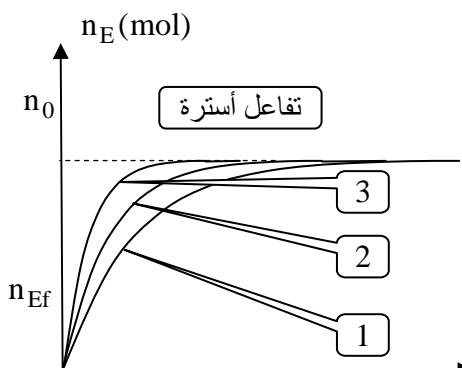
- لمراقبة سرعة التفاعل أي لزيادة سرعة تفاعل الأسترة و الإماهة من دون التأثير على الحالة النهائية للجملة ، نقوم برفع درجة الحرارة ، في هذه الحالة تبلغ الجملة حالة التوازن في زمن أقل .

ملاحظة :

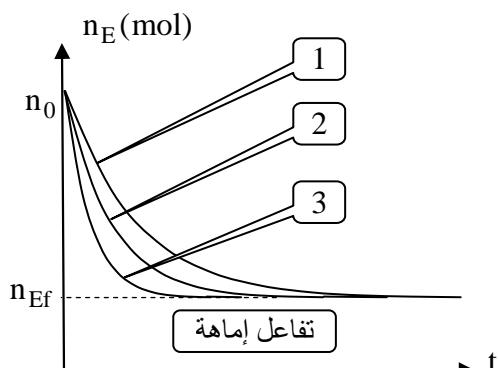
يجب أن تكون درجة الحرارة غير مرتفعة بشكل كبير حتى لا تخترب المتفاعلات .

- تسمح إضافة وسيط مناسب من زيادة سرعة تفاعل الأسترة و الإماهة من دون أن يشارك في التفاعل أو تأثير على الحالة النهائية للجملة ، فشوارد $H^{(aq)}$ الآتية من حمض الكبريت المضاف إلى المزيج الابتدائي في تفاعل الأسترة و الإماهة تسرع التفاعلين من دون أن تدخل في التفاعل و تظهر في المعادلة الكيميائية .

مثال :



- (1) ← دون وسيط + درجة حرارة θ_1 .
- (2) ← دون وسيط + درجة حرارة $\theta_2 > \theta_1$.
- (3) ← وسيط + درجة حرارة θ_2 .



- (1) ← دون وسيط + درجة حرارة θ_1 .
- (2) ← دون وسيط + درجة حرارة $\theta_2 > \theta_1$.
- (3) ← وسيط + درجة حرارة θ_2 .

• مراقبة مردود تحول كيميائي :

- لمراقبة مردود تفاعل الأسترة أو الإماهة أي لتحسين هذا المردود ، نجعل الجملة تتطور أكثر في الاتجاه المباشر ، و لتحقيق ذلك نجعل قيمة $K_r < Q_r$ من خلال إضافة كمية من أحد المتفاعلات (زيادة قيمة مقام Q_r) أو حذف كمية من أحد النواتج (نقصان قيمة بسط Q_r) ، في هذه الحالة تزداد قيمة التقدم النهائي x_f من دون تغير قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .

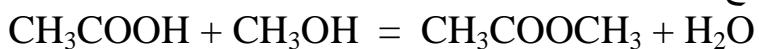
- ان استعمال مزيج ابتدائي غير متساوي الموليات كذلك يحسن من قيمة مردود تفاعل الأسترة أو الإماهة .

- عند حذف أحد النواتج باستمرار كالماء في تفاعل الأسترة تتطور الجملة باستمرار في الاتجاه المباشر حتى تختفي كل كمية الحمض أو الكحول أو الكمبئين معا . معنى هذا أنه يمكن جعل تفاعل الأسترة أو الإماهة تماما .

- عند استعمال أحد المتفاعلات بكمية معتبرة (بزيادة) نحصل على قيمة معتبرة للمردود .

مثال :

- نعتبر تفاعل الأسترة المنذج بالمعادلة :

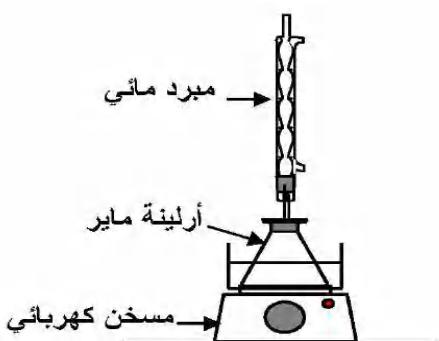
- كسر هذا التفاعل Q_r يعبر عنه بالعلاقة :

$$Q_{rf} = K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_f [\text{H}_2\text{O}]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{CH}_3\text{OH}]_f}$$

إن زيادة أحد المتفاعلات في الوسط التفاعلي (كحول أو حمض) يؤدي إلى زيادة مقام Q_r ، فيصبح $K < Q_r$ ، عندئذ تتطور الجملة في الاتجاه المباشر أي في جهة تشكيل الأستر و الماء مما يؤدي إلى زيادة المردود .

إن نزع أحد النواتج من الوسط التفاعلي (ماء أو أستر) يؤدي إلى نقصان بسط Q_r ، فيصبح $K < Q_r$ ، عندئذ تتطور الجملة في الاتجاه المباشر أي في جهة تشكيل الأستر و الماء مما يؤدي إلى زيادة المردود .

التمرين (22) : (التمرين : 110 في بنك التمارين على الموقع) (*)

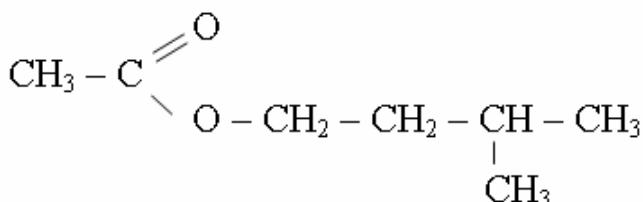


1- نضع في أرلينة مایر $V_A = 14.3 \text{ mL}$ من حمض الإيثانويك (A) و $m_B = 22.0 \text{ g}$ من كحول (B) ، نضيف قطرات من حمض الكبريت المركز و نسد الأرلينة بسدادة متصلة بميرد ، ثم نضعها في حمام مائي درجة حرراته 100°C (الشكل) . بعد مدة زمنية من التسخين المرتد ، نسكب محتوى الأرلينة في بيشر به ماء مالح ، فنلاحظ طفو مادة عضوية .

- أ- ما نوع التحول الكيميائي الحادث ، اذكر مميزاته .
ب- ما دور التسخين المرتد .

ج- ما هو الهدف من إضافة حمض الكبريت المركز ؟
د- لماذا نستعمل الماء المالح ؟

2- عند حدوث التوازن الكيميائي ، نحصل على كتلة g $m_E = 21.7$ من أستر E صيغته الجزيئية نصف المفصلة كما يلي :



أ- أكتب الصيغة نصف المفصلة للكحول B و أعط إسمه و كذلك صنفه .

ب- أوجد التركيب المولي للمزيج الابتدائي ثم أنشئ جدول تقدم التفاعل .

ج- أوجد نسبة التقدم النهائي ، ماذا تستنتج ؟

د- أكتب عبارة ثابت التوازن و احسب قيمته .

هـ- إذا قمنا بنزع الماء . ماذا يحدث ؟ هل يؤثر ذلك على مردود التفاعل ؟
يعطى :

النوع الكيميائي	الكتلة المولية (g/mol) M	الكتلة الحجمية (g/ml) ρ
A : CH_3COOH	60	1.05
الكحول : B	88	0.18
الأستر : E	130	0.87

الأجوبة :

1- نوع التحول الكيميائي و مميزاته :

التحول الكيميائي الحادث هو أسترة ، يتميز بالخواص التالية : محدود (غير تام) ، لا حراري ، بطيء .

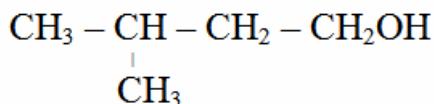
ب- دور التسخين المرتد هو تسريع التفاعل و تكثيف البخار المتتصاعد و منع ضياعه فيعود إلى الأرلينة .

ج- الهدف من إضافة حمض الكبريت المركز هو تسريع التفاعل .

د- نستعمل الماء المالح لفصل المواد .

2- أ- صيغة (B) و اسمه :

1



3- ميثيل بوتان-1-ول .
(كحول أولي)

ب- التركيب المولى للمزيج الابتدائي:

$$\begin{aligned} \text{▪ } n_0(\text{A}) &= \frac{m_{\text{A}}}{M_{\text{A}}} = \frac{\rho(\text{A}) \cdot V}{M_{\text{A}}} = \frac{1.05 \cdot 14.3}{60} = 0.25 \text{ mol} \\ \text{▪ } n_0(\text{B}) &= \frac{m_{\text{B}}}{M_{\text{A}}} = \frac{22}{88} = 0.25 \text{ mol} \end{aligned}$$

- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	0.25		0.25		0		0
انتقالية	x	$0.25 - x$		$0.25 - x$		x		x
نهاية	x_f	$0.25 - x_f$		$0.25 - x_f$		x_f		x_f

ج- نسبة التقدم النهائي τ_f :

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

من جدول التقدم و باعتبار التفاعل تام يكون :

$$0.25 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 0.25 \text{ mol}$$

لدينا :

$$n_f(\text{E}) = \frac{m_f(\text{E})}{M(\text{E})} = \frac{21.7}{130} = 0.167 \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$n_f(\text{E}) = x_f = 0.167 \text{ mol} \rightarrow \tau_f = \frac{0.167}{0.25} = 0.67 \text{ (67%)}$$

الاستنتاج :

$1 < \tau_f$ ، نستنتج أن تفاعل الأسترة غير تام .

د- عبارة ثابت التوازن الكيميائي :

$$K = \frac{[E]_f [H_2O]_f}{[A]_f \cdot [B]_f} \rightarrow K = \frac{x_f \cdot x_f}{(0.25 - x_f)(0.25 - x_f)} = \frac{x_f^2}{(0.25 - x_f)^2}$$

وجدنا سابقا $x_f = 0,167 \text{ mol}$ و منه :

$$K = \frac{(0.167)^2}{(0.25 - 0.167)^2} \approx 4$$

- إذا قمنا بنزع الماء يصبح $K < Q_r$ و منه التحول يتطور في الاتجاه المباشر (1) .
 - نعم يؤثر حذف الماء على المردود حيث كلما نزع الماء ازداد المردود .

التمرين (23) : (التمرين : 111 في بنك التمارين على الموقع) (*)

نمزج 0.2 mol من حمض الإيثانويك (A) مع 0.2 mol من كحول B ، فنحصل على مزيج حجمه V ، عند التوازن نقسم بالتساوي المزيج إلى 10 عينات ، نعایر أحد العينات بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولى $C_b = 1 \text{ mol/L}$ فنجد أن الحجم اللازم للتكافؤ هو : $V_b = 8 \text{ mL}$.

- 1- استنتاج الحجم V_b اللازم لمعاييرة الحمض المتبقى الكلي المتواجد في المزيج .
- 2- أحسب كمية الحمض المتبقى في المزيج (الوسط التفاعلي) عند حدوث التوازن .
- 3- مثل جدول التقدم للتحول الكيميائي الحادث ، ثم استنتاج التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن .
- 4- أحسب مردود التفاعل ثم استنتاج صنف الكحول .
- 5- أحسب قيمة ثابت التوازن الكيميائي K للتحول الكيميائي الحادث .
- 6- نضيف إلى المزيج الذي في حالة التوازن ، 0.1 mol من حمض الإيثانويك ، ماذا يحدث ، هل يتأثر المردود بذلك ؟ كيف يتأثر في حالة الإجابة بنعم .
- 7- أشرح ماذا يحدث .
- ب- أحسب التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن من جديد .

7- نشكل مزيج آخر غير متساوي المولات يتكون من 0.6 mol من حمض الإيثانويك و 0.4 mol من الكحول B السابق ، نتابع تطور كمية مادة الأستر المتشكل ثم نحسب مردود تفاعل الأسترة فنجد $r = 71\%$. قارن قيمة المردود r في هذه الحالة مع قيمة المردود r_0 السابقة (مزيج ابتدائي متساوي المولات) . ماذا تستنتج ؟

الأجوبة :

- 1- الحجم اللازم لمعاييرة الحمض المتبقى الكلي المتواجد في المزيج :
 بما أننا قسمنا المزيج إلى عشر عينات متساوية ، و الحجم اللازم لمعاييرة الحمض المتبقى في العينة هو $V_{bE} = 8 \text{ mL}$ ، فإن الحجم اللازم لمعاييرة الحمض المتبقى الكلي في المزيج هو :
 $V_{bE}' = 10 V_{bE} = 10 \cdot 8 = 80 \text{ mL}$
- 2- كمية الحمض المتبقى الكلي في المزيج (الوسط التفاعلي) :
 نحسب كمية الحمض المتبقى في العينة :
 عند التكافؤ في العينة :

$$n_0 = C_b V_{bE} = 1 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

و هي كمية مادة الحمض المتبقى في العينة ، و كون أن المزيج قسم بالتساوي إلى 10 عينات ، تكون كمية الحمض الكلية المتبقية في المزيج هي :

$$n_f(A) = 10 n_0 = 10 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 0.08 \text{ mol}$$

أو :

$$n_f(A) = C_b \cdot V'_{bE} = 1 \cdot 80 \cdot 10^{-3} = 0.08 \text{ mol}$$

ملاحظة :

يمكن حساب كمية الحمض المتبقية الكلية في المزيج بالاعتماد على الحجم اللازم للتكافؤ الكلي V_{bA} حيث يكون :
 $n_f(A) = C_b V_{bE}' = 1 \cdot 80 \cdot 10^{-3} = 0.08 \text{ mol}$:

- جدول التقدم : 3

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	0.2		0.2		0		0
انتقالية	x	$0.2 - x$		$0.2 - x$		x		x
نهائية	x_f	$0.2 - x_f$		$0.2 - x_f$		x_f		x_f

التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن :

من جدول التقدم :

$$n_f(A) = 0.2 - x_f$$

و جدنا سابقاً : $n_{fA} = 0.08 \text{ mol}$ و منه :

$$0.2 - x_f = 0.08 \rightarrow x_f = 0.2 - 0.08 = 0.12 \text{ mol}$$

و منه يكون التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن كما يلي :

$$\bullet n_f(A) = n_f(B) = 0.2 - x_f = 0.08 \text{ mol}$$

$$\bullet n_f(E) = n_f(H_2O) = x_f = 0.12 \text{ mol}$$

- مردود التفاعل : 4

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100 \rightarrow r = \frac{0.12}{0.20} \cdot 100 = 60\%$$

- صنف الكحول :

المزيج الابتدائي متساوي المولات و المردود $r = 60\%$ و عليه صنف الكحول ثانوي .- قيمة ثابت التوازن الكيميائي K :

$$K = \frac{[E]_f [H_2O]_f}{[A]_f \cdot [B]_f}$$

$$K = \frac{\frac{n_f(E)}{V} \frac{n_f(H_2O)}{V}}{\frac{n_f(A)}{V} \frac{n_f(B)}{V}} = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)} \rightarrow K = \frac{(0.12)^2}{(0.08)^2} = 2.25$$

- أ. ماذا يحدث :

عند إضافة الحمض إلى المزيج المتوازن يصبح $K < K_r$ (أن تركيز الحمض في مقام K) ، و عليه يحدث تطور الجملة الكيميائية في الإتجاه المباشر أي جهة تحول الأسترة .

- نعم يؤثر ذلك على المردود ، حيث تزداد قيمته نتيجة تطور الجملة في الإتجاه المباشر .

- ب. التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن الكيميائي من جديد :

عند إضافة 0.1 mol من الحمض إلى المزيج الموازن ، يصبح التركيب المولي للمزيج كما يلي :

$$\bullet n_0(A) = 0.08 + 0.1 = 0.18 \text{ mol}$$

$$\bullet n_0(B) = 0.08 \text{ mol}$$

$$\bullet n_0(E) = n_0(H_2O) = x_f = 0.12 \text{ mol}$$

نمثل جدول التقدم في هذه الحالة :

الحالة	التقدم	A + B = E + D
ابتدائية	$x = 0$	0.18 0.08 0.12 0.12
انتقالية	x	$0.18 - x$ $0.08 - x$ $0.12 + x$ $0.12 + x$
نهائية	x_f	$0.18 - x_f$ $0.08 - x_f$ $0.12 + x_f$ $0.12 + x_f$

ثبت التوازن لا يتعلق بالتراكيز الابتدائية و عليه يبقى على حالة مساوي $K = 2.25$ و عليه :

$$K = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)} \rightarrow \frac{(0.12 + x_f) \cdot (0.12 + x_f)}{(0.18 - x_f) \cdot (0.08 - x_f)} = 2.25$$

$$\frac{0.0144 + 0.24x_f + x_f^2}{0.0144 - 0.26x_f + x_f^2} = 2.25$$

$$0.0144 + 0.24x_f + x_f^2 = 0.0324 - 0.585x_f + 2.25x_f^2$$

$$1.25x_f^2 - 0.825x_f + 0.018 = 0$$

$$\Delta = 0.59$$

$$\text{▪ } x_{f1} = \frac{0.825 + \sqrt{0.59}}{2 \cdot 1.25} = 0.64 \text{ mol} > x_{\max} \rightarrow \text{مرفوض}$$

$$\text{▪ } x_{f1} = \frac{0.825 - \sqrt{0.59}}{2 \cdot 1.25} = 0.023 \text{ mol} < x_{\max} \rightarrow \text{مقبول}$$

إذن : $x_f = 0.023 \text{ mol}$ ، و منه التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن من جديد يكون كما يلي :

$$\text{▪ } n_f(A) = 0.18 - 0.023 = 0.157 \text{ mol}$$

$$\text{▪ } n_f(B) = 0.08 - 0.023 = 0.057 \text{ mol}$$

$$\text{▪ } n_f(E) = 0.12 + 0.023 = 0.145 \text{ mol}$$

$$\text{▪ } n_f(H_2O) = 0.12 + 0.023 = 0.145 \text{ mol}$$

7- المقارنة و تفسير الاختلاف إن وجد :

في حالة مزيج ابتدائي متساوي الموليات يكون $r_0 = 60\%$ ، نلاحظ $r_0 > r$ ، نستنتج أن التركيب المولي للمزيج الابتدائي غير متساوي الموليات يحسن من قيمة مردود التفاعل .

13- تمارين متنوعة

التمرين (24): (بكالوريا 2016 - رياضيات) (التمرين : 20 في بنك التمارين على الموقع) (**)

تحتوي قارورة على محلول S_0 لحمض عضوي HA تركيزه المولي C_0 .

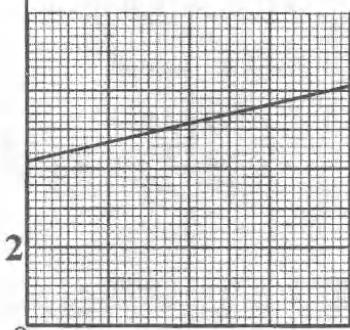
1- أ- أكتب معادلة انحلال الحمض HA في الماء .

ب- انشئ جدول التقدم لهذا التفاعل .

ج- اكتب عبارة النسبة النهائية τ_f لتقدم التفاعل بدلالة pH محلول و C_0 .

د- بين أن pH S_0 يعطى بالعلاقة :

ΔpH



$$\log\left(\frac{\tau_f}{1-\tau_f}\right)$$

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

2- لغرض تحديد التركيز المولي C_0 لهذا الحمض و التعرف على صيغته ، نحضر مجموعة محلائل ممدة مختلفة التركيز المولية انطلاقا من محلول S_0 . قياس الـ pH لكل محلول سمح

برسم بيان الدالة $pH = f(\log\frac{\tau_f}{1-\tau_f})$ (الشكل) .

أ- أكتب عبارة الدالة الموافقة للمنحنى البياني .

ب- استنتج ثابت الحموضة K_a للثنائية (HA/A⁻) .

ج- حدد النوع الغالب في محلول الحمض HA من أجل $\tau_f = 0.7$.

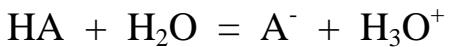
د- اعطى قياس pH لأحد محلائل الممدة بـ 160 مرة القيمة $pH = 4.2$. احسب قيمة التركيز المولي C_0 .

هـ- بيبن الجدول التالي قيم الثابت pK_a لبعض الثنائيات HA/A⁻ الموجودة في القارورة ، تعرف على الحمض الموجود في القارورة .

HA/A ⁻	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	HCOOH/HCOO ⁻	C ₆ H ₅ COOH/C ₆ H ₅ COO ⁻	كل المحاليل مأخوذة عند الدرجة 25°C
pK _a	4.8	3.8	4.2	

الأجوبة :

1- معادلة الانحلال :



ب- جدول التقدم لهذا التفاعل :

الحالة	القدم	HA	+	H ₂ O	=	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_0 V_0$		بوفرة		0		0
انتقالية	x	$C_0 V - x$		بوفرة		x		x
نهائية	x_f	$C_0 V - x_f$		بوفرة		x_f		x_f

جـ- عبارة τ_f بدلالة pH و :

$$\tau_f = \frac{x_f}{X_{\max}}$$

اعتماداً على جدول التقدم :

$$[H_3O^+] = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [H_3O^+]V = 10^{-pH} \cdot V$$

و باعتبار التفاعل تام :

$$C_0V - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = C_0V$$

يصبح :

$$\tau_f = \frac{10^{-pH} \cdot V}{C_0V} \rightarrow \tau_f = \frac{10^{-pH}}{C_0}$$

د- اثبات العلاقة

$$\therefore pH = f(\log \frac{\tau_f}{1 - \tau_f})$$

$$K_a = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[HA]_f}$$

$$\log K_a = \log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} + \log [H_3O^+]_f \rightarrow -\log K_a = -\log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} - \log [H_3O^+]_f$$

$$pK_a = -\log \frac{[A^-]_f}{[HA]_f} + pH \dots (*)$$

لدينا :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{x_f}{C_0V} \rightarrow x_f = \tau_f \cdot C_0 \cdot V$$

و اعتماداً على جدول التقدم :

$$\blacksquare [A^-]_f = \frac{x_f}{V} = \frac{\tau_f C_0 V}{V} = \tau_f C_0$$

$$\blacksquare [AH]_f = \frac{C_0 V - x_f}{V} = \frac{C_0 V - \tau_f C_0 V}{V} = \frac{C_0 V (1 - \tau_f)}{V} = C_0 (1 - \tau_f)$$

بالت遇ويض في العبارة (*) :

$$pK_a = -\log \frac{\tau_f C_0}{C_0 (1 - \tau_f)} + pH$$

$$pK_a = -\log \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} + pH \rightarrow pH = pK_a + \log \frac{\tau_f}{1 - \tau_f}$$

2- عبارة الدالة الموافقة للمنحنى :
المنحنى هو مستقيم لا يمر من المبدأ معادلته من الشكل :

$$pH = a \log \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} + b$$

من البيان :

$$\bullet a = \frac{0.5 \cdot 2}{1} = 1$$

$$\bullet b = 2,1 \cdot 2 = 4,2$$

و منه عبارة دالة المنحى تكون كما يلي :

$$pH = \log \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} + 4,2$$

ب- قيمة K_a :

بمطابقة العلاقة البيانية بالعلاقة النظرية :

$$pK_a = 4,2 \rightarrow K_a = 10^{-4,2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

ج- النوع الكيميائي الغالب :
بتعويض τ_f في عبارة pH بدلالة τ_f نجد :

$$pH = a \log \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} + b$$

$$pH = 1 \cdot \log \frac{0,7}{1 - 0,7} + 4,2 \rightarrow pH = 4,6$$

نلاحظ أن $pH > pK_a$ ، نستنتج أن النوع الكيميائي الغالب هو الأساس (صفة أساسية غالبة) .د- قيمة C_0 :نحسب τ_f بتعويض القيمة $pH = 4,2$ بالإضافة إلى $pK_a = 4,2$ في عبارة pH السابقة :

$$4,2 = 4,2 + \log \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} \rightarrow \log \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} = 0 \rightarrow \frac{\tau_f}{1 - \tau_f} = 1$$

$$\tau_f = 1 - \tau_f \rightarrow 2\tau_f = 1 \rightarrow \tau_f = 0,5$$

- اعتمادا على عبارة τ_f بدلالة pH يمكن كتابة بالنسبة لمحلول ممدد ذو التركيز C ما يلي :

$$\tau_f = \frac{10^{-pH}}{C} \rightarrow C = \frac{10^{-pH}}{\tau_f} \rightarrow C = \frac{10^{-4,2}}{0,5} \rightarrow C = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

و كون أن المحلول ذو التركيز المولى C تحصلنا عليه بتمديد المحلول ذو التركيز C_0 يكون :
 $C_0 = 160 C = 160 \cdot 1,26 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ هـ- تحديد الحمض HA :و جدنا $pK_a = 4,2$ إذن الحمض HA اعتمادا على الجدول المعطى هو حمض البنزويك .

التمرين (25) : (بكالوريا 2016 - علوم تجريبية) (التمرين : 116 في بنك التمارين على الموقع) (**)

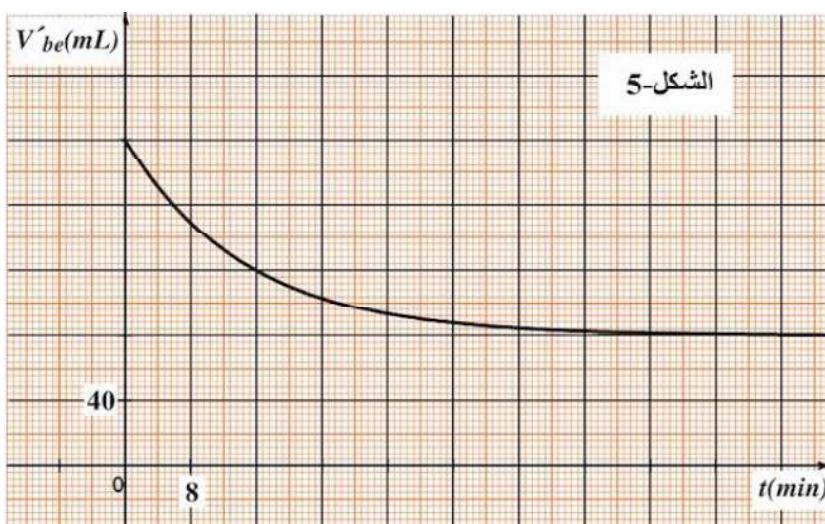
لمعرفة صنف كحول A صيغته المجملة C_3H_7OH ، نشكل في اللحظة $t = 0$ مزيجا متكافئا في كمية المادة يتكون من الكحول A و حمض الإيثانوليك صيغته المجملة CH_3COOH و نسخن المزيج بطريقة التقطر المرتد . في لحظات معينة نأخذ نفس الحجم V من المزيج التفاعلي و نبرده ثم نعاير الحمض المتبقى بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^{+})_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)} \rightarrow NaOH$ تركيزه المولى $C_b = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ فيلزم لبلوغ التكافؤ حجم V'_{be} ثم نستنتج اللازم لمعايرة الحمض المتبقى الكلي . دونا النتائج و رسمنا البيان $f(t) = V'_{be}$ الممثل في الشكل-5 .

1- ما الهدف من التسخين بطريقة التقطر المرتد .

2- بالاستعانة بالبيان جد ما يلي :

أ- كمية المادة الابتدائية للحمض المستعمل .

ب- كمية مادة الحمض المتبقى عند حالة التوازن الكيميائي .



- 3- أ- اكتب معادلة التفاعل الكيميائي الممنذج لتحول الأسترة .
 ب- أنشئ جدولًا لتقدم التفاعل ثم استنتج التركيب المولي للمزيج عند بلوغ حالة التوازن الكيميائي .
 ج- احسب ثابت التوازن الكيميائي K لهذا التفاعل .
 4- أ- احسب مردود التفاعل و استنتج صنف الكحول المستعمل .
 ب- أعط الصيغة نصف المفصلة لكل من الكحول A و الأستير المتشكل ، مع ذكر اسم كل منهما .
 5- عند بلوغ التوازن ، نضيف للمزيج السابق 0.02 mol من حمض الإيثانويك و 0.08 mol من الأستير السابق .
 أ- احسب كسر التفاعل الابتدائي .
 ب- استنتاج جهة تطور التفاعل .

الأجوبة :

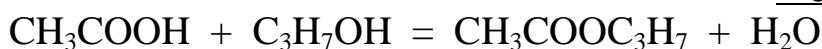
- 1- الهدف من التسخين المرتد هو تسريع التفاعل و تكثيف بخار الماء المتتصاعد لإعادته إلى المزيج كي لا يحدث فقدان في كمية المادة .
 2- أ- كمية مادة الحمض الابتدائية :
 من البيان و عند التكافؤ عند اللحظة $t = 0$:

$$n_{0a} = C_b V_{b(t=0)} \\ n_{0a} = 5 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 0.2 \text{ mol}$$

- ب- كمية مادة الحمض عند حدوث التوازن :
 من البيان و عند التكافؤ عند حدوث التوازن ($t = \infty$) :

$$n_{af} = C_b V_{b(t=\infty)} \\ n_{af} = 2 \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 0.08 \text{ mol}$$

3- معادلة تفاعل الأسترة :



ب- جدول التقدم :

الحالة	القدم	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$			
ابتدائية	$x = 0$	0.2	0.2	0	0
انتقالية	x	$0.2 - x$	$0.2 - x$	x	x
نهاية	x_f	$0.2 - x_f$	$0.2 - x_f$	x_f	x_f

- التركيز المولى للمزيج عند حدوث التوازن :
مما سبق $n_{af} = 0.05 \text{ mol}$ و اعتمادا على جدول التقدم :

$$n_{af} = 0.2 - x_f \rightarrow x_f = 0.2 - n_{af}$$

$$x_f = 0.2 - 0.08 = 0.12 \text{ mol}$$

إذن التركيب المولى للمزيج عند حدوث التوازن يكون كما يلي :

CH_3COOH	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	H_2O
0.08	0.08	0.12	0.12

ج- ثابت التوازن :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7]_f [\text{H}_2\text{O}]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]_f} \rightarrow K = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7) \cdot n_f(\text{H}_2\text{O})}{n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot n_f(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})}$$

$$K = \frac{0,12 \cdot 0,12}{0,08 \cdot 0,08} = 2.25$$

4- مردود التفاعل :
من جدول التقدم و باعتبار التفاعل تام :

$$0.2 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 0,2 \text{ mol}$$

و حيث أن $x_f = 0,12 \text{ mol}$ يكون :

$$r = \frac{0,12}{0,2} \cdot 100 = 60\%$$

صنف الكحول :

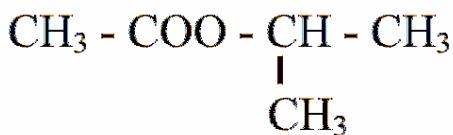
المزيج الابتدائي متساوي المولات و كون أن 60 % $r = 60\%$ يكون صنف الكحول ثانوي .

ب- الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للكحول :



اسمه : بروبان-2-ول .

- الصيغة نصف المفصلة للأستر :



اسمه : إيثانوات ميثيل إيثيل

5- كسر التفاعل الابتدائي :

عند إضافة الحمض و الأستر يصبح التركيب المولى للمزيج كما يلي :

المركب العضوي	CH_3COOH	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$	H_2O
قبل الإضافة	0,08	0,08	0,12	0,12
بعد الإضافة	0,1	0,08	0,20	0,12

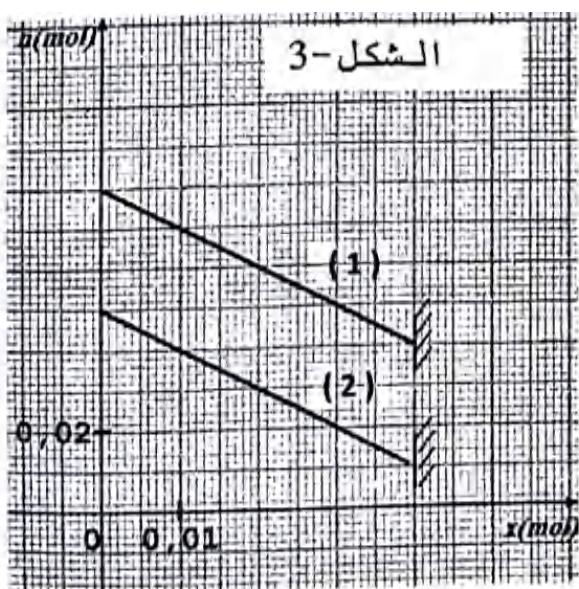
$$Q_{ri} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]} \rightarrow Q_{ri} = \frac{n_i(\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7) \cdot n_i(\text{H}_2\text{O})}{n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot n_i(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})}$$

$$Q_{ri} = \frac{0,2 \cdot 0,12}{0,1 \cdot 0,08} = 3$$

ب- جهة تطور التفاعل :
نلاحظ أن $k < Q_{ri}$ و منه التفاعل يتتطور في الاتجاه المعاكس .

التمرين (26) : (بكالوريا 2016 - علوم تجريبية) (التمرين : 127 في بنك التمارين على الموقع) (***)

1- حضر جملة كيميائية في اللحظة $t = 0$ تتكون من n_1 مول من حمض الإيثانويك CH_3COOH و n_2 مول من الكحول صيغته العامة $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ و قطرات من حمض الكبريت المركز . سمحت الدارسة التجريبية لتطور التفاعل الحادث برسم المنحنيين (1) و (2) الممثلين بالشكل-3 .



يمثل المنحنى (1) تغيرات كمية مادة الكحول بدلالة التقدم x .
يمثل المنحنى (2) تغيرات كمية مادة الحمض بدلالة التقدم x .

أ- اكتب معادلة التفاعل المنذج للتحول الحادث .

ب- انشئ جدول التقدم لهذا التفاعل .

ج- احسب قيمة نسبة التقدم النهائي τ_f للتفاعل .

د- احسب ثابت التوازن K للتفاعل ثم حدد صنف الكحول المستخدم .

ه- كيف يمكن تحسين مردود تشكيل الأستر في هذا التفاعل ؟

2- بعد بلوغ حالة التوازن و تبريد المزيج مكنت المتابعة - pH مترية لمعايرة كمية المادة n للحمض المتبقى في المزيج بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)})$ تركيزه

المولى $C = 0,5 \text{ mol/L}$ من استخراج المعلومات الآتية :
عند إضافة الحجم $V = 10 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد تكون قيمة pH المزيج هي 4,8 .
المعطيات :

عند درجة الحرارة 25°C

- الجداء الشاردي للماء $K_e = 10^{-14}$.

- ثابت الحموضة للثانية $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ هو 4,8 .
أ- اكتب معادلة التفاعل المنذج للتحول الحادث .

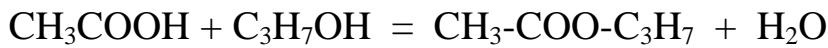
ب- احسب قيمة n .

ج- اوجد عبارة ثابت التوازن K بدلالة K_a و K_e .

د- احسب قيمة K ، ماذا تستنتج ؟

الأجوبة :

1- أ- معادلة التفاعل :



ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	CH_3COOH	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO-C}_3\text{H}_7$	$+$	H_2O
ابتدائية	$x = 0$	n_1	n_2		0		0
انتقالية	x	$n_1 - x$	$n_2 - x$		x		x
نهائية	x_f	$n_1 - x_f$	$n_2 - x_f$		x_f		x_f

ج- قيمة τ_f :

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

من البيان :

- $n_1 = 0,05 \text{ mol}$
- $n_2 = 0,08 \text{ mol}$

من جدول التقدم و باعتبار التفاعل تام :
- إذا كان CH_3COOH متفاعلاً محدداً يكون :

$$n_1 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_1 = 0,05 \text{ mol}$$

- إذا كان $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ متفاعلاً محدداً يكون :

$$n_2 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_2 = 0,08 \text{ mol}$$

إذن : $x_{\max} = 0,05 \text{ mol}$
من البيان أيضاً :

$$x_f = 0,04 \text{ mol}$$

و منه :

$$\tau_f = \frac{0,04}{0,05} \cdot 100 = 80\%$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7]_f [\text{H}_2\text{O}]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]_f} = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7) \cdot n_f(\text{H}_2\text{O})}{n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot n_f(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})}$$

بالاعتماد على جدول التقدم :

$$K = \frac{x_f \cdot x_f}{(n_1 - x_f) \cdot (n_2 - x_f)} \rightarrow K = \frac{0,04 \cdot 0,04}{(0,05 - 0,04) \cdot (0,08 - 0,04)} = 4$$

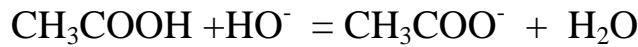
تحديد صنف الكحول :

$K = 4$ نستنتج أن صنف الكحول أولي .

هـ- كيفية تحسين المردود :

لتحسين المردود نجعل الجملة الكيميائية تتطور في الاتجاه المباشر بجعل $K < Q_r$ و ذلك من خلال إضافة الكحول أو حذف أحد المتفاعلات مثل الماء .

2- أ- معادلة التفاعل :



ب- قيمة n :
عند التكافؤ :

$$n = C_b V_{bE}$$

$pH = pK_a$ هذا يعني أن المعايرة قد بلغت نقطة نصف التكافؤ و الحجم المضاف هو نصف الحجم اللازم للتكافؤ ، و عليه :

$$V = \frac{V_{bE}}{2} \rightarrow V_{bE} = 20 \text{ mL}$$

و منه : $n = 0,5 \cdot 0,01 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

ج- عبارة K بدلالة K_e و K_a :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{HO}^-]_f}$$

نضرب و نقسم على $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f [\text{HO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \cdot [\text{HO}^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f} \cdot \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} \rightarrow K = K_a \cdot \frac{1}{K_e} \rightarrow K = \frac{K_a}{K_e}$$

د- قيمة K :

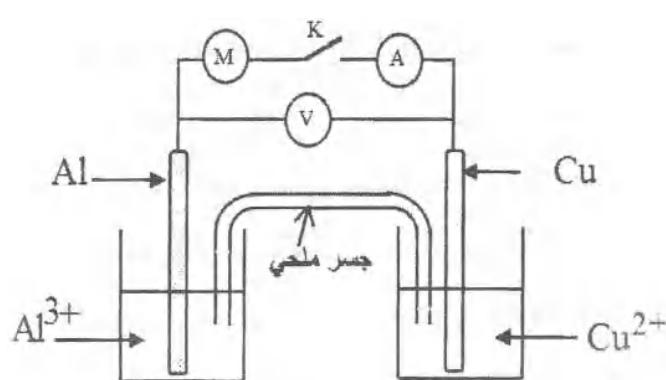
▪ $pK_a = 4,8 \rightarrow K_a = 10^{-4,8} = 1,58 \cdot 10^{-5}$

▪ $K_e = 10^{-14}$

$$K = \frac{1,58 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 1,58 \cdot 10^9$$

الاستنتاج : $K >> 10^4$ ، نستنتج أن التفاعل تام .

التمرين (27) : (بكالوريا 2016 - رياضيات) (التمرين : 118 في بنك التمارين على الموقع) (***)



يُعطى مخطط عمود كهربائي كما في (الشكل) :

▪ حجم محلول في كل نصف عمود هو $V_1 = V_2 = 50 \text{ mL}$.

▪ التركيز الابتدائي لشوارد الألمنيوم : $[\text{Al}^{3+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

▪ التركيز الابتدائي لشوارد النحاس : $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

عند ربط مقياس الفولط بين قطبي العود حيث يوصل قطب COM (-) بصفحة الألمنيوم يشير المقياس إلى القيمة $U = +1.6 \text{ V}$.

1- نربط هذا العمود بمحرك كهربائي و نغلق الدارة في اللحظة $t = 0$. حدد جهة التيار الكهربائي في الدارة .

2- ما هو دور الجسر الملحي أثناء اشتغال العمود ؟ أعط الرمز الاصطلاحي لهذا العمود .

3- اكتب المعادلتين النصفيتين للأكسدة و الإرجال عند المسرين ثم معادلة التفاعل المنذج للتحول الكيميائي في العمود أثناء اشتغاله .

- 4- احسب كسر التفاعل الابتدائي Q_{ri} ثم حدد اتجاه تطور الجملة الكيميائية علماً أن ثابت التوازن الموافق للتفاعل السابق هو : $K = 10^{37}$ عند الدرجة 25°C .
- 5- يولد العمود تياراً كهربائياً شدته $I = 400 \text{ mA}$ خلال مدة زمنية 30 min من بداية اشتغاله .
- أ- احسب كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال هذه المدة .
- ب- انجز جدول التقدم للتفاعل الحادث في العمود .
- ج- احسب التركيز المولى لكل من $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ و $\text{Al}^{3+}_{(aq)}$ في اللحظة $t = 30 \text{ min}$.
- يعطى : ثابت فارادي $1 \text{ F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

الأجوبة :**1- جهة التيار :**

بما أن التوتر موجب ($0 < +16 \text{ V} = U$) و بما أن القطب السالب لمقاييس الفولط موصول بصفحة الألمنيوم فهذا يعني أن صفيحة الألمنيوم هي القطب السالب للعمود (الكمون المنخفض) في حين أن صفيحة النحاس هي القطب الموجب (الكمون المرتفع) و نعلم أن التيار الكهربائي يسري من القطب الموجب للعمود (الكمون المرتفع) إلى قطبه السالب (الكمون المنخفض) فهو يسري إذن من صفيحة النحاس إلى صفيحة الألمنيوم .

2- دور الجسر الملحبي :

- غلق الدارة الكهربائية .

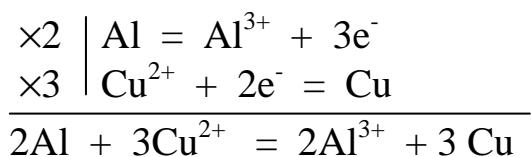
- يعتبر مسلك لانتقال الشوارد بين نصفي العمود لضمان التعادل الكهربائي .

ب- الرمز الاصطلاحي للعمود :**3- المعادلتين النصفيتين للأكسدة والإرجاع :**

عند القطب السالب (-) :



عند القطب الموجب (+) :

**معادلة التفاعل التفاعل المنفذ للتحول الكيميائي :****3- كسر التفاعل الابتدائي :**

- جهة تطور الجملة الكيميائية :

نلاحظ $K < Q_{ri}$ ، نستنتج أن الجملة الكيميائية تتتطور في الاتجاه المباشر .

5- أ- كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال 300 min :

$$Q = I \Delta t \rightarrow Q = 0.4 \cdot 30 \cdot 60 = 720 \text{ C}$$

ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	2Al	+	3Cu ²⁺	=	2Al ³⁺	+	3 Cu
ابتدائية	$x = 0$	$n_0(Al)$		$n_0(Cu^{2+})$		$n_0(Al^{3+})$		$n_0(Cu)$
انتقالية	x	$n_0(Al) - 2x$		$n_0(Cu^{2+}) - 3x$		$n_0(Al^{3+}) + 2x$		$n_0(Cu) + 3x$
نهاية	$x_{(30)}$	$n_0(Al) - 2x_{(30)}$		$n_0(Cu^{2+}) - 3x_{(30)}$		$n_0(Al^{3+}) + 2x_{(30)}$		$n_0(Cu) + 3x_{(30)}$

ج- حساب $[Al^{3+}]$ ، $[Cu^{2+}]$: $t = 30 \text{ min}$

$$Q = z \cdot x_{(30)} \cdot F \rightarrow x_{(30)} = \frac{Q}{z \cdot F} \rightarrow x_{(30)} = \frac{720}{6 \cdot 96500} = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

بالاعتماد على جدول التقدم :

$$\bullet [Cu^{2+}] = \frac{n_0(Cu^{2+}) - 3x_{(30)}}{V_1} \rightarrow [Cu^{2+}] = \frac{[Cu^{2+}]_0 V_1 - 3x_{(30)}}{V_1}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{(10^{-1} \cdot 50 \cdot 10^{-3}) - (3 \cdot 1.24 \cdot 10^{-3})}{50 \cdot 10^{-3}} = 2.56 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\bullet [Al^{3+}] = \frac{n_0(Al^{3+}) + 2x_{(30)}}{V_1} \rightarrow [Al^{3+}] = \frac{[Al^{3+}]_0 V_1 + 2x_{(30)}}{V_1}$$

$$[Al^{3+}] = \frac{(10^{-2} \cdot 50 \cdot 10^{-3}) + (2 \cdot 1.24 \cdot 10^{-3})}{50 \cdot 10^{-3}} = 5.96 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

التمرين (28) : (بكالوريا 2012 - رياضيات) (التمارين : 044 في بنك التمارين على الموقع) (***)تؤخذ كل المحاليل في $25^\circ C$.

الإيبوبروفين حمض كربوكسيلي صيغته الجزيئية الإجمالية $C_{13}H_{18}O_2$ ، دواء يعتبر من المضادات الالتهابات ، شبيه بالأسبيرين ، مسكن للألم و مخفض للحرارة . تباع مستحضرات الإيبوبروفين في الصيدليات على شكل مسحوق في أكياس تحمل المقدار 200 mg يذوب في الماء . في كل هذا النشاط نرمز لحمض الإيبوبروفين بـ $RCOOH$ و لأسسه المرافق بـ $RCOO^-$. $M(RCOOH) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$

أولاً : نذيب محتوى كيس الإيبوبروفين 200 mg من الحمض في بישر به ماء فنحصل على محلول مائي S_0 تركيزه المولى C_0 و حجمه $V_0 = 500 \text{ mL}$.

$$1- \text{تأكد من أن : } C_0 = 0.002 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$2- \text{أعطي قياس } pH \text{ محلول } S_0 \text{ القيمة } 3.5 \text{ . } pH = 3.5$$

أ- تحقق باستعانتك بجدول التقدم أن تفاعل حمض الإيبوبروفين مع الماء محدود .

ب- اكتب عبارة كسر التفاعل Q_r لهذا التحول .

$$\text{ج- بين أن عبارة } Q_r \text{ عند التوازن تكتب على الشكل : } Q_{r \text{ eq}} = \frac{x_{\text{max}} \cdot \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)}$$

حيث τ_f : نسبة التقدم النهائي للتفاعل و x_{max} : التقدم الأعظمي و يعبر عنه بـ mol.

د- استنتج قيمة ثابت التوازن K .

ثانياً : للتحقق من صحة المقدار المسجل على الكيس ، نأخذ حجما $V_b = 100.0 \text{ mL}$ من محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)})$ تركيزه المولى $C_b = 2.0 \cdot 10^{-2}$. نأخذ 20 mL من محلول S و نضعه في يشر و نعايره بمحلول حمض كلور الهيدروجين تركيزه المولى $C_a = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



1- عند التكافؤ كان الحجم المضاف $V_{bE} = 11 \text{ mL}$ ، عرف نقطة التكافؤ .

2- جد كمية المادة لشوارد $\text{HO}^-_{(aq)}$ التي تمت معايرتها .

3- جد كمية المادة الأصلية لشوارد $\text{HO}^-_{(aq)}$ ، ثم استنتج تلك التي تفاعلت مع الحمض RCOOH المتواجد في الكيس .

4- احسب m كتلة حمض الإيبوبروفين المتواجدة في الكيس ، ماذا تستنتج ؟

الأجوبة :

أولاً :

1- التأكد من أن $C_0 = 0.002 \text{ mol/L}$

$$C = \frac{n_0}{V} = \frac{\frac{m_0}{M}}{V} = \frac{m_0}{M \cdot V}$$

$$\bullet M = M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206 \text{ g/mol}$$

$$\bullet C = \frac{0.2}{206 \cdot 0.5} \approx 0.002 \text{ mol/L}$$

2- إثبات أن تفاعل حمض الإيبوبروفيل مع الماء محدود (غير تام) :

الحالة	التقدم	RCOOH	$+$	H_2O	$=$	RCOO^-	$+$	H_3O^+
ابتدائية	$x = 0$	$n_0 = C_0 V_0$		بوفرة		0		0
انتقالية	x	$C_0 V_0 - x$		بوفرة		x		x
نهائية	x_f	$C_0 V_0 - x_f$		بوفرة		x_f		x_f

- حسب التقدم الأعظمي : x_{\max}

بما أن الماء المستعمل بوفرة يكون الحمض هو المتفاعل المحدود لذا يكون :

$$C_0 V_0 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = C_0 V_0 = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 0.5 = 10^{-3} \text{ mol}$$

- حسب التقدم النهائي x_f :

$$\text{pH} = 3.5 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3.5} = 3.16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{x_f}{V} \rightarrow x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f V$$

$$x_f = 3.16 \cdot 10^{-4} \cdot 0.5 = 1.58 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

- حسب نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{1.58 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0.158$$

نلاحظ أن : $\tau_f < 1$ إذن تفاعل حمض الإيبوبروفين مع الماء غير تام (محدود) .

ب- عبارة كسر التفاعل :

$$Q_r = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

$$\text{ج- إثبات أن } Q_{r\text{ eq}} = \frac{X_{\max} \cdot \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)}$$

اعتمادا على عبارة كسر التفاعل السابقة يمكن كتابة العبارة التالية عند حدوث التوازن :

$$Q_{r\text{ eq}} = \frac{[RCOO^-]_{\text{eq}} [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[RCOOH]_{\text{eq}}}$$

- لدينا :

$$\tau_f = \frac{X_f}{X_{\max}} \rightarrow X_f = X_{\max} \tau_f$$

و اعتمادا على جدول التقدم :

$$\cdot [H_3O^+]_{\text{eq}} = \frac{X_f}{V_0} = \frac{X_{\max} \tau_f}{V_0}$$

$$\cdot [CH_3COO^-]_{\text{eq}} = \frac{X_f}{V_0} = \frac{X_{\max} \tau_f}{V_0}$$

$$\cdot [CH_3COOH]_{\text{eq}} = \frac{C_0 V_0 - X_f}{V_0} = \frac{C_0 V_0 - X_{\max} \tau_f}{V_0}$$

و جدنا سبقا $X_{\max} = C_0 V_0$ و منه يصبح :

$$[CH_3COOH]_{\text{eq}} = \frac{X_{\max} - X_{\max} \tau_f}{V_0} = \frac{X_{\max} (1 - \tau_f)}{V_0}$$

بالتعميض في عبارة $Q_{r\text{ eq}}$ نجد :

$$Q_{r\text{ eq}} = \frac{\frac{X_{\max} \tau_f}{V_0} \frac{X_{\max} \tau_f}{V_0}}{\frac{X_{\max} (1 - \tau_f)}{V_0}} \rightarrow Q_{r\text{ eq}} = \frac{X_{\max} \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)}$$

د- قيمة ثابت التوازن :

$$K = Q_{r\text{ eq}} = \frac{X_{\max} \tau_f^2}{V_0 (1 - \tau_f)} \rightarrow K = \frac{10^{-3} (0.158)^2}{0.5 (1 - 0.158)} = 5.93 \cdot 10^{-5}$$

ثانيا:

1- تعريف نقطة التكافؤ :

هي نقطة من المعايرة تتفاعل فيها كل كمية المادة المعايرة مع كل كمية المادة المعايرة المضافة ، أين أن تفاعل المعايرة عند نقطة التكافؤ يكون في نسب ستوكيمترية .

2- كمية مادة HO^- التي تمت معايرتها :
عند التكافؤ :

$$n_E(\text{HO}^-) = C_a V_{aE} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 10,3 \cdot 10^{-3} = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

3- كمية المادة الأصلية لـ HO^- :

$$n_i(\text{HO}^-) = C_b V_b = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

4- كمية مادة HO^- التي تفاعلت مع الحمض RCOOH المتاجدة في الكيس :
و جدنا سابقاً كمية مادة HO^- التي تمت معايرتها و هي كمية مادة HO^- المتبعة في محلول المعاير ، نحسب كمية مادة HO^- المتبعة في محلول (S) و لتكن $n_E'(\text{HO}^-)$ باستعمال القاعدة الثلاثية :

$$n_E(\text{HO}^-) = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow 20 \text{ mL}$$

$$n_E'(\text{HO}^-) = ? \rightarrow 100 \text{ mL}$$

$$n_E'(\text{HO}^-) = \frac{2,06 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{20} = 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

نحسب الآن كمية مادة HO^- التي تفاعلت مع الحمض RCOOH المتاجد في الكيس من خلال الفرق بين الكمية الأصلية و المتبعة كما يلي :

$$n(\text{HO}^-) = n_i(\text{HO}^-) - n_E'(\text{HO}^-)$$

$$n(\text{HO}^-) = 2 \cdot 10^{-3} - 1,03 \cdot 10^{-3} = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

5- قيمة m :

اعتماداً على ما سبق يمكن قول ما يلي :

عند معايرة 20 mL من الحمض RCOOH تحتاج إلى $9,7 \cdot 10^{-4}$ mol من HO^- لذا عند التكافؤ يمكن كتابة :

$$n_0(\text{RCOOH}) = n(\text{HO}^-) = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

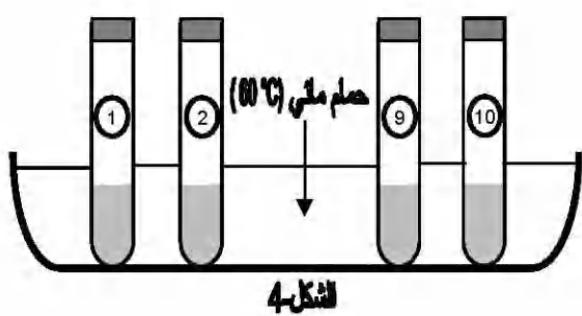
من جهة أخرى :

$$n_0(\text{RCOOH}) = \frac{m_0}{M} \rightarrow m = n_0(\text{RCOOH}) \cdot M$$

$$m = 9,7 \cdot 10^{-4} \cdot 206 \approx 0,2 \text{ g} = 200 \text{ mg}$$

و هذا يتوافق مع ما هو مكتوب على الكيس .

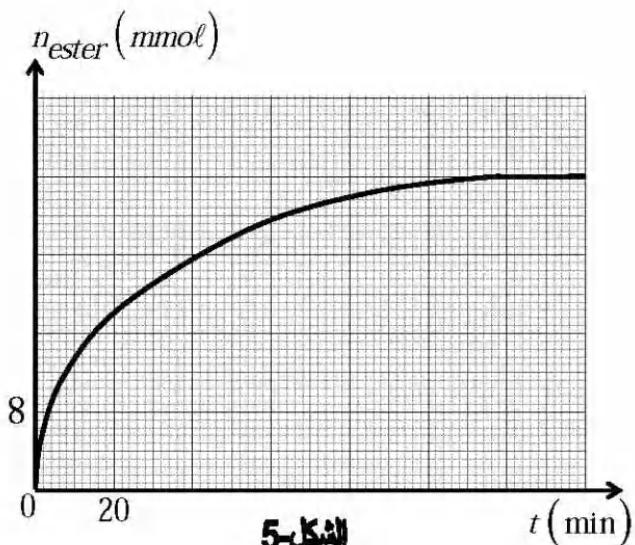
التمرين (29): (بكالوريا 2014 - علوم تجريبية) (التمرين : 125 في بنك التمارين على الموقع) (**)



مزجنا عند اللحظة $t = 0$ ، $n_0 = 0,4 \text{ mol}$ من الإيثانول $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ و $m_0 = 38,4 \text{ g}$ من حمض كربوكسيلي $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COOH}$ وبضع قطرات من حمض الكبريت المركز .

قسمنا المزيج بالتساوي على عشرة أنبيب تسد بإحكام و توضع في حمام مائي درجة حرارته ثابتة $\theta = 60^\circ\text{C}$ (الشكل-4) .

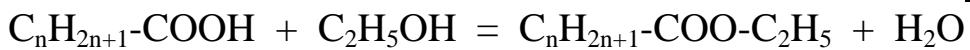
- 1- اكتب معادلة التفاعل المنذج للتحول الكيميائي الحادث .
- 2- ماهي خصائص هذا التفاعل .



تعطى : $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ، $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

الأجوبة :

1- معادلة التفاعل :



2- خصائص التفاعل :

هذا التفاعل هو تفاعل أسترة يتميز بالخصائص التالية :

- محدود (غير تام) .

- لاحراري .

- بطيء جدا .

3- البروتوكول التجاري :

نعاير في كل لحظة الحمض المتبقى بمحلول أساسي تركيزه المولى معلوم ، و نسجل الحاجة للكافئ في كل مرة .

نحسب كمية الحمض المتبقى في كل لحظة من خلال علاقة التكافؤ التالية :

$$n(A) = C_b V_{bE}$$

4- جدول تقدم التفاعل الحادث :

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	D
ابتدائية	$x = 0$	0.2		0.2		0		0
انتقالية	x			$0.2 - x$		x		x
نهائية	x_f			$0.2 - x_f$		x_f		x_f

اعتمادا على جدول التقدم :

$$\bullet n(E) = x \quad (1)$$

$$\bullet n(A) = n_0(A) - x \quad (2)$$

من العلاقات (1) ، (2) :

$$n(A) = n_0(A) - n(E) \rightarrow n(E) = n_0(A) - n(A)$$

و اعتمادا على هذه العلاقة نحسب كمية مادة الأستر المتشكلة في كل لحظة ، و يمكن أيضا استعمال العلاقة :

$$n(E) = n_0(A) - C_b V_{bE}$$

5- ندون النتائج في جدول ثم نرسم المنحنى البياني $f(t) = n_E$.

3- كمية مادة الحمض في المزيج الابتدائي :

$$K = \frac{[E]_f \cdot [H_2O]_f}{[A]_f \cdot [B]_f} \rightarrow K = \frac{n_f(E) \cdot n_f(H_2O)}{n_f(A) \cdot n_f(B)} = 4$$

اعتمادا على جدول التقدم :

$$K = \frac{x_f \cdot x_f}{(n_0 - x_f)(0,4 - x_f)} = 4$$

حسب x_f :- من المنحنى $n_E(t)$ كمية مادة الأستر المتشكلة في العينة عند نهاية التفاعل هي :

$$n_f(E) = (4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}) = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

و كون أن المزيج الابتدائي قسم إلى 10 أنابيب (عينات) بالتساوي ، تكون كمية مادة الأستر المتشكلة في المزيج عند نهاية التفاعل هي :

$$n_f'(E) = 10 n_f(E) = 10 \cdot 3,2 \cdot 10^{-2} = 0,32 \text{ mol}$$

و اعتمادا على جدول تقدم تفاعل الأسترة الحادث في المزيج :

$$n_f'(E) = x_f \rightarrow x_f = 0,32 \text{ mol}$$

تصبح عبارة K كما يلي :

$$K = \frac{0,32 \cdot 0,32}{(n_0 - 0,32)(0,4 - 0,32)} = 4$$

$$\frac{(0,32)^2}{(n_0 - 0,32)(0,4 - 0,32)} = 4 \rightarrow n_0 - 0,32 = \frac{(0,32)^2}{4 \cdot 0,08}$$

$$n_0 - 0,32 = 0,32 \rightarrow n_0 = 0,64 \text{ mol}$$

ب- الصيغة الجزيئية المجملة للحمض الكربوكسيلي :

من جهة :

$$M(C_nH_{2n+1}-COOH) = 12n + 2n + 1 + 12 + 32 + 1 = 14n + 46$$

و من جهة أخرى :

$$n_0 = \frac{m_0}{M} \rightarrow M = \frac{m_0}{n_0}$$

$$M = \frac{38,4}{0,64} = 60 \text{ g/mol} \rightarrow M(C_nH_{2n+1}-COOH) = 60 \text{ g/mol}$$

إذن :

$$14n + 46 = 60 \rightarrow n = \frac{60 - 46}{14} = 1$$

و منه الصيغة الجزيئية المجملة للحمض الكربوكسيلي هي :

- إسمه النظامي : حمض الإيثانويك .

ج- مردود التفاعل :

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100$$

لدينا سابقا $x_f = 0,32 \text{ mol}$ ، و من جدول التقدم بفرض أن التفاعل تام :

- بفرض أن الحمض A متفاعل محد :

$$n_0 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_0 = 0,64 \text{ mol}$$

- بفرض أن الكحول B متقابل محد :

$$0,4 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = 0,4 \text{ mol}$$

$$\text{إذن : } x_{\max} = 0,4 \text{ mol}$$

و منه :

$$r = \frac{0,32}{0,4} \cdot 100 = 80\%$$

المقارنة :

في حالة مزيج ابتدائي متساوي المولات و كون أن الإيثanol كحول أولي يكون $r_0 = 67\%$ و هو أصغر من المردود المتحصل عليه في حالة مزيج ابتدائي غير متساوي المولات ، يفسر ذلك بأن التركيب المولي للمزيج الابتدائي غير متساوي المولات يحسن من مردود تفاعل الأسترة .

4- التركيب المولي للمزيج في كل أنبوب عند حدوث التوازن :

في الأنبوب وجدنا سابقا $mol \cdot 10^{-2} = 3,2$ و كون أن محتوى الأنبوب تحصلنا عليه بتقسيم المزيج إلى 10 عينات بالتساوي يكون :

- $n_f(E) = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$
- $n_f(H_2O) = x_f = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- $n_f(A) = \frac{n_0}{10} - x_f = \frac{0,64}{10} - 3,2 \cdot 10^{-2} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- $n_f(B) = \frac{n_0}{10} - x_f = \frac{0,4}{10} - 3,2 \cdot 10^{-2} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

التمرين (30) : (التمرين : 117 في بنك التمارين على الموقع) (**)

1- إن عملية التصبن الصودي (بواسطة الصود (NaOH) لكمية من أستر عضوي (E) كثافة بخاره بالنسبة للهواء

$d = 4$ أعطت مركب (C) ، و كحول (B) يحتوي على 21.62 % أكسجين .

أ- أكتب الصيغة الجزيئية المجملة للمركبات (E) ، (B) ، (C) .

ب- أكتب معادلة التصبن .

2- نشكل مزيج متساوي المولات يتكون من المركب (B) و حمض الإيثانويك (A) ، نضيف للمزيج قطرات من حمض الكبريت المركز ثم نضعه في حمام مائي درجة حرارته ثابتة . نلاحظ عند نهاية التفاعل تشكل g 11.6 من الأستر و تبقى g 114 من حمض الإيثانويك .

أ- أكتب معادلة التفاعل الحاصل .

ب- أكتب الصيغة الجزيئية نصف المفصلة الممكنة للكحول (B) مع ذكر الإسم و الصنف في كل صيغة .

ج- مثل جدول التقدم لتفاعل الأسترة ثم أوجد التركيب المولي للمزيج الإبتدائي و التركيب المولي للمزيج عند حدوث التوازن الكيميائي .

د- احسب مردود التفاعل و استنتج صيغة الكحول الحقيقة .

ه- أكتب الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للأستر (E) .

يعطى :

$$M(O) = 16 \text{ g/mol/L} , M(H) = 1 \text{ g/mol} , M(C) = 12 \text{ g/mol}$$

الجوبة:

1- الصيغة الجزيئية المجملة لـ E ، C ، B : الأستر E

- $M(E) = d \cdot 29 = 4 \cdot 29 = 116 \text{ g/mol}$

- الصيغة العامة للأستر هي : $C_nH_{2n}O_2$ ومنه يكون :

$$M(E) = 12n + 2n + 32 = 14n + 32$$

و منه :

$$14n + 32 = 116 \rightarrow n = \frac{116 - 32}{14} = 6$$

إذن صيغة الأستر هي: $C_6H_{12}O_2$

الكحول (B)

صيغة الكحول العامة $C_nH_{2n+2}O$ أو $C_nH_{2n}OH$ لذا يكون :

$$\frac{M(B)}{100\%} = \frac{12n}{C\%} = \frac{2n+2}{H\%} = \frac{16}{O\%} \quad \rightarrow \quad \frac{M(B)}{100\%} = \frac{16}{O\%}$$

$$\frac{M(B)}{100\%} = \frac{16}{21.62\%} \rightarrow M(B) = \frac{16 \cdot 100}{21.62} \approx 74 \text{ g/mol}$$

و من جهة أخرى:

$$M(B) = M(C_nH_{2n+1}OH) = 12n + 2n + 1 + 16 + 1 = 14n + 18$$

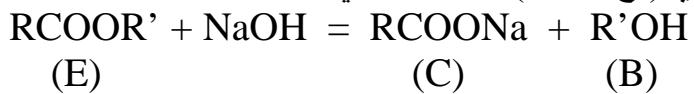
و منه :

$$14n + 18 = 74 \rightarrow n = \frac{74 - 18}{14} = 4$$

إذن الصيغة الجزيئية المجملة للكحول (B) هي : C_4H_9OH .

المركب (C)

المعادلة العامة للتصبن الصودي (مع الصود) تكون كما يلي :



و عليه عدد ذرات الكربون في الأستر (E) مساوية لعدد ذرات الكربون في المركب (C) مضافة إليها عدد ذرات الكربون في الكحول (B) و منه :

▪ عدد ذرات كربون الأستر (E) هو : 6

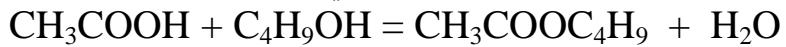
- عدد ذرات كربون الكحول (B) هو : 4

إذن عدد ذرات كربون (C) هو 2 و كون أن صيغة (C) العامة $C_nH_{2n+1}Na$ أي $RCOONa$ تكون الصيغة الجزيئية لنوع الكيميائي (C) هي : CH_3COONa .

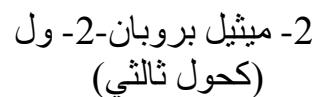
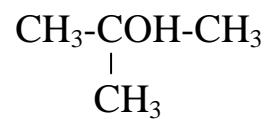
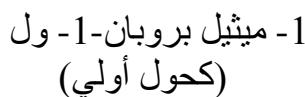
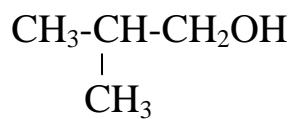
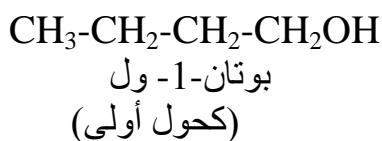
2- أ- معايير التفاعل:

اعتماداً على المعادلة العامة للتصبن السابقة يمكن كتابة الصيغة الجزيئية المجملة للأستر (E) كما يلي :

$$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$$
 ومنه تكون معادلة التصبن على الشكل التالي :



ب- الصيغ الجزيئية نصف المفصلة للكحول (B) :



ج- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	A	+	B	=	E	+	H_2O
ابتدائية	$x = 0$	n_0		n_0		0		0
انتقالية	x	$n_0 - x$		$n_0 - x$		x		x
نهائية	x_f	$n_0 - x_f$		$n_0 - x_f$		x_f		x_f

- التركيب المولي للمزيج الابتدائي و عند التوازن :

$$\text{▪ } n_f(E) = \frac{m_f(E)}{M(E)} \rightarrow M(E) = 116 \text{ g/mol} \quad (\text{اعتمادا على ما سبق})$$

$$n_f(E) = \frac{11.6}{116} = 0.1 \text{ mol}$$

$$\text{▪ } n_f(A) = \frac{m_f(A)}{M(A)} \rightarrow M(A) = 12 + 3 + 12 + (2 \cdot 16) + 1 = 60 \text{ g/mol}$$

$$n_f(A) = \frac{114}{60} = 1.9 \text{ mol}$$

من جدول التقدم :

$$\text{▪ } n_f(E) = x_f \rightarrow x_f = 0.1 \text{ mol}$$

$$\text{▪ } n_f(A) = n_0 - x_f \rightarrow n_0 = n_f(A) + x_f = 1.9 + 0.1 = 2 \text{ mol}$$

إذن التركيب المولي للمزيج الابتدائي و عند التوازن يكون على النحو التالي :

	n(A)	n(B)	n(C)	n(D)
مزيج ابتدائي	2 mol	2 mol	0	0
عند التوازن	1.9 mol	1.9 mol	0.1 mol	0.1 mol

د- مردود التفاعل و الصيغة الحقيقة للكحول :

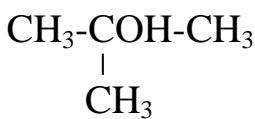
$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} \cdot 100$$

من جدول التقدم و بفرض أن التفاعل تام :

$$n_0 - x_{\max} = 0 \rightarrow x_{\max} = n_0 = 2 \text{ mol}$$

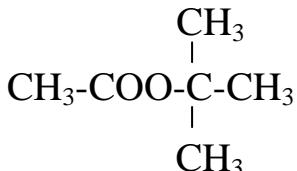
$$r = \frac{0.1}{2} \cdot 100 = 5\%$$

إذن الكحول المستعمل ثالثي صيغته الجزيئية نصف المفصلة كما يلي :



هـ. الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للأستر (E) :

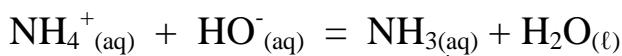
بناءً على صيغة الكحول السابقة تكون صيغة الأستر الناتج عن تفاعل هذا الكحول مع حمض الإيثانويك (A) كما يلي :



التمرين (31) : (بكالوريا 2015 – رياضيات) (التمرين : 028 في بنك التمارين على الموقع) (***)

تستعمل المنتوجات الصناعية الأزوتية في المجال الفلاحي لتوفرها على عنصر الأزوت الذي يعد من بين العناصر الضرورية لتحسين التربة ، يحتوي منتوج صناعي على نترات الأمونيوم NH_4NO_3 كثير الذوبان في الماء .
تشير لاصقة كيس المنتوج الصناعي الأزوتى إلى النسبة المئوية الكلية لعنصر الأزوت (33%) . القياسات تمت عند الدرجة 25°C .

في اللحظة $t = 0$ نمزج حجما $V_1 = 20 \text{ mL}$ من محلول شوارد الأمونيوم NH_4^+ (aq) تركيزه المولى $C_1 = 0.15 \text{ mol/L}$ مع حجم $V_2 = 10 \text{ mL}$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم HO^- (aq) + Na^+ (aq) تركيزه المولى $C_2 = 0.15 \text{ mol/L}$. قيس pH المزيج التفاعلي فوجد $\text{pH} = 9.2$. ننذر التحول الحادث بالمعادلة الكيميائية التالية :



- 1- أـ. بين أن التفاعل السابق هو تفاعل حمض-أساس .
- بـ. أنشئ جدولًا لتقدم التفاعل . حدد المتقاعل المد و استنتاج قيمة التقدم الأعظمي x_{max} .
- جـ. بين أنه عند التوازن : $10^{-3} \text{ mol} \cdot x_{\text{eq}} = 1.5$.
- دـ. احسب النسبة النهائية α لتقدم التفاعل . ماذا تستنتج ؟
- 2- بهدف التأكيد من النسبة المئوية الكلية لعنصر الأزوت في المنتوج الصناعي ، نذيب عينة كتلتها $m = 6 \text{ g}$ منه في حوجلة عيارية ، فنحصل على (S_a) حجمه 250 mL . نأخذ حجما $V_a = 10 \text{ mL}$ من محلول (S_a) و نعايره بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه المولى $C_b = 0.2 \text{ mol/L}$ ، نصل إلى نقطة التكافؤ عند إضافة الحجم $V_{\text{BE}} = 14 \text{ mL}$.

- أـ. احسب التركيز المولى C_a للمحلول (S_a) ، و استنتاج كتلة الأزوت في العينة .
- بـ. تعرف النسبة المئوية الكلية لعنصر الأزوت بأنها : النسبة بين كتلة الأزوت في العينة و كتلة العينة .
- ـ. احسب النسبة المئوية الكلية لعنصر الأزوت في العينة . ماذا تستنتج ؟

تعطى : $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.2$ ، $\text{M}(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$ ، $\text{M}(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ ، $\text{M}(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$

الأجوبة :

- 1- أـ. اثبات أن التفاعل هو تفاعل حمض-أساس :

هذا التفاعل هو تفاعل حمض-أساس لأن حادث فيه تبادل بروتوني كما يلي :



ب- جدول التقدم :

الحالة	التقدم	NH_4^+	HO^-	=	NH_3	H_2O
ابتدائية	$x = 0$	$n_{01} = C_1 V_1$	$n_{02} = C_2 V_2$	0	بوفرة	
انتقالية	x	$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - x$	x	بوفرة	
نهائية	x_{eq}	$C_1 V_1 - x_{\text{eq}}$	$C_2 V_2 - x_{\text{eq}}$	x_{eq}	بوفرة	

القدم الأعظمي :

- بفرض أن NH_4^+ هو المتفاعل المحد :

$$C_1 V_1 - x_{\text{max}} = 0 \rightarrow x_{\text{max}} = C_1 V_1 = 0.15 \cdot 0.02 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- بفرض أن HO^- هو المتفاعل المحد :

$$C_2 V_2 - x_{\text{max}} = 0 \rightarrow x_{\text{max}} = C_2 V_2 = 0.15 \cdot 0.01 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

إذن المتفاعل المحد هو HO^- و $x_{\text{max}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ج- قيمة x_{eq} :

$$\text{pH}_{\text{eq}} = 9.2 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-9.2} = 6.31 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{6.31 \cdot 10^{-10}} = 1.60 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

من جدول التقدم :

$$[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = \frac{C_2 V_2 - x_{\text{eq}}}{V_1 + V_2} \rightarrow [\text{HO}^-]_{\text{eq}} (V_1 + V_2) = C_2 V_2 - x_{\text{eq}}$$

$$x_{\text{eq}} = C_2 V_2 - [\text{HO}^-]_{\text{eq}} (V_1 + V_2)$$

$$x_{\text{eq}} = (0.15 \cdot 0.01) - (1.6 \cdot 10^{-5} (0.02 + 0.01)) = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ب- نسبة التقدم النهائي :

$$\tau_f = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}}$$

- وجدنا سابقا $x_{\text{eq}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ و كون أن المتفاعل المحد هو HO^- و بفرض أن التفاعل تام يكون :

$$C_2 V_2 - x_{\text{max}} = 0 \rightarrow x_{\text{max}} = C_2 V_2 = 0.15 \cdot 0.01 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

إذن :

$$\tau_f = \frac{1.5 \cdot 10^{-3}}{1.5 \cdot 10^{-3}} = 1$$

الاستنتاج :

نلاحظ أن $\tau_f = 1$ نستنتج أن التفاعل الحادث تام .2- أ- التركيز C_a :

عند التكافؤ :

$$C_a V_a = C_b V_{bE} \rightarrow C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} \rightarrow C_a = \frac{0.2 \cdot 14 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0.28 \text{ mol/L}$$

ب- النسبة المئوية الكتالية للأزوٽ P :

- نحسب أولاً كتلة نترات الأمونيوم NH_4NO_3 النقية المنحلة في المحلول (S_a) و الناتجة عن حل 6 g من العينة التجارية .

$$C_a = \frac{n_0}{V} = \frac{\frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{M}}{V} = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{M \cdot V} \rightarrow m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = C_a \cdot M \cdot V$$

▪ $M = 14 + (4 \cdot 1) + 14 + (3 \cdot 16) = 80 \text{ g/mol}$

▪ $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0.28 \cdot 80 \cdot 0.25 = 5.6 \text{ g}$

- نحسب الأن كتلة الأزوٽ الموجودة في نترات الأمونيوم NH_4NO_3 النقية و التي بدورها موجودة في 6 g من العينة .

- في المركب : NH_4NO_3 يكون :

$$\frac{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = \frac{M(\text{N})}{m(\text{N})}$$

حيث $M(\text{N})$ هي الكتلة المولية للأزوٽ في المركب و في المركب NH_4NO_3 يكون :

$M(\text{N}) = 2 \cdot 14 = 28 \text{ g/mol}$

إذن :

$$\frac{80}{5,6} = \frac{28}{m(\text{N})} \rightarrow m(\text{N}) = \frac{5,6 \cdot 28}{80} = 1.96 \text{ g}$$

- نحسب الأن نسبة الأزوٽ في العينة ذات الكتلة $m_0 = 6 \text{ g}$.

$$P = \frac{m(\text{N})}{m_0} \cdot 100 \rightarrow P = \frac{1,96}{6} \cdot 100 \approx 33\%$$

نستنتج أن النسبة الموجودة على لاصقة كيس المنتوج الصناعي صحيحة .

** الأستاذ : فرقاني فارس *
ثانوية مولود قاسم ثابت بلقاسم
الخروب - قسنطينة
Fares_Fergani@yahoo.Fr

نرجو إبلاغنا عن طريق البريد الإلكتروني بأي خلل في الدروس أو التمارين و حلولها .
وشكرا مسبقا

لتحميل نسخة من هذا الملف وللمزيد . أدخل موقع الأستاذ :

www.sites.google.com/site/faresfergani