

مجلة ملكي

للعلم الفيزيائية

العدد الرابع:

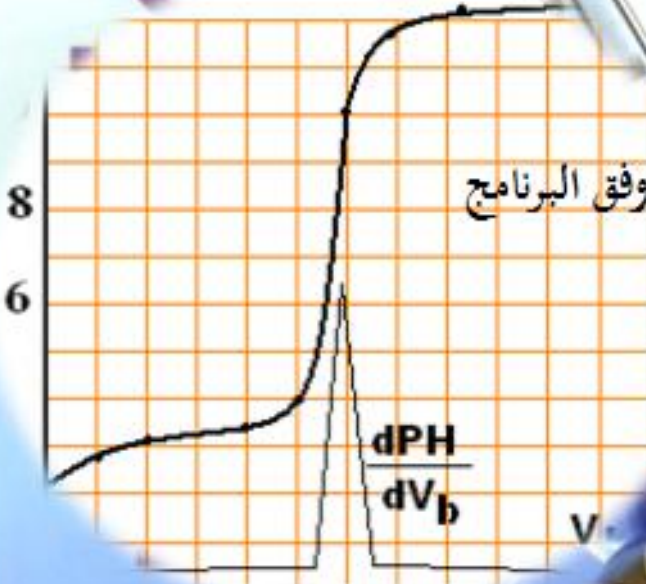
تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن

السنة الثالثة علوم تجريبية ، رياضيات و تقني رياضي ،

✓ ملخص شامل

✓ تمارين مرفقة بحلولها النموذجية وفق البرنامج

الوزاري المعدل



من إعداد الأستاذ ملكي علي

كلمة ترحيب

زوار مجلتنا السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

- ✓ يسرني أن أقدم بهذه المجلة لطلبتنا الأعزاء في المرحلة الثانوية لكل الشعب العلمية منها و التكنولوجيا.
- ✓ محتوى هذه المجلة ينطبق على البرنامج الرسمي الجديد المقرر من طرف وزارة التربية الوطنية.
- ✓ يشمل هذا الجزء من المجلة على الوحدة الرابعة من البرنامج تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن
- ✓ تعالج المجلة حيثيات هذه الوحدة الأولى حتى يتمكن الطالب من فهمها بشكل جيد.
- ✓ كما حرصت فيها إلى تقديم ملخص مبسط للوحدة مدعم بمجموعة تمارين مرفقة بحلولها النموذجية لكي تعطي فكرة شاملة عن الدرس من أجل تقويم شامل و إن شاء الله تساعدكم في نيل مبتغاكم.

ملخص الوحدة

مؤشرات الكفاءة

- 1/ قياس pH محلول ثم تعيين خاصية المحلول (حمضي ، معتدل ، أساسي)
- 2/ التمييز بين الأحماض القوية والأحماض الضعيفة وبين الأسس القوية و الأسس الضعيفة
- 3/ توضيف النسبة النهائية لتقدم التفاعل من أجل تبرير حالة التوازن
- 4/ استعمال ثوابت الحموضة K_a ، pK_a من أجل مقارنة الثنائيات (أساس / حمض)
- 5/ استعمال منحنى المعايرة $pH = f(V)$ من أجل تعيين التركيز المولي لمحلول معاير

1/ pH محلول مائي :

تعريف الـ pH والخاصية المميزة له :

تصنف المحاليل المائية إلى ثلاثة أصناف : محاليل حمضية تتميز بـ $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$

محاليل معتدلة تتميز بـ $[H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$

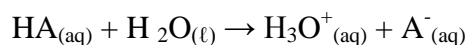
محاليل أساسية تتميز بـ $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$

نعرف الجداء أليشاردي للماء K_e في المحاليل المائية كما يلي : $K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$ عند $25^\circ C$: $K_e = 10^{-14}$

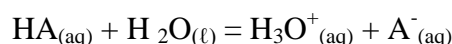
2/ محلول حمض ومحلول أساس:

1.2/ حمض قوي وحمض ضعيف :

نقول عن HA أنه حمض قوي إذا تشرد كلياً في الماء :

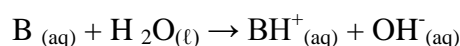


نقول عن HA أنه حمض ضعيف إذا تشرد جزئياً في الماء :

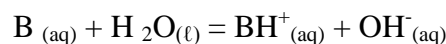


2.2/ أساس قوي وأساس ضعيف :

نقول عن B أنه أساس قوي إذا تشرد كلياً في الماء :



نقول عن B أنه أساس ضعيف إذا تشرد جزئياً في الماء :



3/ تطور جملة كيميائية نحو حالة التوازن :

1.3/ مقارنة التقدم النهائي و التقدم الأعظمي :

التقدم النهائي x_f لتفاعل كيميائي هو التقدم الملاحظ عند توقف تطور حالة الجملة الكيميائية .يمثل التقدم الأعظمي x_{max} لتفاعل

كيميائي التقدم الموافق لاستهلاك المتفاعل المحد كلياً

– تعرف نسبة التقدم في اللحظة (t) بـ $\tau = \frac{x}{x_{max}}$ (τ) عددا دون وحدة يعبر عنه بنسبة مئوية $0 < \tau_f \leq 1$) وتتغير هذه النسبة

خلال تطور الجملة . تسمى النسبة النهائية للتقدم عند بلوغ الجملة حالتها النهائية $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$

– يكون التحول تاماً إذا كان $\tau_f = 1$ أي $\tau_f = 100\%$

– يكون التحول غير تاماً (محدوداً) إذا كان $\tau_f < 1$ أي $\tau_f < 100\%$

2.3/ مفهوم حالة التوازن :

في تحول كيميائي لجملة إذا كانت المتفاعلات والنواتج متواجدة في الحالة النهائية بكميات ثابتة فإن الجملة في حالة توازن.

كسر التفاعل Q_r :

إن كسر التفاعل Q_r مقدار يميز الجملة الكيميائية وهي في حالة ما . قيمته خلال التفاعل تدلنا على مدى تقدم التفاعل وعبارته تتعلق بطبيعة الجملة.

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} : Q_r \text{ نعرف كسر التفاعل } aA + bB = cC + dD \text{ من أجل التفاعل ذي المعادلة}$$

حيث $[A]$ ، $[B]$ ، $[C]$ ، $[D]$ تمثل التراكيز المولية للمتفاعلات والنواتج ويكون Q_r عددا دون وحدة اصطلاحا .

– عند حساب Q_r نستعمل في البسط تراكيز النواتج وفي المقام تراكيز المتفاعلات

– يعبر Q_{ri} عن كسر التفاعل الابتدائي بينما يعبر Q_{rf} عن كسر التفاعل النهائي وهذا يعني أن Q_r يتغير مع تطور الجملة .

علاقة كسر التفاعل بتقدم التفاعل :

$$Q_r = \frac{x^2}{V(n_0 - x)}$$

خلال التحول الكيميائي التقدم X يتغير من 0 إلى التقدم النهائي x_f ، فهذا يعني أن Q_r يتغير من Q_{ri} إلى Q_{rf} .

ثابت التوازن K :

كسر التفاعل النهائي Q_{rf} يمثل قيمة كسر التفاعل عند الحالة النهائية للجملة أي عند حالة التوازن حيث كميات المادة للمتفاعلات

والنواتج لا تتغير .

عند حالة التوازن لجملة كيميائية ، كسر التفاعل النهائي لا يتعلق بالتركيب الابتدائي للجملة ، كل معادلة تفاعل ترفق بثابت K يسمى

ثابت التوازن قيمته تساوي إلى Q_{rf} ولا يتعلق إلا بدرجة الحرارة . من أجل تفاعل في وسط مائي : $aA + bB = cC + dD$

$$K = Q_{rf} = \frac{[C]_f^c \cdot [D]_f^d}{[A]_f^a \cdot [B]_f^b} \text{ حيث الحالة النهائية تمثل حالة التوازن}$$

3.3/ تأثير الحالة الابتدائية لجملة كيميائية على حالة التوازن :

النسبة النهائية لتقدم التفاعل والحالة الابتدائية : النسبة النهائية لتقدم التفاعل تتعلق بالحالة الابتدائية للجملة .

النسبة النهائية لتقدم التفاعل وثابت التوازن :

$$K = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f} \cdot C \text{ نكتب : النسبة النهائية لتقدم التفاعل تتعلق بثابت التوازن}$$

التفسير المجهرى لحالة التوازن:

ينتج عن التصادم الفعال بين أفراد المتفاعلات انكسار الروابط لتتشكل روابط جديدة فتظهر نواتج ولكن أفراد النواتج تتصادم مع

بعضها البعض كذلك لتشكل المتفاعلات الابتدائية. من الناحية الإحصائية في البداية ظهور النواتج يكون أسرع من اختفائها ولكن بعد

مدة تكون سرعة تشكل النواتج مساوية إلى سرعة اختفائها بحيث كمية المادة للمتفاعلات والنواتج لا تتغير فتكون حالة الجملة في

توازن لهذا ينمذج التحول الكيميائي المحدود (غير التام) بتفاعل يحدث في اتجاهين متعاكسين في نفس الوقت

4/ التحولات حمض - أساس:

1.4/ المحاليل المائية:

الجداء أليشاردي للماء :

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

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

$$\begin{aligned} &\text{يتميز بـ } [H_3O^+]_{\text{eq}} = [OH^-]_{\text{eq}} \text{ ومنه : } K_e = [H_3O^+]^2 = 10^{-14} \\ &\log K_e = \log [H_3O^+]^2 = 2\log [H_3O^+] \rightarrow -\log [H_3O^+] = -\frac{1}{2} \log K_e \\ &\rightarrow pH = \frac{1}{2} pK_e \rightarrow pH = 7 \end{aligned}$$

المحلول المائي الحمضي:

يتميز بـ $[H_3O^+]_{\text{eq}} > [OH^-]_{\text{eq}}$ ومنه : $[H_3O^+]^2 > K_e$ ومنه : $pH < \frac{1}{2} pK_e$ وهذا يعني $pH < 7$

المحلول المائي الأساسي:

يتميز بـ $[H_3O^+]_{\text{eq}} < [OH^-]_{\text{eq}}$ ومنه : $[H_3O^+]^2 < K_e$ ومنه : $pH > \frac{1}{2} pK_e$ وهذا يعني $pH > 7$

نتيجة:

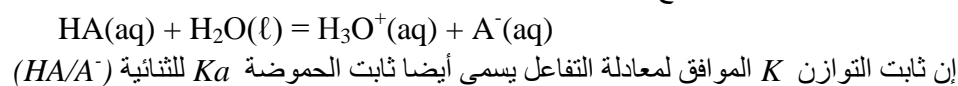
عند 25°C يكون المحلول المائي :

- معتدلا $[H_3O^+] = [OH^-]$ أي $pH = \frac{1}{2} pK_e$ ومنه $pH = 7,0$
- حمضيا $[H_3O^+] > [OH^-]$ أي $pH < \frac{1}{2} pK_e$ ومنه $pH < 7,0$
- أساسيا $[H_3O^+] < [OH^-]$ أي $pH > \frac{1}{2} pK_e$ ومنه $pH > 7,0$

2.4/ ثوابت الحموضة K_a و pK_a للثنائيات (أساس/حمض):

تعريف ثابت الحموضة K_a لثنائية (أساس/حمض) :

معادلة تفاعل الحمض HA مع الماء :



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

نعرف الـ pK_a للثنائية HA/A^- كالتالي :

$$K_a = 10^{-pK_a} \text{ ومنه : } pK_a = -\log K_a$$

ملاحظة:

ثوابت الحموضة K_a و pK_a تمكن من مقارنة قوة الأحماض فيما بينها وكذلك قوة الأسس فيما بينها .

- كلما كان K_a اكبر كان pK_a اصغر فكان الحمض أقوى والأساس اضعف .

- كلما كان K_a اصغر كان pK_a اكبر فكان الأساس أقوى والحمض اضعف .

العلاقة بين pH و pKa :

من أجل كل ثنائية (أساس/حمض) :

$$pK_a = +\log K_a = -(\log [H_3O^+]_f \times \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f})$$

$$pK_a = -\log [H_3O^+]_f - \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} \quad \text{فان}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} \quad \text{إذ"}$$

نتيجة:

$$pH = pK_a + \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f}$$

مجالات تغلب الصفة الحمضية أو الأساسية لثنائية (أساس/حمض) :

$$\text{العلاقة } pH = pK_a + \log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} \quad \text{تبرز ثلاث حالات .}$$

الحالة الأولى : إذا كان $pH = pK_a$ يعني $\log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} = 0$ ومنه $\frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} = 1$ ومنه : $[الاساس]_f = [الحمض]_f$ ومنه لا توجد صفة غالبية .

الحالة الثانية : إذا كان $pH > pK_a$ يعني $\log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} > 0$ ومنه $\frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} > 1$ ومنه : $[الاساس]_f > [الحمض]_f$ ومنه تكون الصفة الأساسية هي الغالبة .

الحالة الثالثة : إذا كان $pH < pK_a$ يعني $\log \frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} < 0$ ومنه $\frac{[الاساس]_f}{[الحمض]_f} < 1$ ومنه : $[الاساس]_f < [الحمض]_f$ ومنه تكون الصفة الحمضية هي الغالبة .

التمرين الأول:

المحاليل عند درجة الحرارة (25°C).

1 - نأخذ محلولاً (S₁) لحمض البنزويك (C₆H₅ - COOH) تركيزه (C₁ = 1.10⁻² mol.l⁻¹).

نقيس عند التوازن ناقلتيه النوعية (σ = 8,6.10⁻³ S.m⁻¹).

أ - اكتب معادلة التفاعل لتحول حمض بنزويك في الماء.

ب- انشئ جدول التقدم التفاعل الحادث.

ج - احسب التراكيز المولية للأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول (S₁) عند التوازن.

تعطى الناقلية المولية الشاردية: λ_{C₆H₅COO⁻} = 3,24.10⁻³ S.m².mol⁻¹ , λ_{H₃O⁺} = 35,0.10⁻³ S.m².mol⁻¹

د- احسب النسبة النهائية (τ_{f1}) لتقدم التفاعل. ماذا تستنتج؟

هـ - احسب ثابت التوازن الكيميائي (K₁).

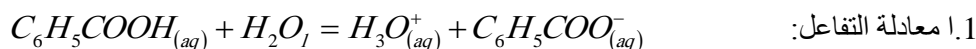
2- نعتبر محلولاً مائياً (S₂) لحمض الساليسيليك ، الذي يمكن ان يرمز له (HA) تركيزه المولي (C₂ = C₁)

وله قيمة (pH = 3.2).

أ - احسب النسبة النهائية (τ_{f2}) لتقدم تفاعل حمض الساليسيليك مع الماء.

ب- قارن بين (τ_{f1}) و (τ_{f2}). ماذا تستنتج؟

حل التمرين الأول:



1. ب جدول التقدم:

المعادلة		C ₆ H ₅ COOH _(aq) + H ₂ O _l = H ₃ O _(aq) ⁺ + C ₆ H ₅ COO _(aq) ⁻			
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة mol			
ح. الابتدائية	0	C ₁ V ₁	متوفر	0	0
ح. الانتقالية	x	C ₁ V ₁ -x	متوفر	x	x
ح. النهائية	x _f	C ₁ V ₁ - x _f	متوفر	x _f	x _f

1. ج حساب التركيز عند التوازن : σ = [H₃O_(aq)⁺](λ₁ + λ₂) ⇒ [H₃O_(aq)⁺] = [C₆H₅COO_(aq)⁻] = $\frac{\sigma}{\lambda_1 + \lambda_2} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

$$[C_6H_5COOH]_f = \frac{n_0 - x_f}{V} = C_1 - [C_6H_5COO^-]_f = 9,78 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\tau_{f1} = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_1} = 2,2\%$$

1. د نسبة التقدم النهائي :

بما أن 1 < τ_{f1} فإن التحول غير تام ومنه حمض بنزويك حمض ضعيف

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]_f \times [C_6H_5COO^-]_f}{[C_6H_5COOH]_f} = 4.95 \times 10^{-3}$$

1. هـ ثابت التوازن :

$$\tau_{f2} = \frac{[H_3O^+]_f}{C_2} = \frac{10^{-PH}}{10^{-3}} = \frac{10^{-3.2}}{10^{-3}} = 6,3\%$$

2. ا نسبة التقدم النهائي τ_{f2} :

2. ب المقارنة : بما أن C₁ = C₂ و τ_{f2} > τ_{f1} فإن حمض الساليسيليك أقوى من حمض البنزويك

التمرين الثاني:

الميثيل أمين نوع عضوي غازي ينتمي إلى عائلة تسمى الأمينات صيغته $CH_3 - NH_2$ وهو أساس ينحل جزئياً في الماء المقطر

- 1 - أكتب معادلة انحلاله في الماء . حدد الحمض المرافق لهذا الأساس ثم استنتج الثنائية ($acide / base$)
- 2 - نحضر محلولاً (S) لميثيل أمين تركيزه $C_i = 1,5 \times 10^{-2} mol.l^{-1}$ ، نقيس PH فنجد أنه يساوي 11,4 - أنشئ جدول تقدم التفاعل
- حدد الأفراد الكيميائية للمحلول (S) عند حالة التوازن ثم أحسب التركيز المولي لكل منها عند الدرجة 25^0 .
- أوجد τ_f النسبة النهائية لتقدم التفاعل ثم أحسب قيمتها . ماذا تستنتج؟
- أحسب PK_{a_1} الموافقة للثنائية التي ينتمي إليها هذا الأساس
- 3- من عائلة الأمينات كذلك الإيثيل أمين $C_2H_5 - NH_2$ ينتمي إلى الثنائية ($C_2H_5 - NH_3^+ / C_2H_5 - NH_2$) لها $PK_{a_2} = 10,67$ قارن بين قوتي الأساسين المدروسين من حيث القوة

حل التمرين الثاني:



2 - جدول التقدم

المعادلة	$CH_3 - NH_{2(g)} + H_2O_{(l)} = CH_3 - NH_3^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$			
الحالات	التقدم	كميات المادة mol		
ح ابتدائية	$x = 0$	$c.v$	° م. ع	
ح انتقالية	x	$c.v - x$		x
ح توازن	x_f	$c.v - x_f$		x_f

- أفراد المحلول عند حالة التوازن شوارد: $H_3O^+, CH_3 - NH_3^+, OH^-$ جزيئات: $CH_3 - NH_2$

- حساب تراكيزها:

$$PH = 11,4 \Rightarrow [H_3O^+]_f = 3,98 \times 10^{-12} mol.l^{-1}$$

$$[OH^-]_f = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]_f} = 2,51 \times 10^{-2} mol.l^{-1}$$

$$[CH_3 - NH_3^+]_f = 2,51 \times 10^{-2} mol.l^{-1}$$

$$[CH_3 - NH_2]_f = c - [OH^-]_f = 1,25 \times 10^{-2} mol.l^{-1}$$

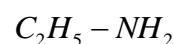
$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[OH^-]_f}{c_i} = 16,73\% \quad \text{حساب } \tau_f$$

الاستنتاج: $\tau_f < 1$ يتفكك في الماء وفق تفاعل محدود (غير تام) أي أن هذا الأساس ضعيف

- حساب الـ PK_{a_1} : $pK_a = 10,7$

3- المقارنة بين قوتي الأساسين

لدينا $PK_{a_1} > PK_{a_2}$ هذا يعني أن $CH_3 - NH_3^+$ أضعف من $C_2H_5 - NH_3^+$ وبالتالي يكون: $CH_3 - NH_2$ أقوى من



التمرين الثالث:

- I. نعتبر محلولاً لحمض الإيثانويك تركيزه المولي الحجمي C_0 عند الدرجة 25^0
- 1 - أكتب معادلة انحلال هذا الحمض في الماء مبينا الثائيتين ($acide / base$) المشاركتين في التفاعل
 - 2 - أنشئ جدول تقدم التفاعل
 - 3 - عبر عن $[H_3O^+]_f$ و $[CH_3 - COO^-]_f$ بدلالة C_0 والنسبة النهائية للتقدم τ_f
 - 4- بين أن ثابت الحموضة للثنائية ($CH_3 - COOH // CH_3 - COO^-$) يعطى بالعلاقة: $K_a = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f} c_0$
- II. تأثير C_0 على τ_f من أجل قيم مختلفة لـ C_0 نعين عن طريق قياس الناقلية قيمة τ_f فنحصل على النتائج الآتية

$c_0 (mol / \ell)$	1×10^{-2}	5×10^{-3}	1×10^{-3}	5×10^{-4}
τ_f	4×10^{-2}	$5,6 \times 10^{-2}$	$12,5 \times 10^{-2}$	16×10^{-2}
$A = \frac{1}{c_0}$				
$B = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f}$				

- 1- كيف يؤثر تمديد المحلول على تفكك الحمض
- 2- مثل البيان $B = f(A)$
- 3- استنتج قيمة ثابت الحموضة للثنائية- هل يؤثر تمديد المحلول على قيمته؟

حل التمرين الثالث:

- I. 1- معادلة انحلال الحمض في الماء: $CH_3 - COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} = CH_3 - COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$
- الثنائيتين: $(CH_3 - COOH_{(l)} / CH_3 - COO^-_{(aq)})$ و $(H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)})$
- 2- جدول تقدم التفاعل:

المعادلة	$CH_3 - COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} = CH_3 - COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
الحالات	التقدم	كميات المادة mol		
ح ابتدائية	$x = 0$	$c.v$	م.م.ع	
ح انتقالية	x	$c.v - x$		x x
ح توازن	x_f	$c.v - x_f$		x_f x_f

- 3 - بناء على جدول تقدم التفاعل يكون: $[CH_3 - COO^-]_f = [H_3O^+]_f$ لدينا:

$$[CH_3 - COO^-]_f = [H_3O^+]_f = \tau_f \times c_0 \Leftrightarrow \tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{c_i}$$

4- عبارة K_a : $K_a = \frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f} c_0 \Leftrightarrow K_a = \frac{(c_0 \tau_f)^2}{c_0 - c_0 \tau_f} \Leftrightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]_f^2}{c_0 - [H_3O^+]_f} \Leftrightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]_f [CH_3 - COO^-]_f}{[CH_3 - COOH]_f}$

II. 1- نلاحظ تمديد المحلول أن تمديد المحلول يزيد من قيمة τ_f أي يزداد تفكك الحمض في الماء وهو ما تأكده العلاقة

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]}{c_i}$$

فعند تمديد المحلول 10 مرات مثلاً $C' = \frac{C_0}{10}$ نجد $\tau_f = 10 \frac{[H_3O^+]}{C_0}$ أي يزداد تفكك الحمض 10 مرات

2- البيان $B = f(A)$

البيان $B = f(A)$ خط مستقيم يمر بالمبدأ معاداته $B = a.A$ حيث a ميل البيان $a = 1.59 \times 10^{-5}$

استنتاج K_{a1} لدينا نظرياً $\frac{\tau_f^2}{1 - \tau_f} = K_{a1} \times \frac{1}{c_0}$ بيانياً $B = a \times A$ ينتج $K_{a1} = a \cong 1.6 \times 10^{-5}$

4- تمديد المحلول لا يغير من قيمة K_{a1} وهو يتعلق فقط بدرجة الحرارة

التمرين الرابع:

حمض الميثانويك $HCOOH$ أو حمض النمل من وسائل الدفاع الذاتي للنمل ، يتميز ببعض الخواص المميزة له من أجل معرفة بعض هذه الخواص نقوم بمايلي :

1- نحضر محلول S_1 لحمض الميثانويك تركيزه المولي $C_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ بإذابة كتلة m من الحمض النقي في حجم $V_1 = 100 \text{ ml}$ من الماء المقطر .

أ / أحسب الكتلة m .

ب / أكتب معادلة التفاعل المنمذج لتحول حمض الميثانويك في الماء .

ج / أنشئ جدولاً لتقدم التفاعل الحادث .

2 - إن قياس الناقلية النوعية للمحلول S_1 أعطى القيمة $\sigma_{f1} = 0.05 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$ عند الدرجة 25°C .

أ / أكتب عبارة النسبة النهائية لتقدم التفاعل τ_f بدلالة C_1 و $[H_3O^+]_f$ ، و أحسب قيمته ، ماذا تستنتج ؟

ب / أحسب الثابت pK_a للثنائية $HCOOH / HCOO^-$.

3 - نحضر محلولاً آخر S_2 لحمض الميثانويك تركيزه $C_2 = 10 C_1$ (أكبر ب 10 مرات من تركيز المحلول S_1)

فتكون الناقلية النوعية له $\sigma_{f2} = 0.17 \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$.

أ / كيف تتغير النسبة النهائية لتقدم τ_f ؟

ب / هل يتغير الثابت pK_a ؟ برّر

يعطى عند 25°C : $\lambda(HCOO^-) = 5.46 \text{ ms} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda(H_3O^+) = 35 \text{ ms} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(HCOOH) = 46 \text{ g} / \text{mol}$

حل التمرين الرابع:

1 - أ / حساب الكتلة $m = C \cdot V \cdot M = 10^{-2} \cdot 0,1 \cdot 46 = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ g}$
 ب / معادلة التفاعل $\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{L})} = \text{HCOO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$
 ج / جدول التقدم للتفاعل :

الحالة	مقدار التقدم	$\text{HCOOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{L})} = \text{HCOO}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$
ح أ	0	$n_0 = C_1 V_1 = 10^{-3} \text{ mol}$
ح ب	X	$10^{-3} - X$
ح ج	X_{max}	$10^{-3} - X_{\text{max}}$

$$\tau_f = X_f / X_{\text{max}} \quad / \quad 2$$

من جدول التقدم (نظري) نجد : $X_{\text{max}} = C_1 V_1$

فعليا لدينا : $\tau_f = [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f / C_1$ $X_f = n(\text{H}_3\text{O}^{+})_f = [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f \cdot V_1$ بالتعويض :

من قانون كلوروش للناقلية النوعية للمحاليل :

$$\sigma_f = \lambda(\text{H}_3\text{O}^{+}) [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f + \lambda(\text{HCOO}^{-}) [\text{HCOO}^{-}]_f$$

لدينا : $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = [\text{HCOO}^{-}]_f = \sigma_f / \Sigma \lambda$ $\tau_f = (\sigma_f / \Sigma \lambda \cdot C_1)$

$$\tau_f = 0,05 / (35 + 5,46) \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 = 0,123$$

نستنتج أن تفكك حمض الميثانويك في الماء يكون جزئي غير تام دلالة على أن حمض الميثانويك حمض ضعيف .

ب / نحسب ثابت الموضوعة K_A : $K_A = [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f^2 / (C_1 - [\text{H}_3\text{O}^{+}]_f)$

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}]_f = 0,05 / 40,46 \cdot 10^{-3} = 1,23 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$pK_A = -\log K_A = -\log (1,7 \cdot 10^{-4}) = 3,8 \quad \text{ومنه} \quad K_A = 1,7 \cdot 10^{-4}$$

3 - أ / $C_2 = 10 C_1$ تزداد الناقلية و تنقص النسبة النهائية للتفاعل τ_f باعادة الحساب نجد : $\tau_{f2} = 0,042$ (4,2%)

ب / pK_a مقدرا ثابت لا يتغير الا بتغير درجة الحرارة

التمرين الخامس:

تستعمل مادة الأسبرين في تخفيف ألم الرأس ، وهي مادة تحتوي أساسا على حمض أستيل سالسيليك ، والذي نرسم له بالرمز AH وشوارد أستيل سالسيلات الي نرسم لها بالرمز A^- ، يتفاعل هذا الحمض مع الماء .

نحضر من هذا الحمض محلول S حجمه $V_S = 500 \text{ mL}$ ، وتركيزه المولي $C_S = 5,55 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ،

1 - دراسة التحول الكيميائي بواسطة قياس pH :

عند درجة الحرارة 25°C نقيس pH المحلول (S) عند التوازن فنجد $\text{pH} = 2,9$

أ - أوجد تركيز الشوارد H_3O^{+} عند التوازن .

ب - أحسب النسبة النهائية (τ_f) لتقدم التفاعل ، هل التحول الكيميائي تام ؟

2 - تعيين ثابت التوازن K :

قمنا بقياس الناقلية النوعية للمحلول (S) $\delta = 44 \text{ mS.m}^{-1}$ تعطى : $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^{+}} = 35 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ، $\lambda_{\text{A}^{-}} = 3,6$

$$\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

أ - أعط عبارة الناقلية النوعية δ بدلالة $[\text{H}_3\text{O}^{+}]$ ، $[\text{A}^{-}]$

ب - قدم جدول تقدم التفاعل

ج - أعط عبارة δ بدلالة V_S ، X_f .

د - أحسب قيمة X_f وقارنها مع X_{\max} .

هـ - أحسب قيمة الثابت التوازن K .

حل التمرين الخامس:

1-أ-تركيز شوارد $[H_3O^+]$ عند التوازن: $[H_3O^+]_f = 10^{-PH} = 10^{-2.9} = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

ب- النسبة النهائية $\tau_f = \frac{[H_3O^+]_f}{C_S} = \frac{1.26 \times 10^{-3}}{5.55 \times 10^{-3}} = 0.23 \Leftrightarrow \tau = 23\%$ التحول محدود

2-أ-عبارة الناقلية النوعية: $\delta = [H_3O^+](\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-})$

ب-جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A_{(aq)}^- + H_3O^+$			
الحالة	التقدم X				
ح. الابتدائية	0	n_0	زيادة	0	0
ح. الانتقالية	X	$n_0 - X$	زيادة	X	X
ح. النهائية	X_f	$n_0 - X_f$	زيادة	X_f	X_f

ج- عبارة $\delta = \frac{X_f}{V_S} (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{A^-})$

$X_f = [H_3O^+]_f \cdot V_S = 0.63 \times 10^{-3} \text{ mol}$

د-حساب قيمة X_f $X_{\max} = C_S \cdot V_S = 5.55 \times 10^{-3} \times 500 \times 10^{-3} = 0.28 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$\Rightarrow \frac{0.63 \times 10^{-3}}{2.8 \times 10^{-3}} = 0.225 < 1 \Leftrightarrow \tau = 22.5\%$

هـ- ثابت التوازن $K = \frac{[A^-]_f [H_3O^+]_f}{[AH]_f} = \frac{(X_f)^2}{n_0 - X_f}$

$\Rightarrow K = \frac{(0.63 \times 10^{-3})^2}{2.8 \times 10^{-3} - 0.63 \times 10^{-3}} = 0.18 \times 10^{-3}$

التمرين السادس:

من أجل مقارنة حمضين مشتركين في عنصر الكلور عند تفاعلهم مع الماء الأول كلور الايثانويك و الثاني حمض كلور

الماء. تعطى الكتلة المولية $M(ClCH_2COOH) = 94.5 \text{ g/mol}$

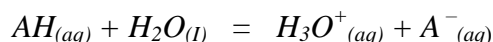
	الصيغة المجملية	الصيغة النصف منشورة
حمض كلور الايثانويك	$ClCH_2COOH$	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH} - \text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array} $
شاردة كلور الايثانوات	$ClCH_2COO^-$	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{O}^- \end{array} $

- ليكن محلول (S_1) موافق لحمض كلور الايثانويك تركيزه (c_1) و المحضر عن طريق إذابة كتلة منه قدرها $m_1 = 0.945 \text{ g}$ في

حجم 1L من الماء المقطر فتكون قيمة : $PH_1=2.5$.

- ليكن محلول (S_2) موافق لحمض كلور الماء تركيزه (c_2) المحضر عن طريق إذابة كمية المادة من غاز كلور الهيدروجين قدرها $n_2=10^{-2} \text{ mol}$ في حجم 1L من الماء المقطر فتكون قيمة : $PH_2=2$.

1. أعط تعريف الحمض حسب برونشتد.
2. أثبت أن تركيز الحمضين متساوي .
3. نمذج تفاعل كل من الحمضين مع الماء وفق المعادلة العامة التالية :



- أ. مثل جدول التقدم لهذا التفاعل.
- ب. عبر عن كمية المادة النهائية لشاردة H_3O^+ بدلالة PH و حجم المحلول (V).
- ت. أعط عبارة نسبة التقدم النهائية (τ_f) .
- ث. أثبت أنه يمكن كتابة علاقة نسبة التقدم النهائية بالشكل التالي : $\tau_f = \frac{10^{-PH}}{C}$
4. احسب قيمة نسبة التقدم النهائية (τ_{f1}) الموافقة لحمض كلور الايثانويك و (τ_{f2}) الموافقة لحمض كلور الماء .
5. ما هي النتيجة المستخلصة من انحلال الحمضين في الماء.

حل التمرين السادس:

- 1 - الحمض حسب برونستد هو كل فرد كيميائي (جزئ أو شاردة) قادر على فقد بروتون H^+ أو أكثر.
- 2 - محلول S_1 لحمض كلور الايثانويك :




$$c_1 = \frac{n_1}{V_1} \text{ و } n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad c_1 = \frac{0,945}{94,5 \times 1,00} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

- محلول S_2 لحمض كلور الماء :

$$c_2 = \frac{1,00 \times 10^{-3}}{0,100} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

نستنتج أن تركيز المحلولين متساوي.

3 - أ- جدول التقدم

المعادلة الكيميائية		$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$			
حالة النظام	التقدم (mol)	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	$x = 0$	C.V		0	0
حالة انتقالية	$x(t)$	$C.V - x(t)$		$x(t)$	$x(t)$
حالة النهائية	x_f	$C.V - x_f$		x_f	x_f

ب- كمية المادة النهائية لشاردة H_3O^+ بدلالة PH و حجم المحلول (V):

$$n(H_3O^+_{(aq)})_f = 10^{-PH} \cdot V \quad [H_3O^+_{(aq)})_f = 10^{-PH} \quad n(H_3O^+_{(aq)})_f = x_f = [H_3O^+_{(aq)})_f \cdot V$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} : \text{ عبارة التقدم النهائية } (\tau_f)$$

$$\tau = \frac{10^{-PH} \cdot V}{C \cdot V} \quad \tau = \frac{10^{-PH}}{C} : \text{ كتابة علاقة نسبة التقدم النهائية}$$

4 - قيمة نسبة التقدم النهائية (τ_{f1}) الموافقة لحمض كلور الايثانويك:

$$\tau_1 = \frac{10^{-pH_1}}{C_1}$$

$$\tau_1 = \frac{10^{-2.5}}{1,00 \times 10^{-2}} = 0,32$$

قيمة نسبة التقدم النهائية (τ_{f2}) الموافقة لحمض كلور الماء :

$$\tau_2 = \frac{10^{-pH_2}}{C_2}$$

$$\tau_2 = \frac{10^{-2,0}}{1,00 \times 10^{-2}} = 1,0$$

5 - بما أن $\tau_2 > \tau_1$ فإن تفاعل حمض كلور الماء تام بينما تفاعل حمض كلور الايثانويك مع الماء محدود . إذن يمكن القول أن حمض كلور الهيدروجين أكثر ذوابانية في الماء من حمض كلور الايثانويك .

التمرين السابع:

في كل التمارين المحاليل مأخوذة عند درجة الحرارة 25°C و $K_e = 10^{-14}$
محلول لحمض الإيثانويك حضر بإذابة كتلة m منه في حجم من الماء المقطر قيمته $V = 300 \text{ cm}^3$ فكانت ناقليته النوعية $C_0 = 9.75 \text{ mS.m}^{-1}$ و تركيزه المولي C_0 .

- 1 - أعط مفهوم الحمض حسب برونستد
- 2 - أكتب معادلة تفاعل حمض الإيثانويك مع الماء ، ثم عين الثنائيتين (Acide / Base) الداخلتين في التفاعل .
- 3 - أنجز جدولاً لتقدم التفاعل .
- 4 - أعط عبارة الناقلية النوعية σ بدلالة $\lambda_{H_3O^+}$ ، $\lambda_{CH_3COO^-}$ و $[H_3O^+(aq)]_f$ و $[HO^-(aq)]_f$ نهمل أمام

$$[H_3O^+(aq)]_f$$

- 5 - أحسب قيمة $[H_3O^+]_f$ ، ثم استنتج قيمة pH المحلول .
- 6 - علما أن pK_a الثنائية (Acide / Base) الموافقة لهذا الحمض هي 4.8 .
- أ- أكتب العلاقة التي تربط بين pH و pK_a هذا المحلول .
- ب- أحسب قيمة التركيز المولي الابتدائي C_0 .
- ج- استنتج قيمة الكتلة المذابة m .

$$\lambda_{CH_3COO^-} = 4 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} \quad \text{و} \quad \lambda_{H_3O^+} = 35.0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} \quad \text{نعطي :}$$

$$M_O = 16 \text{ g/mol} \quad , \quad M_C = 12 \text{ g/mol} \quad , \quad M_H = 1 \text{ g/mol}$$

حل التمرين السابع:

- لدينا : $V = 300 \text{ cm}^3$ ، $\sigma = 9.75 \text{ mS.m}^{-1}$.
- 1 - تعريف : الحمض هو كل فرد كيميائي جزيئيا كان أو شارديا قابل للتخلي عن بروتون H^+ أو أكثر خلال تفاعل كيميائي .
 - 2 - معادلة تفاعل الحمض CH_3COOH مع الماء : $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$.
الثنائيتين (Acide / Base) هما (CH_3COOH/CH_3COO^-) و (H_3O^+/H_2O) .

3 - جدول تقدم التفاعل :

المعادلة الكيميائية		$H_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
حالة النظام	التقدم (mol)	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	$x = 0$	n_0		0	0
حالة انتقالية	$x(t)$	$n_0 - x(t)$		$x(t)$	$x(t)$
حالة النهائية	x_f	$n_0 - x_f$		x_f	x_f

4 - إعطاء عبارة الناقلية النوعية: $\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{CH_3COO^-}) \cdot [H_3O^+]_f$

5 - حساب قيمة $[H_3O^+]_f$: $[H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{CH_3COO^-} + \lambda_{H_3O^+}}$

$$[H_3O^+]_f = 0,25 \text{ mol/m}^3 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

6 - حساب قيمة pH المحلول: $pH = -\log[H_3O^+]_f = -\log(2,5 \cdot 10^{-4}) = 3,6$

أ - كتابة العلاقة التي تربط بين pK_a و pH هذا المحلول .

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} \quad \text{و منه} \quad pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

ب - حساب قيمة C_0 :

$$\frac{[H_3O^+]_f}{C_0 - [H_3O^+]_f} = 10^{pH - pK_a} \Rightarrow C_0 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ت - استنتاج قيمة الكتلة m : $m = C_0 \cdot M \cdot V$ $m = 0,076 \text{ g}$

التمرين الثامن:

البطاقة المثبتة على قارورة من الخل التجاري عديم اللون، مكتوب عليها الإشارة: $6,5^\circ$.

تعريف: 1° تعادل 1 g من حمض الإيثانويك النقي في 100 g من الخل.

1 - احسب التركيز المولي C_0 لمحلول حمض الإيثانويك في الخل التجاري. تعطى الكتلة الحجمية للخل التجاري

$$\rho = 1,02 \times 10^3 \text{ g} \cdot L^{-1}$$

2 - صف بوضوح البروتوكول التجريبي الذي يسمح لنا بالحصول على محلول S حجمه $V = 200 \text{ mL}$ من الخل الممدد 50 مرة.

ما هو التركيز المولي لهذا المحلول ؟

3 - حيث أن pH المحلول S يساوي 3,2

a. اكتب المعادلة المنمذجة لتفاعل حمض الإيثانويك مع الماء، وأنشئ جدولاً لتقدمه.

b. احسب التركيز المولي $[H_3O^+]_f$ لشوارد الأوكسونيوم والتركيز المولي $[CH_3COO^-]_f$ لشوارد الإيثانوات وكذا

التركيز المولي للحمض $[CH_3COOH]_f$ في المحلول S .

c. أوجد نسبة التقدم النهائي τ_f للتفاعل الكيميائي. ماذا تستنتج فيما يخص قوة الحمض؟

d. احسب ثابت الحموضة K_a للثنائية CH_3COOH/CH_3COO^- واستنتج pK_a

e. ما اللون الذي يأخذه كل من أزرق البروموتيمول وأحمر الميثيل عند وضعهما في المحلول S ؟

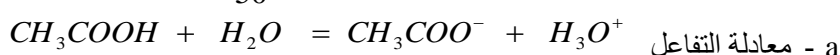
حل التمرين الثامن:

$$1 - \text{التركيز المولي } C_0: C_0 = \frac{n}{v} = \frac{m}{M \times v}$$

$$C_0 = \frac{6.5}{60 \times 0.098} = 1.105 \text{ mol/l} \quad \text{ومنه} \quad \rho = \frac{m}{v}, v = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1.02 \times 10^3} = 98 \times 10^{-3} \text{ l} \quad (100 \text{ g})$$

2 - نأخذ ببشر سعة 200ml نضع فيه 4ml من الخل بواسطة ماصة ، نظيف الماء المقطر حتى العيار 200ml وهكذا نكون حضرنا محلول مخفف 50 مرة حجمه 200ml

$$\text{تركيز المحلول المخفف} \quad C = \frac{C_0}{50} = 2.21 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$



جدول التقدم

	$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$			
ح إ	4.42×10^{-3}	-	0	0
ح و	$4.42 \times 10^{-3} - x$	-	x	x
ح ن	$4.42 \times 10^{-3} - x_f$	-	x_f	x_f

b - حساب التراكيز

$$[H_3O^+]_f = 10^{-PH} = 6.31 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[CH_3COO^-]_f = [H_3O^+]_f = 6.31 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[CH_3COOH]_f = [CH_3COOH]_0 - [CH_3COO^-] = 2.21 \times 10^{-2} - 6.31 \times 10^{-4} = 2.14 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$c - \text{نسبة التقدم النهائي} \quad \tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[H_3O^+]_f}{C} = \frac{6.31 \times 10^{-4}}{2.21 \times 10^{-2}} = 2.85 \%$$

بما أن $\tau < 1$ تفاعل الحمض مع الماء غير تام وبالتالي الحمض ضعيف

$$d - \text{حساب ثابت الحموضة} \quad k_a = \frac{[H_3O^+]_f \times [CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{(6.31 \times 10^{-4})^2}{2.14 \times 10^{-2}} = 1.86 \times 10^{-5}$$

$$Pk_a = -\log k_a = 4.73$$

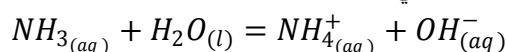
e - لون كل كاشف في المحلول

أزرق البروموتيمول	أصفر
أحمر المثيل	أحمر

التمرين التاسع:

I- نحضر محلولاً مائياً (S_1) لغاز النشادر NH_3 تركيزه المولي $C_1 = 10^{-2} \text{ mol/l}$ ، نقيس عند التوازن في الدرجة 25°C ناقلية النوعية فنجدها $\sigma = 0.011 \text{ S.m}^{-1}$.

معادلة التفاعل للنموذج للتحويل الكيميائي الحادث هي:



1 - بين أن هذا التحويل الكيميائي هو تحول حمض-أساس.

2 - أنشئ جدول تقدم التفاعل.

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

4 - أوجد النسبة النهائية τ_{f1} لتقدم التفاعل . ماذا تستنتج؟

5 - أحسب كسر التفاعل عند التوازن Q_{req} . يسمى هذا المقدار أيضاً ثابت التوازن الكيميائي ، علل هذه التسمية.

II- نعتبر محلولاً مائياً (S_2) لأساس اسمه ميثيل أمين CH_3NH_2 تركيزه المولي $C_2 = 10^{-2} mol/l$ ، نقيس عند التوازن في الدرجة $25^\circ C$ الـ pH له فنجد $pH = 11.2$.

1 - أوجد النسبة النهائية τ_{f2} لتقدم التفاعل الحادث بين ميثيل أمين و الماء.

2 - استنتج مما سبق أي من الأساسين NH_3 و CH_3NH_2 أقوى.

3 - ليكن K_{a1} ثابت الحموضة للثنائية (NH_4^+/NH_3) و K_{a2} ثابت الحموضة للثنائية $(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2)$ قارن بين K_{a1} و K_{a2} مع التعليل.

تعطى : الناقلية النوعية المولية الشاردية: $\lambda_{NH_4^+} = 7.35 ms.m^2.mol^{-1}$ ، $\lambda_{OH^-} = 19.9 ms.m^2.mol^{-1}$

الجداء الشاردي للماء في الدرجة $25^\circ C$: $K_e = 10^{-14}$

حل التمرين التاسع:

1-I في التحول الكيميائي حمض- أساس تشارك ثنائيتين (أساس/ حمض)
 (NH_4^+/NH_3) , (H_2O/OH^-)

2-I

الحالة	التقدم X	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$			
الإبتدائية	0mol	$C_1.V$ (mol)	$\left. \begin{array}{c} \downarrow \\ \text{الماء} \end{array} \right\}$	0mol	0mol
الانتقالية	x	$C_1.V-x$		x	x
التوازن	X_{eq}	$C_1.V-X_{eq}$		X_{eq}	X_{eq}

3-I

$$[NH_4^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = \frac{\sigma}{(\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+})} = \frac{0.011}{(19.9 + 7.35) \times 10^{-3}} = 4 \times 10^{-4} mol/m^3$$

$$[NH_4^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = 4 \times 10^{-4} mol/l$$

$$[NH_3]_{eq} = C_1 - [OH^-] = 10^{-2} - 4 \times 10^{-4} = 9.9 \times 10^{-3} mol/l$$

4-I

$$\tau_{f1} = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]_{eq}}{C_1} = \frac{4 \times 10^{-4}}{10^{-2}} = 4 \times 10^{-2}$$

$$\tau_{f1} = 4\%$$

نستنتج أن هذا التحول الكيميائي (انحلال النشادر في الماء) غير تام أي أن هذا الأساس ضعيف.

5-I

$$Q_{r_{eq}} = \frac{[NH_4^+]_{eq} \times [OH^-]_{eq}}{[NH_3]_{eq}} = \frac{(4 \times 10^{-4})^2}{9.9 \times 10^{-3}} = 1.61 \times 10^{-5}$$

1-II يسمى هذا المقدار ثابت التوازن الكيميائي لأنه لا يتعلق بالحالة الابتدائية بمقدار ثابت يتعلق فقط بدرجة الحرارة.

$$[OH^-]_{eq} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{eq}} = \frac{10^{-14}}{10^{-11.2}} = 1.58 \times 10^{-3} mol/l$$

$$\tau_{f2} = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{[OH^-]_{eq}}{C_1} = \frac{1.58 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 1.58 \times 10^{-1}$$

$$\tau_{f2} = 15.8\%$$

ومنه $\tau_{f1} < \tau_{f2}$ أي أن الميثيل أمين أقوى من النشادر.

2-II بما أن تركيزي المحلولين متساويين فإنه يمكن الاعتماد على نسبة التقدم النهائي للتفاعل للمقارنة بين قوتي الأساسين

$$K_{a2} < K_{a1}$$

3-II نعلم انه يكون الأساس أقوى كلما كان الـ K_a للثنائية التي ينتمي إليها أصغر ومنه

التمرين العاشر:

- لدينا محلول (S_1) لغاز النشادر تركيزه المولي $c_1 = 0,10 \text{ mol/L}$ وقيمة الـ $\text{pH} = 11$
- 1 - بين أن غاز النشادر (NH_3) أساس ضعيف .
 - 2 - أكتب معادلة انحلال غاز النشادر في الماء .
 - 3 - ما هو حجم المحلول (S_1) اللازم لتحضير حجما $V_2 = 500 \text{ mL}$ من محلول (S_2) لغاز النشادر تركيزه المولي $c_2 = 0,004 \text{ mol/L}$ ؟
 - 4 - إذا كان pH المحلول (S_2) يساوي 10 عين النسبة النهائية لتقدم التفاعل في هذا المحلول .
 - 5 - كيف تؤثر عملية التمديد على انحلال غاز النشادر في الماء؟
 - 6 - ما هو حجم محلول (HCl) الذي تركيزه المولي $c_a = 0,20 \text{ mol/L}$ واللازم إضافته لحجم $V_b = 20 \text{ mL}$ من المحلول (S_1) لبلوغ نقطة التكافؤ .

حل التمرين العاشر:

- 1- نبين أن غاز النشادر أساس ضعيف
نقارن بين تركيز الأساس c_b وتركيز محلوله المائي بشوارد الهيدروكسيل $[\text{OH}^-]$ حيث :
إذا كان $c_b = [\text{OH}^-]$ كان الأساس قوي
إذا كان $c_b > [\text{OH}^-]$ كان الأساس ضعيف
لدينا حسب المعطيات:
 - ملاحظة: يمكن حساب النسبة النهائية للتقدم وتبين أنها أقل من 1.
 - 2- كتابة معادلة انحلال غاز النشادر في الماء
 $\text{NH}_{3(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{NH}_{4(aq)}^+ + \text{HO}^-_{(aq)}$
 - 3- حجم المحلول (S_1) اللازم لتحضير حجما $V_2 = 500 \text{ mL}$ من محلول (S_2) لغاز النشادر تركيزه المولي $c_2 = 0,004 \text{ mol/L}$
- $$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,004 \times 0,5}{0,1} = 0,02 \text{ L}$$
- 4- النسبة النهائية لتقدم التفاعل في هذا المحلول .
 $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{n_f(\text{OH}^-)}{n_0} = \frac{[\text{HO}^-] \cdot V_2}{c_2 V_2} = \frac{[\text{HO}^-]}{c_2} = \frac{10^{-4}}{0,004} = 2,5\%$
 - 5- كيفية تأثير عملية التمديد على انحلال غاز النشادر في الماء
كلما خفف المحلول انخفضت قيمة الـ pH أي ازداد تركيز شوارد الهيدرونيوم ونقص تركيز شوارد الهيدروكسيل لذا يتطور التفاعل نحو الجهة التي ترفع من تركيز شوارد الهيدروكسيل وهي جهة انحلال غاز النشادر في الماء أي كلما خففنا المحلول ازداد انحلاله في الماء .
يمكن المقارنة بين نسبة التقدم النهائي لكل محلول حيث المحلول الأكثر انحلالا هو المحلول الذي نسبة التقدم النهائي لديه أكبر .
 - 6- حجم محلول (HCl) الذي تركيزه المولي $c_a = 0,20 \text{ mol/L}$ واللازم إضافته لحجم $V_b = 20 \text{ mL}$ من المحلول (S_1) لبلوغ نقطة التكافؤ .

عند نقطة التكافؤ يتحقق: $c_a \cdot V_a = c_b \cdot V_b$

$$V_a = \frac{c_b \cdot V_b}{c_a} = \frac{0,1 \times 20}{0,2} = 10 \text{ mL} \quad \text{و منه :}$$

التمرين الحادي عشر:

نحل كتلة (m) من حمض الميثانويك في الماء المقطر ثم نكمل الحجم إلى 1 L فنحصل على محلول ذي

$$\text{pH} = 2,6 \quad \text{عند} \quad \theta = 25^\circ\text{C}$$

- 1 - أكتب معادلة انحلال حمض الميثانويك في الماء وحدد الثنائيتان (حمض/أساس) الداخلتان في التفاعل
- 2 - أكتب عبارة ثابت الحموضة للثنائية (حمض / أساس) الموافقة واحسب قيمته إذا علمت أن $\text{pKa} = 3,8$
- 3 - أحسب التركيز المولي الابتدائي لحمض الميثانويك المستعمل ثم احسب تركيزه الكتلي .
- 4 - إذا علمت أن $\text{pKa} = 4,8$ للثنائية (شاردة الإيتانوات / حمض الإيتانويك) قارن بين قوتي الحمضين حمض الميثانويك و حمض الإيتانويك

حل التمرين الحادي عشر:

1 - معادلة انحلال حمض الميثانويك في الماء $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

تحديد الثنائيتان (حمض/أساس) الداخلتان في التفاعل

الثنائيتان (أساس/حمض) هما: $(\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-)$ و $(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O})$

2 - عبارة ثابت الحموضة للثنائية (حمض / أساس) الموافقة

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{eq}}}$$

حساب قيمة K_a : $K_a = 10^{-\text{pKa}} = 10^{-3,8} = 1,58 \times 10^{-4}$

3 - حساب التركيز الكتلي لحمض الميثانويك المستعمل: $c_m = c \cdot M$ حيث c_m التركيز الكتلي و c التركيز المولي .

لدينا من قانون انحفاظ المادة : $c = [\text{HCOOH}]_{\text{eq}} + [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}$

و من التعديل الكهربائي للمحلول $[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ نهمل تركيز شوارد HO^- في المحلول .

من عبارة ثابت الحموضة نجد

$$[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_a} = \frac{(2,5 \times 10^{-3})^2}{1,58 \times 10^{-4}} = 3,96 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

و منه : $c = [\text{HCOOH}]_{\text{eq}} + [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

التركيز الكتلي لحمض الميثانويك : $c_m = c \cdot M = 4,2 \times 10^{-2} \times 46 \approx 1,9 \text{ g/L}$

4 - المقارنة بين قوة الحمضين كلما كان pKa للثنائية (حمض/أساس) أصغر كلما كان الحمض الموافق لهذه الثنائية أكثر تفككا أي أقوى .

نلاحظ أن : $\text{pKa} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) > \text{pKa} (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-)$

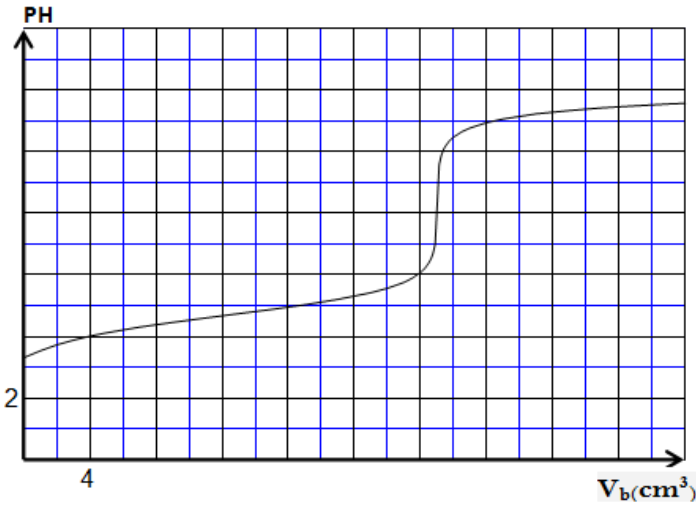
إذاً حمض الميثانويك أقوى من حمض الإيتانويك .

ملاحظة : الأساس المرافق لحمض الميثانويك أضعف من الأساس المرافق لحمض الإيتانويك.

التمرين الثاني عشر:

نعاير حجما قدره $v = 40 \text{ cm}^3$ من محلول لحمض الايتانويك بمحلول البوتاس (KOH) تركيزه $C_b = 2.10^{-2} \text{ mol/L}$ معايرة pH مترية تمكننا من رسم المنحنى البياني المبين بالشكل (01).

- 1 - عين إحداثي نقطة التكافؤ.
- 2 - استنتج تركيز حمض الإيتانويك و بين أنه حمض ضعيف .
- 3 - عين pK_a للثنائية $(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)$.
- 4 - أكتب معادلة تفاعل المعايرة .
- 5 - أحسب ثابت التوازن k لهذا التفاعل يعطى: $[\text{H}_3\text{O}^+]. [\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$.
- 6 - لنعتبر الجملة الكيميائية عند سكب $V_b = 16 \text{ ml}$ من KOH حيث $\text{pH} = 5$.
- أحسب عندئذ نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة، ماذا يمكنك أن تقول عن هذا التفاعل .
- 7- في غياب جهاز ال pH متر ما هو الكاشف المناسب لهذا النوع من المعايرة . علل .



الكاشف الملون	البروموثيمول الأزرق	الفينول فتالين	الاهليانيتين	أحمر المثيل
مجال التغير اللوني	7.6 - 6.2	10 - 8.2	4.4-3.1	6.2- 4.2

حل التمرين الثاني عشر:

- 1 - إحداثي نقطة التكافؤ $(V_{bE} = 25 \text{ cm}^3, \text{pH}_E = 8,3)$
- 2 - استنتاج تركيز حمض الإيتانويك و بيان أنه حمض ضعيف : من علاقة التكافؤ :

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE} \quad C_a = \frac{2.10^{-2} \cdot 25.10^{-3}}{40.10^{-3}} = 1,25.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$
- بمأن $\text{pH}_E \neq 7$ فإن الحمض المعاير ضعيف .
- بمأن تركيز شوارد الهيدرونيوم في الحمض :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 10^{-\text{pH}_0} = 10^{-3,4} = 5,0.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \neq C_a$$
- 3 - تعيين قيمة الـ Pka : لدينا من أجل $V_{b1/2} = V_{bE}/2$ يكون $\text{pH}_{1/2} = Pka$ من المنحنى : $V_{b1/2} = 12,5 \text{ cm}^3$ و منه $Pka(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.
- 4 - معادلة التفاعل : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- 5 - حساب ثابت التوازن K :

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

$$K = \frac{10^{-Pka}}{10^{-14}} = 1,58.10^9$$

- 6 - حساب نسبة التقدم النهائي لتفاعل المعايرة عند $V_b = 16 \text{ ml}$ من KOH حيث $\text{pH} = 5$:
 إن حجم محلول البوتاس المضاف أقل من الحجم V_{bE} وبالتالي فإن (HO^-) هو المتفاعل المحد.

المعادلة		$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$			
التطور	0	$C_a V_a = 5.10^{-4}$	$C_b V_b = 3.2.10^{-4}$	0	زيادة
الحالة الابتدائية	0				
الحالة الانتقالية	x	$5.10^{-4} - x$	$3.2.10^{-4} - x$	x	زيادة
الحالة النهائية	$x_{\max} = 3.2.10^{-4}$	$1.8.10^{-4}$	0	$3.2.10^{-4}$	زيادة

لدينا : $x_f = x_{\max} = 3.2.10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ومنه $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = 1$ نستنتج أن تفاعل المعايرة تام .

7 - في غياب جهاز ال pH متر ، الكاشف المناسب لهذا النوع من المعايرة هو الفينول فتالين .
التعليل : لأن مجال تغيره اللوني يحتوي PH_E .

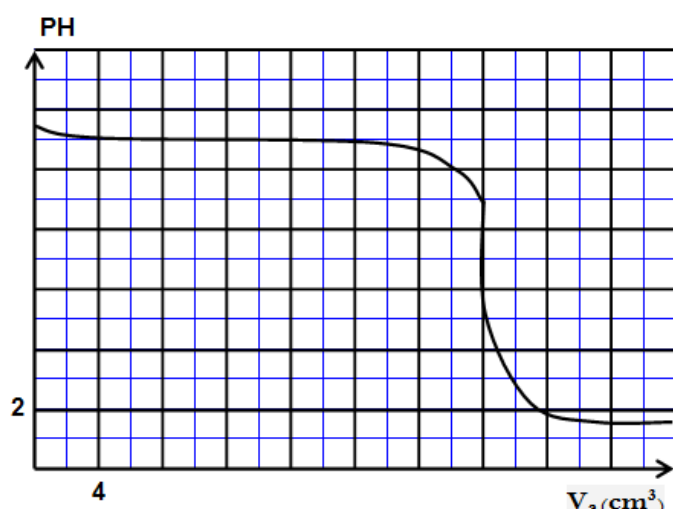
التمرين الثالث عشر:

الايثيل أمين ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$) أساس ضعيف . نذيب كمية منه في الماء المقطر ، فنحصل على محلول مائي (S).

1 - عرف الأساس الضعيف

2 - أكتب معادلة تفاعل الأمين مع الماء.

II. نضع في بيشر حجما $V_s = 40 \text{ cm}^3$ من المحلول المائي (S) و نضيف إليه بالتدريج محلولاً من حمض كلور الماء تركيزه $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. البيان المعطى في الشكل (01) يمثل تغيرات PH المحلول في البيشر بدلالة حجم حمض كلور الماء المضاف



1 - أكتب معادلة التفاعل الحادث.

2 - بالاعتماد على البيان :

أ - استنتج إحداثيي نقطة التكافؤ.

ب - استنتج قيمة ال Pka للثنائية (أساس/حمض) المعتبرة .

ت - أحسب التراكيز المولية لمختلف الأفراد الكيميائية المتواجدة

في المحلول المائي (S) الابتدائي .

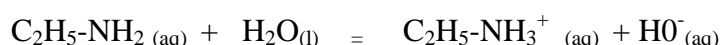
ث - تؤخذ المحاليل في الدرجة 25°C أين $\text{Ke} = 10^{-14}$

حل التمرين الثالث عشر:

1 - تعريف الأساس الضعيف: هو كل فرد كيميائي قادر على تثبيت بروتون هيدروجين أو أكثر و لا ينحل كلياً في الماء أي:

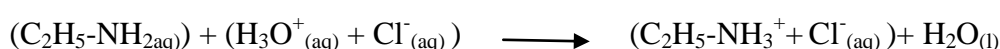
$$[\text{HO}^-]_f < C_b$$

2 - كتابة معادلة تفاعل الأمين مع الماء:



II. المعايرة.

1. كتابة معادلة التفاعل الحادث.



3 - بالاعتماد على البيان :

استنتج إحداثيي نقطة التكافؤ. ($V_{bE} = 28 \text{ cm}^3$, $\text{PH}_E = 6,5$)

ج -

- ح - استنتاج قيمة الـ Pka للثنائية (C₂H₅-NH₃⁺/C₂H₅-NH₂) (المعتبرة .
 لدينا من أجل $V_{a\ 1/2} = V_{bE}/2$ يكون $PH_{1/2} = Pka$
 من المنحنى : $V_{a\ 1/2} = 14\ cm^3$ و منه $Pka(C_2H_5-NH_3^+/C_2H_5-NH_2) = 11$
 جـ حساب التراكيز المولية لمختلف الأفراد الكيميائية المتواجدة في المحلول المائي (S) الابتدائي :
 الأفراد الكيميائية الموجودة : H₂O ، C₂H₅-NH₂، C₂H₅-NH₃⁺ ، H₃O⁺ ، H₂O
 - الماء : بوفرة
 - من أجل الحجم $V_a = 0$ لدينا : $PH = 11.5$ و منه $[H_3O^+] = 10^{-PH} = 3,6.10^{-12}\ mol.l^{-1}$
 - لدينا : $Ke = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$ و منه $[HO^-] = 2,77.10^{-3}\ mol.l^{-1}$
 - من علاقة التكافؤ : $C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_a$ Eq ينتج : $C_b = \frac{28.10^{-3}.10^{-1}}{40.10^{-3}} = 7.10^{-2}\ mol.L^{-1}$
 - حسب قانون انحفاظ الشحنات : $[H_3O^+] + [C_2H_5-NH_3^+] = [HO^-]$
 و بمأن $[H_3O^+]$ مهمل أمام $[HO^-]$ يكون : $[C_2H_5-NH_3^+] = [HO^-] = 2,77.10^{-3}\ mol.l^{-1}$
 - حسب قانون انحفاظ الكتلة : $C_b = [C_2H_5-NH] + [C_2H_5-NH_3^+]$
 و منه : $[C_2H_5-NH] = C_b - [C_2H_5-NH_3^+] = 6,72.10^{-2}\ mol.l^{-1}$
 $^2. mol^{-1}$; $\lambda(OH^-) = 19.2\ mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $Ke = 10^{-14}$ (25°C)

التمرين الرابع عشر:

- الأمونياك (النشادر) NH₃ غاز يعطي عند انحلاله في الماء محلولاً أساسياً .
1. ما هو الأساس حسب برونشند ؟
 2. أكتب معادلة انحلال هذا الغاز في الماء مبيناً الثنائيتين : أساس / حمض الداخلتين في التفاعل .
 3. الناقلية النوعية لمحلول غاز نشادر تركيزه المولي $C_b = 10^{-2}\ mol.l^{-1}$ تساوي $\sigma f = 10.9\ mS \cdot m^{-1}$ عند الدرجة 25°C
 3- 1 : أكتب عبارة الناقلية النوعية لمحلول الأمونياك بدلالة التراكيز المولية للأفراد الكيميائية المتواجدة عند حالة التوازن و الناقلات النوعية المولية للشوارد .
 - 3- 2 : أحسب التركيز المولي النهائي للأفراد الكيميائية المتواجدة في محلول الأمونياك . (نهمل التفكك الشارد للماء)
 - 3- 3 : اكتب عبارة ثابت التوازن K لتفاعل تفكك غاز النشادر في الماء .
 - 3- 4 : أوجد العلاقة بين ثابت التوازن K السابق و ثابت الحموضة Ka للثنائية NH₄⁺(aq) / NH₃(g) ، أحسب ثابت الحموضة ، واستنتج قيمة الـ pKa .
 - 4- نحقق معايرة pH مترية بواسطة جهاز pH mètre لحجم قدره V_b = 20mL من محلول الأمونياك السابق بواسطة محلول حمض كلور الماء (H₃O⁺ + Cl⁻) تركيزه المولي $Ca = 2 \cdot 10^{-2}\ mol / L$.
 - 4- 1 : أكتب المعادلة الكيميائية المنمذجة للتفاعل الحادث .
 - 4- 2 : ما هو الحجم اللازم إضافته من محلول حمض كلور الماء حتى يحدث التكافؤ ؟
 - 4- 3 : بيّن أنه عند إضافة 5mL من محلول حمض كلور الماء لمحلول الأمونياك نجد pH المحلول يساوي 9.2 .
- يعطى : $\lambda(NH_4^+) = 7.4\ mS \cdot m$

حل التمرين الرابع عشر:

1 - الأساس هو كل فرد كيميائي قادر على التقاط بروتون H^+ أو أكثر .



الثنائيتين أساس/ حمض : NH_4^+ / NH_3 ; H_2O / OH^-

-3

3 - 1 : الناقلية النوعية للمحلول عند حالة التوازن : $\sigma_f = \lambda_{(NH_4^+)} \cdot [NH_4^+]_f + \lambda_{(OH^-)} \cdot [OH^-]_f$:
3 - 2 : بإهمال التفكك الشاردي للماء :

$$[NH_4^+]_E = [OH^-]_E = \sigma_f / (\Sigma \lambda) = 10.9 / (19.2 + 7.4)$$

$$[NH_4^+]_E = [OH^-]_E = 0.41 \text{ mol/m}^3 = 0.41 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[NH_3]_E = C - [NH_4^+]_E$$

$$[NH_3]_E = (10^{-2}) - (0.41 \cdot 10^{-3}) = 9.59 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

3 - 3 : عبارة ثابت التوازن K لتفاعل تفكك غاز النشادر في الماء : $K = [NH_4^+]_E \cdot [OH^-]_E / [NH_3]_E$

4 : ثابت الحموضة K_a للثنائية : NH_4^+ / NH_3 يعطي بالعلاقة :

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

من الجدء الشاردي للماء : $(25^\circ C) : K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

$$[H_3O^+] = K_e / [OH^-]$$

$$K_a = K_e / K$$

$$K_a = 10^{-14} (9.59 \cdot 10^{-3} / (4.1 \cdot 10^{-4})^2) \quad K_a = 5.7 \cdot 10^{-10}$$

$$pK_a = -\log K_a = -\log (5.7 \cdot 10^{-10}) \quad pK_a = 9.2$$

-4



4 - 2 : عند التكافؤ : $V_{aE} = C_b \cdot V_b / C_a = 10 \text{ cm}^3$ $n(H_3O^+) = n(NH_3)$ $C_a \cdot V_{aE} = C_b \cdot V_b$

4 - 3 : عند اضافة حجم : $V_{1/2E} = 1/2 V_E = 5 \text{ cm}^3$ نحصل على نقطة نصف التكافؤ و عندها : $pK_a = pH_{1/2E} = 9.2$

التمرين الخامس عشر:

يعتبر حمض الأسكوربيك أو الفيتامين C مضاد للعدوى ويوجد في عدد من المواد الغذائية وبالأخص عصير الليمون ولكنه حساس

لأنه يتأكسد بأكسجين الهواء تحت تأثير الضوء . نريد تفسير الكتابة : « vitamine C 500 » .

1- للتبسيط سنرمز لحمض الأسكوربيك $C_6H_8O_6$ بالرمز HA في كامل التمرين .

أ - أكتب معادلة تفاعل حمض الأسكوربيك (HA) مع الماء .

ب- عبر عن ثابت الحموضة للثنائية HA/A^- بدلالة X_f ، C تركيز المحلول و V حجمه .

ج- علما أن $K_A = 8.9 \cdot 10^{-5}$ اعط مخطط الصفة الغالبة بدلالة الـ PH بدون حساب ومن خلال سلم PH ماهي الصفة الغالبة في

المحلول من أجل $PH=3$.

د- أحسب النسبة $\frac{[A^-]}{[HA]}$ بالنسبة لمحلول حمض الأسكوربيك ذو الـ $PH = 3$ ماذا تستنتج .

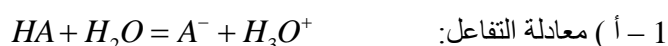
2 - نفرض أن التفاعل سريعا جدا بين المحلول الحمضي (HA) و محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+ + OH^-)$

أ- اكتب معادلة التفاعل .

- ب - أكتب عبارة ثابت التوازن k ثم أكتبه بدلالة ثابت الحموضة K_A للثنائية HA/A^-
- ج - إذا علمت أن pK_A للثنائية يساوي 4 احسب ثابت التوازن K . ماذا تستنتج .
- 3 - نحطم قرص فيتامين c و نحل مسحوقه في الماء المقطر و نضع الجملة في حوجة 100,0 mL و نكمل بالماء المقطر فنحصل على محلول S . نأخذ حجم قدره $V_A = 10,0 \text{ mL}$ من المحلول S و نعايرها بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم تركيزه $C_B = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ فلزم حجم مضاف عند نقطة التكافؤ $V_{bE} = 14,4 \text{ mL}$.
- أ - ارسم مخطط توضح فيه التركيب التجريبي مدعما بالبيانات .
- ب - ما هو الكاشف الملون المناسب من بين الثلاث المقترحة .
- ج - أحسب تركيز حمض الأسكوربيك $C_6H_8O_6$ أي (HA) .
- د - أحسب كمية حمض الأسكوربيك في 10,0 mL من المحلول المعايير ثم استنتج الكمية من حمض الأسكوربيك في الحوجة .
- هـ - استنتج الكتلة m بالـ mg لحمض الأسكوربيك في القرص . فسر عبارة المصنع «vitamine C 500» يعطى : $C = 12, H = 1, O = 16$

الكاشف	مجال التغير PH
أحمر الميثيل	4,2 - 6,2
أزرق البرومثيمول	3,0 - 4,6
أحمر الكريزول	7,2 - 8,8

حل التمرين الخامس عشر:



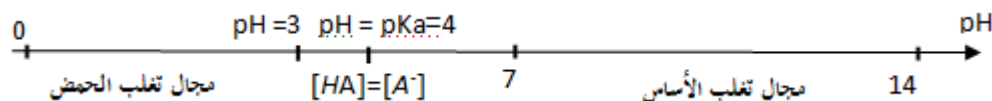
ب) عبارة ثابت الحموضة: أولاً ننشئ جدول التقدم :

المعادلة		$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$			
حالة الجملة	التقدم	كمية المادة بـ mol			
ح. الابتدائية	0	$n_0(HA)$	زيادة	0	0
ح. الانتقالية	x	$n_0(HA)-x$	زيادة	x	x
ح. النهائية	x_f	$n_0(HA)-x_f$	زيادة	x_f	x_f

لدينا $K_a = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[HA]_{eq}}$ من جدول التقدم : $[A^-] = [H_3O^+] = \frac{x_f}{V}$

بالتعويض نجد : $[HA] = C - \frac{x_f}{V}$ $K_a = \frac{(\frac{x_f}{V})^2}{C - \frac{x_f}{V}} \Rightarrow K_a = \frac{x_f^2}{V(CV - x_f)}$

ج) مخطط الصفة الغالبة على سلم الـ pH :



الصفة الغالبة هي الصفة الحمضية.

د) حساب النسبة: لدينا $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$

$\Rightarrow pH - pK_a = \log \frac{[A^-]}{[HA]} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{pH - pK_a} \Rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = 0.1$

نستنتج أن النسبة هي أقل من الواحد و منه فإن الصفة الغالبة هي الصفة الحمضية.

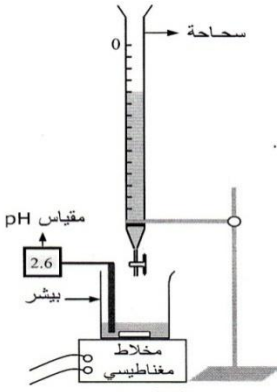


ب (عبارة ثابت التوازن:
$$K = \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}} \times [OH^-]_{\text{eq}}}$$

نضرب و نقسم على H_3O^+ فنجد:
$$K = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[HA]_{\text{eq}} \times [OH^-]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}} \Rightarrow K = \frac{K_a}{K_e}$$

ج (حساب قيمة ثابت التوازن:
$$K = \frac{K_a}{K_e} \Rightarrow K = 10^{14-pK_a} = 10^{10}$$

و منه التفاعل تام لأن: $K > 10^4$



3 - أ (الرسم التخطيطي:

ب (الكاشف المناسب :

لدينا معايرة حمض ضعيف بأساس قوي حيث تكون $pH_E > 7$ و منه الكاشف المناسب هو : أحمر الكريزول حيث pH_E تنتمي لمجال تغير لون الكاشف .

ج (حساب تركيز الحمض:

لدينا : عند التكافؤ تتساوى كمية المواد المتفاعلة أي أن :

و منه : $C_a = 0.0288 \text{ mol/L}$
$$C_a \times V_a = C_b \times V_{bE} \Rightarrow C_a = \frac{C_b \times V_{bE}}{V_a} = \frac{0.02 \times 14.4}{10}$$

د (حساب كمية الحمض في 10 mL من المعلوم المعاير :

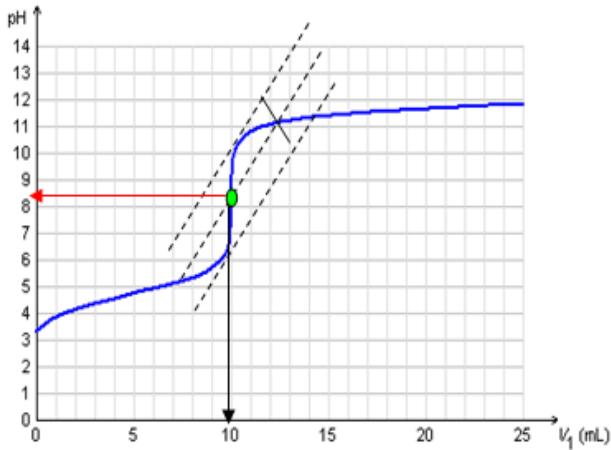
$$n_1 = C_a \times V_a = 0.0288 \times 0.01 = 2.88 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

حساب كمية الحمض في الحوجة : $n_2 = C_a \times V' = 0.0288 \times 0.1 = 2.88 \times 10^{-3} \text{ mol}$

هـ (استنتاج الكتلة : لدينا $m = n \times M \Rightarrow m = 2.88 \times 10^{-3} \times 176$ و منه : $m \approx 0.5 \text{ g} = 500 \text{ mg}$ تعني أن قرص من الفيتامين C500 يحتوي على 500mg من حمض الأسكوربيك .

التمرين السادس عشر:

نضع في كأس بيشر $V_a = 20 \text{ mL}$ من محلول حمض الإيثانويك (qa) CH_3COOH ، تركيزه المولي C_a ، لتعيين هذا التركيز نتابع عن طريق الـ pH - متر معايرة هذا الحجم من المحلول الحمضي السابق بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ ، تركيزه المولي : $C_b = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ، فنحصل على منحنى تغيرات pH بدلالة حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم المضاف V_b .



1 - أكتب معادلة التفاعل المنمذج للتحويل الكيميائي الحاصل بين الحمض وشوارد الهيدروكسيد HO^- .

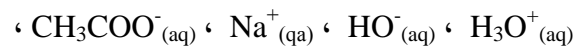
2 - عرف نقطة التكافؤ ، ثم حدد إحداثياتها من البيان

3 - أحسب التركيز المولي الابتدائي لمحلول حمض الإيثانويك

4 - عين من البيان نقطة نصف التكافؤ و استنتج قيمة pK_a

للتنائية: $(CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)})$.

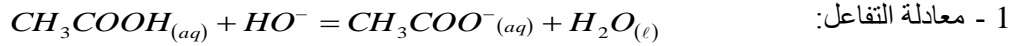
5 - أوجد التراكيز المولية للأفراد الكيميائية التالية :



، عند إضافة $V_b = 8 \text{ mL}$ $CH_3COOH_{(aq)}$.

وأحسب ثابت الحموضة : K_a ، وتأكد من قيمة pK_a

حل التمرين السادس عشر:



2 - نقطة التكافؤ: عند نقطة التكافؤ تكون كمية الأساس المضاف تساوي كمية الحمض الابتدائية: $n_{(eq)}(OH^-) = n_{eq}(CH_3COOH)$

من البيان: نعين نقطة التكافؤ بطريقة المماسات: احداثيات نقطة التكافؤ: $E(V_{beq} = 10ml, PH = 8.3)$

3 - التركيز المولي لمحلول حمض الايثانويك: عند التكافؤ يكون: $C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{beq} \Rightarrow C_a = \frac{C_b V_{beq}}{V_a}$

$\Rightarrow C_a = \frac{2 \times 10^{-2} \times 10}{20} = 10^{-2} mol/l$

4 - نقطة نصف التكافؤ: من أجل $V_b = \frac{V_{beq}}{2} = \frac{10}{2} = 5ml$

5 - بالإسقاط على المنحنى نجد: $(V_b = 5ml \rightarrow PH = 4.8)$

استنتاج قيمة الـ PK_a : عند نقطة نصف التكافؤ يكون $[CH_3COO^-_{(aq)}] = [CH_3COOH_{(aq)}]$

$$\Rightarrow \log \frac{[CH_3COO^-_{(aq)}]}{[CH_3COOH_{(aq)}]} = 0 \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-_{(aq)}]}{[CH_3COOH_{(aq)}]} = 1$$

ومن العلاقة $PH = Pka + \log \frac{[CH_3COO^-_{(aq)}]}{[CH_3COOH_{(aq)}]} \Rightarrow PH = PKa = 4.8$

6 - عند إضافة $V_b = 8ml$ من الأساس بالإسقاط على المنحنى نجد:

$$PH = 5.4 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-PH} = 3.98 \times 10^{-6} mol/l$$

تركيز $[HO^-]$: $[HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5.4}} = 10^{-8.6} = 2.5 \times 10^{-9} mol/l$

تركيز $[Na^+]$ في المزيج: $[Na^+] = \frac{n(Na^+)}{(V_a + V_b)} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} = \frac{2 \times 10^{-2} \times 8}{20 + 8} = 5.7 \times 10^{-3} mol/l$

تركيز $[CH_3COO^-_{(aq)}]$: بتطبيق قانون انحفاظ الشحنة: $[CH_3COO^-_{(aq)}] + [HO^-_{(aq)}] = [H_3O^+] + [Na^+_{(aq)}]$

يمكن إهمال $[HO^-]$ أمام $[H_3O^+]$ ومنه: $[CH_3COO^-_{(aq)}] = [H_3O^+] + [Na^+_{(aq)}] = 5.7 \times 10^{-3} mol/l$

تركيز الحمض المتبقي: بتطبيق قانون انحفاظ الكتلة يكون: يكون

$$[CH_3COOH_{(aq)}]_0 = [CH_3COO^-_{(aq)}] + [CH_3COOH]$$

ومنه: $[CH_3COOH] = \frac{Ca \cdot Va}{Va + Vb} - ([Na^+] + [H_3O^+])$

$$= \frac{10^{-2} \times 20}{28} - 5.7 \times 10^{-3} - 3.98 \times 10^{-6} = 1.42 \times 10^{-3} mol/l$$

حساب ثابت الحموضة K_a : لدينا: $K = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$

$$\Rightarrow K = \frac{5.7 \times 10^{-3} \times 3.98 \times 10^{-6}}{1.42 \times 10^{-3}} = 1.6 \times 10^{-5}$$

التأكد من قيمة الـ PK_a : $PK_a = -\log k_a = -\log(1.6 \times 10^{-5})$

$\Rightarrow PK_a = 4.79 \approx 4.8$

وهو المطلوب

التمرين السابع عشر:

اللاكتوز هو السكر المميز للحليب. تحت تأثير الإنزيمات، يتحول اللاكتوز إلى حمض اللبن (حمض اللاكتيك)، وبمرور الزمن تزداد الحموضة الطبيعية للحليب.

معطيات:

الصيغة نصف المفصلة لحمض اللبن: $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ ، وكتلته المولية: $90,0\text{g.mol}^{-1}$

قيمة pKa للثنائية حمض \ أساس لحمض اللبن هي: 3,8. نرسم لحمض اللبن بالرمز HA

I- حمض اللبن:

1- أ - أعط الصيغة نصف المفصلة للأساس المرافق لحمض اللبن (شاردة اللاكتات)

ب- أعط عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية حمض \ أساس لحمض اللبن

2- القياس التجريبي لـ pH محلول حمض اللبن ذي التركيز $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ ، عند 25°C أعطى القيمة: $\text{pH} = 2,9$

أ - أنشئ جدول التقدم لتفاعل حمض اللبن مع الماء

ب- احسب تركيز شوارد الأكسونيوم في المحلول

ج - احسب نسبة التقدم النهائي لتفاعل حمض اللبن مع الماء. ماذا تستنتج؟

3- أ - انطلاقاً من النتائج التجريبية، احسب قيمة ثابت الحموضة K_a لثنائية حمض اللبن، وكذلك قيمة pKa .

ب- إلى ماذا يعود الاختلاف الطفيف مقارنة بقيمة pKa المعطاة؟

II- معايرة حمض اللبن في الحليب:

نضع في إرلينة 20,0 mL من عينة حليب مع قطرات من فينول فتاليين، ونضيف تدريجياً محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه

$5,0 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$. نلاحظ تغير لون الوسط التفاعلي عند إضافة 9,2 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم.

1- ارسم مخططاً للتركيب التجريبي المستعمل في هذه المعايرة مرفقاً بالبيانات.

2- أكتب معادلة التفاعل بين حمض اللبن وشاردة الهيدروكسيد (HO^-).

3- أنشئ جدول تقدم التفاعل واحسب منه التركيز المولي لحمض اللبن في عينة الحليب المدروس.

4- تركيز حمض اللبن في الحليب الطازج يجب أن لا يتجاوز $1,8 \text{g.L}^{-1}$. هل الحليب المدروس طازج؟

حل التمرين السابع عشر:

1- أ - الصيغة نصف المفصلة لشاردة اللاكتات: $\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$

ب- ثابت الحموضة K_a :
$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

2- أ - جدول التقدم:

معادلة التفاعل		$\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-_{(\text{aq})}$			
حالة الجملة	التقدم	كميات المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	$x = 0$	C.V	زيادة	0	0
الحالة الانتقالية	x	C.V - x	زيادة	x	x
الحالة النهائية	x_{max}	C.V - x_{max}	زيادة	x_{max}	x_{max}

ب- حساب $[\text{H}_3\text{O}^+]$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,26 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$

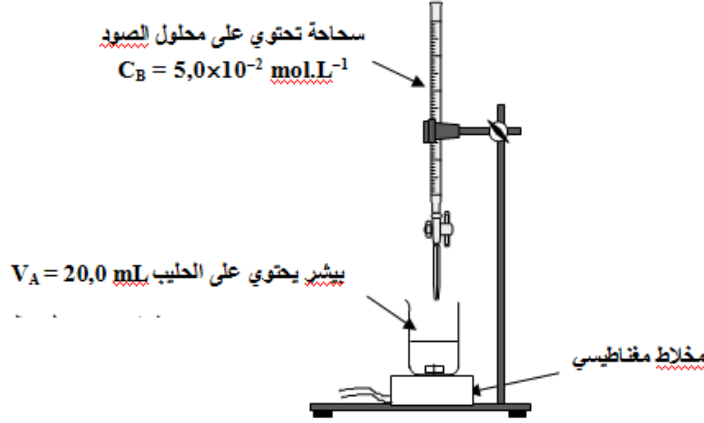
ج- حساب τ_f :
$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]V}{C.V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{1,26 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,26 \times 10^{-1} = 12,6\%$$

نلاحظ أن $\tau_f < 100\%$ ، نستنتج أن التفاعل محدود والحمض ضعيف.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2_f}{C - [H_3O^+]_f} = \frac{(1,26 \times 10^{-3})^2}{1,0 \times 10^{-2} - 1,26 \times 10^{-3}} = 1,8 \times 10^{-4} \quad \text{أ - حساب } K_a \text{ و } pK_a$$

ومنه: $pK_a = -\log K_a = 3,74$ ، الاختلاف الطفيف راجع لعدم الدقة في قياس pH

II - 1 - مخطط التركيب التجريبي:



3- جدول التقدّم:

معادلة التفاعل	HA _(aq)	+	HO ⁻ _(aq)	=	H ₂ O _(l)	+	A ⁻ _(aq)
حالة الجملة	كميات المادة (mol)						
الحالة الابتدائية	x = 0	C _A · V _A		C _B · V _{BE}	زيادة	0	
الحالة النهائية	x _E	C _A · V _A - x _E = 0		C _B · V _{BE} - x _E = 0	زيادة	x _E	

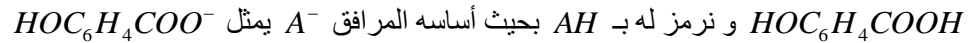
عند التكافؤ: $x_E = C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$ ، ومنه: $C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A} = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 9,2}{20,0} = 2,3 \times 10^{-2} mol.L^{-1}$

4- حساب التركيز الكتلي لحمض اللبن في الحليب: $C_m = C_A \cdot M = 2,3 \times 10^{-2} \times 90,0 = 2,1 g.L^{-1}$

نلاحظ أن هذا التركيز أعلى مما هو عليه في الحليب الطازج ($1,8 g.L^{-1}$). إذن: الحليب المدروس ليس طازجاً

التمرين الثامن عشر:

تحتوي الأزهار نبات ملكة البراري على حمض ساليسيليك ذي الخصائص المضادة للالتهاب و مسكن لآلام المفاصل صيغته العامة



نحضر محلول لحمض ساليسيليك تركيزه المولي $C_a = 10^{-2} mol/l$ و حجمه $V_a = 100ml$ ، نقيس الـ PH فنجدها 2,5

(1) أكتب معادلة التفاعل حمض ساليسيليك مع الماء ؟

(2) أنشئ جدول تقدم التفاعل ؟

(3) عرف ثم أحسب نسبة التقدم النهائي ، ماذا تستنتج .

(4) أحسب ثابت التوازن K ، هل يتعلق بالشروط الابتدائية ؟

(5) نريد التأكد من التركيز لحمض ساليسيليك تجاري مكتوب على علبته ($100g/l$) لهذا نمدده 10 مرات ثم نأخذ حجم 20ml

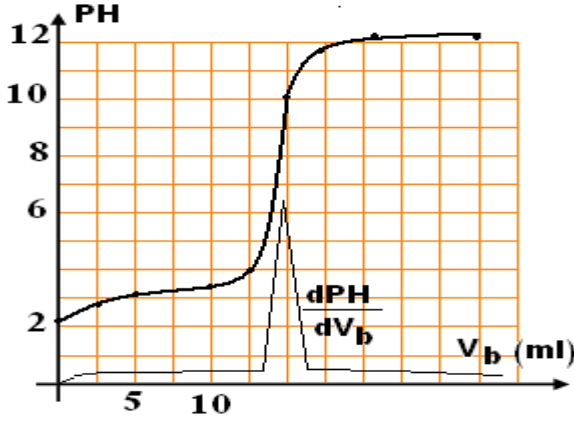
من المحلول الممدد و نعايره بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ($Na^+ + OH^-$) تركيزه المولي $C_b = 10^{-1} mol/l$

فنحصل على النتائج التالية :

أ. اكتب معادلة تفاعل المعايرة ؟

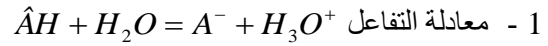
ب. عين إحداثيات نقطة التكافؤ ؟

- ج. أحسب التركيز الحمض الممدد C_a' ثم استنتج التركيز المحلول الأصلي C_a ، هل الكتابة (100g/l) صحيحة؟
 د. اختر من بين الكواشف الملونة التالية الكاشف المناسب لهذه المعايرة ؟



الكاشف	مجال تغير اللون
هليانثين	[3,1;4,4]
فينول فتالين	[8,2;10]
أحمر الكريزول	[7,8;8,8]
أزرق البروموتيمول	[6;7,6]

حل التمرين الثامن عشر:

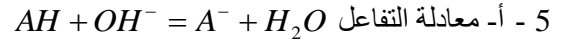


2 - جدول تقدم التفاعل :

معادلة	$\hat{A}H + H_2O = A^- + H_3O^+$			
ح ابتدائية	n_a	/	0	0
ح إنتقالية	$n_a - x$	/	x	x
ح نهائية	$n_a - x_f$	/	x_f	x_f

3 - نسبة التقدم النهائية $(\tau = \frac{x_f}{x_{\max}})$ $\tau = \frac{[H_3O^+].V}{C_a.V} = \frac{10^{-pH}}{C_a} = 0,31$ ($\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$) نسبة $\tau < 1$ أي التفاعل غير تام (حمض ضعيف)

4 - ثابت التوازن: $K = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]} = 1,46.10^{-3}$ ثابت التوازن لا يتعلق بالشروط الابتدائية



ب - نقطة التكافؤ: (15;8,1)

ج- عند التكافؤ: $C_a'.V_a = C_b.V_{bE}$ أي $C_a' = 0,075mol/l$

تركيز المحلول الأصلي: $\mu = \frac{C_a}{C_a'} = 10 \Rightarrow C_a = 0,75mol/l$

-الكتابة (100g/l) تعني $n = \frac{m}{M} = \frac{100}{138} = 0,725mol$ أي $C_a = \frac{n}{v} = 0,725mol/l$

د- الكاشف المناسب هو الذي مجال تغير اللون يحتوي على القيمة

8,1 من الجدول الكاشف المناسب هو أحمر الكريزول

التمرين التاسع عشر:

I - نذيب كتلة قدرها $m=0.046g$ من حمض الميثانويك (النمل) $HCOOH$ في 100ml من الماء المقطر، إن قياس الناقلية النوعية للمحلول أعطى: $\sigma = 0.049 \text{ s/m}$ عند الدرجة $25^\circ C$.

1- اكتب معادلة انحلال الحمض في الماء، ثم أعط جدول التقدم.

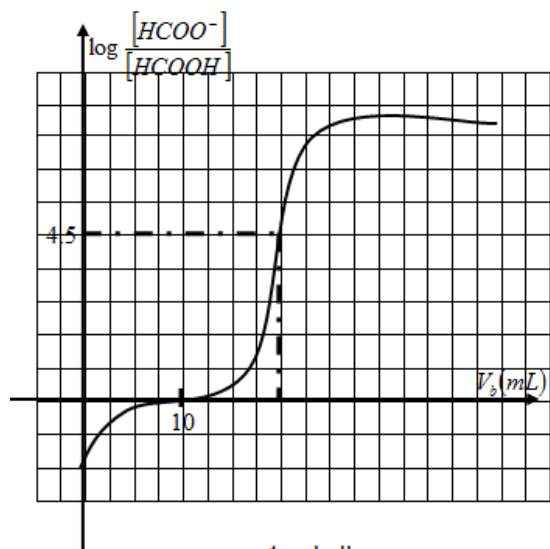
2- احسب التركيز المولي للمحلول C_a .

3- احسب pH المحلول ثم احسب نسبة التقدم النهائي τ_f ، ماذا تستنتج؟

4- احسب ثابت التوازن K ماذا يمثل، أستنتج pK_a للثنائية $HCOOH/HCOO^-$

II- نعاير حجم $v_a=10ml$ من المحلول السابق بمحلول هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ تركيزه C_b

و نرسم البيان $f(v_b) = \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$ (أنظر البيان -1) .



البيان - 1 -

1- اكتب معادلة تفاعل المعايرة.

2- باستغلال البيان 1- اوجد :

أ - حجم محلول $NaOH$ اللازم للتكافؤ V_{bE} ثم استنتج قيمة C_b .

ب - قيمة pH المحلول عند التكافؤ.

4 - من بين الكواشف الملونة التالية بين الكاشف المناسب لهذه المعايرة مع التعليل

الكاشف	الهليانثين	احمر الكريزول	فينول فتالين
مجال تغير اللون	3.1 - 4.4	7.2 - 8.8	8.2 - 10

يعطى: $\lambda_{HCOO^-} = 5.46 \text{ mS.m}^2 / \text{mol}$, $\lambda_{H_3O^+} = 35 \text{ mS.m}^2 / \text{mol}$,

$M_H = 1 \text{ g/mol}$, $M_O = 16 \text{ g/mol}$, $M_C = 12 \text{ g/mol}$

حل التمرين التاسع عشر:

I - 1) معادلة التفاعل: $HCOOH + H_2O = HCOO^- + H_3O^+$

- جدول التقدم:

المعادلة الكيميائية		$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$			
حالة النظام	التقدم (mol)	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	$x = 0$	$C_a \cdot V$	\times	0	0
حالة انتقالية	$x(t)$	$C_a \cdot V - x(t)$	\times	$x(t)$	$x(t)$
حالة النهائية	x_f	$C_a \cdot V - x_f$	\times	x_f	x_f

(2) حساب C_a : لدينا: $C_a = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$ و منه: $C_a = 0.01 \text{ mol/L}$ $\Rightarrow C_a = \frac{0.046}{46 \times 0.1}$

(3) حساب الـ pH:

لدينا: $pH = -\log[H_3O^+] \rightarrow (1)$

- حساب $[H_3O^+]$:

لدينا: $\sigma = [H_3O^+]x\lambda_{H_3O^+} + [HCOO^-]x\lambda_{HCOO^-}$ من جدول التقدم: $n(H_3O^+) = n(HCOO^-) = x_f$

ومنه: $\sigma = [H_3O^+](\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-}) \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{\sigma}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-})}$

إذن: $[H_3O^+] = \frac{0.049}{(35 + 5.46) \times 10^{-3}} \Rightarrow [H_3O^+] = 1.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ و من (1) نجد: $pH \approx 2.9$

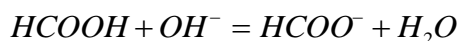
(4) حساب K :

$$K = \frac{[H_3O^+]_f [HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f} \Rightarrow K = \frac{([H_3O^+])^2}{C_a - [H_3O^+]} = \frac{(1.21 \times 10^{-3})^2}{0.01 - 1.21 \times 10^{-3}}$$

لدينا: $K \approx 1.66 \times 10^{-4}$ و هو يمثل ثابت الحموضة K_a للثنائية $(HCOOH/HCOO^-)$ و منه :

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a \approx 3.8$$

(1 - II) معادلة تفاعل المعايرة :



(2) استغلال البيان:

(أ) حجم محلول $NaOH$ عند التكافؤ :

نلاحظ من البيان أنه عند: $V_b = 10mL$ فإن: $\log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 0$ وهذه الحالة تمثل نقطة نصف التكافؤ ومنه

$$V_{bE} = 2V_b(\frac{1}{2}) = 20mL$$

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE} \Rightarrow C_b = \frac{C_a \cdot V_a}{V_{bE}} = \frac{0.01 \times 10}{20} \Rightarrow C_b = 0.005 mol/L$$

(ب) قيمة الـ pH عند التكافؤ : من البيان عند $V_b = 20mL$ فإن $\log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 4.5$ و لدينا: $pH = pK_a + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$

$$pH_E = 3.8 + 4.5 = 8.3$$

(3) الكاشف المناسب هو : فينول لفتالين لأن $pH_E \in [8.2 - 10]$

التمرين العشريون:

1- محلول مائي لمركب كيميائي B صيغته العامة $C_nH_{2n+1}NH_2$ ، تركيزه المولي بالشوارد OH^- يساوي $3,16 \cdot 10^{-3} mol/L$ ونسبة تقدمه النهائي $\tau_f = 13,73\%$

أ- أحسب pH هذا المحلول و بين طبيعته (محلول حمضي أو أساسي).

ب- أوجد الصيغة المجملية لهذا المركب الكيميائي علما أن $M(C_nH_{2n+1}NH_2) = 31g/mol$

ج- أكتب معادلة تفككه في الماء ثم أنجز جدولاً لتقدم التفاعل.

د- أثبت أن نسبة التقدم النهائي τ_f يمكن كتابتها على الشكل $\tau_f = \frac{Ke}{C_B \cdot [H_3O^+]_f}$ ثم أحسب قيمة C_B .

هـ- أعط عبارة ثابت الحموضة K_a للثنائية (Acide / Base) الموافقة و أحسب قيمته ، ثم استنتج قيمة الثابتين K (ثابت التوازن) و pK_a .

2- للتأكد من قيمة التركيز المولي السابق C_B نجري معايرة pH متريّة لحجم قيمته $V_B = 22,4 mL$ من محلول

المركب B بواسطة محلول لحمض كلور الماء $(H_3O^+_{(aq)} + Cl^-)$ تركيزه المولي $C_A = 4,6 \cdot 10^{-2} mol/L$ فكان

البيان الممثل لتغيرات pH المزيج بدلالة حجم الحمض المضاف الشكل (4).

أ - أرسم التركيب التجريبي الذي يسمح بإجراء هذه المعايرة .

ب- أكتب معادلة التفاعل المنمذجة لتحويل المعايرة .

ج- أنجز جدولاً لتقدم التفاعل .

د- أوجد إحداثيي نقطة التكافؤ ، و أحسب قيمة C_B .

هـ- حدد الأفراد الكيميائية المتواجدة في المزيج بعد إضافة حجم قيمته $V = 5,6 cm^3$ من الحمض ، ثم أحسب التركيز المولي لكل منها .

و- ما هو الكاشف الملون الأكثر ملائمة كي نعتبره مرجعاً للتكافؤ أثناء المعايرة من بين الكواشف الآتية :



الكاشف	أخضر البروموكريزول	أحمر الميثيل	فينول فيتالين
مجال التغير اللوني	3.8 - 5.4	4.8 - 6.3	8.2 - 10

نعطي: $M_H = 1 \text{ g/mol}$
 $M_C = 12 \text{ g/mol}$
 $M_N = 14 \text{ g/mol}$

حل التمرين العشريون:

1 لدينا المركب: $C_n H_{2n+1} N H_2$ حيث $[OH^-] = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $\tau_f = 13,73 \%$

أ- حساب pH المحلول $pH = 11,5$ $\Rightarrow p H = -\log[H_3O^+]_f = -\log \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$
 بما أن $pH > 7$ فالمحلول أساسي .

ب- إيجاد الصيغة الجزيئية للمركب B . $M = 14 n + 17 = 31 \Rightarrow n = 1$
 المركب B هو CH_3-NH_2 الميثيل أمين .

ج- معادلة التفاعل مع الماء :
 $CH_3-NH_2 + H_2O = CH_3-NH_3^+ + OH^-$
 جدول تقدم التفاعل :

المعادلة الكيميائية		$CH_3-NH_2 + H_2O = CH_3-NH_3^+ + OH^-$			
حالة النظام	التقدم (mol)	كمية المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	$x = 0$	n_0	$\begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ \times & \times \end{matrix}$	0	0
حالة انتقالية	$x(t)$	$n_0 - x(t)$	$\begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ \times & \times \end{matrix}$	$x(t)$	$x(t)$
حالة النهائية	x_f	$n_0 - x_f$	$\begin{matrix} \diagup & \diagdown \\ \times & \times \end{matrix}$	x_f	x_f

د- إثبات أن: $\tau_f = \frac{X_f}{X_{max}} = \frac{[OH^-]}{C_B} = \frac{K_e}{C_B \cdot [H_3O^+]_f}$, $\tau_f = \frac{K_e}{C_B \cdot [H_3O^+]_f}$

حساب قيمة C_B : $C_B = \frac{10^{-14}}{\tau_f \cdot [H_3O^+]_f} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

هـ عبارة ثابت الحموضة: $K_a = \frac{[H_3O^+]_f [CH_3-NH_2]_f}{[CH_3-NH_3^+]_f} = 1,98 \cdot 10^{-11}$

حساب قيمتي K و pK_a لدينا $K = \frac{[OH^-]_f [CH_3-NH_3^+]_f}{[CH_3-NH_2]_f} = \frac{[OH^-]_f [CH_3-NH_3^+]_f}{[CH_3-NH_2]_f} \cdot \frac{[H_3O^+]_f}{[H_3O^+]_f}$

ومنه $pK_a = -\log K_a = 10,7$, $K = \frac{10^{-14}}{K_a} = 5 \cdot 10^{-4}$

2- لدينا: $C_A = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, $V_B = 22,4 \text{ ml}$
 أ- رسم التركيب التجريبي للمعايرة:

ب- معادلة التفاعل المنذج لتحويل المعايرة : $CH_3-NH_2 + H_3O^+ = CH_3-NH_3^+ + H_2O$

جـ- جدول تقدم التفاعل :

معادلة التفاعل		$H_3O^+ + CH_3-NH_2 = CH_3-NH_3^+ + H_2O$			
حالة الجملة	التقدم	كميات المادة (mol)			
الحالة الابتدائية	$x = 0$	$C_A \cdot V_A$	$C_B \cdot V_{BE}$	0	زيادة
الحالة النهائية	x_E	$C_A \cdot V_A - x_E = 0$	$C_B \cdot V_{BE} - x_E = 0$	x_E	زيادة

د- تعيين إحداثيي نقطة التكافؤ: من البيان ($V_A = 11,2 \text{ mL}$, $pH = 6,3$) . E حساب قيمة C_B :

$$C_A \cdot V_{AE} = C_B \cdot V_B \Rightarrow C_B = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{V_B} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

هـ- تحديد الأفراد الكيميائية المتواجدة في المزيج: CH_3-NH_2 , H_3O^+ , $CH_3-NH_3^+$, Cl^- , OH^- من البيان لما $V = 5,6 \text{ cm}^3$ لدينا $pH = 10,7$.

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,7} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{V_T} = \frac{4,610^{-2} \cdot 5,6}{28} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[CH_2-NH_3^+] = [Cl^-] = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[CH_3-NH_2] = \frac{C_B \cdot V_B}{V_T} - [CH_2-NH_3^+] = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

و- الكاشف الملون المناسب لهذه المعايرة هو : أحمر الميثيل .

التمرين الحادي والعشرون:

القلح يصيب الآلات الكهرومنزلية (إبريق القهوة مثلا) حيث يغير من ذوق القهوة و تصبح هذه الآلات غير قابلة للاستعمال لذا ينصح الخبراء باستعمال مزيل القلح (détartrant à cafetière) الذي يحتوي على حمض اللاكتيك (حمض اللبن) .

لتعيين التركيز المولي C لحمض اللاكتيك في مزيل القلح المركز نقوم بالخطوات الآتية:

أولاً: تمديد المزيل 10 مرات لنحصل على محلول تركيزه C_d :

1. من بين التجهيزات المقترحة اختر التجهيز الذي يحتوي على الزجاجيات المناسبة لإجراء عملية التمديد مبرراً إجابتك لماذا

تم نحاشي استعمال التجهيزات الثلاث الأخرى ؟

2. أذكر خطوات البرتوكول التجريبي اللازمة لتحقيق عملية التمديد .

التجهيز A	التجهيز B	التجهيز C	التجهيز D
✓ ماصة عيارية 5mL	✓ ماصة عيارية 10mL	✓ ماصة عيارية 25mL	✓ مخبر مدرج 10mL
✓ بيشر 50mL، إجاصة	✓ حوالة عيارية 1,000L	✓ حوالة عيارية 250mL	✓ حوالة عيارية 100mL
✓ مخبر زجاجي 50mL	✓ إجاصة	✓ إجاصة	✓ + إجاصة

ثانياً: نأخذ حجم $V_A = 5,0 \text{ mL}$ من المحلول الممدد ونعابره بمحلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم $(Na^+_{(aq)}, OH^-_{(aq)})$ تركيزه المولي $C_B = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. تغيرات الـ pH المزيج من أجل كل إضافة للمحلول الأساسي مكننتنا من رسم البيان الموضح في الشكل (6):

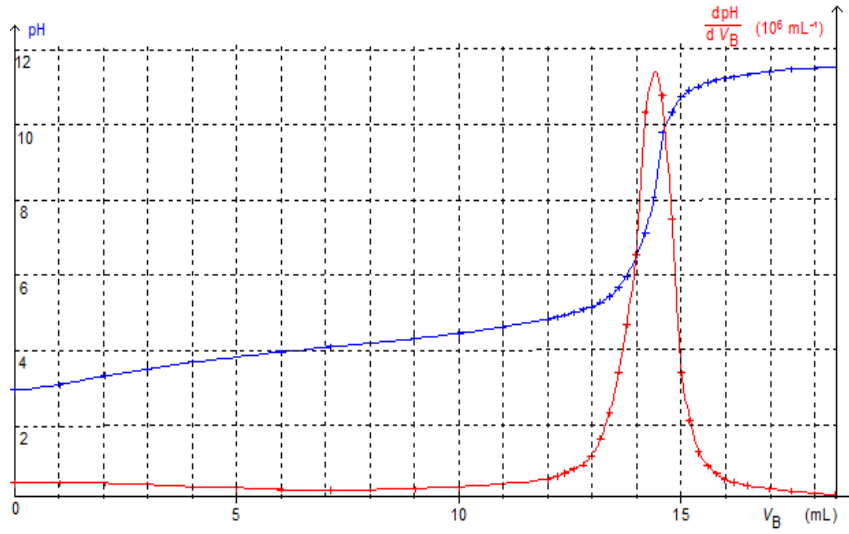
1. أكتب معادلة تفاعل المعايرة (نرمز لحمض اللاكتيك بالرمز AH).

2. أوجد بيانيا الحجم V_{BE} لهيدروكسيد الصوديوم اللازم للتكافؤ .

3. أوجد تركيز حمض اللاكتيك C_d في المحلول الممدد . ثم استنتج تركيزه C في مزيل القلح.

4. حدد من البيان قيمة الـ pK_a للثنائية (AH/A^-) .

5. عند إضافة حجم من المحلول المعاير $V_b = 3\text{ml}$ ، استنتج الصفة السائدة .



حل التمرين الحدي و العشرون:

1 أولاً:التجهيز المناسب لعملية التمديد :

$$n(S) = n(S_d) \Leftrightarrow C.V = C_d.V_d \Rightarrow F = \frac{C}{C_d} = \frac{V_d}{V} = 10 \Rightarrow V_d = 10.V$$

التجهيز C هو الذي يسمح بعملية التمديد لأن:

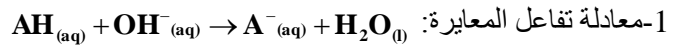
2 خطوات البرتوكول التجريبي اللازمة:

✓ باستعمال ماصة عيارية مزودة بإجاصة مص سعتها ($V=25\text{mL}$) نسحب 25mL من المحلول الأصلي (S)

✓ نضع هذا الحجم في حوجة عيارية سعتها $V_d=250\text{mL}$ ، ثم نكمل الحجم بالماء المقطر حتى خط العيار

✓ نسد ونرج الحوجة للحصول على محلول ممدّد متجانس (S_d) تركيزه C_d

1 ثانياً:المعايرة الPHمترية :



2-إحداثيي نقطة التكافؤ: باستعمال طريقة المماسات نجد: ($V_{BE}=14,5, \text{PH}_E=8,4$)

تركيز حمض اللبن في المحلول الممدّد C_d : من علاقة التكافؤ:

$$C_a.V_a = C_b.V_{bE} \Rightarrow C_a = C_d = \frac{C_b.V_{bE}}{V_a} = \frac{0,2.14,5}{5} \Rightarrow C_d = 0,58\text{mol/L}$$

$$C = 10C_d \Rightarrow C = 5,8\text{mol/L}$$

4-تحديد $\text{pKa}(\text{AH}/\text{A}^{-})$: عند نقطة نصف التكافؤ $\text{PH}=\text{PKa}$ من البيان وبالإسقاط $\text{PKa}(\text{AH}/\text{A}^{-})=3,9$

5-الصفة السائدة: من البيان $V_b = 3\text{mL} \Rightarrow \text{PH} = 3,25 < \text{PKa} = 3,9 \Rightarrow [\text{AH}] > [\text{A}^{-}]$

تتغلب صفة حمض اللاكتيك AH على صفة أساسه المرافق (شاردة اللاكتات) A^{-}